

Université de Montréal

Tectonique moléculaire. Étude de l'association de nouveaux composés à l'état
liquide par ponts hydrogène

par

Francis Monchamp
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 sciences (M. Sc.)
en **Chimie**

Décembre 2001



QD

3

U54

2002

v.033

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé :

Tectonique moléculaire. Étude de l'association de nouveaux composés à l'état
liquide par ponts hydrogène

présenté par :

Francis Monchamp

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

André Charette	président-rapporteur
James D. Wuest	directeur de recherche
Richard Giasson	membre du jury

Mémoire accepté le :

À Joseph et Berthe,
À Henry et Geneviève,
Vous qui nous avez déjà quitté,
Dans mon cœur vous ne serez jamais oubliés...

Sommaire

Les recherches menées au sein du groupe du professeur James D. Wuest sont principalement orientées vers l'étude des interactions intermoléculaires. L'objectif de ces études est la formation de réseaux supramoléculaires à partir de sous-unités spécialement conçues pour s'associer de façon prévisible. Ce champ de recherche a été nommé *tectonique moléculaire* car les sous-unités utilisées comme outils d'assemblage sont appelées *tecton* (du Grec *tectos*, qui signifie constructeur). Les réseaux supramoléculaires sont donc formés par l'association non covalente de ces tectons, principalement par cristallisation, et sont donc, par le fait même, des assemblages temporaires qu'il est possible de démonter et de réassembler à volonté. La cristallisation est le principal mode d'assemblage utilisé puisque l'état cristallin peut être étudié de façon relativement complète par diffraction des rayons-X. Le design préalable des tectons confère aux cristaux qu'ils forment une particularité intéressante par rapport aux cristaux organiques usuels, soit la porosité. Les tectons, en s'assemblant, minimisent la tendance naturelle qu'ont les molécules à s'empiler de façon compacte ce qui a pour effet de créer des espaces libres au sein du cristal, espace qui sera occupé par les molécules de solvant.

Une masse importante d'informations a déjà été accumulée dans ce champ de recherche et des applications intéressantes comme la catalyse ou la chromatographie d'affinité peuvent déjà être envisagées. On doit cependant constater que si l'état solide a déjà été bien utilisé, peu d'efforts ont été déployés dans l'étude de l'association des tectons à l'état fluide. Face à cela, des études ont donc été entreprises afin de vérifier s'il serait possible de synthétiser des tectons ayant une bonne solubilité et un bas point de fusion et qui pourraient démontrer une bonne capacité d'association dans un fluide, soit en solution ou à l'état fondu.

Afin de faciliter cette étude pionnière en tectonique moléculaire en phase liquide, il a donc été décidé d'utiliser un tecton déjà existant comme point de départ et de le modifier en lui greffant des chaînes aliphatiques afin d'améliorer sa solubilité et d'abaisser son point de fusion. Les tectons dérivés ont ensuite été

étudiés en solution à l'aide de techniques telles la RMN et la tonométrie. Leur comportement à l'état fondu a également été étudié, cette fois par DSC et par microscopie en lumière polarisée. Des études rhéologiques ont également été réalisées. Finalement, l'un de ces dérivés a été cristallisé et étudié par diffraction des rayons-X.

À l'issue des recherches effectuées, la capacité d'association en solution et à l'état fondu de ces tectons a été démontrée. Une masse d'informations sur l'association de tectons à l'intérieur d'un fluide a été obtenue et une meilleure compréhension du phénomène en résulte. Il est donc clair que ce domaine d'étude est encore vastement inexploré et qu'un grand potentiel au niveau des applications est à envisager.

Mots clés

Tectonique moléculaire, cristaux liquides, rhéologie, auto association, ponts hydrogène, rayons-X, microségrégation de phases, propriétés viscoélastiques.

Abstract

Research in the group of Professor James D. Wuest focuses on the study of intermolecular interactions. The main goal of these studies is the formation of supramolecular networks by the predictable association of specially designed molecular sub-units. This research field has been named *molecular tectonics* because the name given to the molecular sub-units is *tecton* (from the Greek word *tectos*, which means builder). Supramolecular networks are formed by non-covalent association of these tectons, mainly through crystallization. The networks can then be fully characterized by X-ray diffraction. Careful design of the tectonic sub-units can be employed to disfavour close packing during crystallization, which leads to the formation of porous molecular networks. Free spaces in these networks are then occupied by solvent molecules.

An important mass of information has been collected in this research field, hopefully leading to interesting applications in catalysis and chromatography. We were interested in developing an entirely new aspect of molecular tectonics by exploring association in the liquid state. New tectonic sub-units able to self-associate in solution or in the melt were designed. These molecules were synthesized, and their ability to self-associate was evaluated by NMR spectroscopy and osmometry. The molecules were also studied in the melt by differential scanning calorimetry, optical microscopy through crossed polarizers, and by rheological measurements. Finally, one of the new tectons was crystallized, and its structure was determined by X-ray diffraction.

This pioneering study of liquid-state molecular tectonics has established that suitable-designed molecules can self-associate in solution and in the melt. An important mass of information has been collected on the association of these new tectons. Although this new field is still unexplored, important potential and applications can be foreseen.

Keywords

Molecular tectonics, liquid crystals, rheology, self-association, hydrogen bonds, X-ray, phase microsegregation, viscoelastic properties.

Table des matières

Sommaire	i
Mots clés	ii
Abstract	iii
Keywords	iv
Table des matières	v
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xvi
Liste des abréviations	xvii
Remerciements	xviii
Chapitre 1 : Introduction	p. 1
1.1/ Préambule	p. 1
1.2/ La chimie supramoléculaire	p. 3
1.2.1/ Les interactions intermoléculaires.....	p. 5
1.2.1.1/ Les forces de van der Waals.....	p. 5
1.2.1.1.1/ Les interactions π - π (π -stacking).....	p. 6
1.2.1.2/ Les interactions électrostatiques.....	p. 7
1.2.1.3/ Les complexes métalliques.....	p. 7
1.2.1.4/ Les ponts hydrogène.....	p. 8
1.3/ La tectonique moléculaire	p. 11
1.3.1/ La tectonique moléculaire : Principe.....	p. 11
1.3.2/ La tectonique moléculaire : Applications.....	p. 15
1.3.2.1/ Catalyse.....	p. 15
1.3.2.2/ Chromatographie d'affinité.....	p. 15
1.3.2.3/ Tectons chiraux.....	p. 16
1.3.2.4/ Chimie des matériaux.....	p. 16
1.4/ La tectonique moléculaire en phase liquide	p. 17
1.4.1/ Structures ordonnées à l'état liquide.....	p. 17

1.4.1.1/ Les cristaux liquides.....	p. 17
1.4.1.1.1/ Les cristaux liquides lyotropes.....	p. 18
1.4.1.1.2/ Les cristaux liquides thermotropes.....	p. 19
1.4.1.1.3/ Caractérisation des cristaux liquides.....	p. 21
1.4.1.2/ Les organogels.....	p. 22
1.4.2/ La tectonique moléculaire en phase liquide : approche conceptuelle.....	p. 24

Chapitre 2 : Design et synthèse des molécules cibles et étude de leur comportement en solution..... p. 25

2.1/ Introduction..... p. 25

2.2/ Synthèse des dérivés alkylés du composé 1.1..... p. 27

2.2.1/ Étude du composé 2.2c par résonance magnétique nucléaire (RMN) à concentration variable..... p. 29

2.2.2/ Étude d'association en solution du composé 2.2c par tonométrie. p. 33

2.3/ Synthèse et utilisation du 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (2.8) comme modèle d'association en solution..... p. 38

2.3.1/ Étude cristallographique du composé 2.8..... p. 39

2.3.2/ Détermination de la constante de dimérisation du composé 2.8 par spectroscopie ¹H RMN..... p. 42

2.4/ Étude en solution des composés de la série 2.3..... p. 45

2.5/ Essais de gélation sur les composés 2.2 et 2.3..... p. 46

2.6/ Conclusion..... p. 46

Chapitre 3 : Étude d'association des tectons à l'état fondu..... p. 47

3.1/ Introduction..... p. 47

3.2/ Études calorimétriques..... p. 47

3.2.1/ Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : quelques définitions..... p. 47

3.2.2/ Étude des tectons 2.2 par DSC..... p. 48

3.2.3/ Étude des tectons 2.3 par DSC..... p. 49

3.3/ Étude des tectons 2.2 et 2.3 par microscopie optique sous lumière polarisée.....	p. 52
3.3.1/ Étude des tectons 2.2 par microscopie optique en lumière polarisée croisée.....	p. 52
3.3.2/ Étude des tectons 2.3 par microscopie optique en lumière polarisée croisée.....	p. 52
3.4/ Étude par diffusion des rayons-X aux petits angles.....	p. 55
3.4.1/ Principe.....	p. 55
3.4.2/ Étude du composé 2.3c par diffusion des rayons-X aux petits angles.....	p. 56
3.5/ Étude cristallographique du composé 2.2a.....	p. 60
3.6/ Synthèse et étude à l'état fondu de tectons trigonaux.....	p. 67
3.7/ Effets rhéologiques de l'association des tectons des séries 2.2 et 2.3... p. 69	
3.7.1/ Introduction.....	p. 69
3.7.1.1/ Rhéologie : quelques définitions.....	p. 70
3.7.2/ Études rhéologiques des tectons de la série 2.2.....	p. 71
3.7.3/ Études rhéologiques des tectons de la série 2.3.....	p. 73
3.7.4/ Comparaison des propriétés viscoélastiques des tectons 2.2 et 2.3.....	p. 74
3.8/ Conclusion.....	p. 75
Chapitre 4 : Conclusions et perspectives.....	p. 77
4.1/ Résumé des travaux réalisés.....	p. 77
4.2/ Perspectives.....	p. 79
Chapitre 5 : Partie expérimentale.....	p. 81
5.1/ Considérations générales sur la partie expérimentale.....	p. 81
5.1.1/ Résonance magnétique nucléaire.....	p. 81
5.1.2/ Spectroscopie infrarouge.....	p. 81
5.1.3/ Spectrométrie de masse.....	p. 81
5.1.4/ Points de fusion.....	p. 82

5.2.3.3/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3a).....	p. 95
5.2.3.4/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -hexylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl] méthane (2.3b).....	p. 96
5.2.3.5/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3c).....	p. 97
5.2.3.6/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -décylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3d).....	p. 98
5.2.3.7/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -dodécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3e).....	p. 99
5.2.3.8/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -tétradécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3f).....	p. 100
5.2.3.9/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -hexadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3g).....	p. 101
5.2.3.10/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -octadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3h).....	p. 102
5.2.4/ Synthèse du 1,3,5-tris[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino] benzène (3.4).....	p. 103
5.2.4.1/ Préparation du 1,3,5-tris[<i>N</i> -(2,4-dichloro-1,3,5-triazin-6-yl)amino] benzène (3.2).....	p. 103
5.2.4.2/ Préparation du 1,3,5-tris[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl] amino]benzène (3.4).....	p.104
5.2.5/ Synthèse du 1,3,5-tris[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl] amino]benzène (3.5).....	p. 105
5.2.5.1/ Préparation du 1,3,5-tris[<i>N</i> -(6-amino-2-chloro-1,3,5-triazin-4-yl)amino] benzène (3.3).....	p. 106
5.2.5.2/ Préparation du 1,3,5-tris[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzène (3.5).....	p. 107
Bibliographie	p. 108

5.1.5/ Analyses élémentaires.....	p. 82
5.1.6/ Diffraction des rayons-X.....	p. 82
5.1.7/ Études rhéologiques.....	p. 82
5.1.8/ Analyses calorimétriques et thermogravimétriques.....	p. 83
5.1.9/ Étude tonométrique de l'association du composé 2.2c en solution.....	p. 83
5.1.10/ Solvants et produits chimiques.....	p. 83
5.2/ Synthèse.....	p. 84
5.2.1.1/ Préparation du 2,4-bis(<i>N</i> -diméthylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (2.9).....	p. 84
5.2.1.2/ Préparation du 4,6-bis(<i>N</i> -diméthylamino)-2- <i>N</i> -éthylamino-1,3,5-triazine (2.8).....	p. 85
5.2.2/ Synthèse des composés de la série 2.2.....	p. 86
5.2.2.1/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -(2,4-dichloro-1,3,5-triazin-6-yl)amino]phényl]méthane (2.5).....	p. 86
5.2.2.2/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.2a).....	p. 87
5.2.2.3/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -hexylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.2b).....	p. 89
5.2.2.4/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.2c).....	p. 90
5.2.2.5/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -décylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.2d).....	p. 91
5.2.2.6/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[4,6-bis(<i>N</i> -octadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.2e).....	p. 92
5.2.3/ Synthèse des composés de la série 2.3.....	p. 93
5.2.3.1/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -(6-amino-2-chloro-1,3,5-triazin-4-yl)amino]phényl]méthane (2.6).....	p. 93
5.2.3.2/ Préparation du tétrakis[4-[<i>N</i> -[6-amino-4-(<i>N</i> -propylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (3.1).....	p. 94

Annexe 1 : Rapport de la résolution cristallographique du composé 2.2a.....xx

Annexe 2 : Rapport de la résolution cristallographique du composé 2.8.....xxii

Liste des figures

- Figure 1** : Modèle compact de l'hexokinase de levure. a) Forme ouverte de l'enzyme (les atomes de carbone du petit lobe sont représentés en vert alors que ceux du grand lobe sont en blanc. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'oxygène sont en rouge. Le substrat (le glucose) est coloré en violet. b) Forme fermée, où on observe que le glucose est englobé par l'enzyme..... **p. 2**
- Figure 2** : Exemple de supramolécule impliquant des interactions π - π . On observe le p-nitrophénol emprisonné dans une « cage » à l'aide de ces interactions..... **p. 6**
- Figure 3** : Système catalytique permettant la synthèse d'ATP à partir d'ADP et de Mg^{2+} **p. 7**
- Figure 4** : Formation d'un hexagone supramoléculaire à l'aide de la chimie de coordination. a) Procédure synthétique. b) Modèle de la molécule obtenu par simulation de champ de force ESFF..... **p. 8**
- Figure 5** : Structure déterminée par la diffraction des rayons-X (gauche) du cocrystal de deux composants complémentaires dérivés de l'acide barbiturique (A = éthyl) et de la 2,4,6-triaminopyrimidine (B = butyl) en un mélange 1 : 1 (droite)..... **p. 10**
- Figure 6** : Représentation schématique de la formation d'un réseau diamantoïde à partir d'une sous-unité tectonique tétraédrique..... **p. 12**
- Figure 7** : Représentation, en projection sur le plan *ab*, des canaux, exempts de solvant, présents au sein du réseau généré par la cristallisation du tecton 1.1 sous forme de formate..... **p. 14**

Figure 8 : Représentation schématique d'un savon (en haut à gauche) et d'un phospholipide (en haut à droite) ainsi que des structures qu'ils forment dans l'eau : une micelle (en bas à gauche) et une vésicule (en bas à droite)..... p. 19

Figure 9 : Exemple typique d'une molécule formant des cristaux liquides calamitiques (gauche) et schéma illustrant l'empilement des molécules à l'intérieur d'une mésophase calamitique (droite)..... p. 20

Figure 10 : Exemple typique d'une molécule formant des cristaux liquides discotiques (gauche) et schéma illustrant l'empilement des molécules à l'intérieur d'une mésophase discotique (droite)..... p. 20

Figure 11 : Photographie d'une mésophase smectique A observée sous le microscope en lumière polarisée..... p. 22

Figure 12 : Exemples de molécules utilisées comme agents de gélation..... p. 24

Figure 13 : Formation de mésophases de type colonnaire hexagonale à partir d'une sous-unité de géométrie tétraédrique par microségrégation de phases... p. 26

Figure 14 : Spectre ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2a** dans le DMSO- d_6 , enregistré à 25°C..... p. 30

Figure 15 : Spectre ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2a** dans le DMSO- d_6 , enregistré à 100°C..... p. 31

Figure 16 : Superposition des spectres ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2c**, en différentes concentrations dans le bromobenzène- d_5 , enregistrés à 125°C..... p. 32

Figure 17 : Représentation schématique du processus de dimérisation du composé **2.8**..... p. 38

- Figure 18** : Représentation de la maille déterminée pour le 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**)..... p. 40
- Figure 19** : Représentation d'un dimère formé par le 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**)..... p. 41
- Figure 20** : Évolution du déplacement chimique du signal *N-H* du composé **2.8** en fonction de sa concentration dans le C₆D₆..... p. 43
- Figure 21**: Diagramme de DSC du composé **2.2c** à l'état vitreux obtenu à un taux de chauffe de 10°C/min..... p. 49
- Figure 22** : Diagramme de DSC du composé **2.3c** à l'état vitreux obtenu à un taux de chauffe de 10°C/min (tracé en vert). Le tracé orange représente la dérivée du diagramme par rapport au temps..... p. 50
- Figure 23** : Diagramme de DSC du composé **2.3c** obtenu lors d'un refroidissement à un taux de 10°C/min (précédé d'une chauffe effectuée au même taux). Le tracé en orange représente la dérivée du diagramme par rapport au temps..... p. 51
- Figure 24** : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée..... p. 53
- Figure 25** : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée..... p. 53
- Figure 26** : Profil de diffusion des rayons-X du composé **2.3c** enregistré à 30°C avant le cycle de chauffe, fond de diffusion soustrait..... p. 57

- Figure 27** : Profil de diffusion des rayons-X du composé **2.3c** enregistré à 60°C à la fin du cycle de chauffe, fond de diffusion soustrait..... p. 57
- Figure 28** : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée..... p. 59
- Figure 29** : Dessin ORTEP du composé **2.2a** obtenu suite à l'étude cristallographique accompagné des paramètres de maille..... p. 61
- Figure 30** : Représentation en projection selon l'axe b, des canaux, exempts de solvant, présents au sein du réseau généré par la cristallisation du tecton **2.2a**. Un des tectons a été entièrement coloré en bleu afin de montrer l'agencement d'une molécule individuelle..... p. 62
- Figure 31** : Représentation, en projection selon l'axe c, du réseau généré par la cristallisation du tecton **2.2a**..... p. 63
- Figure 32** : Relief négatif tracé par le centre d'une sphère de 3Å circulant à l'intérieur du réseau formé par le tecton **2.2a**..... p. 63
- Figure 33** : Représentation, selon l'axe c, d'un tecton **2.2a** (noir) entouré de ses huit voisins (bleu et violet) avec lesquels il fait 16 ponts hydrogène..... p. 65
- Figure 34** : Modèle hypothétique du mode d'association du tecton **2.3c** à l'état fondu..... p. 67
- Figure 35**: Graphique représentant la variation des modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') des tectons **2.2b** (en traits noirs), **2.2c** (en traits bleus) et **2.2d** (en traits verts) en fonction de la température..... p. 71

Figure 36 : Graphique représentant la variation des modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') des tectons **2.3c** (en traits noirs) et **2.3d** (en traits bleus) en fonction de la température..... **p. 74**

Liste des tableaux

Tableau 1: Mesures effectuées par tonométrie avec les solutions étalons du benzil dans le benzène et détermination de la constante K. **p. 36**

Tableau 2 : Détermination de la masse molaire apparente (M_2) du composé **2.2c** dans le benzène à 46°C par tonométrie. **p. 37**

Tableau 3 : Paramètres de maille de la 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**). **p. 40**

Tableau 4 : Constantes d'association du composé **2.8** mesurées par ^1H RMN à différentes concentrations. **p. 45**

Liste des abréviations

Å	: Ångström
AE	: Analyse élémentaire
°C	: Degré Celsius
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
DSC	: Differential scanning calorimetry
éq	: Équivalent
g	: Gramme
FAB	: Fast atomic bombardment
h	: heure
HR	: Haute résolution
Hz	: Hertz
IR	: Infrarouge
J	: Constante de couplage
kg	: kilogramme
M	: Molaire
MAB	: Metastable atom bombardment
µm	: Micromètre
mg	: Milligramme
MHz	: Mégahertz
min	: Minute
mL	: Millilitre
mmol	: Millimole
NBA	: 2-nitrobenzylic alcohol
Ω	: Ohm
ppm	: Partie par million
RMN	: Résonance magnétique nucléaire
SM	: Spectre de masse
Tg	: Température de transition vitreuse
THF	: Tétrahydrofurane

Remerciements

Avec le dépôt du présent mémoire, une partie cruciale de mon existence se termine. Les études universitaires ont apporté des changements importants et durables dans ma façon d'être et de voir les choses; pour le mieux, je l'espère. J'aimerais adresser mes premiers remerciements à mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest, pour ses conseils et ses encouragements, dans les moments difficiles comme dans les moments heureux, mais aussi pour avoir fait preuve d'une confiance quasi aveugle en mes moyens de mener à bien, de manière autonome, un tel projet.

J'aimerais ensuite remercier les anciens et actuels membres du groupe de recherche du professeur Wuest. J'adresse particulièrement mes remerciements aux personnes suivantes :

- Dr Philippe Brunet, Dr Joël Desharnais et Dominic Laliberté pour la multitude de conseils avisés, surtout en début du projet, et pour avoir contribué à une ambiance de travail sans pareil.
- Dr Thierry Maris pour son indispensable travail dans la réalisation des études cristallographiques et pour ses connaissances démesurées dont il fait profiter l'ensemble du groupe sans compter son temps.
- Marie-Ève Perron pour sa contribution essentielle au niveau des caractérisations physiques.
- Jean-Hugues Fournier pour m'avoir montré le droit chemin.
- Jean-Sébastien Mailloux, Hugues Duval et Éric Demers pour avoir contribué à éliminer le surplus de sérieux qui règne parfois dans un laboratoire de chimie.

J'aimerais aussi remercier Dominik Herbart pour son amitié, depuis le début du bacc., pour avoir été un bouc émissaire parfait lors des cours, pour son incomparable naïveté et pour son sens de l'humour à toute épreuve. J'aimerais

également exprimer ma gratitude envers Robert Mayer et Sylvie Bilodeau pour leur dévouement.

J'aimerais adresser des remerciements très spéciaux à ma famille, pour leur soutien inconditionnel. Enfin, mes derniers remerciements, mais non les moindres vont à Kathleen, grâce à qui ces années d'études, parfois ponctuées de moments difficiles, ont parut moins longues. Merci pour ta patience, ta compréhension et pour m'avoir redonné confiance en moi.

Chapitre 1 : Introduction

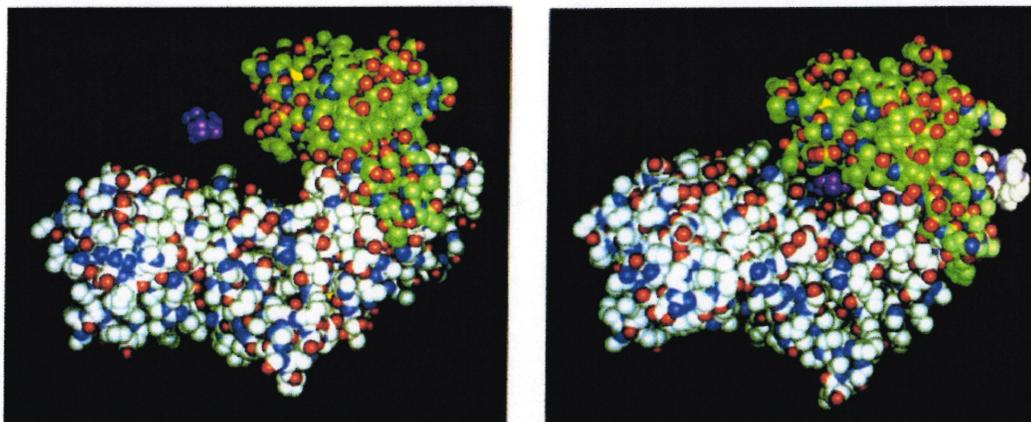
1.1/ Préambule

Depuis l'aube des temps, un des principaux objectifs de l'être humain a été de comprendre. Les motifs de cette quête de compréhension ont évolué avec le temps. À l'origine, l'homme a cherché à comprendre son environnement dans le but de survivre. Mais une fois que cette survie a été assurée, l'homme a continué à chercher à comprendre de manière à aller plus vite, plus haut et plus loin. Par la suite, il a voulu améliorer son propre confort de manière à se rendre la vie plus agréable. Il a voulu mieux manger, travailler plus efficacement, vivre plus longtemps et ainsi, avoir plus de temps pour réaliser des objectifs dépassant la simple survie même si, de manière inconsciente, cette dernière demeure toujours une de ses préoccupations principales. Il a alors adapté son environnement de façon à répondre à ses différents besoins, créant un écosystème à l'intérieur duquel il est en contrôle ou, du moins, en a-t-il le sentiment. Ce contrôle est le fruit de la quête de compréhension de l'être humain. Comprendre permet de reproduire, modifier et, ultimement, créer.

Cette démarche a été employée dans tous les domaines. En médecine, on est passé du traitement de blessures et de maladies mineures à la greffe pure et simple de parties complètes du corps. En biologie, on est passé de la connaissance des animaux et des plantes qui nous entourent à la modification de leur code génétique menant à création de plantes résistantes aux intempéries et d'animaux pouvant sécréter des médicaments dans leur lait.

La chimie elle-même est un des fruits de cette quête de compréhension de l'être humain. En commençant avec la métallurgie, l'humain a voulu comprendre ce qui se passait dans la matière. Ceci a mené à l'avènement des alchimistes et, par la suite, à l'élaboration des différents modèles de l'atome qui ont culminé au modèle actuel. Cette compréhension nous a donné la possibilité de façonner la matière à notre guise, créant de nouvelles substances. Elle nous a cependant également appris une leçon d'humilité en nous révélant le fruit du travail

millénaire de Mère Nature. Si les chimistes ont su créer de nouveaux catalyseurs pour faciliter leur travail, contrôler plus efficacement les conditions de la synthèse de certaines molécules ou utiliser plus efficacement les ressources; quelque part, dans le cytoplasme d'une bactérie, il existe des enzymes qui les supplantent tous sur bien des points de vue.



a)

b)

Figure 1 : Modèle compact de l'hexokinase de levure. a) Forme ouverte de l'enzyme (les atomes de carbone du petit lobe sont représentés en vert alors que ceux du grand lobe sont en blanc. Les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'oxygène sont en rouge. Le substrat (le glucose) est coloré en violet. b) Forme fermée, où on observe que le glucose est englobé par l'enzyme.¹

Pas étonnant d'ailleurs que tout un champ d'étude soit consacré à découvrir et caractériser ces merveilles de l'ingénierie chimique naturelle. À titre d'exemple, la Figure 1 illustre bien ce propos. On y voit une représentation compacte de l'hexokinase de levure. Cette enzyme a pour fonction de catalyser la phosphorylation du glucose en glucose-6-phosphate par l'ATP. On remarque la forme bilobée de l'enzyme. Il est également intéressant d'observer que lorsque le glucose se fixe au site catalytique de l'enzyme, il entraîne un changement structural chez l'enzyme et l'hexokinase passe de sa forme ouverte (a) à sa forme fermée (b) où elle englobe le substrat, formant ainsi une poche dont les

dimensions sont adaptées à celui-ci.¹ Ainsi, l'hexokinase ne catalyse-t-elle pas l'hydrolyse de l'ATP, cette réaction étant thermodynamiquement favorisée, sa cavité enzymatique s'adaptant mieux à la forme de l'état de transition de la réaction entre le glucose et le complexe ATP-Mg²⁺. Ainsi, en présence de cette enzyme, la phosphorylation du glucose se fait 40000 fois plus rapidement que l'hydrolyse de l'ATP. Il s'agit d'une performance remarquable, sans mentionner qu'il existe des enzymes encore plus performantes et plus sélectives.

En comparaison, si les catalyseurs synthétiques permettent certaines réactions simples et non spontanées dans les conditions normales ou s'ils permettent la synthèse de produits énantiomériquement purs, on est encore loin de la sélectivité obtenue avec l'environnement stérique restreint d'une cavité enzymatique. Lorsqu'on observe la structure d'une enzyme comme l'hexokinase, on réalise assez rapidement la complexité des différentes interactions non covalentes ayant lieu à l'intérieur de cette molécule lui permettant d'atteindre cette géométrie qui lui confère son activité.

C'est d'ailleurs en réalisant que la maîtrise de ces interactions non covalentes constituait un outil puissant, de par leur diversité, pour la synthèse de nouveaux dispositifs à l'échelle moléculaire, que des chimistes se sont lancés sur cette voie de recherche, créant un nouveau domaine de la chimie.

1.2/ La chimie supramoléculaire

Sans trop vouloir simplifier, on peut dire que la chimie supramoléculaire est la chimie des liaisons intermoléculaires. Pour être plus précis, elle implique l'association de deux ou plusieurs molécules par l'intermédiaire d'interactions non covalentes pour former une supramolécule. Étant donné le nombre de types d'interactions non covalentes, le tout jumelé à la variété de molécules organiques et organométalliques accessibles de nos jours, le nombre de supramolécules qu'il est possible de synthétiser n'est pratiquement limité que par l'imagination des chercheurs. Il serait donc difficile d'effectuer un classement exhaustif de ces supramolécules vues leur variété et les formes parfois hétéroclites que peuvent

prendre certaines de celles-ci. Certains critères peuvent néanmoins être énoncés soient :

- La nature des molécules impliquées dans l'agencement supramoléculaire
- La nature des liens intermoléculaires impliqués
- La fonction que peut occuper la supramolécule formée.

La nature des éléments constitutifs de la supramolécule peut varier énormément selon si on a affaire à des molécules organiques, organométalliques ou inorganiques, si elles sont chargées ou pas et si elles contiennent des fonctions acide ou basique. Le tout dépend bien sûr des fonctions que l'on veut que la supramolécule remplisse.

De plus, l'utilisation rationnelle des interactions non covalentes a donné naissance à un nouveau concept, important en chimie supramoléculaire, soit la *reconnaissance moléculaire*. Celle-ci est déterminée par l'énergie et l'information impliquées dans la liaison et la sélection d'un substrat par une molécule réceptrice.² En clair, deux unités associatives vont se « reconnaître » si elles se lient fortement l'une à l'autre et ce, sélectivement par rapport à d'autres fonctions chimiques, d'où le terme *reconnaissance*. L'optimisation des conditions de reconnaissance moléculaire requiert que l'on tienne compte de plusieurs facteurs³ :

1. la *complémentarité stérique* (en forme et en dimension) entre les unités associatives, c'est-à-dire que les domaines concaves et convexes soient positionnés correctement, à l'image d'un puzzle;
2. la *complémentarité des interactions*, soit la présence de sites d'interaction compatibles (charges électrostatiques positives et négatives, dipôles-dipôles, accepteurs et donneurs de ponts hydrogène, interactions hydrophobes, etc.) situés à des distances et à des angles optimum;

3. une *surface de contact étendue* entre les molécules constitutives de l'agencement permet la présence de *multiples sites d'interactions*, nécessaire à la robustesse du complexe ainsi formé, puisque les interactions non covalentes sont relativement plus faibles que les liens covalents.

1.2.1/ Les interactions intermoléculaires

Les différentes interactions non covalentes donnent lieu à une variété d'énergies de liaison ainsi que d'orientations possibles dont il est nécessaire de tenir compte lors du design d'une supramolécule.

1.2.1.1/ Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions entre les molécules qui ne modifient pas la nature des molécules.⁴ Elles incluent les interactions entre les dipôles des molécules polaires, les interactions entre dipôles et dipôles induits et entre dipôles induits et dipôles induits. Ces dernières sont les interactions de London et sont à la base des interactions entre les molécules non polaires telles l'hydrogène ou les hydrocarbures.⁵ Contrairement aux interactions entre dipôles où ces derniers sont permanents, les interactions de London sont le fruit d'une polarisation instantanée des molécules non polaires créant des dipôles instantanés qui s'alignent dans l'espace. Cet effet est plus important chez les molécules dont les atomes sont plus susceptibles d'avoir des dissymétries dans leur nuage électronique, c'est-à-dire des atomes volumineux ayant des électrons éloignés de leur noyau. Les forces de van der Waals comprennent également les interactions de répulsion qui empêchent la matière de se rassembler pour atteindre des densités approchant celles des noyaux. Les interactions de répulsion résultent d'interactions coulombiennes et, indirectement, du principe de Pauli et de l'exclusion d'électrons de régions de l'espace où les orbitales d'entités voisines se recouvrent.

Les forces de van der Waals permettent d'expliquer l'arrangement tridimensionnel de nombreuses protéines où les portions hydrophobes ont tendance à s'associer ensemble. Cela dit, ces forces interviennent généralement en collaboration avec d'autres interactions intermoléculaires. Nous verrons également plus loin l'importance que peuvent prendre les forces de van der Waals dans le présent projet.

1.2.1.1.1/ Les interactions π - π (π -stacking)

Parmi les interactions de van der Waals, il existe un exemple particulier qui a fait l'objet d'un intérêt grandissant en chimie supramoléculaire. Il s'agit de l'interaction π - π , que l'on retrouve le plus souvent dans les complexes arenes-arenes. Un bon exemple est présenté en Figure 2. Ce phénomène est apparenté à l'interaction dipôle induit-dipôle induit et permettrait à deux molécules ayant des électrons dans une orbitale π de s'associer pour former un arrangement supramoléculaire. Il a également été prouvé que les interactions π - π jouent un rôle important dans l'agencement tridimensionnel de la double hélice d'ADN.⁶

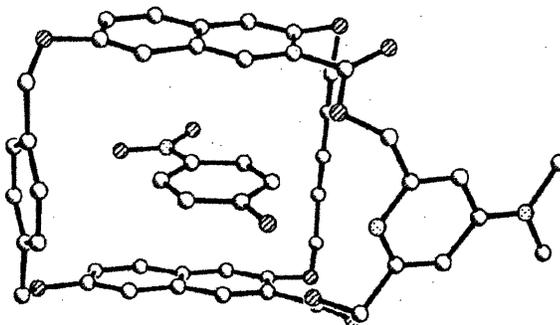


Figure 2 : Exemple de supramolécule impliquant des interactions π - π .⁷ On observe le p-nitrophénol emprisonné dans une « cage » à l'aide de ces interactions.

1.2.1.2/ Les interactions électrostatiques

De toutes les interactions intermoléculaires, l'interaction électrostatique entre deux ions est la plus forte, bien que très peu directionnelle. L'exemple le plus simple qui peut nous venir directement à l'esprit est le chlorure de sodium, le sel de table. Bien sûr, cette interaction va bien au-delà et, dans bien des processus naturels tels le transport transmembranaire d'ions, il est plus souvent question d'interactions entre un ion et une molécule polaire. La découverte de ces systèmes naturels a stimulé la synthèse d'analogues synthétiques tels les éthers-couronnes ou encore des catalyseurs comme on peut voir en Figure 3.⁸ On voit bien dans ce cas l'importance des interactions électrostatiques dans l'agencement supramoléculaire qui permet l'activité catalytique.

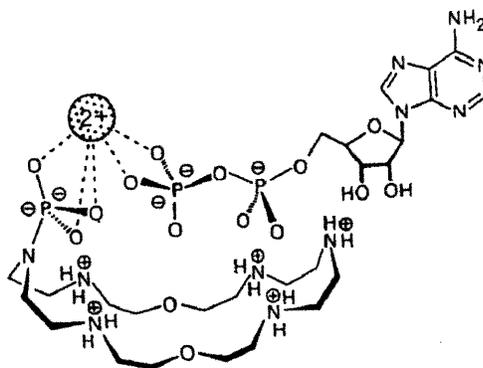


Figure 3 : Système catalytique permettant la synthèse d'ATP à partir d'ADP et de Mg^{2+} .⁸

1.2.1.3/ Les complexes métalliques

Il est vrai qu'il est quelque peu erroné de parler des liens de coordination métalliques en tant qu'interactions intermoléculaires. Mais le fait que cette interaction ait été si utilisée pour former des structures dont le désassemblage ultérieur est possible nous oblige à en tenir compte en tant qu'outil de premier plan en chimie supramoléculaire. En effet, les liens métal-ligand sont généralement des interactions relativement robustes et ont une géométrie

prévisible et définie dans la plupart des cas. Ceci jumelé aux connaissances déjà acquises en chimie organique donne accès à une gamme relativement large de structures supramoléculaires.

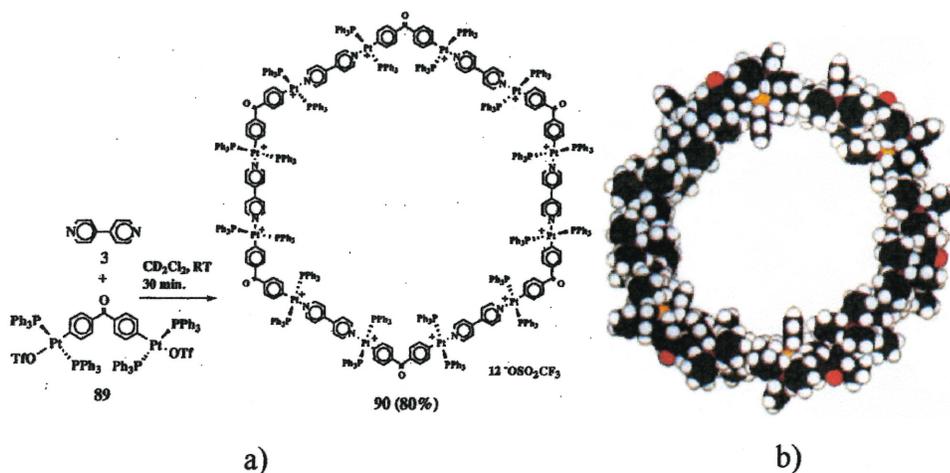


Figure 4 : Formation d'un hexagone supramoléculaire à l'aide de la chimie de coordination.⁹ a) Procédure synthétique. b) Modèle de la molécule obtenu par simulation de champ de force ESFF.

À titre d'exemple, la Figure 4 montre que le niveau de maîtrise en chimie organométallique permet maintenant de former des structures de géométrie et de dimensions voulues. Ainsi, il est possible de synthétiser toutes les formes de polygones à l'échelle moléculaire et même de faire des polyèdres tels des dodécaèdres.¹⁰ Il est donc aisé d'imaginer, dans quelques années, les dispositifs moléculaires qui seront accessibles à l'aide de ces interactions que sont les complexes métalliques.

1.2.1.4/ Les ponts hydrogène

Le pont hydrogène est une liaison intermoléculaire extrêmement populaire en chimie supramoléculaire. Ses propriétés en ont fait l'outil de prédilection pour former des agencements supramoléculaires variés. La nature elle-même en a

également fait abondamment usage dans de nombreuses biomolécules : citons par exemple les deux brins de la double hélice d'ADN qui sont maintenus ensemble par des ponts hydrogène entre les bases azotées.

Un pont hydrogène est une interaction entre un site donneur (D) et un site accepteur (A). Le site donneur est une fonction contenant un atome d'hydrogène porté par un atome électronégatif ou une fonction suffisamment électroattractrice pour polariser le lien qu'elle a avec cet atome d'hydrogène. Ce lien étant affaibli, l'atome d'hydrogène devient électrodéficient et porte donc une charge partielle positive qui lui permet d'interagir avec un site accepteur, une fonction portant des doublets libres (généralement un atome de O, N ou F). Cette interaction crée donc un lien intermoléculaire dont l'énergie peut varier de 2,5 à 15 kcal/mol¹¹ ce qui correspond, si on la compare à l'énergie de liaison d'un lien covalent C-C qui est de 81 kcal/mol,¹² à une interaction relativement faible.

Néanmoins, cette interaction est suffisamment robuste pour permettre la création de réseaux supramoléculaires dont l'assemblage peut être réversible, ce qui peut constituer un avantage dans certains cas. De plus, le pont hydrogène possède une autre caractéristique avantageuse : il est directionnel. De toutes les études qui ont été faites jusqu'ici sur des agencements supramoléculaires impliquant le pont hydrogène, on peut conclure qu'il est possible d'attendre un certain degré de prévisibilité quant à l'orientation des différentes molécules composant ces supramolécules. Citons comme exemple la complémentarité des 2,4,6-triaminopyrimidines avec les acides barbituriques que l'on peut observer en Figure 5.

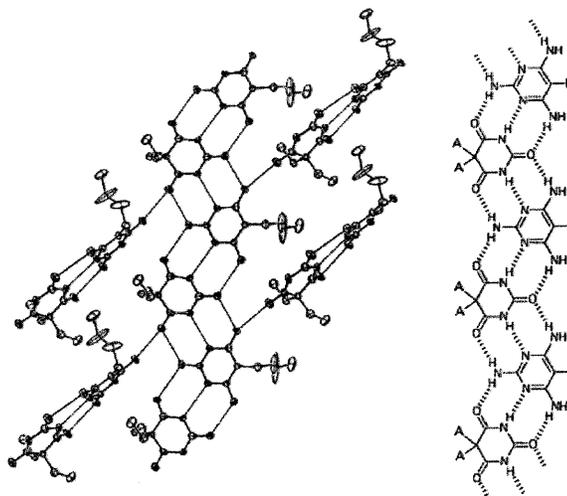


Figure 5 : Structure déterminée par la diffraction des rayons-X (gauche) du cocrystal de deux composants complémentaires dérivés de l'acide barbiturique (A = éthyl) et de la 2,4,6-triaminopyrimidine (B = butyl) en un mélange 1 : 1 (droite).¹³

On y constate que la séquence donneur-accepteur-donneur (DAD) du dérivé 2,4,6-triaminopyrimidine est complétée par la séquence ADA du dérivé de l'acide barbiturique. Une telle complémentarité, jumelée à la directionnalité du pont hydrogène, permet de prévoir une reconnaissance moléculaire qui se traduira par une cocrystallisation en rubans constitués d'une alternance de ces deux espèces. La structure déterminée par la diffraction des rayons-X permet de confirmer cette hypothèse. On observe sur cette structure que les angles et les longueurs de liaisons des deux espèces mènent à un alignement optimal des groupements accepteurs et donneurs. La directionnalité du pont hydrogène permet cet arrangement en ruban caractéristique de ces deux composés.

Étant donné le nombre élevé de possibilités de motifs de donneurs et d'accepteurs, il est possible de moduler de façon fine la force du lien et l'orientation entre les unités associatives. C'est d'ailleurs pourquoi, depuis plusieurs années, le groupe du professeur Wuest a choisi cette interaction non covalente pour créer des architectures supramoléculaires à partir de sous unités associatives appelées *tectons*.¹⁴

1.3/ La tectonique moléculaire

À l'instar des plaques tectoniques qui s'imbriquent parfaitement l'une dans l'autre pour former l'écorce terrestre, les *tectons*, du Grec *tectos* qui signifie constructeur,¹⁴ s'associent pour former un réseau supramoléculaire tridimensionnel. Ainsi, la tectonique moléculaire est l'art de concevoir et de synthétiser des molécules dont la géométrie et les sites de reconnaissance permettent l'autoassemblage de réseaux supramoléculaires uniques à chaque sous-unité. En effet, une simple modification sur la structure d'un tecton mènera à la formation d'un tout nouveau réseau une fois l'assemblage terminé.

La tectonique moléculaire est donc une élégante combinaison de l'art et de la technique puisqu'elle nécessite une bonne dose d'imagination de la part du chimiste appelé à concevoir un réseau tectonique et ce, sans négliger les contraintes physiques qu'entraîne parfois l'assemblage.

1.3.1/ La tectonique moléculaire : Principe

Il est bien connu que la plupart des substances chimiques, lors de la cristallisation, privilégient un empilement qui est le plus compact possible de manière à maximiser les interactions intermoléculaires et ce, dans le but d'abaisser au maximum l'énergie libre du système et de compenser le fait que ce processus soit entropiquement défavorisé. Il est toutefois possible que le minimum d'énergie obtenu ne soit pas un minimum absolu, des facteurs cinétiques pouvant intervenir et mener à un agencement des molécules correspondant à un minimum local d'énergie. Cependant, de façon générale, l'empilement compact des molécules lors de la cristallisation est favorisé.

Cependant, par la stratégie de la tectonique moléculaire, il est possible de concevoir un réseau dans lequel les molécules ne sont pas empilées de manière compacte. Ceci implique la synthèse d'une molécule dont la géométrie est contrôlée et dont les unités de reconnaissance se trouvent à des endroits appropriés. La Figure 6 illustre ce propos en montrant de façon schématique la

formation d'un réseau diamantoïde à partir d'une sous-unité tectonique tétraédrique. La formation d'un tel réseau implique que le cœur tétraédrique du tecton est suffisamment rigide et que la force du lien entre les unités adhésives est suffisamment robuste pour éviter l'effondrement du réseau. De plus, la formation d'un édifice cristallin poreux permet l'inclusion de molécules invitées à l'intérieur des cavités. En général, ce sont les molécules du solvant utilisé lors du processus de cristallisation. Souvent, ces molécules peuvent circuler librement à l'intérieur du réseau et il est donc possible de les échanger pour d'autres substances.

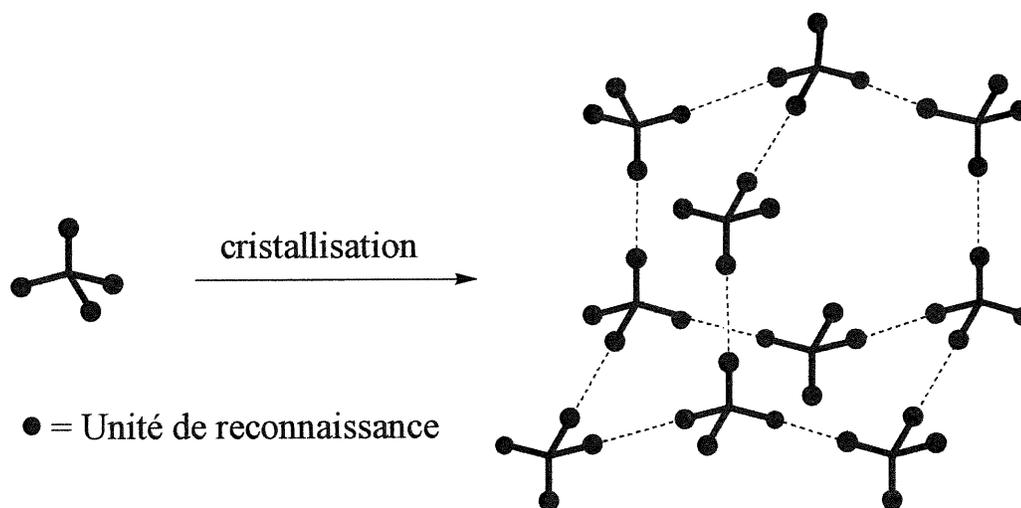


Figure 6 : Représentation schématique de la formation d'un réseau diamantoïde à partir d'une sous-unité tectonique tétraédrique.

Depuis plusieurs années, le groupe Wuest a déjà généré de nombreux réseaux supramoléculaires ayant la capacité de contrer l'empilement compact, la plupart utilisant le pont hydrogène comme moteur associatif. Il est important toutefois de spécifier que : 1) des réseaux ont également été construits avec d'autres interactions non covalentes, 2) tous ne font pas appel à l'utilisation de tectons de géométrie tétraédrique et 3) le réseau obtenu n'est pas nécessairement diamantoïde.

De toute cette variété, citons le sel formate tecton **1.1** dont la synthèse a été réalisée par Stéphanie Hetzel.¹⁵ La cristallisation de cette molécule, à partir d'une solution dans l'acide formique et à l'intérieur de laquelle on a fait diffuser du méthanol, mène à la formation du réseau tectonique dont on voit une représentation réalisée à l'aide du logiciel Atoms en Figure 7. Il s'agit d'une vue en projection sur le plan *ab* du réseau dont on a retiré les molécules de solvant pour plus de clarté. On observe donc que le réseau ainsi formé n'est pas empilé de façon compacte et qu'il forme des canaux d'environ 7Å de section.

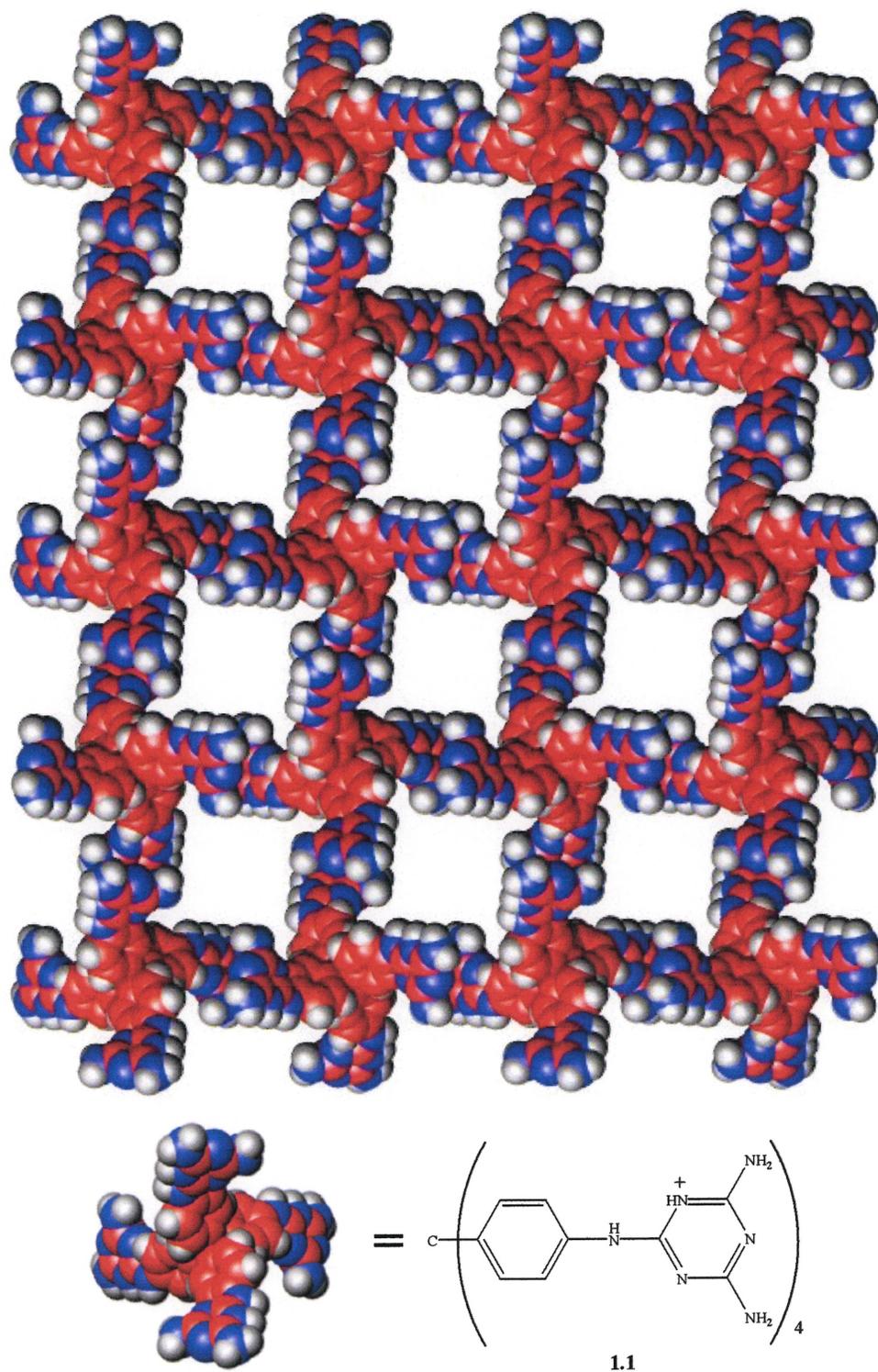


Figure 7 : Représentation, en projection sur le plan *ab*, des canaux, exempts de solvant, présents au sein du réseau généré par la cristallisation du tecton 1.1 sous forme de formate.

Ainsi, en regardant la quantité de réseaux tectoniques, on constate qu'ils ont un avantage sur leur homologues inorganiques, les zéolites, soit la flexibilité au niveau de la synthèse. En effet, il est maintenant clair que l'on peut, par une simple modification structurale au niveau du tecton, moduler la taille et la forme des canaux ainsi que l'environnement chimique à l'intérieur de ceux-ci. On ne peut s'empêcher de voir tout le potentiel que cette flexibilité peut conférer à la tectonique moléculaire sur le plan des applications futures que cette méthodologie pourra avoir dans l'avenir.

1.3.2/ La tectonique moléculaire : Applications

1.3.2.1/ Catalyse

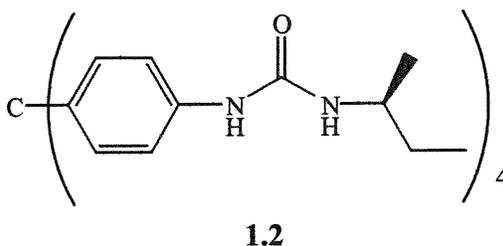
Les tectons étant souvent des molécules organiques, il est évidemment possible d'y greffer des fonctions chimiques pouvant avoir une activité catalytique. On n'a qu'à penser à la catalyse acide ou basique ou encore à la possibilité d'utiliser des métaux de transition. Il serait donc possible de faire diffuser un substrat dans le réseau tectonique et de bénéficier du haut niveau d'organisation présent à l'intérieur. On pourrait ainsi ajouter un élément de sélectivité au niveau stérique et donc faire un pas de plus vers la création d'une cavité enzymatique artificielle.

1.3.2.2/ Chromatographie d'affinité

La possibilité d'obtenir des canaux de taille définie et le fait qu'il soit possible de greffer des fonctions chimiques sur les tectons nous amène à songer à l'éventualité d'utiliser des réseaux tectoniques à des fins de séparation. En effet, il serait possible d'effectuer de la chromatographie d'exclusion en mettant la porosité des réseaux à profit. De plus, la présence, à l'intérieur des canaux, d'une fonction chimique appropriée pour un système donné pourrait mener à la création d'une phase stationnaire pour la chromatographie d'affinité.

1.3.2.3/ Tectons chiraux

L'introduction de la chiralité à l'intérieur des réseaux tectoniques est une autre source d'applications potentiellement intéressantes. La possibilité de faire circuler et d'échanger des petites molécules à l'intérieur des réseaux tectoniques a déjà été démontrée. L'utilisation d'un réseau poreux constitué de tectons chiraux pour la catalyse asymétrique ou simplement pour la séparation d'énantiomères pourrait s'avérer une application puissante de la tectonique moléculaire. La synthèse de tectons portant des centres stéréogéniques a déjà été accomplie à l'intérieur du groupe Wuest et le tecton **1.2** en est un exemple.¹⁶



1.3.2.4/ Chimie des matériaux

La création de matériaux nanoporeux est d'un grand intérêt pour la chimie des matériaux. Si leur application reste encore abstraite pour le moment, la possibilité nouvellement rapportée de réticuler un réseau tectonique pour former une seule macromolécule ayant la même architecture¹⁷ nous rapproche de cette éventualité. Cependant, il y a tout un pan de la chimie des matériaux qui a été peu exploré par la tectonique moléculaire, soit l'association en solution et à l'état fondu. Ceci est l'objet du présent mémoire.

1.4/ La tectonique moléculaire en phase liquide

Il a déjà été démontré que les tectons peuvent s'associer fortement à l'état solide pour former des réseaux tridimensionnels ordonnés. Suite à cela, une nouvelle question s'est posée. Serait-il possible que des dérivés de ces tectons, plus solubles et ayant des points de fusion plus bas, puissent démontrer également une capacité d'association en solution ou à l'état fondu? Ce faisant, on sacrifierait l'ordre à longue distance présent dans un cristal solide pour ne garder qu'une forme d'ordre local qui pourrait ultimement aider à moduler la viscosité d'une solution, générer un gel ou encore former des cristaux liquides.

1.4.1/ Structures ordonnées à l'état liquide

Le potentiel des structures ordonnées à l'état liquide est de plus en plus évident. L'utilisation des micelles et des micelles inverses en chimie des polymères est déjà très répandue. Cependant, la possibilité de moduler la viscosité d'une solution ou d'obtenir un liquide contenant un niveau substantiel d'ordre peut avoir d'autres applications dans la chimie des matériaux ou encore en catalyse homogène. Des domaines comme les cristaux liquides et les gels génèrent périodiquement de nouvelles percées intéressantes.

1.4.1.1/ Les cristaux liquides

Entre les deux phases condensées les plus communes, les solides et les liquides, il existe une différence fondamentale au niveau de la mobilité moléculaire. Plus particulièrement, les molécules à l'intérieur d'un solide cristallin sont ordonnées autant de façon orientationnelle que positionnelle alors qu'à l'intérieur d'un liquide, elles sont désordonnées. Dans certains cas cependant, il existe des phases intermédiaires entre le cristal solide et le liquide isotrope contenant différents degrés d'ordre. Il a été convenu de nommer ces

phases cristaux liquides puisqu'elles empruntent des propriétés autant du liquide que du cristal. On leur donne aussi le nom de mésophases.

Ainsi, dans un cristal liquide, une partie de l'ordre est sacrifiée pour conférer à la phase davantage de fluidité pour ne conserver qu'une certaine périodicité au niveau de l'orientation des molécules. Le prérequis principal pour qu'un composé engendre des cristaux liquides est que ses molécules doivent être anisotropes,¹⁸ que ce soit par leur forme, qui fait en sorte que l'un des axes moléculaires est très différent des autres, ou par le fait que les molécules soient constituées de parties ayant des propriétés de solubilité très différentes. Il existe deux grandes familles de cristaux liquides : les lyotropes et les thermotropes.

1.4.1.1.1/ Les cristaux liquides lyotropes

Cette famille de composés ne forme des cristaux liquides que lorsque mélangés à un solvant quelconque. L'ordre local obtenu dans des cristaux liquides lyotropes vient principalement du fait que les molécules dissoutes dans le solvant ont des parties ayant des propriétés de solubilité très différentes. En général, on retrouve à une extrémité de la molécule un groupement très polaire et à l'autre un groupement hydrophobe, très souvent une chaîne aliphatique. Selon le solvant utilisé, une des extrémités interagira avec celui-ci alors que l'autre interagira avec d'autres molécules de soluté qui se seront regroupées autour. Parmi cette classe de composés, on retrouve entre autres les savons et les phospholipides qui forment respectivement dans l'eau des micelles et des vésicules comme on peut le voir en Figure 8. Ces dernières sont d'une grande importance au niveau biologique puisqu'elles entrent dans la composition des membranes cellulaires.

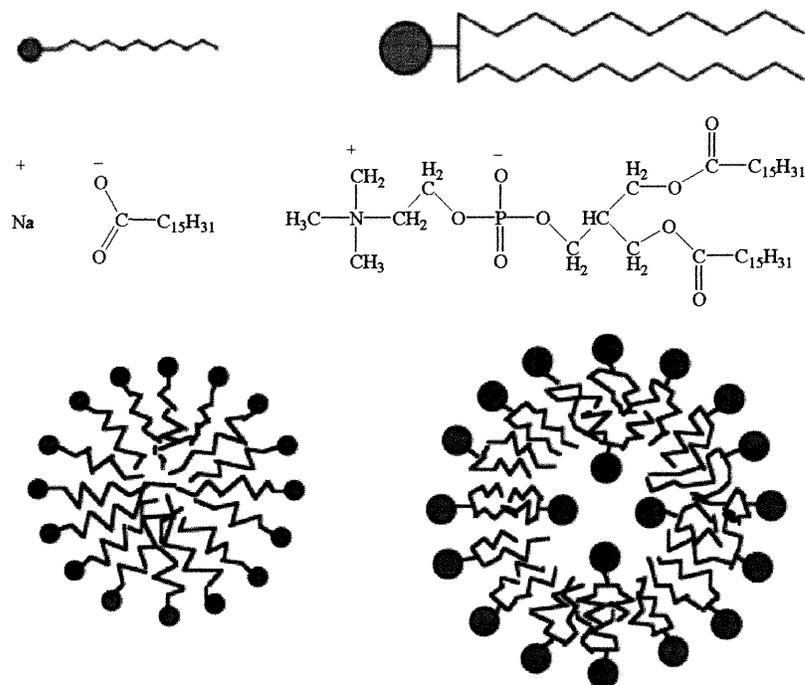


Figure 8 : Représentation schématique d'un savon (en haut à gauche) et d'un phospholipide (en haut à droite) ainsi que des structures qu'ils forment dans l'eau : une micelle (en bas à gauche) et une vésicule (en bas à droite).

1.4.1.1.2/ Les cristaux liquides thermotropes

À l'opposé des cristaux liquides lyotropes, les cristaux liquides thermotropes sont formés en l'absence de solvant à partir du composé pur à l'état fondu. Ici, l'ordre local tire généralement son origine de l'anisotropie géométrique des molécules. La forme la plus courante de cristaux liquides est formée à partir de molécules en forme de bâtonnet (*i. e.*, un axe moléculaire est beaucoup plus long que les deux autres) qui s'alignent les uns à côté des autres selon l'axe le plus long comme on peut le voir en Figure 9. Ces cristaux liquides sont nommés cristaux liquides calamitiques. L'axe selon lequel les molécules s'alignent se nomme axe directeur.

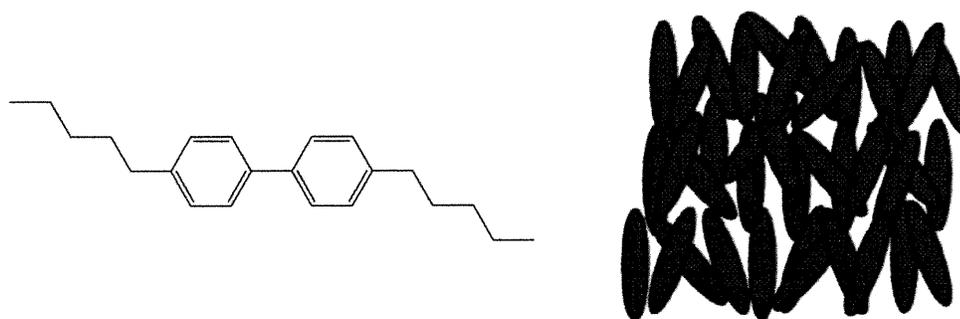


Figure 9 : Exemple typique d'une molécule formant des cristaux liquides calamitiques (gauche) et schéma illustrant l'empilement des molécules à l'intérieur d'une mésophase calamitique (droite).¹⁸

Il est également possible de former des cristaux liquides thermotropes à partir de molécules en forme de disque (*i. e.*, un axe moléculaire est beaucoup plus court que les deux autres). Ces dernières s'empilent grossièrement les unes sur les autres un peu à l'image d'une pile de pièces de monnaie (Figure 10). Ces cristaux liquides sont nommés cristaux liquides discotiques.

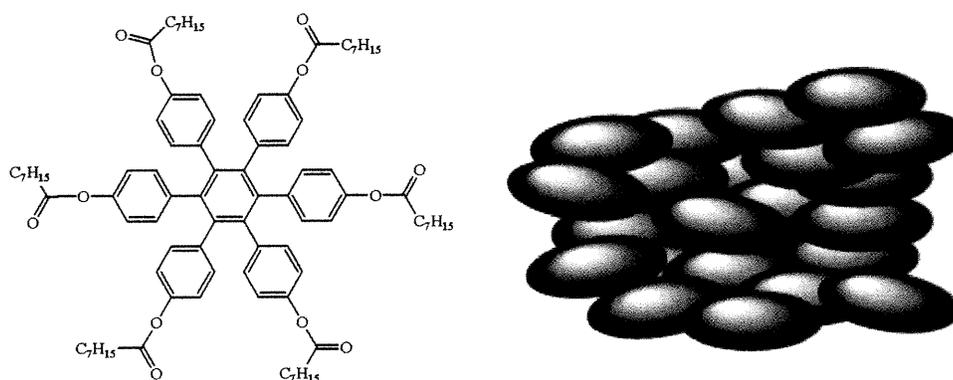


Figure 10 : Exemple typique d'une molécule formant des cristaux liquides discotiques (gauche) et schéma illustrant l'empilement des molécules à l'intérieur d'une mésophase discotique (droite).¹⁸

En général, une certaine rigidité est requise au centre de la molécule pour maintenir la forme allongée ou aplatie, selon le cas, responsable de l'orientation des molécules et de l'ordre local. De plus, la présence de chaînes aliphatiques de longueur variable en périphérie est quasi essentielle puisqu'il faut suffisamment de fluidité à l'intérieur du système pour que les mésophases soient accessibles à des températures raisonnables (*i. e.*, à des températures où le composé ne se dégrade pas et, en pratique, qui permettent une analyse facile).

1.4.1.1.3/ Caractérisation des cristaux liquides

La méthode la plus facile et la plus rapide de savoir si un composé donne des mésophases est la microscopie en lumière polarisée. En effet, puisqu'un cristal liquide présente des molécules ordonnées selon un axe, il constitue donc un matériau anisotrope. Ceci implique, entre autres, que la lumière ne le traverse pas à la même vitesse si elle voyage de façon parallèle ou perpendiculaire à l'axe directeur. Il en découle donc, comme en fait foi l'équation 1.1, que le matériau a deux indices de réfraction¹⁸ ($n_{||}$ est l'indice de réfraction lorsque la lumière voyage parallèlement au directeur et n_{\perp} est l'indice de réfraction lorsque la lumière voyage perpendiculairement au directeur). Dans ces équations, c est la vitesse de la lumière dans le vide et $v_{||}$ et v_{\perp} sont respectivement la vitesse de la lumière dans le matériau lorsqu'elle voyage parallèlement et perpendiculairement à l'axe directeur.

$$v_{||} = \frac{c}{n_{||}} \quad v_{\perp} = \frac{c}{n_{\perp}} \quad (\text{Éq. 1.1})$$

Un matériau ayant deux indices de réfraction différents, tel un cristal liquide, est dit biréfringent. Cette caractéristique fait en sorte qu'un matériau peut dévier le plan de la lumière polarisée. Lorsqu'on observe un cristal liquide sous ce type de lumière, on peut voir différents patrons de couleurs et de formes qui

sont caractéristiques pour chacune des mésophases. Un exemple est présenté en Figure 11. Il est donc possible pour un œil expérimenté d'identifier avec assez de précision quel type de mésophase est observé au microscope.

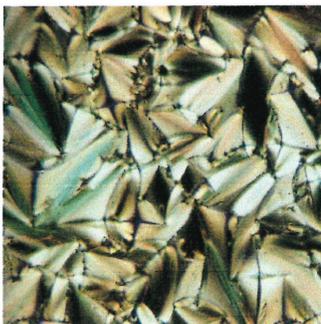


Figure 11 : Photographie d'une mésophase smectique A observée sous le microscope en lumière polarisée.

Il est ensuite possible de déterminer avec précision à quelle température est observée la mésophase ainsi que l'énergie associée à la transition en utilisant la DSC (differential scanning calorimetry; calorimétrie différentielle à balayage). Finalement, on peut identifier avec certitude le type de mésophase et mesurer l'espace entre les couches de molécules en utilisant la diffusion des rayons-X.

1.4.1.2/ Les organogels

Les organogels sont des matériaux pseudo-liquides ou pseudo-solides formés par l'immobilisation d'un liquide par des molécules de faibles masses moléculaires (gélificateurs).¹⁹ Règle générale, une quantité relativement faible de gélificateur est nécessaire pour obtenir un gel (typiquement < 2% poids/poids). Les gels sont donc un autre état intermédiaire entre le solide et le liquide, un autre type d'organisation entre un solvant et un soluté. En effet, contrairement aux cristaux liquides thermotropes, les gels sont des matériaux généralement

amorphes. De plus, contrairement aux cristaux liquides lyotropes, les gels sont constitués d'une architecture à grande échelle qui permet d'immobiliser jusqu'à 100 fois le poids du gélateur en solvant. Les molécules de gélateur s'associent entre elles de manière à former une sorte de filet qui emprisonne le solvant, formant un matériau ayant des propriétés viscoélastiques. Le liquide emprisonné donne une certaine viscosité au matériau alors que le gélateur est responsable de son élasticité.^{a,b}

Les gélateurs peuvent avoir des structures moléculaires très variées, mais en général, les exigences sont sensiblement les mêmes que pour les molécules formant des cristaux liquides thermotropes, soit avoir une structure en forme de bâtonnet ou de disque, être suffisamment rigide pour maintenir cette forme en solution et contenir des éléments de flexibilité pour avoir une assez bonne solubilité.¹⁹ Au niveau moléculaire, un gel est constitué d'un empilement amorphe des gélateurs selon l'axe moléculaire approprié. Ces empilements, à leur tour, forment des microfilaments, qui eux, viendront former une structure tridimensionnelle qui peut contrôler la viscosité du solvant et même l'immobiliser complètement. La Figure 12 montre différents exemples de gélateurs et illustre bien la variété que ces molécules peuvent avoir sur le plan structural.

-
- a) **Élasticité** : Un matériau est élastique si, suite à une contrainte mécanique, celui-ci a tendance à reprendre rapidement sa forme originale.
- b) **Viscosité** : La viscosité est la résistance d'un matériau contre tout changement positionnel irréversible d'un de ses éléments de volume par rapport aux autres²⁰.

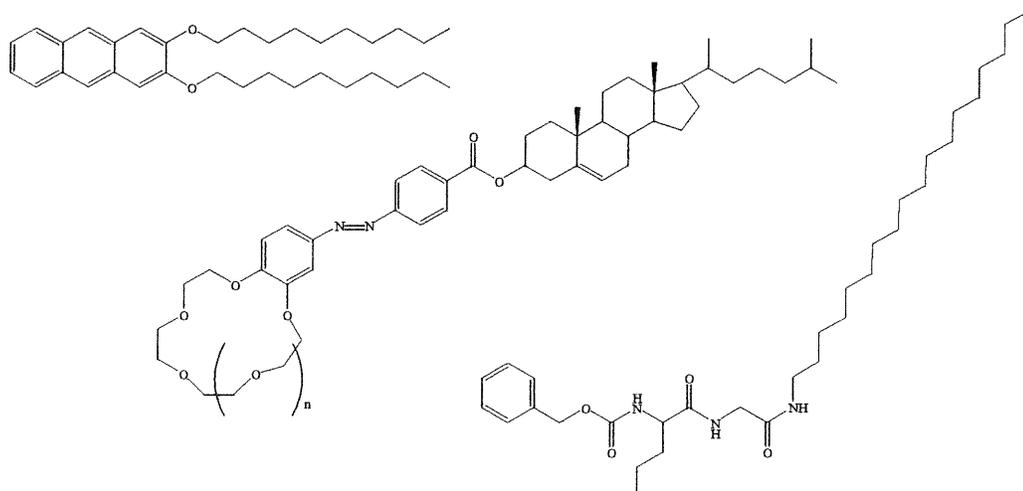


Figure 12 : Exemples de molécules utilisées comme agents de gélification.

1.4.2/ La tectonique moléculaire en phase liquide : approche conceptuelle

À la lumière des informations tirées de la littérature, il est maintenant possible d'envisager une approche pour le design de tectons pouvant former des structures ordonnées à l'état liquide. La plupart des tectons, comme les tectons 1.1 et 1.2, ont la caractéristique d'être particulièrement rigides de façon à maximiser les chances d'obtenir un réseau tectonique qui ne s'effondrera pas. Cependant, ces molécules ont également une faible solubilité et un point de fusion élevé. Un point de départ logique serait donc de prendre un de ces tectons déjà synthétisés et caractérisés et de le modifier en y greffant des groupements plus flexibles comme des chaînes aliphatiques. Cette approche augmente de beaucoup la faisabilité de la présente étude puisqu'elle simplifie la partie synthèse pour nous amener rapidement à la caractérisation de ces nouveaux systèmes. Dans le chapitre suivant, nous verrons en détail les étapes du design des différentes molécules-cibles du présent projet.

Chapitre 2: Design et synthèse des molécules cibles et étude de leur comportement en solution

2.1/ Introduction

Si l'étude de l'association des molécules à l'état liquide est une science relativement jeune, il n'en reste pas moins que beaucoup de travail a déjà été fait. De plus, l'expertise du groupe Wuest étant surtout axée sur la synthèse et l'étude de réseaux tectoniques à l'état cristallin, la présente étude se veut donc une étude pionnière de l'association de tectons à l'état liquide. Il est donc important, si l'on veut maximiser les chances de succès lors du design d'une nouvelle sous-unité tectonique destinée à s'associer à l'état liquide, de garder à l'esprit un certain souci à la fois d'originalité et de simplicité. Ainsi, en choisissant un tecton déjà existant et facilement modifiable comme point de départ, la partie synthèse du projet s'en trouve facilitée et les chances de succès augmentées. De plus, plusieurs tectons ont une géométrie tétraédrique, ce qui est une géométrie relativement inhabituelle chez les molécules formant des structures ordonnées à l'état liquide ou en solution. En général, celles-ci ont une géométrie linéaire ou plane pour les raisons déjà mentionnées dans le Chapitre 1.

La formation de structures ordonnées à l'état liquide à partir de sous-unités tétraédriques est donc d'un intérêt certain puisqu'elle ouvre la porte à des possibilités encore inexplorées. Peu d'études ont été faites en ce sens jusqu'à maintenant mais des cristaux liquides ont néanmoins déjà été obtenus à partir de molécules à géométrie tétraédrique.²¹ La Figure 13 démontre qu'il est possible de passer outre les règles qui étaient, jusqu'à il y a peu de temps, établies pour la formation de cristaux liquides. En effet, on observe qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une molécule de géométrie linéaire ou plane pour observer des mésophases. La molécule 2.1 s'associe de manière à discriminer les parties polaires et hydrophobes, créant ainsi une structure en forme de colonne. Ces colonnes, à leur tour, s'associent entre elles pour former l'ordre local nécessaire à

l'obtention de cristaux liquides. On peut donc constater que si on choisit judicieusement le tecton utilisé comme point de départ, les chances d'obtenir des structures ordonnées à l'état liquide sont bonnes.

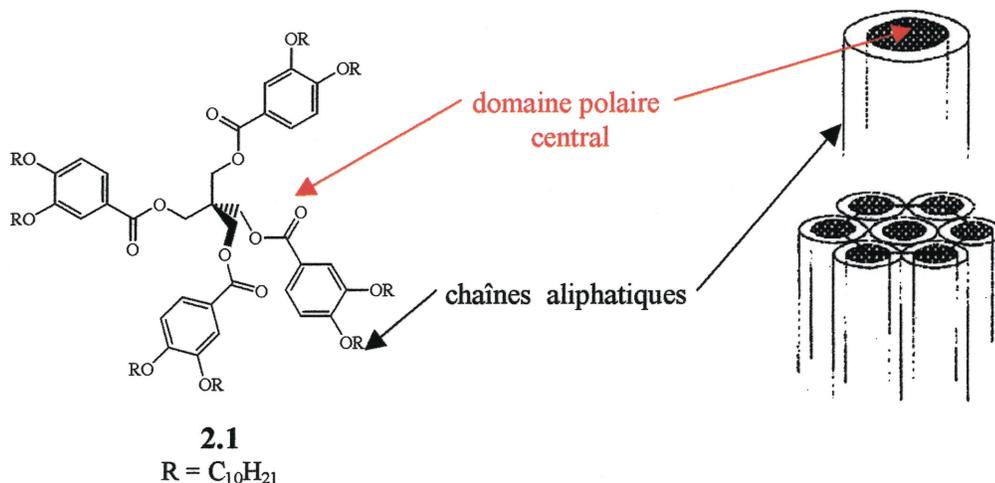
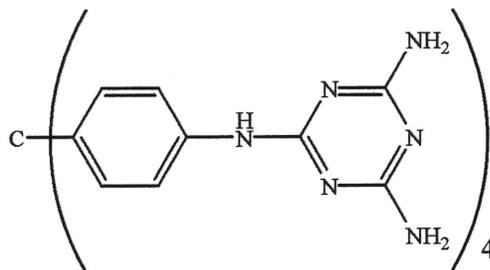


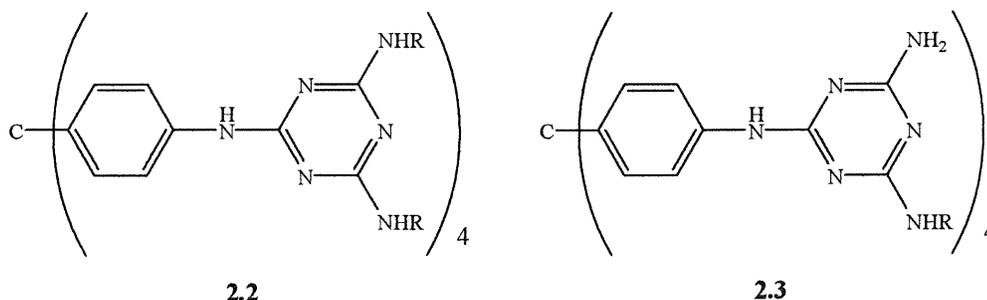
Figure 13 : Formation de mésophases de type colonnaire hexagonale à partir d'une sous-unité de géométrie tétraédrique par microségrégation de phases.²¹

Parmi les tectons déjà synthétisés au sein du groupe Wuest, le tecton **1.1** constitue un choix intéressant.¹⁵ Il a déjà été démontré que ce tecton s'associe fortement à l'état cristallin pour former un réseau tridimensionnel poreux. De plus, la synthèse de ce composé est déjà bien établie et peut facilement être modifiée pour répondre aux exigences du présent projet. Cependant, étant conçu pour former un réseau cristallin robuste et relativement résistant à la présence de solvant, ce tecton est peu soluble dans la plupart des solvants et a un point de fusion élevé.



1.1

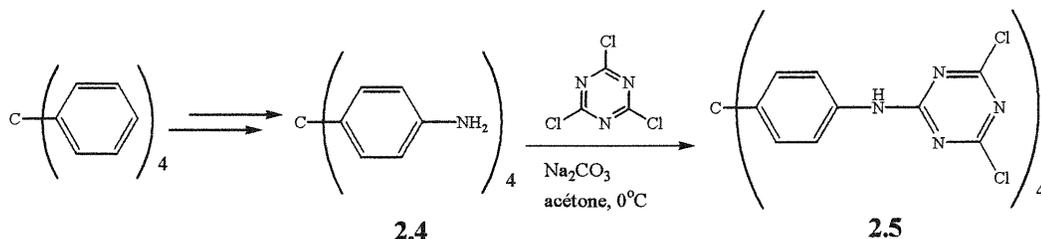
Ainsi, il est relativement raisonnable d'assumer qu'une simple modification, soit l'ajout de chaînes aliphatiques (R) en périphérie de la molécule, pourrait nous donner les tectons **2.2** et **2.3**, et que ceux-ci auraient une meilleure solubilité et un point de fusion plus bas.



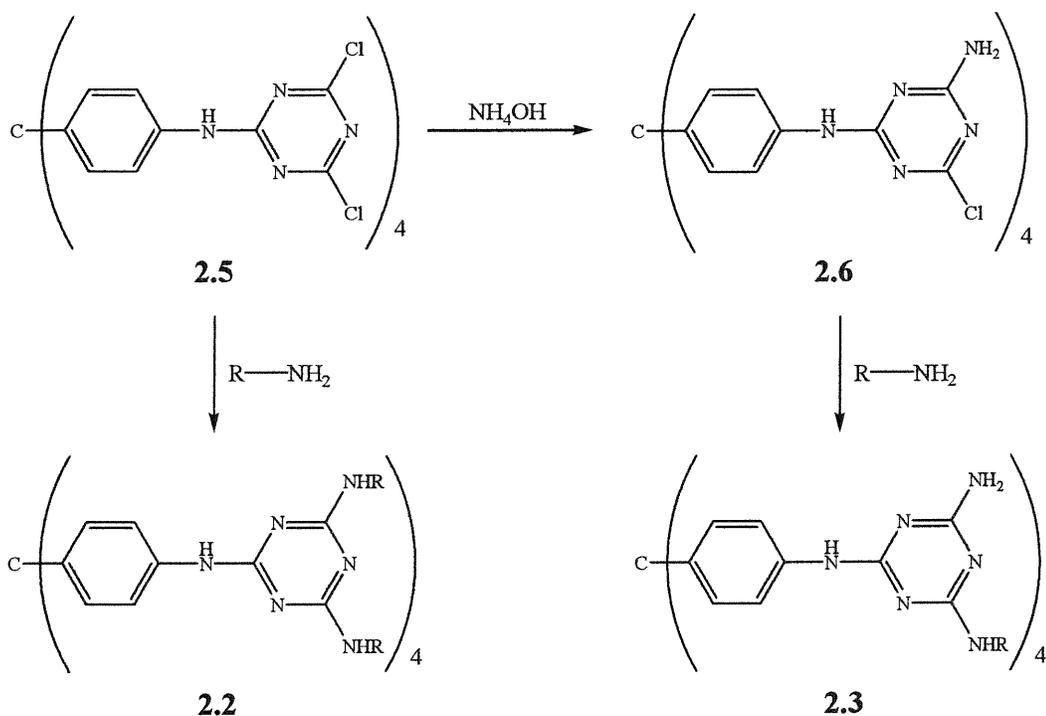
On peut déjà s'attendre à ce que la présence de chaînes aliphatiques va diminuer quelque peu la capacité d'association de ces tectons par l'encombrement stérique qu'elles peuvent causer, ainsi que par la réduction du nombre de sites donneurs de ponts hydrogène. Leur présence est néanmoins nécessaire pour assurer la solubilité du composé et permettre d'obtenir ces molécules à l'état fondu dans un intervalle de température acceptable. C'est toutefois en gardant à l'esprit les propriétés contradictoires de la forte association intermoléculaire et la fluidité que le tecton **2.3** a été conçu. La présence d'une fonction NH₂ devrait ainsi donner au tecton **2.3** une meilleure capacité d'association. Il sera ensuite possible de moduler la polarité de ces deux types de tectons en faisant varier la longueur de la chaîne aliphatique.

2.2/ Synthèse des dérivés alkylés du composé 1.1

Se basant sur les travaux de Erwan Le Fur,²² il a été convenu d'utiliser le composé **2.5** comme précurseur commun aux différentes molécules cibles de géométrie tétraédrique. Ce composé est synthétisé selon la voie développée par le Dr Philippe Brunet²³ à partir du tétrakis(4-aminophényl)méthane (**2.4**).

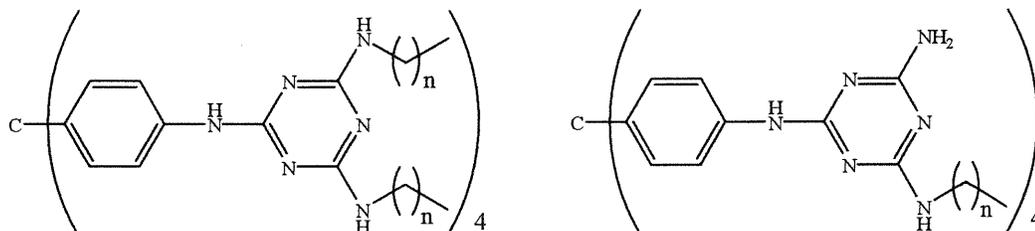


L'utilisation de cette molécule comme précurseur a l'avantage de donner facilement accès à l'unité de reconnaissance de type triazine. De plus, il a été observé par Thurston *et al.* qu'il est possible de substituer sélectivement chacun des atomes de chlore de la molécule de 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine par des amines différentes en modifiant adéquatement la température.²⁴ Ceci nous donne donc accès aux tectons **2.2** et **2.3** de façon relativement simple.



Ainsi, la substitution nucléophile permettant d'obtenir le composé **2.6** est effectuée à 25°C alors que la dernière substitution, soit pour préparer les composés **2.2** et **2.3**, doit être faite à environ 100°C pour obtenir une conversion quantitative. C'est donc en suivant cette méthodologie que les composés **2.2a** à

2.2e et **2.3a** à **2.3h** ont été synthétisés. Avec les composés **2.2** et **2.3** en main, il était donc possible de faire quelques études préliminaires pour évaluer leur capacité d'association.

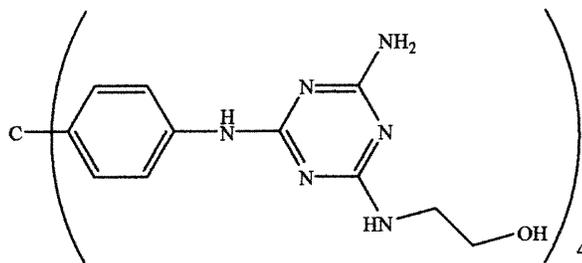


2.2a n = 3
2.2b n = 5
2.2c n = 7
2.2d n = 9
2.2e n = 17

2.3a n = 3
2.3b n = 5
2.3c n = 7
2.3d n = 9
2.3e n = 11
2.3f n = 13
2.3g n = 15
2.3h n = 17

2.2.1/ Étude du composé **2.2c** par résonance magnétique nucléaire (RMN) à concentration variable

Il a ensuite été observé que les spectres RMN des composés **2.2** et **2.3** ont la propriété de ne pas être très bien résolus à 25°C. En effet, la majorité des pics présents sur le spectre sont relativement larges et ce, particulièrement dans les solvants peu polaires. Ceci peut être attribuable au fait que ces composés peuvent être associés et peuvent adopter plusieurs conformations par rotation autour des liens C-N et que ces phénomènes se produisent lentement par rapport au temps de relaxation des noyaux. Une étude en ce sens, effectuée par Erwan Le Fur sur le dérivé **2.7**, a confirmé cette hypothèse.²² Le fait que ce phénomène soit amplifié dans des solvants peu polaires est compatible avec l'hypothèse que l'association est plus importante dans ces conditions. Il est également possible que l'association entre les molécules de soluté vienne ralentir davantage la rotation autour des liens C-N.



2.7

Ceci fait en sorte que la plupart des études par spectroscopie RMN ont dû être faites à température élevée que ce soit pour les caractérisations ou les études d'association. Par exemple, le spectre RMN du composé **2.2a** dans le DMSO donne, à 25°C, des pics larges dont il est difficile d'observer le patron de couplage (Figure 14). Cependant, comme on peut le voir à la Figure 15, si on chauffe à 100°C, les pics sont résolus et l'on peut déterminer les déplacements chimiques avec précision.

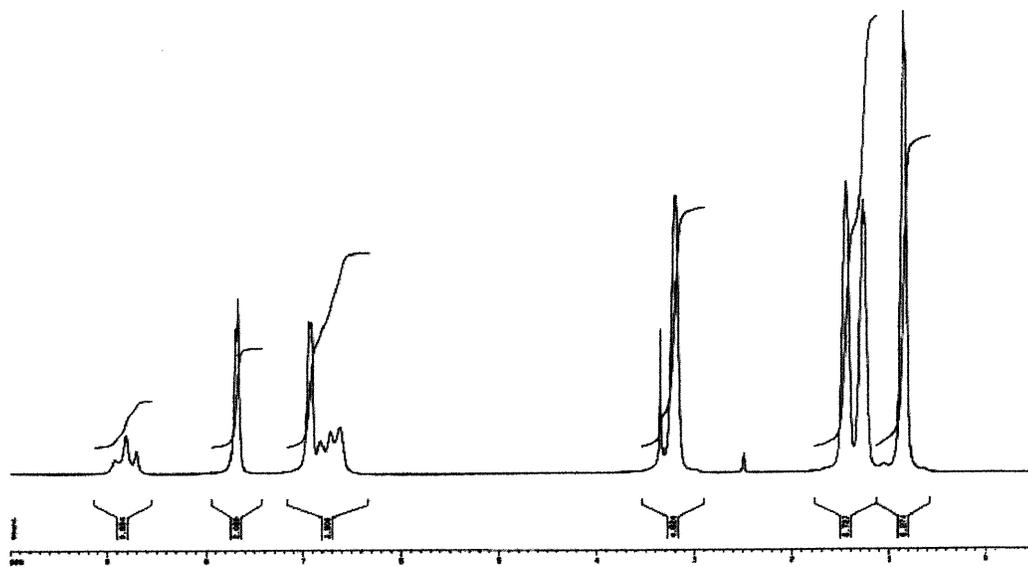


Figure 14 : Spectre ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2a** dans le $\text{DMSO-}d_6$, enregistré à 25°C.

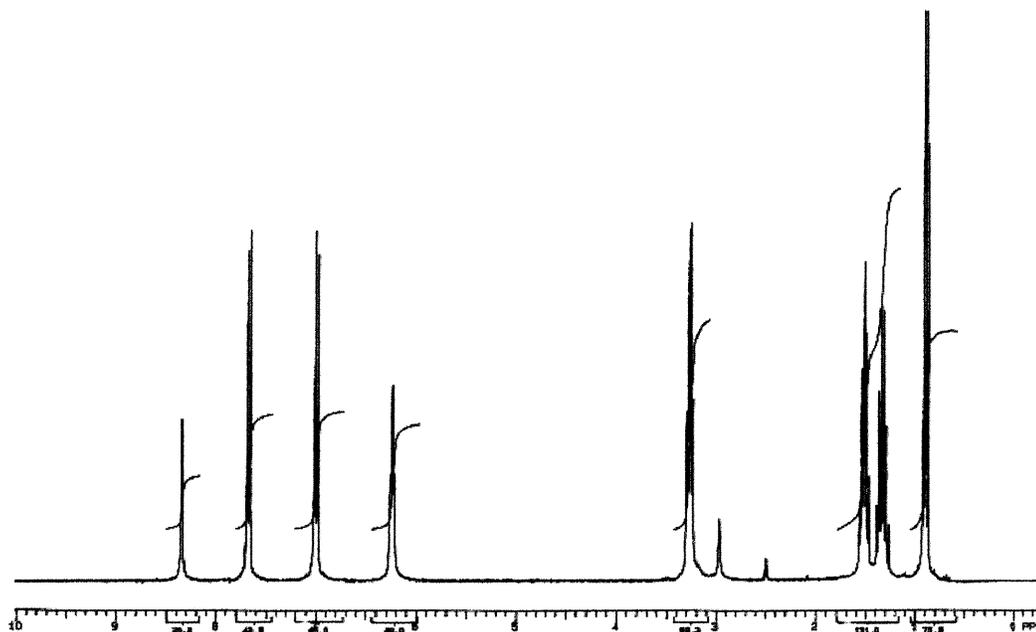


Figure 15 : Spectre ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2a** dans le $\text{DMSO-}d_6$, enregistré à 100°C .

Une étude d'association en solution a donc été faite dans un solvant peu polaire afin de s'assurer que les phénomènes observés ne seraient pas dus à l'interaction entre le solvant et le soluté mais bien uniquement entre les molécules de soluté. Le solvant choisi fut donc le bromobenzène- d_5 . En effet, ce solvant a l'avantage d'être peu polaire et d'avoir un point d'ébullition suffisamment élevé pour permettre l'enregistrement de spectres à des températures aussi hautes que 125°C , ce qui est nécessaire afin de déterminer les déplacements chimiques avec précision. Des spectres du composé **2.2c**, en différentes concentrations dans le bromobenzène- d_5 , ont donc été enregistrés à 125°C et les résultats sont présentés à la Figure 16.

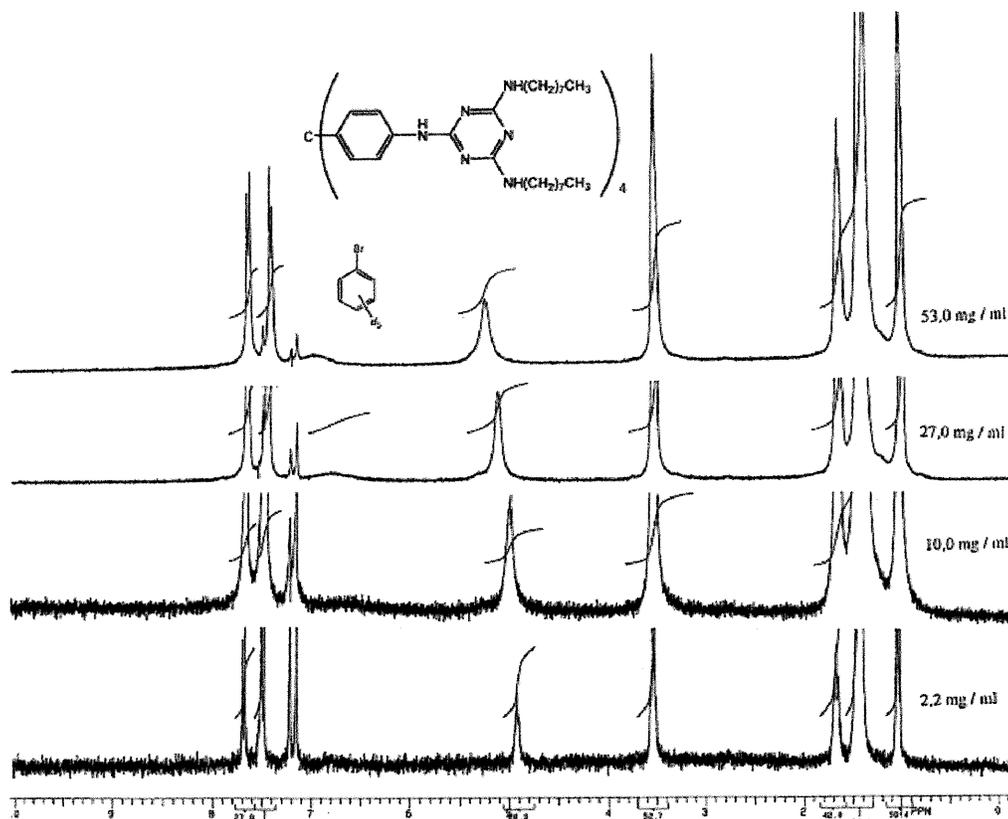


Figure 16 : Superposition des spectres ^1H RMN (300 MHz) du composé **2.2c**, en différentes concentrations dans le bromobenzène- d_5 , enregistrés à 125°C .

On peut observer que le signal à 4,9 ppm correspondant aux hydrogènes N-H des groupements $\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ périphériques se déplace vers de plus bas champs à mesure que l'on augmente la concentration en soluté. Ceci indique une augmentation moyenne du nombre de ponts hydrogène que chaque molécule de soluté fait avec les molécules voisines, démontrant une augmentation de l'association entre les tectons. On observe donc une différence de déplacement chimique de 0,35 ppm lorsque l'on multiplie la concentration par un facteur 24. Ces chiffres semblent montrer que l'augmentation de l'association est modeste. Il ne faut cependant pas perdre de vue que ces mesures sont faites à 125°C et qu'à cette température, en général, la plupart des ponts hydrogène sont brisés par l'agitation thermique des molécules. Cette étude préliminaire nous montre donc

que cette classe de composés a la capacité de s'associer en solution. L'étape suivante consiste donc à mesurer la force de cette association.

2.2.2/ Étude d'association en solution du composé 2.2c par tonométrie

La tonométrie est une méthode d'analyse qui permet de déterminer la masse molaire apparente d'une espèce en solution. Elle peut donc être utilisée pour étudier les phénomènes d'association en solution. On peut appliquer à la tonométrie l'équation 2.1 qui établit la relation entre l'activité du solvant d'une solution idéale (a_1) avec la variation de son point d'ébullition (T_0 est le point d'ébullition du solvant pur et T est le point d'ébullition de la solution).²⁵ L'activité d'un solvant dans une solution idéale est égale à sa fraction molaire (X_1). L'équation 2.1 peut donc être réécrite de deux façons (où X_1 et X_2 sont les fractions molaires du solvant et du soluté respectivement) :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{\Delta H_{vap}} \ln a_1 \quad (\text{Éq. 2.1})$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{\Delta H_{vap}} \ln(X_1)$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} = \frac{R}{\Delta H_{vap}} \ln(1 - X_2)$$

Les études tonométriques doivent être faites à de très faibles concentrations car l'équation 2.1 n'est valide que pour des solutions idéales. Pour des solutions très diluées, l'approximation $\ln(1 - X_2) = -X_2$ est valable.²⁶ On obtient alors :

$$\frac{T_0 - T}{TT_0} = \frac{-R}{\Delta H_{vap}} (X_2) \quad (\text{Éq. 2.2})$$

Étant donné que les différences de température observées en tonométrie sont minimales, nous pouvons faire l'approximation que $T = T_0$. En admettant également que $T - T_0 = \Delta T$, nous pouvons réécrire l'équation 2.2 de cette façon :

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{vap}}(X_2) \quad (\text{Éq. 2.3})$$

La fraction molaire du soluté s'exprime comme suit :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

où n_1 et n_2 représentent respectivement les nombres de moles du solvant et du soluté. Étant donné que les mesures sont faites en solution très diluée, nous pouvons faire l'approximation que $n_1 + n_2 = n_1$. La dernière équation devient alors $X_2 = n_2/n_1$. Sachant également que :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} \quad \text{et} \quad n_2 = \frac{m_2}{M_2}$$

où m et M sont la masse et la masse molaire (l'indice 1 est utilisé pour le solvant et l'indice 2 pour le soluté), nous pouvons réécrire l'équation 2.3 ainsi :

$$\Delta T = \frac{RT^2}{\Delta H_{vap}} \frac{m_2 M_1}{m_1 M_2} \quad (\text{Éq. 2.4})$$

En rassemblant les termes constants sous la constante A ($A = RT^2 M_1 / \Delta H_{vap}$), l'équation 2.4 devient alors :

$$\Delta T = A \frac{m_2}{m_1 M_2} \quad (\text{Éq. 2.5})$$

Dans l'équation 2.5, M_2 est la masse molaire apparente du soluté. C'est cette valeur que nous voulons déterminer. Elle représente la masse molaire moyenne des agrégats formés en solution. Une valeur élevée (par rapport à la masse molaire réelle du soluté) qui augmente avec la concentration en soluté montre une bonne capacité d'association de la part de celui-ci.

L'appareil utilisé pour effectuer ces mesures est un Hitachi-Perkin-Elmer 115 Molecular Weight Apparatus. Il est cependant important de spécifier que cet appareil ne mesure pas directement les différences de température, celles-ci étant minimes. Il utilise des thermistances très sensibles et mesure une différence de résistance (ΔR). Cette différence de résistance est directement proportionnelle à la différence de température (ΔT). On peut donc écrire l'équation 2.6 où K est une constante qui comprend la constante A de l'équation 2.5 et la constante de proportionnalité entre ΔR et ΔT (m_1 représente la masse de solvant et m_2 la masse de soluté dissout).

$$\Delta R = K \frac{m_2}{m_1 M_2} \quad (\text{Éq. 2.6})$$

Il est donc nécessaire de déterminer la valeur de la constante K avant de déterminer la valeur de la masse molaire apparente du soluté.

La constante K de l'équation 2.6 est valable pour un appareil, un solvant et des conditions de température et de pression données. Elle est déterminée en utilisant un étalon de masse molaire connue. Nous avons pour notre part utilisé le benzil, qui a une masse molaire de 210,23 g par mole. La constante K peut donc être déterminée avec l'équation 2.7.

$$K = \frac{210,23 m_1 \Delta R}{m_2} \quad (\text{Éq. 2.7})$$

Une fois cette constante obtenue, il est possible d'obtenir la masse molaire apparente de notre analyte à l'aide de l'équation 2.8.

$$M_2 = K \frac{m_2}{m_1 \Delta R} \quad (\text{Éq. 2.8})$$

Nous avons donc effectué la première étude tonométrique avec le composé **2.2c** en utilisant le benzène comme solvant. L'étude a été effectuée à une température constante de 46°C. Les mesures faites ainsi que les valeurs obtenues pour K sont présentées dans le Tableau 1. La moyenne des trois valeurs obtenues pour K est égale à $1,89(1) \times 10^7 \text{ g} \cdot \Omega \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tableau 1: Mesures effectuées par tonométrie avec les solutions étalons du benzil dans le benzène et détermination de la constante K (Les incertitudes sur les valeurs de K mesurées sont représentées entre parenthèses).

Essais	m_1 (g) $\pm 0,0001$	m_2 (mg) $\pm 0,02$	ΔR (Ω)	K ($\text{g} \cdot \Omega \cdot \text{mol}^{-1}$) ($\times 10^{-7}$)
1	8,7187	13,95	145(1)	1,90(2)
2	8,6996	24,53	315(2)	1,88(1)
3	8,6991	39,90	412(3)	1,88(1)

À partir de cette valeur moyenne de K, il était ensuite possible de calculer la masse molaire apparente des agrégats formés par le tecton **2.2c**. Ces valeurs, ainsi que les mesures nécessaires pour les obtenir, sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Détermination de la masse molaire apparente (M_2) du composé **2.2c** dans le benzène à 46°C par tonométrie.

Essais	m_1 (g) $\pm 0,0001$	m_2 (mg) $\pm 0,02$	ΔR (Ω)	M_2 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_2/M_{2.2c}$
1	2,0409	12,60	27(2)	4400(400)	2,6
2	2,0625	25,27	39(2)	5900(300)	3,4
3	2,0493	37,43	54(2)	6400(300)	3,7
4	1,9810	48,62	69(2)	6700(200)	3,9
5	1,9766	60,92	84(3)	7000(300)	4,1

De plus, sachant que la masse molaire du composé **2.2c** est de 1714,586 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on peut obtenir le ratio $M_2/M_{2.2c}$, qui nous donne une mesure du degré d'association en solution du tecton **2.2c**. Il apparaît, selon ces données, que ce tecton s'associe bel et bien en solution. En effet, le ratio $M_2/M_{2.2c}$ augmente avec la concentration en tecton. On observe également dans le Tableau 2 que, même pour la solution la plus concentrée (avec une concentration de 1,777 mol/L), on obtient tout au plus un mélange de trimères, de tétramères et de pentamères avec une majorité de tétramères. On est loin de la formation d'une grande structure supramoléculaire soluble de type oligomère. Ces données semblent donc montrer que l'association de ce type de composé en solution est relativement faible.

Il apparaît donc nécessaire de se questionner sur la faiblesse de cette association. La présence de chaînes alkyles près du site adhésif serait-elle la source d'un encombrement stérique suffisamment important pour inhiber l'association ou est-ce l'unité bis(alkylamino)triazine qui n'est pas bien adaptée pour la formation de structures ordonnées en solution? C'est pour répondre à ces questions qu'un modèle d'association a été conçu.

2.3/ Synthèse et utilisation du 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (2.8) comme modèle d'association en solution

Lors du design de ce modèle il était important de tenir compte de plusieurs aspects importants. Tout d'abord, il va de soi que l'association de cette molécule devrait, autant que possible, être semblable à celle du tecton étudié. Le modèle devrait être le plus simple possible afin de faciliter les calculs ainsi que la synthèse.

Notre choix s'est donc arrêté sur le composé **2.8**. La principale raison est que cette molécule est conçue pour s'associer sous forme de dimère, processus pour lequel il est facile de calculer une constante d'association. Ainsi, le composé **2.8** ne comporte qu'un site seul donneur de ponts hydrogène, les deux autres sites étant bloqués par des groupes alkyles.

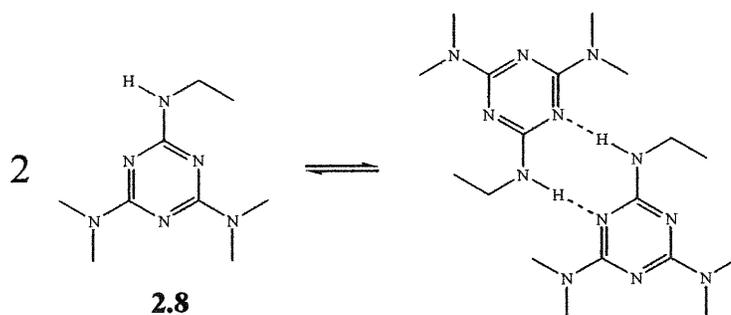
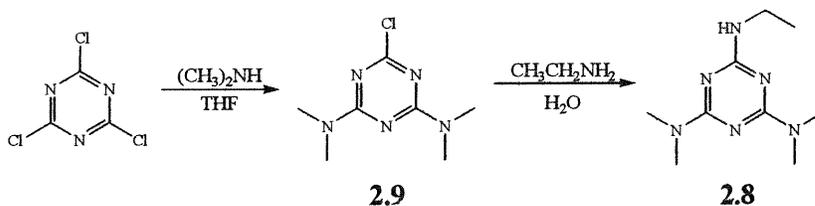


Figure 17 : Représentation schématique du processus de dimérisation du composé **2.8**.

La synthèse du composé **2.8** est relativement simple. Elle est réalisée en substituant deux des chlores de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine par une réaction avec diméthylamine dans le THF, et ce, avec un rendement de 56% après recristallisation. Cette réaction est suivie d'une substitution du troisième chlore par réaction avec éthylamine dans l'eau. On obtient ainsi le composé **2.8** avec un rendement de 60% après purification par chromatographie sur gel de silice.



2.3.1/ Étude cristallographique du composé 2.8

Avant d'effectuer une détermination de la constante de dimérisation du composé **2.8**, il était important de confirmer que cette molécule s'associe bien sous forme de dimère comme en Figure 17 et qu'il n'y a pas d'interactions intermoléculaires de quelque autre type qui pourraient venir fausser les résultats.

Des cristaux du composé **2.8** ont donc été obtenus en vue d'une étude par diffraction des rayons-X. Le composé a été dissout dans l'hexane puis cristallisé par évaporation lente du solvant. Les cristaux obtenus sont incolores et stables à l'air. L'étude cristallographique (voir annexe B) montre que les cristaux appartiennent au groupe spatial P-1. La maille est triclinique et ses paramètres sont présentés dans le Tableau 3. On peut également voir à la Figure 18 une représentation de la maille conçue à l'aide du logiciel Materials Studio. Les atomes de carbone y sont représentés en rouge, les atomes d'azote sont en bleu et les atomes d'hydrogène sont en blanc. On peut également voir les ponts hydrogène qui sont représentés en lignes pointillées bleues pâles. On observe sur cette figure que les molécules de **2.8** sont bel et bien associées sous forme de dimères, les autres sites d'interaction étant bloqués efficacement par les groupes alkyles.

Tableau 3 : Paramètres de maille de la 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**).

a (Å)	8.378(7)
b (Å)	11.208(5)
c (Å)	13.561(5)
α (°)	78.43(4)
β (°)	85.43(5)
γ (°)	69.62(6)
Volume (Å ³)	1169.4(1)
Z	4

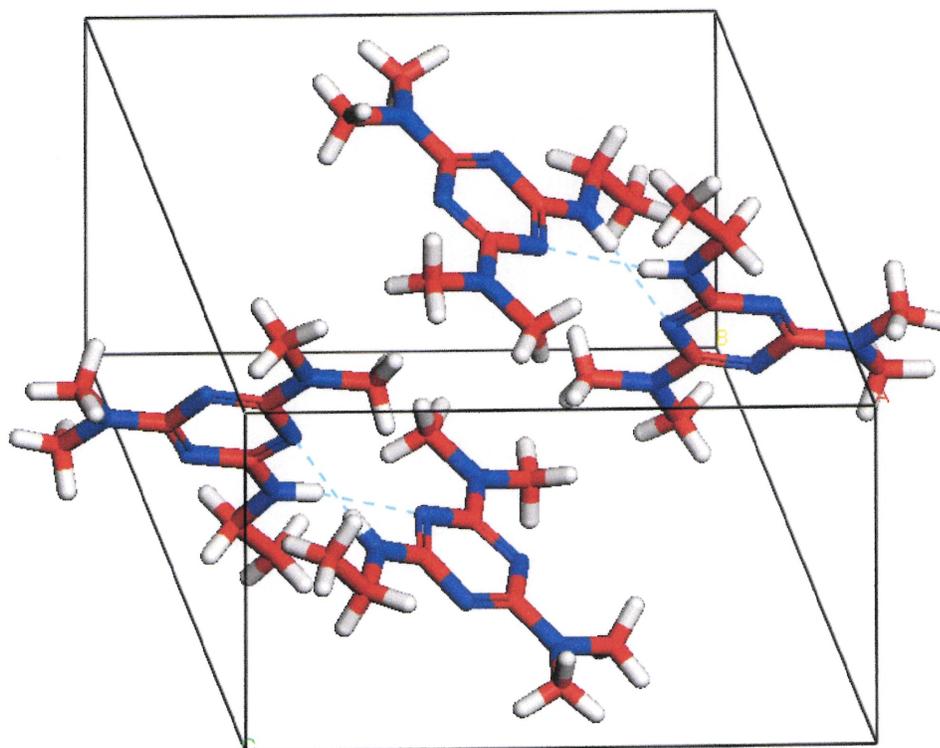


Figure 18 : Représentation de la maille déterminée pour le 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**).

Une autre observation importante peut être tirée de cette étude cristallographique. En effet, lorsqu'on regarde attentivement un des dimères, on constate que l'approche pour la formation des ponts hydrogène semble se faire difficilement. On voit en effet à la Figure 19 que les molécules doivent pratiquement se placer à 90° l'une de l'autre pour arriver à interagir et ce à cause de la présence des groupes alkyles. Il en résulte que les deux ponts hydrogène qui se forment entre les monomères sont légèrement plus longs, et donc plus faibles, que la moyenne. En effet, comme on peut voir dans l'Annexe 2, leurs distances H-A, soit la distance entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'azote accepteur, sont de 2,41 et 2,18 Å alors qu'en moyenne, cette valeur se situe à environ 2 Å.¹¹

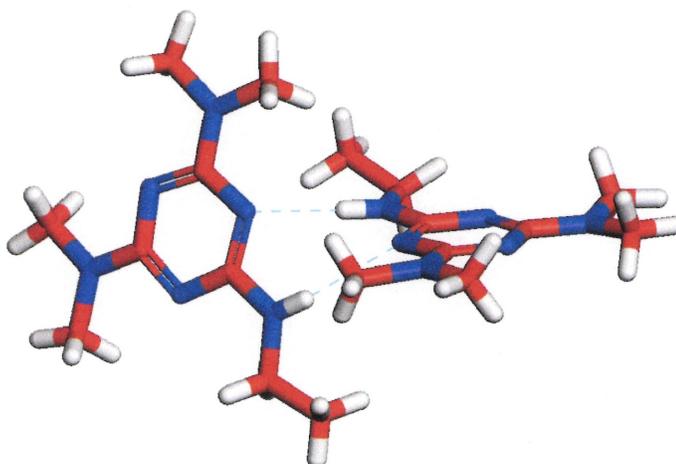


Figure 19 : Représentation d'un dimère formé par le 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine (**2.8**).

Une telle observation est compatible avec la capacité d'association relativement modeste du composé **2.2c** et peut laisser présager que la valeur de la constante d'association qui sera obtenue pour le composé **2.8** sera également modeste.

2.3.2/ Détermination de la constante de dimérisation du composé 2.8 par spectroscopie ^1H RMN

Il est à noter que la présente étude d'association n'a pas été effectuée par tonométrie. De telles études ont pourtant été faites mais n'ont cependant pas permis l'obtention d'une constante de dimérisation. En effet, lors de ces mesures tonométriques, nous n'avons pas pu observer une augmentation de la masse molaire apparente du composé **2.8** en fonction de la concentration, la masse molaire apparente demeurant toujours égale à la masse molaire réelle du composé **2.8**. On doit cependant rappeler que les mesures doivent être effectuées à l'intérieur d'un certain intervalle de concentration puisque la théorie derrière la tonométrie sous-entend l'utilisation de solutions diluées. Or, la capacité d'association du composé **2.8** est vraisemblablement trop modeste pour pouvoir être quantifiée dans ces conditions. Nous nous sommes donc dirigés vers une méthode d'analyse qui, bien que moins précise, n'a pas ces contraintes au niveau des concentrations, soit la spectroscopie ^1H RMN.

Pour cette étude, nous avons choisi d'utiliser le benzène deutéré comme solvant afin que celui-ci n'interfère pas avec le soluté en faisant avec lui des ponts hydrogène. Des spectres RMN du composé **2.8** ont donc été pris à différentes concentrations. On a ensuite pu observer que, tel que prévu, le signal correspondant au proton *N-H* se déplace à plus bas champ lorsque la concentration en **2.8** augmente. Les valeurs de déplacements chimiques sont présentées en Figure 20.

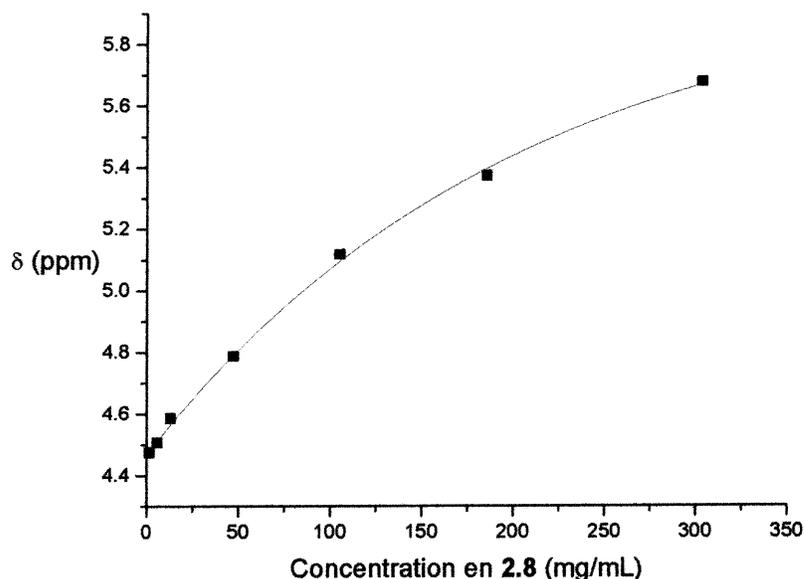


Figure 20 : Évolution du déplacement chimique du signal N-H du composé **2.8** en fonction de sa concentration dans le C_6D_6 .

On observe donc que les valeurs de déplacements chimiques tendent à atteindre un plateau où celles-ci n'augmentent plus. Cette valeur limite correspond au déplacement chimique obtenu lorsque le nombre de ponts hydrogène entre molécules de soluté est maximal, soit lorsqu'on n'a plus que des dimères en solution. De plus, sur ce même graphique, il est possible d'extrapoler la courbe jusqu'à une concentration de valeur zéro et une valeur de déplacement chimique minimale, qui correspond à une solution infiniment diluée, où l'on ne retrouve que des monomères. À partir de ces deux valeurs de déplacements chimiques, il est possible d'obtenir les fractions molaires du monomère (X_m) et du dimère (X_d) qui pourront nous servir à déterminer la valeur de la constante de dimérisation du composé **2.8**. Ceci est fait à l'aide de l'équation 2.9

$$\delta_m X_m + \delta_d X_d = \delta_{\text{exp}} \quad (\text{Éq. 2.9})$$

où δ_m correspond au déplacement chimique du signal N-H lorsque la solution ne contient que du dimère, δ_d , au déplacement chimique pour une solution qui ne contient que du dimère et δ_{exp} , au déplacement chimique expérimental observé sur le spectre à une concentration en soluté donnée. X_m et X_d sont respectivement les fractions molaires du monomère et du dimère à cette même concentration en soluté.

Il est donc nécessaire d'obtenir une valeur précise pour δ_m et δ_d . Ceci peut être fait en faisant une régression exponentielle du premier ordre à partir des valeurs de la Figure 20. Ceci a donc été fait à l'aide du logiciel Microcal Origin et nous a donné le modèle mathématique suivant, où c est la concentration :

$$\delta = 6,01(8) - 1,54(8)e^{-\frac{c}{200(20)}} \quad (\text{Éq. 2.10})$$

Les valeurs entre parenthèses suivant les paramètres de l'équation sont les incertitudes sur ces paramètres. Si ensuite on calcule la valeur de δ lorsque c est égale à zéro, on obtient δ_m . Sa valeur est donc de 4,47(16) ppm. Pour ce qui est de déterminer la valeur de δ_d , il faut déterminer la limite de δ lorsque c tend vers l'infini. Le terme $e^{-\infty}$ a une valeur de zéro, donc δ_d a une valeur de 6,01(8).

À l'aide de ces valeurs, il est donc possible de déterminer le pourcentage de dimère pour chacune des concentrations en composé **2.8**. Le détail de ces calculs est fourni en annexe A. On obtient donc le Tableau 2.4 où sont présentées les valeurs de pourcentage de dimère ainsi que la valeur de constante d'association calculée à chaque concentration. Une des premières choses que l'on remarque en regardant ce tableau, ce sont les incertitudes élevées pour les constantes d'association. Cette incertitude provient en majeure partie de l'incertitude sur les paramètres du modèle mathématique. Ces incertitudes auraient pu être minimisées en prenant un grand nombre de spectres RMN et en compilant les valeurs de déplacements chimiques dans un modèle mathématique plus précis. Cependant, le but de cette étude est davantage d'obtenir un ordre de grandeur pour la constante de dimérisation du composé **2.8**, qui permettrait de

rationaliser la faible association en solution des dérivés utilisant les bis(alkylamino)triazines comme unité de reconnaissance. La valeur de constante de dimérisation semble donc osciller autour de $0,1 \text{ molal}^{-1}$, ce qui est passablement faible si on la compare, par exemple, à la constante de dimérisation de dérivés de la pyrimidin-4-one dont la constante d'association²⁷ est de $220(110) \text{ molal}^{-1}$.

Tableau 4 : Constantes d'association du composé **2.8** mesurées par ^1H RMN à différentes concentrations.

Essais	Concentrations (mol/kg) ($\times 10^2$)	% dimère	K_{assoc} (molal^{-1})
1	27,7	6(6)	0,1(4)
2	63,6	12(7)	0,1(2)
3	101,0	16(7)	0,1(1)
4	225,4	21(6)	0,07(7)

De cette étude du composé **2.8**, il semble donc que l'on puisse tirer comme conclusion que les alkylaminotriazines s'associent faiblement en solution et qu'elles ne constituent donc pas le meilleur choix comme unité de reconnaissance pour la formation de structures ordonnées en solution, si l'objectif est de favoriser un haut degré d'association.

2.4/ Étude en solution des composés de la série 2.3

Les conclusions tirées à la fin de la rubrique précédente permettent de soulever une question importante. Si les alkylaminotriazines ne sont pas un bon moteur associatif en solution, serait-il possible d'obtenir de meilleurs résultats avec les composés **2.3** dont quatre des amines périphériques sont des amines primaires? Ceci a motivé quelques études en solution de ces composés. Cependant, on a pu remarquer que leur solubilité est beaucoup moins bonne dans les solvants non polaires que celle de la série **2.2**. Or, pour avoir une valeur

scientifique acceptable, il est primordial que ces études en solution aient lieu dans un solvant non polaire si on veut éliminer la possibilité d'interférences. On n'a donc pas pu réaliser d'étude tonométrique satisfaisante avec cette série. Néanmoins, quelques essais en solution diluée, par ^1H RMN, ont montré que ces molécules s'associent également, un déplacement des pics N-H vers les bas champs ayant été observé lorsque la concentration augmente.

2.5/ Essais de gélification sur les composés 2.2 et 2.3

Pour compléter l'étude en solution de ces composés, des études de leur propriétés gélifiantes ont été entreprises. La procédure générale utilisée est de dissoudre le composé dans un solvant organique à chaud et de laisser refroidir la solution ainsi formée. Un gel est formé lorsqu'on observe un ralentissement ou un arrêt complet de l'écoulement de la solution.¹⁹

Des essais ont été réalisés avec les composés de la série 2.2 et 2.3 dans les solvants où une solubilisation à chaud était possible. Aucun gel n'a été observé lors de ces essais.

2.6/ Conclusion

Dans ce chapitre sur les analyses en solution, nous avons pu observer que la capacité d'association en solution du composé 2.2c est relativement modeste. Ceci a motivé une étude quantitative de l'association en solution des alkylaminotriazines à l'aide du composé 2.8. Cette étude a prouvé hors de tout doute raisonnable que la constante d'association de ce type d'unité de reconnaissance est faible. Ceci a d'ailleurs été confirmé par les essais de gélification qui n'ont pas été positifs pour aucun composé des séries 2.2 et 2.3.

Il apparaît donc que l'utilité de ces composés pour la formation de structures ordonnées en solution est relativement restreinte. Dans le chapitre suivant, nous verrons s'il en est autrement à l'état fondu.

Chapitre 3: Étude d'association des tectons à l'état fondu

3.1/ Introduction

Dans le dernier chapitre, on a conclu que la capacité d'association en solution des dérivés du tecton 1.1 est relativement modeste, études quantitatives à l'appui. Suite à ces résultats, on a cru bon de vérifier si ces composés n'auraient pas un comportement plus intéressant à l'état fondu. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre 1, une des structures les plus intéressantes de l'état fondu est le cristal liquide. Des efforts ont donc été investis afin de déterminer si un ou plusieurs des tectons 2.2 ou 2.3 pouvaient former des mésophases.

3.2/ Études calorimétriques

3.2.1/ Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) : quelques définitions

La DSC est une méthode d'analyse permettant de mesurer précisément les transitions thermodynamiques (endothermiques ou exothermiques) qui peuvent avoir lieu à l'intérieur d'un échantillon d'un composé à une température donnée¹⁸. Le terme « différentielle » provient du fait que cette technique implique la comparaison des transitions thermodynamiques ayant lieu dans la cellule d'analyse avec celles ayant lieu dans une cellule vide. Le terme « balayage » implique qu'en général on effectue un balayage du domaine de température qui nous intéresse à une vitesse rigoureusement contrôlée. Le résultat est généralement obtenu sous forme d'un diagramme représentant la différence entre les transitions thermiques ayant eu lieu dans la cellule d'analyse et dans la cellule vide. On obtient ainsi un « profil thermique » de l'échantillon, les transitions endothermiques formant généralement des pics dans une direction donnée et les transitions exothermiques formant des pics dans la direction opposée.

Certains termes seront utilisés dans les prochaines sections et il peut être utile ici de les définir. Il sera entre autres question de *température de transition vitreuse*. La transition vitreuse est le phénomène par lequel un composé solide *vitreux* est chauffé pour atteindre un *état caoutchoutique*. Un solide vitreux est un solide entièrement amorphe, dur, cassant et ayant l'aspect de la vitre. En atteignant sa température de transition vitreuse (l'abréviation généralement utilisée est T_g , selon l'expression anglaise *glass transition temperature*), un solide vitreux atteint l'état caoutchoutique qui, le nom le dit, correspond à un état où le solide s'amollit, tout en demeurant amorphe, pour devenir plus souple comme du caoutchouc. Cette transition peut être observée par DSC et donne un profil ressemblant à une « marche d'escalier », la transition vitreuse étant le passage du « plateau vitreux » au « plateau caoutchoutique ».

3.2.2/ Étude des tectons 2.2 par DSC

Une des premières démarches entamées dans cette partie du projet a été d'utiliser la DSC pour déterminer si ces familles de composés démontraient une certaine capacité d'association à l'état fondu. Nous avons premièrement observé que cette classe de composés avaient un point de fusion qui s'étalait souvent sur plus de 10°C . Il a donc été convenu que cette transition n'était vraisemblablement pas une fusion, puisqu'au lieu d'avoir une transition nette de l'état solide à l'état liquide, on a plutôt observé un amollissement progressif jusqu'à l'obtention d'un pseudo-liquide très visqueux ressemblant à de la tere. C'est pourquoi il est donc question, dans la partie expérimentale, d'un point d'amollissement plutôt que d'un point de fusion.

La courbe de DSC du composé **2.2c**, utilisé ici comme exemple (Figure 21), montre bien une transition endothermique s'étalant sur un intervalle d'environ 15°C et dont l'énergie est de l'ordre de $0,3 \text{ mJ/deg}$, le tout attribuable à une température de transition vitreuse se situant à environ 134°C . On voit bien que l'on passe d'un plateau à un autre, soit de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Le tracé en pointillé présent sur la courbe est simplement le

résultat de la méthode de calcul utilisée par le logiciel pour repérer le point d'inflexion de la courbe, ce point correspondant à la température de transition vitreuse. Comme pour les polymères, le composé étudié atteint un état caoutchoutique à des températures égales ou supérieures à la température de transition vitreuse. D'ailleurs, cet état caoutchoutique a aussi été observé lors des études rhéologiques, ces derniers résultats étant présentés à la fin de ce chapitre. Notons que l'absence de pic lors du cycle de refroidissement confirme que les composés de cette classe ne forment pas de mésophases cristallines et, par conséquent, ne peuvent pas se définir comme des cristaux liquides.

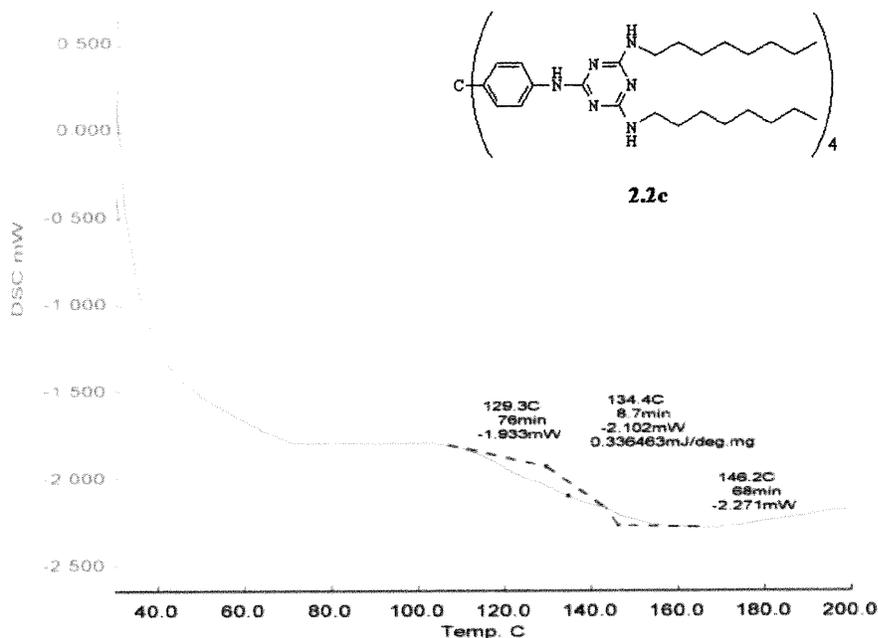


Figure 21: Diagramme de DSC du composé **2.2c** à l'état vitreux obtenu à un taux de chauffe de 10°C/min.

3.2.3/ Étude des tectons **2.3** par DSC

Nous nous sommes donc ensuite intéressés à la série **2.3** et les études DSC ont été faites sensiblement de la même façon que pour la série **2.2**. Étant donné que cette série présente également des points d'amollissement à la place de points de fusion conventionnels, nous avons également effectué une analyse par DSC

afin de vérifier si ces composés ont également une température de transition vitreuse (T_g). La courbe de DSC (Figure 22) montre une transition endothermique attribuable à une transition vitreuse se situant à environ 183°C. Le puit d'énergie observé est possiblement dû à une relaxation endothermique causée par une relaxation structurale. Ceci se traduit par une mobilité plus restreinte de certaines molécules par rapport aux autres lors de la chauffe de l'échantillon.

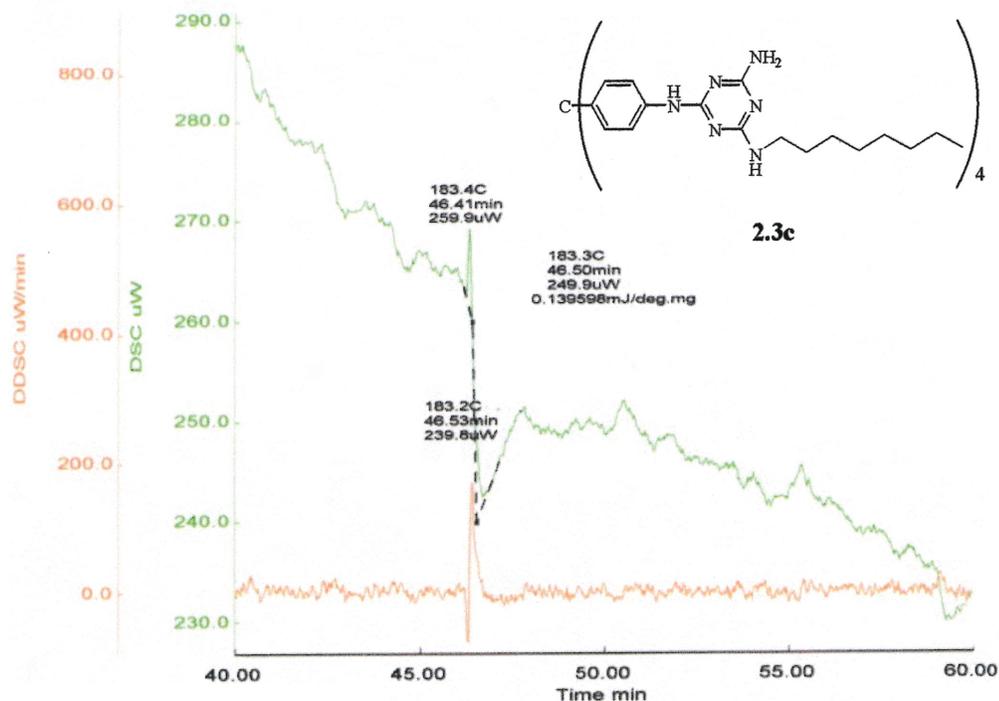


Figure 22 : Diagramme de DSC du composé **2.3c** à l'état vitreux obtenu à un taux de chauffe de 10°C/min (tracé en vert). Le tracé orange représente la dérivée du diagramme par rapport au temps.

Suivant cette confirmation de la présence à cette température d'une transition vitreuse, nous avons cherché à voir si ces composés présentaient d'autres transitions thermodynamiques lors des cycles de chauffe et de refroidissement. Contrairement au composé précédent (**2.2c**), des transitions exothermiques à environ 112°C et 107°C sont observées (voir Figure 23) lors du refroidissement du composé **2.3c**. Ces transitions sont de faible énergie, mais pourraient être attribuées à des transitions cristallines.

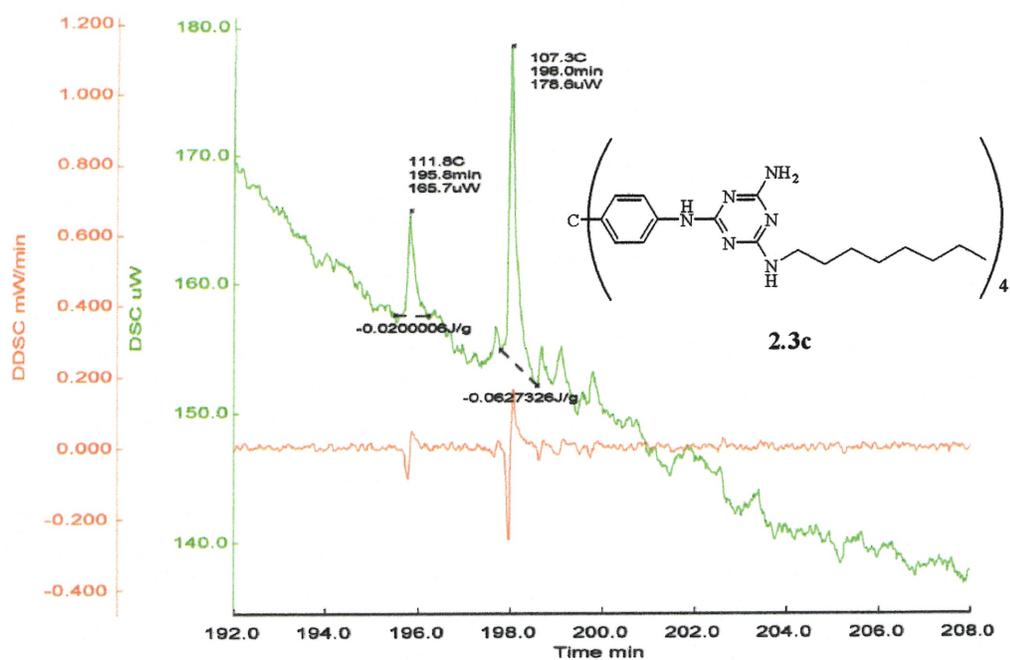


Figure 23 : Diagramme de DSC du composé **2.3c** obtenu lors d'un refroidissement à un taux de 10°C/min (précédé d'une chauffe effectuée au même taux). Le tracé en orange représente la dérivée du diagramme par rapport au temps.

Il semble donc, à la lumière de ces résultats, qu'il soit possible que la série **2.3** soit une série de composés présentant des mésophases. Donc, une étude de microscopie optique en lumière polarisée a été effectuée.

3.3/ Étude des tectons 2.2 et 2.3 par microscopie optique sous lumière polarisée

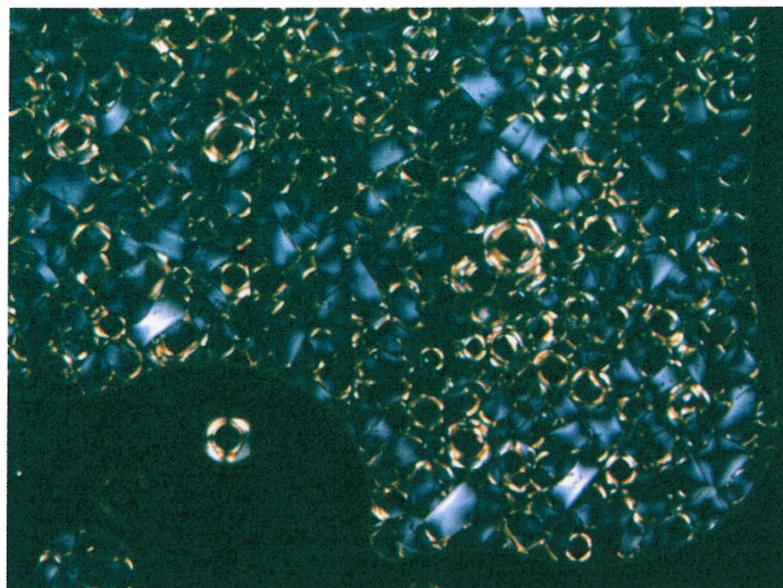
Les études de microscopie ont été effectuées par Marie-Ève Perron dans les laboratoires de la compagnie Merck Frosst.

3.3.1/ Étude des tectons 2.2 par microscopie optique en lumière polarisée croisée

Les tectons **2.2b** à **2.2e** ont été étudiés. Chaque échantillon, sous forme de poudre, a été monté entre lame et lamelle et déposé sur une platine chauffante, le tout observé en lumière polarisée croisée. Les conditions de chauffe de l'échantillon sous microscope ont été choisies en accord avec les études de DSC discutées précédemment. L'ensemble des composés ayant montré un intervalle de température d'amollissement pouvant s'étaler entre 100 et 160°C, une température maximale de chauffage de 215°C a été choisie et maintenue pendant 5 minutes de manière à laisser le temps au système d'être bien équilibré et complètement homogène. Les taux de chauffe et de refroidissement lors de la répétition des cycles étaient de 10°C/min. On note qu'à l'état fondu les composés sont entièrement isotropes. Aucune mésophase n'a cependant pu être observée pour cette série de composés. Ceci est donc en accord avec les études de DSC effectuées précédemment.

3.3.2/ Étude des tectons 2.3 par microscopie optique en lumière polarisée croisée

Les composés **2.3a** à **2.3h** ont été étudiés. La procédure expérimentale utilisée pour ces composés est la même que pour les tectons **2.2**. Dans le cas de cette série cependant, des textures ont pu être observées en lumière polarisée croisée. Les Figures 24 et 25 sont des photographies prises avec un échantillon du composé **2.3c**.



◇ = 50 μm

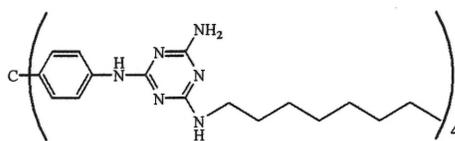
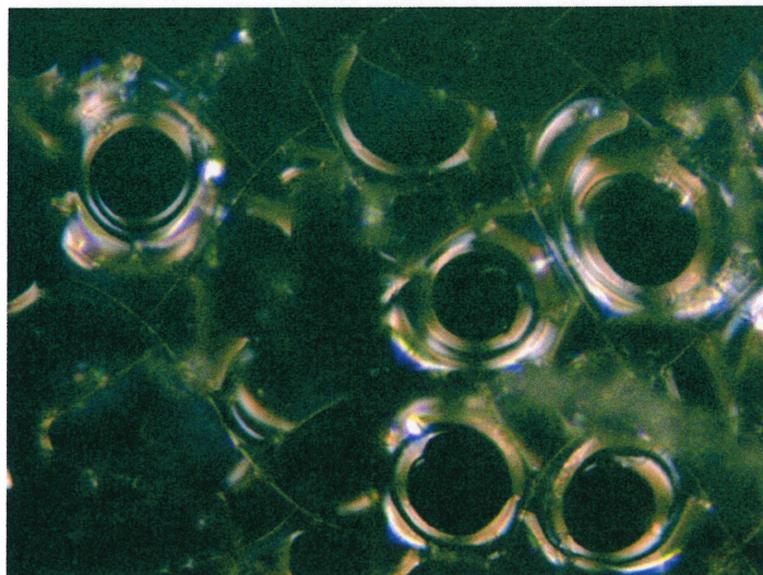


Figure 24 : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée.



↔ = 50 μm

Figure 25 : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée.

La première chose que l'on peut constater en examinant ces photos est que l'on peut observer des textures de différentes couleurs en lumière polarisée croisée. Ceci nous informe déjà du fait que cette série (le composé **2.3c** dans le cas présent) présente un degré d'organisation supérieur à celui du solide amorphe. En effet, si l'échantillon avait été entièrement amorphe, on n'aurait vu que du noir en lumière polarisée croisée. Il semble donc clair que cette famille de composés présente un état organisé intermédiaire entre le solide cristallin et le liquide isotrope. Afin de confirmer hors de tout doute que cette série est bel et bien une série de composés présentant des mésophases, il faut cependant identifier le type de mésophase en présence de laquelle nous nous trouvons.

Il existe déjà des références très bien documentées permettant d'identifier les mésophases à partir seulement de l'observation microscopique. Il est important de noter que ces références ne s'appliquent pratiquement qu'à des cristaux liquides que nous pourrions qualifier de « conventionnels ». En effet, la plupart des photographies présentées dans ces références s'appliquent à des cristaux liquides calamitiques (molécules linéaires) ou discotiques (molécules planaires). Les molécules que nous étudions présentement étant de géométrie tétraédrique, il est donc nécessaire d'être très prudent dans l'identification de la mésophase observée étant donné le peu de documentation sur les cristaux liquides de géométrie tétraédrique. La seule méthode réellement fiable pouvant nous permettre de déterminer hors de tout doute l'identité de cette phase est d'utiliser la diffusion des rayons-X aux petits angles. Une étude en ce sens a donc été tentée.

3.4/ Étude par diffusion des rayons-X aux petits angles

3.4.1/ Principe

Une étude par diffusion des rayons-X ressemble à une étude par diffraction des rayons-X en ce sens que ces deux méthodes utilisent les radiations électromagnétiques (dans ce cas-ci, les rayons-X) afin de déterminer l'arrangement des molécules à l'intérieur d'un échantillon. La différence entre les deux méthodes est la propriété de la lumière utilisée pour effectuer l'analyse. La diffraction de la lumière à travers un monocristal d'un composé est la méthode permettant d'obtenir le plus d'informations car l'échantillon est entièrement cristallin et qu'il est constitué d'un seul cristal. Le patron de diffraction permet alors de déterminer avec exactitude la position des atomes grâce à la périodicité du cristal. La diffraction de rayons-X à travers une poudre de ce cristal fournit moins d'informations, mais permet tout de même d'obtenir une « empreinte digitale » du composé et d'observer si, à travers certains phénomènes, sa composition cristalline change.

Cependant, lorsque l'on fait passer des rayons-X dans un échantillon semi-cristallin, tel un cristal liquide ou une solution contenant un colloïde, il est moins fréquent que l'on observe de la diffraction. Au lieu de cela, les rayons diffusent : ils dévient de leur trajectoire originale de façon beaucoup moins ordonnée que lors de la diffraction. Le tracé qui en résulte est beaucoup moins précis (il consiste en une série d'anneaux de diffusion relativement flous autour du faisceau principal de rayons-X) et contient beaucoup moins d'informations à cause de la présence de la phase amorphe qui entraîne la diffusion des rayons. Cependant, si l'échantillon est en partie cristallin, la partie cristalline plus ordonnée va donner un patron plus détaillé aux petits angles. Ce patron peut être relié au type de phase cristalline selon un processus semblable à celui qui est utilisé avec les spectres de poudre.

Il est donc possible, à l'aide de cette technique, de démontrer que des changements structuraux ont lieu à l'intérieur d'un échantillon.²⁸ Si, par exemple,

un échantillon amorphe devient semi-cristallin au cours d'un cycle de chauffe, il est possible d'observer ce phénomène en enregistrant son profil de diffusion avant et après le moment où l'on croit que la cristallisation a lieu. On peut donc corréler ces résultats avec une étude de DSC et identifier le type de structure cristalline impliquée.

3.4.2/ Étude du composé 2.3c par diffusion des rayons-X aux petits angles

L'analyse a été effectuée par Patricia Basque, au Département de Chimie de l'Université Laval à Québec. L'analyse du composé 2.3c a d'abord commencé par une acquisition du profil de diffusion à une température de 30°C, suivie par un chauffage à 10°C/min jusqu'à 215°C, cette température étant maintenue pendant 5 minutes. Le profil de diffusion a ensuite été enregistré à cette température, puis l'échantillon a été refroidi à raison de 10°C à des paliers de 160, 140, 120, 100, 80, 60 et 40°C. Une acquisition d'une durée de 10 minutes a été effectuée à chaque palier. La Figure 26 montre le profil de diffusion du composé 2.3c à une température de 30°C avant le cycle de chauffe et la Figure 27 montre le profil de diffusion enregistré à 60°C suite au cycle de chauffe. Les autres profils de diffusion ne sont pas présentés puisqu'ils sont pratiquement identiques au profil de la Figure 27.

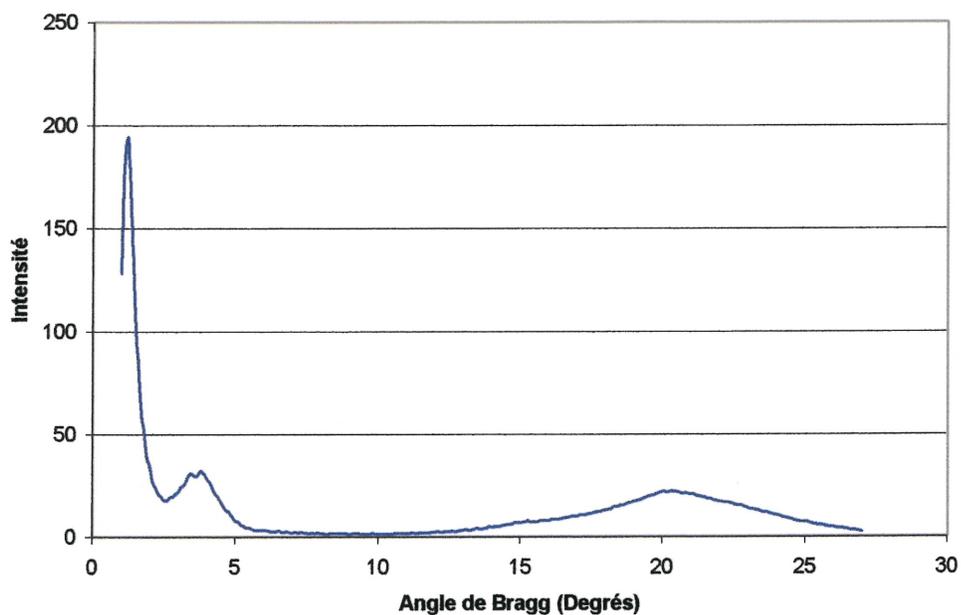


Figure 26 : Profil de diffusion des rayons-X du composé **2.3c** enregistré à 30°C avant le cycle de chauffe, fond de diffusion soustrait.

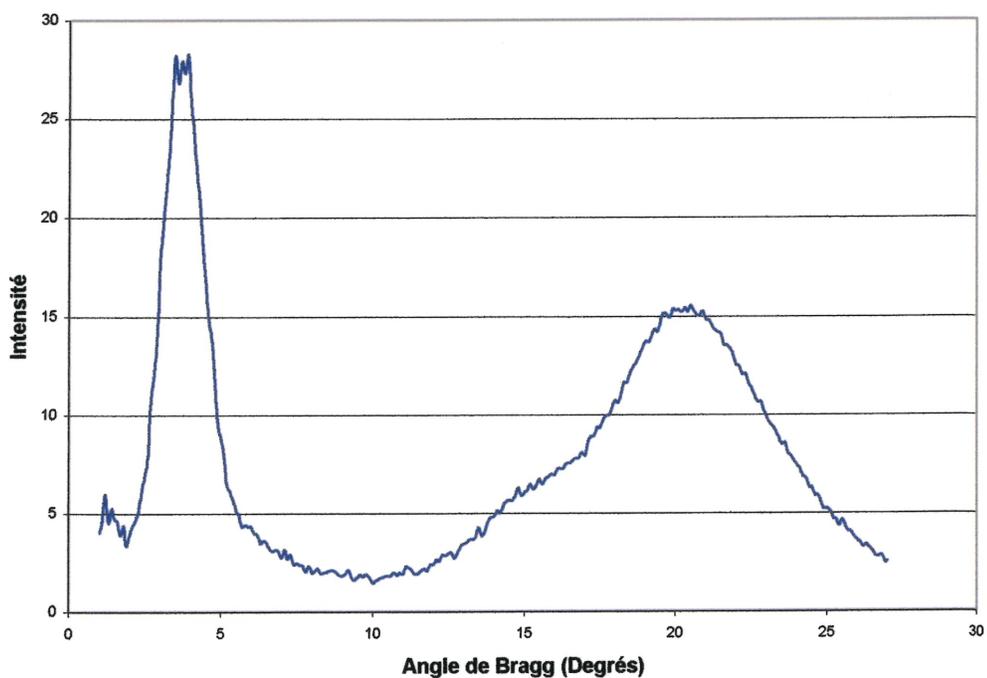
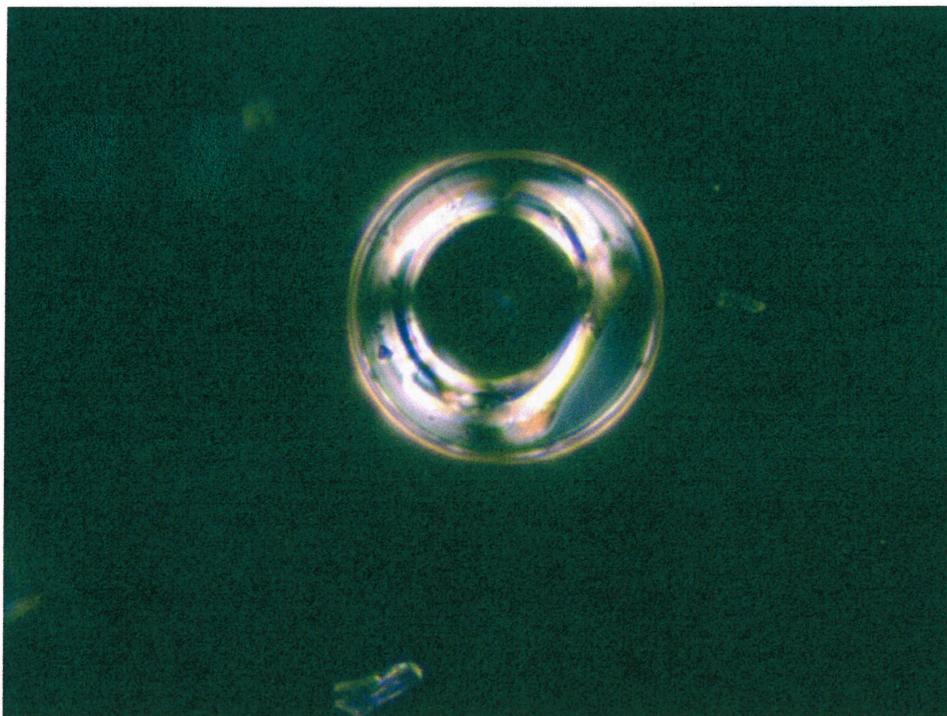


Figure 27 : Profil de diffusion des rayons-X du composé **2.3c** enregistré à 60°C à la fin du cycle de chauffe, fond de diffusion soustrait.

La première information que l'on peut tirer de cette étude de diffusion des rayons-X aux petits angles est qu'il n'y a pratiquement pas d'évolution dans le profil de diffusion du composé **2.3c** d'une température à l'autre si on exclut le profil enregistré avant le cycle de chauffe. En effet, le signal situé à environ 1 degré disparaît lors du chauffage de l'échantillon et ne réapparaît pas lors du refroidissement. Ce qui est un peu plus inquiétant, c'est qu'aucune évolution dans le profil de diffusion du composé **2.3c** ne vient nous aider à rationaliser la présence des textures apparaissant au microscope ni les transitions thermodynamiques mesurées par DSC. De plus, le profil de diffusion lui-même est difficile à interpréter et ne nous donne pratiquement aucun renseignement sur l'agencement des molécules à l'intérieur du produit fondu. Il ne nous permet pas non plus de confirmer s'il y a présence d'une phase cristalline dans le produit fondu.

Or, les observations faites par DSC et microscopie en lumière polarisée croisée nous signalent la présence d'une phase cristalline dans le produit fondu. Une hypothèse raisonnable serait donc d'affirmer que cette phase cristalline est bel et bien présente dans le produit fondu, mais qu'elle est passablement « diluée » dans une matrice amorphe. On serait donc en présence, une fois le produit complètement refroidi, d'un solide semi-cristallin et la proportion cristalline de ce solide serait trop faible pour être détectée par une étude conventionnelle de diffusion des rayons-X aux petits angles. Cette hypothèse est plausible puisque ce phénomène de cristallisation partielle existe en chimie des polymères. En effet, certains polymères, soumis à un cycle de chauffe approprié, forment des solides semi-cristallins et plusieurs d'entre eux forment des structures sphérolitiques.^{29,30} Il est à noter que le composé **2.3c** forme précisément ce type de structure, les sphérolites étant facilement reconnaissable en lumière polarisée croisée sous la forme de croix de Malte comme on peut voir sur la Figure 28.



← → = 50 μm

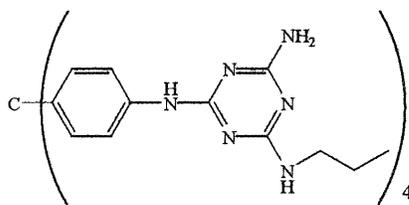
Figure 28 : Photographie du composé **2.3c** prise à 60°C en lumière polarisée croisée.

Étant donné que les composés de la série **2.3** ont une température de transition vitreuse, comme les polymères, il est d'autant plus plausible qu'ils adoptent cet autre comportement typique de certains polymères, soit de former des solides semi-cristallins. Les faits expérimentaux semblent également nous mener vers cette conclusion. De plus, ces nombreuses comparaisons avec la chimie des polymères sont intéressantes puisque, rappelons-le, les composés étudiés ici ont des poids moléculaires se situant entre 1000 et 2000 g/mol, ce qui est considérablement plus faible que les poids moléculaires des macromolécules. La capacité d'association de ces tectons à l'état fondu leur conférerait donc des propriétés communes à des molécules de poids moléculaire beaucoup plus important.

3.5/ Étude cristallographique du composé 2.2a

Suite aux conclusions tirées de l'étude de diffusion des rayons-X aux petits angles et n'ayant toujours pas été en mesure d'identifier les textures observées au microscope, des efforts ont été entrepris afin d'obtenir des informations sur l'agencement moléculaire par un moyen détourné. L'étude à l'état solide cristallin pourrait nous fournir plusieurs informations sur le mode d'association des molécules même si, est-il important de le rappeler, les observations effectuées à l'état solide peuvent être très différentes du phénomène à l'état liquide. Par contre, certains indices fournis par cette étude pourraient s'avérer utiles.

Des essais de cristallisation du composé **2.3a** ont donc été entrepris, mais après plusieurs tentatives dans plusieurs systèmes de solvants, le meilleur résultat a été obtenu dans le dioxane sous forme de cristaux ressemblant davantage à des sphérulites, un peu comme les structures observées au microscope (Figures 24 et 25) lors des études sur les mésophases. Ces cristaux ne pouvaient malheureusement pas être utilisées pour une étude de diffraction des rayons-X. On a donc synthétisé un composé plus facile à cristalliser, soit le composé **3.1**.



3.1

Il s'est avéré cependant que ce composé cristallisait également comme le composé **2.3a** sous forme de sphérulites dans le dioxane et les essais dans d'autres systèmes de solvants se sont révélés non concluants. Il a donc fallu se résoudre à tenter des essais de cristallisations avec un autre modèle, soit le composé **2.2a**, bien que celui-ci s'éloigne davantage de notre système cristallin à l'état fondu. Malgré le fait que le composé **2.2a**, selon toute vraisemblance,

devrait cristalliser moins facilement à cause de la présence des quatre chaînes aliphatiques supplémentaires venant encombrer les sites de reconnaissance, celui-ci a cristallisé après de nombreux essais dans le dioxane par évaporation lente du solvant. On a donc pu procéder à l'étude de diffraction des rayons-X et la Figure 29 suivante montre le dessin ORTEP du composé **2.2a**. Les paramètres de maille y sont également présentés.

Maille tétragonale
Groupe spatial: I-4

$a = 11.8715(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$
 $b = 11.8715(3) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$
 $c = 40.004(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$

$V = 5637.9(4) \text{ \AA}^3$
 $R = 0.0910$
 Porosité: 47%

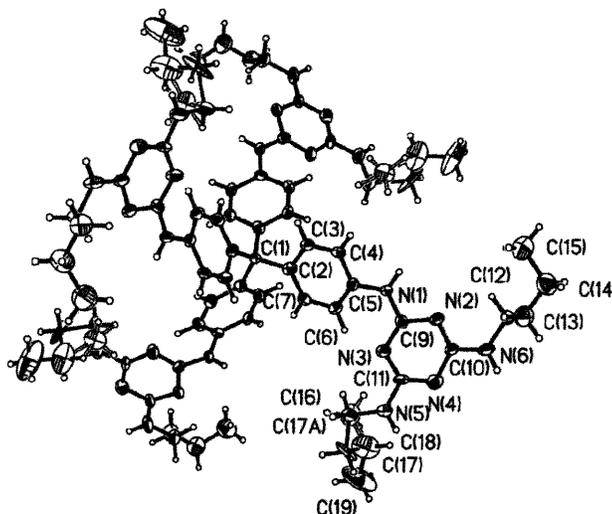


Figure 29 : Dessin ORTEP du composé **2.2a** obtenue suite à l'étude cristallographique accompagné des paramètres de maille.

Les ellipsoïdes associées aux carbones terminaux des chaînes aliphatiques étant de bonne dimension, on peut conclure que cette portion de la molécule est relativement mobile à l'intérieur du cristal. Sur la Figure 30 suivante, on peut également constater que le composé **2.2a** cristallise en laissant des espaces libres pour le solvant, un comportement typique des autres composés dérivés du tecton **1.1** synthétisés au sein du groupe Wuest. Ainsi, ces espaces libres, dans le cas du composé **2.2a**, se présentent sous la forme de canaux de $12 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$. On peut également remarquer que les extrémités des chaînes alkyles pointent à l'intérieur de ces cavités, ce qui expliquerait leur mobilité accrue.

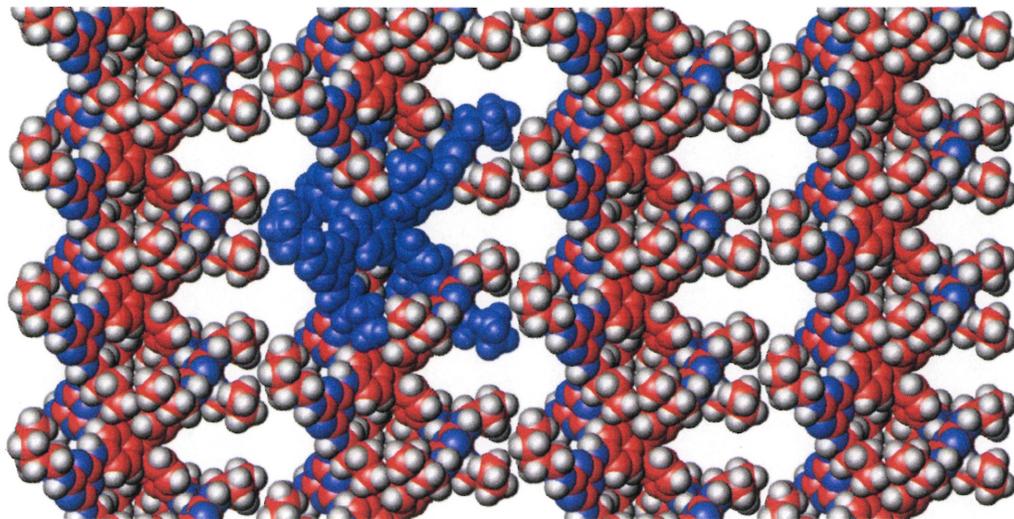


Figure 30 : Représentation en projection selon l'axe b, des canaux, exempts de solvant, présents au sein du réseau généré par la cristallisation du tecton **2.2a**. Un des tectons a été entièrement coloré en bleu afin de montrer l'agencement d'une molécule individuelle.

Les canaux peuvent être observés selon les axes a et b car, étant donné que la maille est tétragonale, la projection selon ces deux axes donne des images identiques. Cependant, selon l'axe c, on n'observe aucune porosité comme on peut le voir sur la Figure 31.

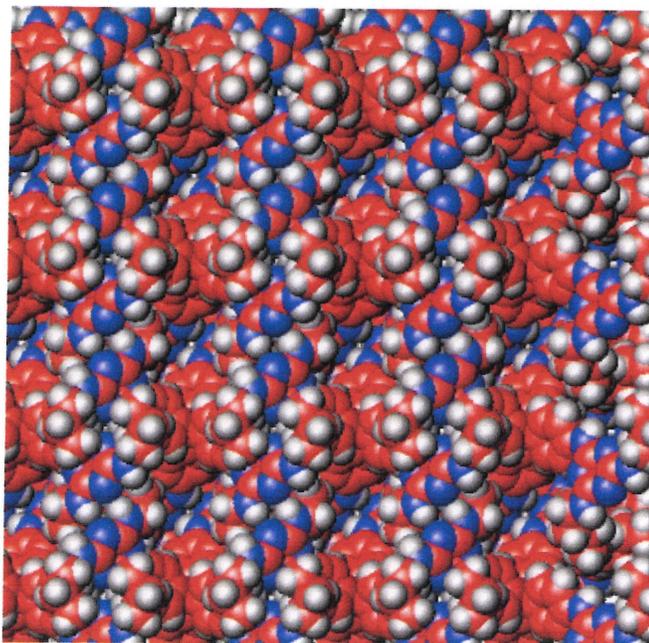


Figure 31 : Représentation, en projection selon l'axe c, du réseau généré par la cristallisation du tecton 2.2a.

On peut également confirmer cette absence de porosité selon l'axe c en utilisant une option du logiciel Atoms qui consiste à calculer le relief négatif du réseau. À la Figure 32, est représenté en gris l'espace que peut occuper le centre d'une sphère de 3Å qui circule à l'intérieur du réseau.

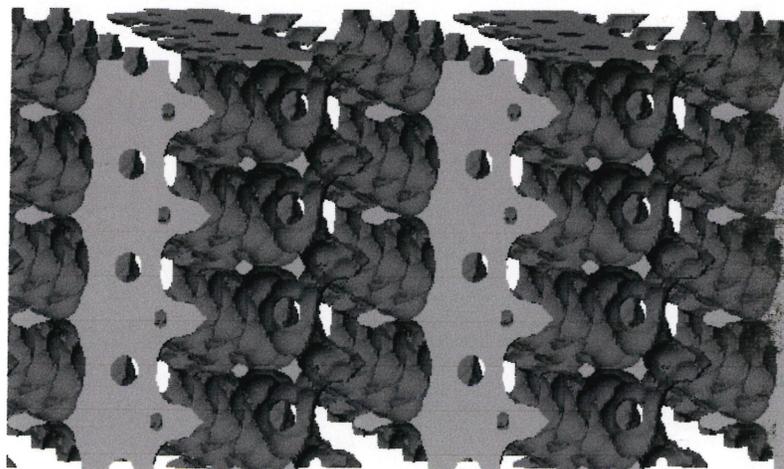


Figure 32 : Relief négatif tracé par le centre d'une sphère de 3Å circulant à l'intérieur du réseau formé par le tecton 2.2a.

On observe sur cette dernière figure que le patron de canalisation se reproduit effectivement sur l'axe a et l'axe b sans que ces deux séries de canaux ne soient connectées entre elles. On observe néanmoins que le tecton **2.2a** forme un réseau supramoléculaire poreux maintenu par des ponts hydrogène ce qui est un phénomène intéressant en soi. Mais cette étude cristallographique nous fournit-elle les réponses que nous cherchons? Pour le savoir, il faut y regarder de plus près et observer comment les molécules sont maintenues ensemble et avec quelles interactions. Si on examine à nouveau la Figure 30, on constate que les tectons forment une structure tridimensionnelle sous forme de couches superposées. En observant encore plus attentivement, on s'aperçoit que les molécules à l'intérieur d'une même couche sont maintenues ensemble par des ponts hydrogène. La Figure 33 nous montre un tecton associé à ses huit voisins d'une même couche. La projection est faite selon l'axe c, soit perpendiculairement à l'axe des couches. Des couleurs différentes ont été utilisées pour les voisins car ils ne se lient pas de la même façon au tecton central.

En effet, les tectons représentés en violet se lient au tecton central par des ponts hydrogène impliquant l'hydrogène porté par l'azote N(5) de la Figure 29 avec l'azote N(4). Ainsi, ces tectons se lient à l'aide de « l'extrémité » de l'unité de reconnaissance triaminotriazine, ceci étant considéré comme le mode d'association favorisé car il évite l'encombrement stérique causé par le cœur tétraédrique du tecton voisin. On observe également que les chaînes butyles s'éloignent le plus possible de ce site d'association afin de minimiser l'encombrement stérique. Par opposition, les tectons en bleu pâle se lient au tecton central par des ponts hydrogène impliquant l'atome d'hydrogène porté par l'azote N(1) avec l'azote N(2). Ce mode d'association est moins courant et considéré moins favorisé puisque cette approche est beaucoup plus encombrée à cause de la proximité des cœurs aromatiques centraux. Il est possible que les tectons représentés en bleu pâle prennent cette approche parce que l'accès aux sites potentiellement moins encombrés est bloqué par les chaînes aliphatiques des tectons représentés en violet. Par exemple, l'hydrogène porté par l'azote N(6), qui pourrait former un pont hydrogène avec un tecton voisin, forme en fait un pont

hydrogène avec une molécule de dioxane, le solvant de cristallisation. Le dioxane est plus petit et peut aller se lier à cet hydrogène alors qu'une molécule de tecton ne le peut visiblement pas. L'encombrement stérique causé par les chaînes aliphatiques semble également se refléter dans les longueurs des ponts hydrogène qui sont environ de 2,2 Å, ce qui ne représente pas un pont hydrogène d'une force exceptionnelle. Il semble donc que l'intégrité des couches de tecton ne soit pas maintenue par la force particulière des ponts hydrogène mais plutôt par leur nombre, soit seize par tecton.

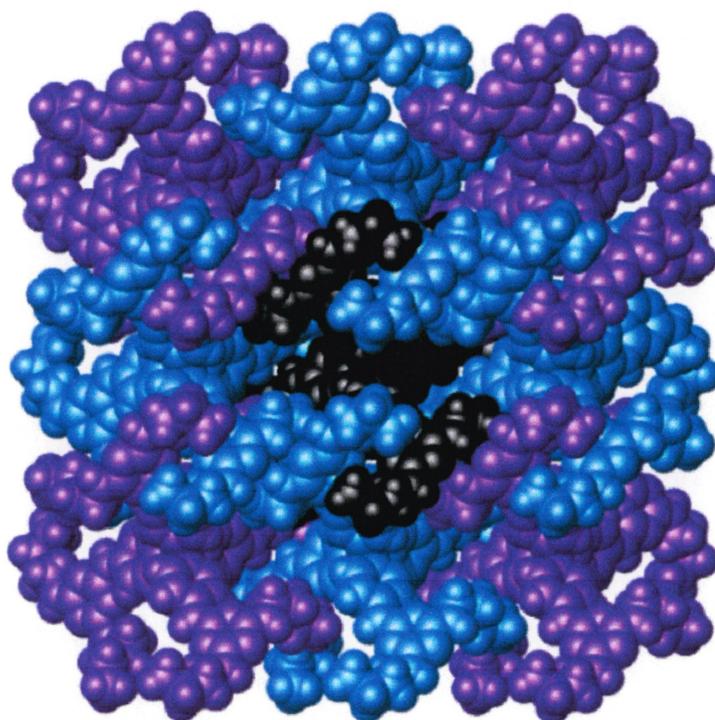


Figure 33 : Représentation, selon l'axe c, d'un tecton **2.2a** (noir) entouré de ses huit voisins (bleu et violet) avec lesquels il fait 16 ponts hydrogène.

Cependant, on n'observe aucun pont hydrogène *entre* les couches. Le seul contact inter-couche est assuré par les chaînes aliphatiques. Ainsi, les couches de tecton ne sont maintenues ensemble que par des interactions de van der Waals, une interaction relativement faible, ce qui expliquerait la fragilité mécanique des cristaux du tecton **2.2a**. Or, cette observation est d'une importance capitale car elle met en lumière une particularité extrêmement intéressante de ce réseau

supramoléculaire : la cohésion de ce réseau est assurée par deux interactions bien distinctes et celles-ci ont lieu à l'intérieur de deux domaines séparés. En effet, à l'intérieur des couches, ce sont les ponts hydrogène qui assurent la cohésion (domaine polaire) et entre les couches, ce sont les interactions de van der Waals (domaine non polaire). Un tel phénomène n'est pas sans rappeler le système publié par Tchierske²¹ qui a été discuté dans le Chapitre 2, où l'on voyait que les molécules étaient associées en colonnes en maintenant leur partie polaire au centre de la colonne et leur partie aliphatique en périphérie.

Serait-il possible de faire un parallèle entre les observations faites à partir de la structure cristalline du tecton **2.2a** et un agencement hypothétique des molécules de **2.3c** à l'intérieur des sphérulites observées au microscope? Évidemment, sans aucune confirmation venant d'une étude de diffusion des rayons-X aux petits angles, il est impossible d'en être convaincu. Il reste cependant qu'à partir des observations de Tchierske²¹ et des résultats cristallographiques pour le composé **2.2a**, il est possible de formuler une hypothèse pour un modèle d'association des tectons de la série **2.3** à l'état fondu. La Figure 34 illustre ce modèle hypothétique basé sur la possibilité tout à fait admissible que le tecton **2.3c** puisse, même à l'état fondu, s'associer par ponts hydrogène en formant des colonnes ou des couches. Il y aurait ainsi ségrégation entre les domaines polaire et non polaire de la molécule.

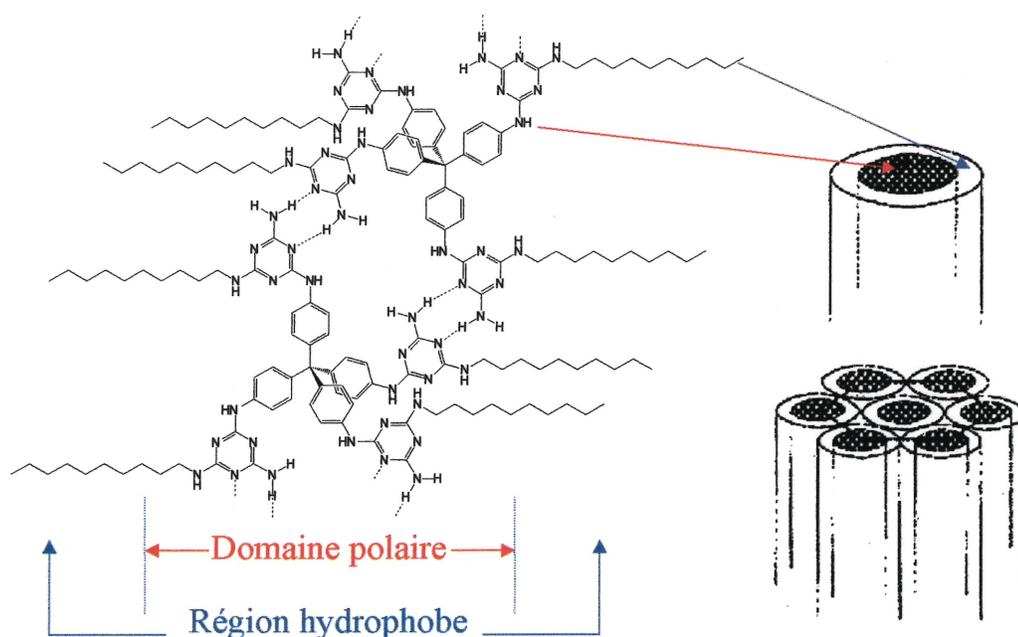


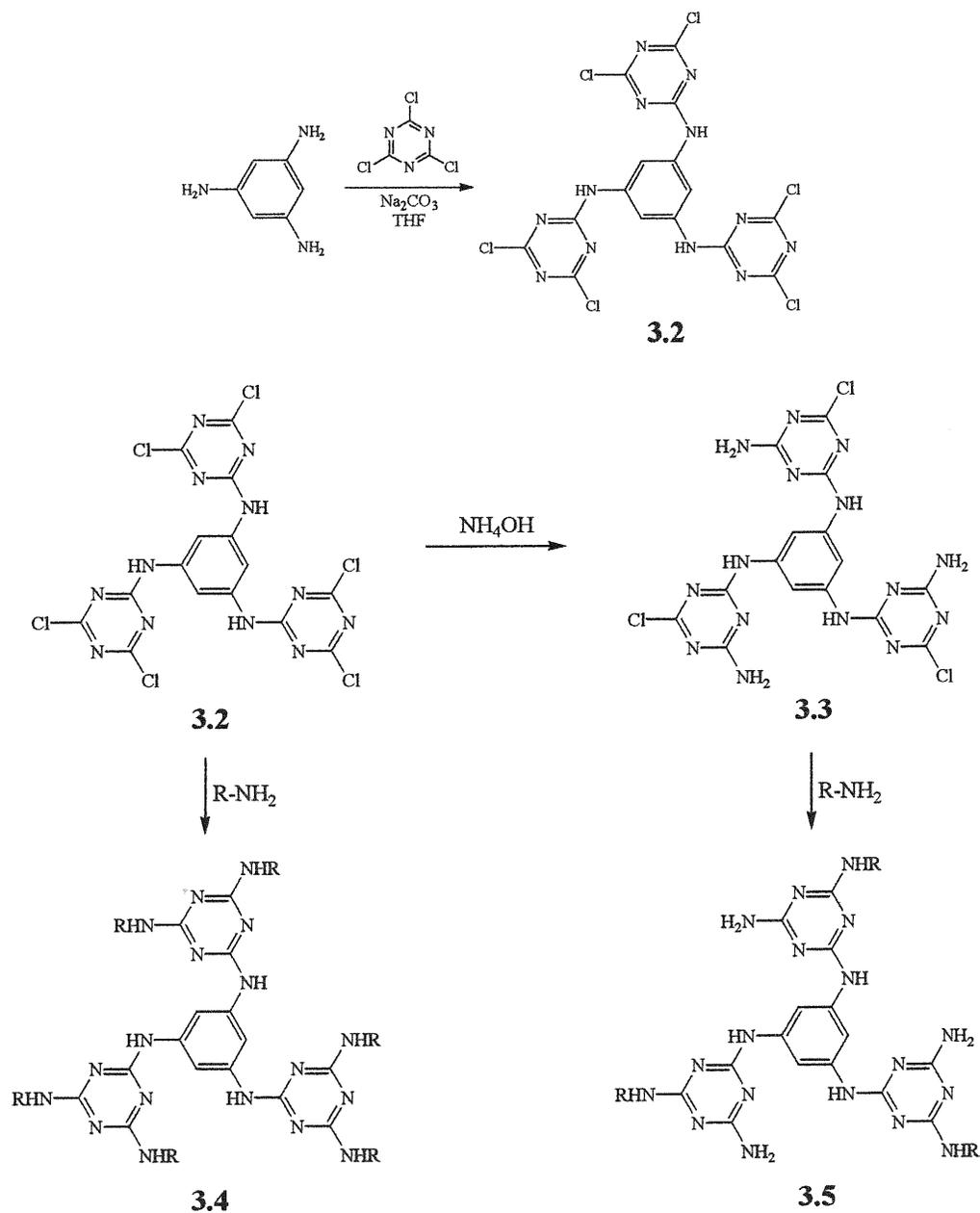
Figure 34 : Modèle hypothétique du mode d'association du tecton **2.3c** à l'état fondu.

Ainsi, à la lumière des résultats disponibles au moment de la rédaction du présent mémoire, il est impossible de confirmer si, oui ou non, la série de tecton **2.3** forme réellement des cristaux liquides et quel est exactement son mode d'association à l'état fondu. On sait cependant que ces molécules s'associent grâce, entre autres, aux mesures faites par DSC et par les observations microscopiques en lumière polarisée croisée.

3.6/ Synthèse et étude à l'état fondu de tectons trigonaux

N'ayant pas pu obtenir des résultats entièrement concluants quant à savoir s'il était possible de former des cristaux liquides à partir de tectons dérivés du composé **1.1**, et donc à partir de composés tétraédriques, nous avons tenté de voir s'il serait possible de former des cristaux liquides à partir de molécules planaires ayant pour unité de reconnaissance la diaminotriazine alkylée. Nous avons donc décidé de synthétiser des tectons de géométrie trigonale ayant pour cœur central

le triaminobenzène. Il serait donc possible ainsi d'utiliser une voie de synthèse analogue à celle employée pour les séries 2.2 et 2.3.



Ainsi, selon cette procédure, nous avons pu synthétiser les tectons 3.4 et 3.5 où $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-$ dans les deux cas. Une première observation a pu être faite en prenant leur point de fusion. Le fait est que ces deux tectons ont un point de fusion conventionnel. Autrement dit, ces tectons ne passent pas par un point d'amollissement pour atteindre un état caoutchoutique. Ceci a pu être confirmé

par une étude par DSC où on ne voyait pas de transition vitreuse ni aucune autre transition thermodynamique mise à part la fusion des composés. Une étude par microscopie en lumière polarisée croisée de ces deux composés s'est aussi malheureusement révélée non concluante, aucune texture n'ayant pu être observée. Ce qui est d'autant plus surprenant est que ces composés semblent avoir la géométrie requise pour former des mésophases. Il est cependant possible que l'empilement en colonne, caractéristique des cristaux liquides discotiques, soit empêché par le fait que les cycles aromatiques des composés 3.4 et 3.5 aient tendance à se placer perpendiculairement l'un à l'autre afin de minimiser l'encombrement stérique. Si oui, ces molécules ne seraient pas tout à fait planaires et ceci pourrait être suffisant pour empêcher la formation de mésophases. Cette classe de composés n'ayant pas démontré de capacité particulière d'association à l'état fondu, nous ne nous y sommes pas intéressés davantage.

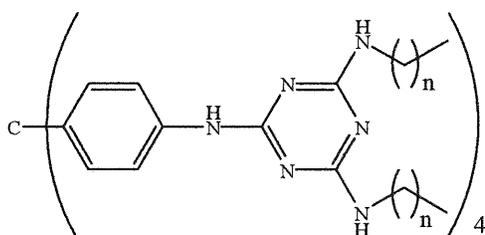
3.7/ Effets rhéologiques de l'association des tectons des séries 2.2 et 2.3

Les études rhéologiques ont été effectuées par Marie-Ève Perron et Danielle Boils dans les laboratoires de la compagnie Xerox, au centre de recherche XRCC à Toronto.

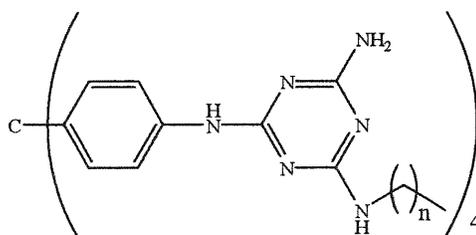
3.7.1/ Introduction

En parallèle avec les études de cristallinité liquide, nous nous sommes également intéressés aux propriétés rhéologiques des tectons des séries 2.2 et 2.3. En effet, le fait que ces composés « s'amollissent » pour passer par un état de type caoutchoutique au lieu de fondre pour accéder directement à l'état liquide, a motivé une investigation plus poussée afin de caractériser en détails les propriétés rhéologiques de ces composés, en particulier dans leur état « pseudoliquide ». Nous verrons alors s'il y a lieu de faire une réelle comparaison entre les propriétés des tectons des séries 2.2 et 2.3 et l'état caoutchoutique que l'on

retrouve chez un polymère et si de tels composés pourraient avoir une application potentielle au niveau de la chimie des matériaux.



2.2a $n = 3$
2.2b $n = 5$
2.2c $n = 7$
2.2d $n = 9$
2.2e $n = 17$



2.3a $n = 3$
2.3b $n = 5$
2.3c $n = 7$
2.3d $n = 9$
2.3e $n = 11$
2.3f $n = 13$
2.3g $n = 15$
2.3h $n = 17$

3.7.1.1/ Rhéologie : quelques définitions

La *rhéologie* est l'étude de la déformation d'un corps (solide, liquide ou gaz) sous l'effet d'une contrainte.²⁰ Une *contrainte* est une force appliquée par unité de surface. La façon dont un corps réagit lorsqu'il est soumis à une contrainte peut être caractérisée, entre autres, par les modules d'élasticité (G') et de viscosité (G''). Un matériau élastique sera capable d'emmagasiner l'énergie venant de la contrainte de déformation de manière à retrouver sa forme originale lorsque la contrainte de déformation appliquée sur le matériau est retirée. Le *module d'élasticité* peut alors se définir comme une mesure de la résistance à allongement. D'autre part, un matériau visqueux est un matériau qui, lorsque soumis à une contrainte de déformation, dissipera l'énergie de déformation par fluage. Le *module de viscosité* mesure donc la résistance à l'écoulement d'un matériau.

Une série de mesures rhéologiques a donc été faite sur les séries de composés **2.2** et **2.3** afin de déterminer les modules G' et G'' . La motivation première d'effectuer ces mesures était de vérifier si le nombre et la longueur des chaînes alkyles ont une influence significative sur les propriétés rhéologiques et,

également, vérifier si ces composés peuvent avoir une application potentielle en tant que matériaux.

3.7.2/ Études rhéologiques des tectons de la série 2.2

Les études rhéologiques avaient pour but de déterminer le profil viscoélastique à l'état fondu des tectons de cette série. Pour chaque tecton étudié, deux courbes sont données (Figure 35), soit une représentant sa composante élastique en fonction de la température, identifiée par le paramètre $[G']$, et l'autre étant sa composante visqueuse en fonction de la température définie par le paramètre $[G'']$. Il est à noter que les courbes présentées en Figure 34 sont en fait des courbes moyennes, plusieurs cycles de chauffe ayant été faits afin d'obtenir une meilleure fiabilité des données.

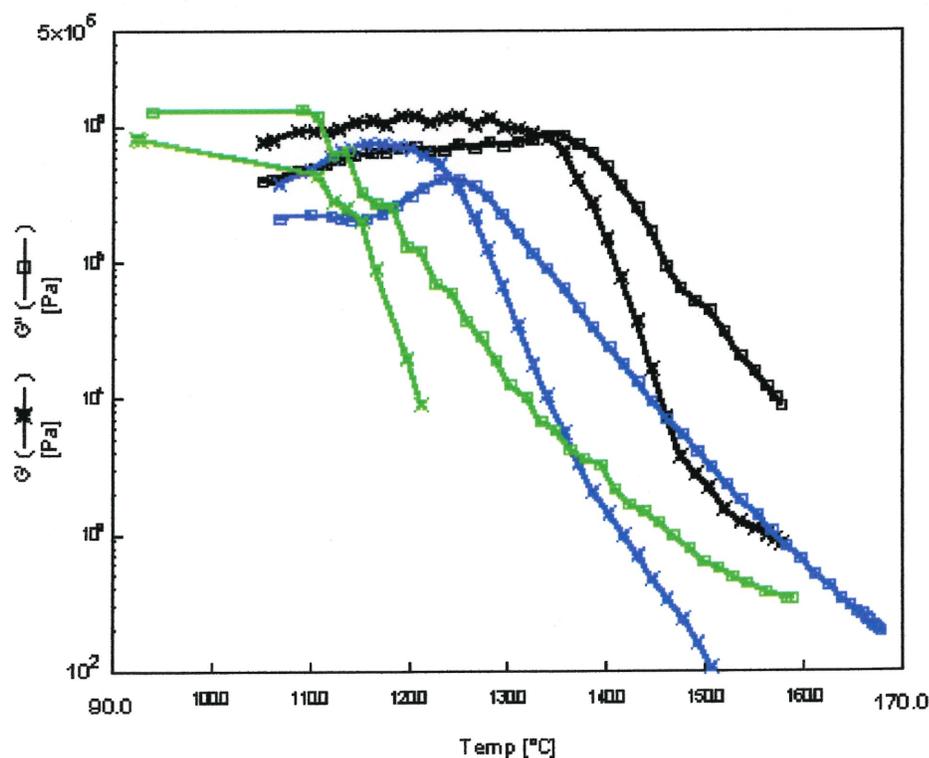


Figure 35: Graphique représentant la variation des modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') des tectons 2.2b (en traits noirs), 2.2c (en traits bleus) et 2.2d (en traits verts) en fonction de la température.

Dans cette série, nous nous sommes concentrés sur le comportement des tectons **2.2b** à **2.2d**. Lorsque chauffés et observés sous microscope, études faites antérieurement, on note que le début de fonte de ces trois matériaux est de l'ordre de 100°C pour le composé **2.2d**, de 130°C pour le **2.2c** et de 140°C pour le **2.2b**. Si on observe le comportement élastique des trois matériaux, on constate que dès que l'on atteint le début de la température d'amollissement pour l'ensemble des composés, le module d'élasticité quitte l'état quasi-stationnaire de l'ordre de 10^5 Pa, pour chuter rapidement avec l'augmentation de la température. Cette diminution abrupte du module d'élasticité suggère que ces composés perdent toutes leurs composantes élastiques lorsqu'ils sont montés en température. Tel qu'attendu, la perte d'élasticité du composé **2.2d** se produit à une température plus basse étant donné la présence d'une chaîne alkyle comportant un nombre de carbones supérieur, ce qui a pour effet d'abaisser la température d'amollissement. Le bris des ponts hydrogènes pourrait être à l'origine de cette perte d'élasticité du système. Ce phénomène serait plus marqué chez les composés ayant des chaînes alkyles plus longues car la force de ces liens intermoléculaires est diminuée par un encombrement stérique accru.

Pour ce qui est de la mesure des modules de viscosité de cette série, on constate qu'à des températures inférieures à celle d'amollissement des composés, les valeurs de ces modules sont de l'ordre de 10^5 Pa. Cette valeur tend à diminuer avec la température mais de façon moins abrupte que pour le module d'élasticité. En fait, on observe vers 160°C un état quasi-stationnaire de l'ordre de 10^3 Pa pour les composés **2.2c** et **2.2d**, ce qui signifie que ce type de composé ne se liquéfie pas totalement mais adopte plutôt un état visqueux et cireux, ce qui confère plus de rigidité au système à l'état fondu.

L'ensemble des études rhéologiques faites sur la série **2.2** semble démontrer que ces tectons se comportent comme des solides viscoélastiques. et qu'ils atteignent un état caoutchoutique similaire à celui obtenu pour des polymères. Ceci est renforcé par les études de DSC déjà discutées dans la section 3.2 où l'on voyait que la température d'amollissement observée est en fait une température de transition vitreuse (T_g). De plus, on constate que la valeur de cette

température d'amollissement (ou T_g) diminue si on augmente le nombre de carbones des chaînes aliphatiques. Il est donc également possible de faire une corrélation entre la structure des tectons et leurs propriétés rhéologiques. Ceci implique donc qu'il est également possible de moduler de façon fine les propriétés viscoélastiques par de simples modifications sur la structure du tecton, caractéristique recherchée dans le domaine des matériaux.

3.7.3/ Études rhéologiques des tectons de la série 2.3

En parallèle avec ces études, nous avons également effectué des études rhéologiques sur les tectons **2.3c-d** afin de vérifier l'effet du nombre de chaînes alkyles, et par le fait même, du nombre de sites donneurs de ponts hydrogène sur les propriétés viscoélastiques de cette série de composés. On a donc pu observer, dès le départ, que la substitution de quatre chaînes alkyles par des atomes d'hydrogène a pour effet de faire passer le début de la température d'amollissement à 160°C pour le tecton **2.3c** et à 150°C pour le tecton **2.3d** comparativement à 130°C pour le tecton **2.2c** et à 110°C pour le tecton **2.2d**. Le remplacement de quatre chaînes alkyles par des atomes d'hydrogène entraîne donc une augmentation du point d'amollissement d'environ 40°C. Ceci est confirmé par la mesure des modules d'élasticité et de viscosité (Figure 36). On observe donc une chute parallèle des modules d'élasticité et de viscosité dès le début de la température d'amollissement, contrairement aux systèmes **2.2**. Le profil des courbes de coefficients de viscosité tendent en effet à suivre de plus près les courbes des composantes élastiques. Il semble donc que le retrait de quatre chaînes alkyles augmente la rigidité de ces matériaux à basse température tout en abaissant leur résistance à l'écoulement à des températures supérieures au point d'amollissement.

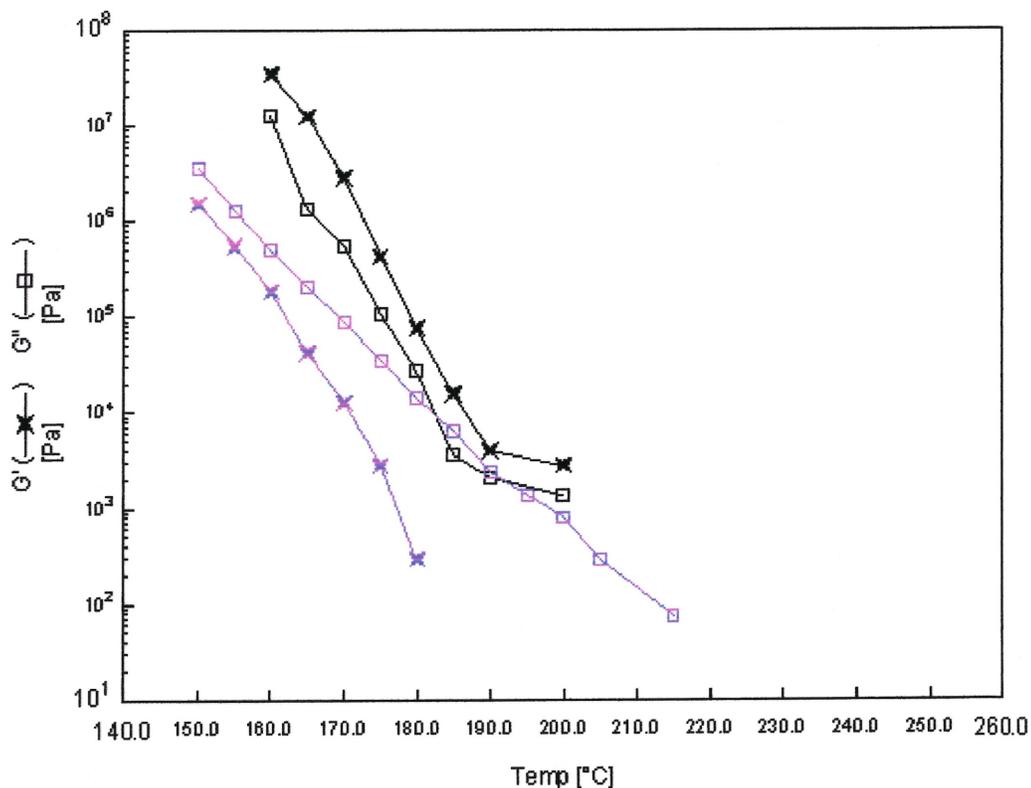


Figure 36 : Graphique représentant la variation des modules d'élasticité (G') et de viscosité (G'') des tectons **2.3c** (en traits noirs) et **2.3d** (en traits bleus) en fonction de la température.

3.7.4/ Comparaison des propriétés viscoélastiques des tectons 2.2 et 2.3

En résumé, on constate que lorsque l'on diminue le nombre de chaînes alkyles en périphérie de ce type de tecton (série **2.3**), on obtient un matériau plus rigide à des températures plus basses et que lorsque l'on atteint la température d'amollissement (ou T_g), celui-ci perd sa composante élastique sensiblement de la même façon que les tectons de la série **2.2** mais en perdant davantage sa composante visqueuse ce qui donne un matériau légèrement plus fluide, à une température supérieure à la température d'amollissement, que ceux obtenus avec les tectons de la série **2.2**. On peut expliquer le fait que la température d'amollissement soit plus élevée pour les tectons de la série **2.3** par une présence plus abondante de sites donneurs de ponts hydrogène. Quant à leur plus grande

fluidité à l'état « caoutchoutique », elle peut s'expliquer par le nombre de chaînes alkyles présentes par tecton. Une des propriétés intéressantes des longues chaînes aliphatiques est de pouvoir s'enchevêtrer, créant en quelque sorte des « nœuds » à l'échelle moléculaire. Ce phénomène, très courant en chimie des polymères,³¹ pourrait expliquer pourquoi les tectons de la série **2.3** sont un peu moins visqueux que les tectons de la série **2.2** à l'état caoutchoutique. De plus, à l'état caoutchoutique, une bonne partie des ponts hydrogène qui maintenaient le solide sont brisés. Alors, une des forces susceptibles de maintenir les tectons ensemble et d'assurer une certaine viscosité dans le matériau pourrait être causée par l'enchevêtrement des chaînes aliphatiques. Les tectons de la série **2.3**, ayant moins de chaînes alkyles, seraient donc moins portés à s'enchevêtrer que les tectons de la série **2.2**, ce qui expliquerait leur perte plus rapide du module de viscosité à plus haute température. Cet effet d'enchevêtrement semble d'ailleurs être accentué si on augmente le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne. En effet, on observe sur la Figure 35, pour le tecton **2.2d**, une certaine stabilisation du module de viscosité à 10^3 Pa à des températures voisines de 150°C , phénomène beaucoup moins présent chez les tectons **2.2b** et **2.2c**. Cette observation est conforme à la théorie; une chaîne plus longue a naturellement une plus grande capacité de s'enchevêtrer.

3.8/ Conclusion

Ce chapitre constitue une étude en profondeur de l'état fondu des tectons des séries **2.2** et **2.3**. Le premier volet de cette étude, soit les analyses par DSC, a révélé que ces deux séries de composés présentent une caractéristique commune avec les polymères, soit une transition vitreuse, ce qui mène à un état caoutchoutique. Il a également été tiré de ces analyses que les composés de la série **2.3** présentent deux transitions thermodynamiques attribuables à la formation de phases cristallines à l'intérieur du produit fondu.

Afin de vérifier si ces transitions sont liées à la formation de mésophases, et donc à des cristaux liquides, une étude de la série **2.3** par microscopie en

lumière polarisée croisée à température variable à été faite. Des textures, attribuable à des sphérulites dû à la présence de croix de Malte, ont été observées à environ 60°C pour l'ensemble des composés de la série. Une étude de diffusion des rayons-X aux petits angles a été tentée afin d'en savoir plus long sur l'arrangement moléculaire présent à l'intérieur de ces phases cristallines. Cette étude s'est cependant avérée non concluante et aucune confirmation n'a pu être faite quant à la nature de ces sphérulites.

L'étude cristallographique du composé **2.2a** a par contre fourni plusieurs renseignements sur l'arrangement moléculaire de ce type de tecton à l'état solide et a permis de formuler une hypothèse sur l'agencement possible des molécules de la série **2.3** à l'état fondu. Cette hypothèse est en accord avec un précédent déjà publié dans la littérature.²¹

Finalement, on a pu observer, par des études rhéologiques, que les tectons des séries **2.2** et **2.3** peuvent être traités comme des solides viscoélastiques ayant une température de transition vitreuse associée à un état caoutchoutique comme de nombreux polymères. On a également pu observer que la longueur et le nombre de chaînes alkyles peuvent influencer les propriétés viscoélastiques de ces composés. Il est donc possible de moduler de façon fine les propriétés rhéologiques de ces tectons par une simple modification structurale, prouvant ainsi que ce type de molécule peut avoir une application intéressante en chimie des matériaux.

Chapitre 4 : Conclusions et perspectives

4.1/ Résumé des travaux réalisés

L'objectif de cette étude était de déterminer s'il était possible, en modifiant une molécule conçue pour s'associer de manière ordonnée et prévisible à l'état cristallin, d'obtenir un dérivé ayant un point de fusion plus bas, une plus grande solubilité et une grande capacité d'association, cette fois à l'état liquide. Cette étude étant une première au sein du groupe Wuest, il a été jugé bon de partir d'une molécule dont la capacité d'association était prouvée, dont la synthèse est relativement simple et, surtout, facilement modifiable pour obtenir les dérivés voulus.

Le tecton **1.1** a donc été choisi comme point de départ et deux séries principales de dérivés de cette molécule ont été synthétisées. Ce sont les séries **2.2** et **2.3**, qui sont constituées en fait du tecton **1.1** auquel on aurait greffé quatre ou huit chaînes aliphatiques de longueurs variées. Il a ensuite été observé que ces dérivés ont un point de fusion plus bas et que cette valeur diminue selon qu'on augmente la longueur ou le nombre des chaînes alkyles. Il a de plus été observé que ce point de fusion s'étire sur une vaste plage de températures et mène non pas à un état purement liquide, mais plutôt à un état caoutchoutique. La solubilité de ces dérivés est également supérieure à celle du tecton **1.1**. La nature des solvants utilisés variait en fonction du nombre et de la longueur des chaînes aliphatiques.

Nous avons ensuite pu constater que les tectons de la série **2.2** démontrent une capacité d'association en solution, ceci ayant été prouvé par ^1H RMN à concentration variable et par tonométrie. On a également constaté que cette association est relativement faible et ceci a été prouvé par la détermination de la constante d'association d'un modèle, le composé **2.8**. La faiblesse de cette association a pu être rationalisée par l'étude cristallographique du composé **2.8** à l'aide de laquelle on a pu voir l'importance de l'encombrement stérique causé par le groupe alkyle fixé sur le site d'association. Il a également été observé dans

cette section que les tectons de la série **2.3** s'associent en solution mais il a été impossible de quantifier cette association étant donné la solubilité insuffisante de cette série de composés. Il a également été conclu que les tectons des séries **2.2** et **2.3** n'ont aucune propriété gélifiante.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié la capacité d'association de ces composés à l'état fondu. Des études par DSC ont tout d'abord permis de constater que ces deux familles de composés ont une température de transition vitreuse (T_g) et, à des températures plus élevées, passent par un état caoutchoutique. On a de plus observé, dans le cas de la série **2.3**, deux transitions thermodynamiques pouvant correspondre à des transitions cristallines. La question était de savoir si ces transitions correspondent à des changements de mésophase, et donc, si les tectons de la série **2.3** sont en fait des cristaux liquides. Des études par microscopie en lumière polarisée croisée ont fourni des arguments en ce sens puisque des textures correspondant à des sphérolites ont été observées. Une étude de diffusion des rayons-X aux petits angles a été effectuée afin de déterminer quels types de mésophases étaient présents. Cependant, cette étude n'a malheureusement pas été concluante, probablement à cause de la faible proportion de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe.

Malgré tout, des renseignements ont pu être obtenus par une voie dérivée. En effet, l'étude cristallographique du composé **2.2a** a été réalisée et a fourni des informations intéressantes. Premièrement, comme beaucoup de tectons, le composé **2.2a**, en cristallisant, forme un réseau organique poreux, ce qui est un fait important en soi. Ce réseau a cependant la particularité d'être maintenu, en des domaines bien séparés, par des forces de polarité bien différentes. Ainsi, les tectons sont maintenus ensemble par des ponts hydrogène pour former des couches. Cependant, ces couches ne sont pas maintenues entre elles par des ponts hydrogène, mais par des interactions de van der Waals. Il y a donc une alternance de domaines polaires et non polaires à l'intérieur du cristal. Cette microségrégation de phases n'est pas sans rappeler les résultats de Tchierske²¹ avec des molécules de géométrie tétraédrique et dont l'une des propriétés est de former des cristaux liquides. Il a donc été possible de formuler une hypothèse, en

tenant compte de ces observations, sur le mode d'association des tectons **2.3** à l'état fondu.

Finalement, nous nous sommes intéressés à caractériser cet état caoutchoutique atteint par les tectons des séries **2.2** et **2.3** à une certaine température. Des études rhéologiques ont donc été faites en ce sens. Il a été conclu que les tectons des séries **2.2** et **2.3** peuvent être considérés comme des solides viscoélastiques et que le nombre et la longueur des chaînes aliphatiques ont une influence certaine sur leurs propriétés viscoélastiques. Le fait qu'il soit possible de moduler de façon fine ces propriétés par de simples modifications structurales a permis de conclure que ces familles de composés pourraient avoir des applications intéressantes en chimie des matériaux.

4.2/ Perspectives

Il est clair que cette étude constitue une étude pionnière de l'utilisation des tectons à l'état liquide au sein du groupe Wuest. Plusieurs choses restent à faire et même, restent à être démarrées. L'achèvement des caractérisations des mésophases des tectons de la série **2.3** ainsi qu'une étude cristallographique d'un des tectons de cette série sont deux tâches qu'il serait souhaitable de mener à bien afin d'avoir une compréhension plus complète de ces systèmes.

Une autre démarche qui pourrait être entreprise et qui pourrait se révéler fort instructive sur le rôle que jouent les longues chaînes aliphatiques dans l'association de ces tectons, serait de synthétiser et de cristalliser des dérivés des tectons **2.2** et **2.3** dont les chaînes carbonées seraient perfluorées. En effet, il a déjà été prouvé que le remplacement des hydrogènes des chaînes aliphatiques par des atomes de fluor augmente la stabilité des mésophases et facilite la cristallisation des composés correspondant.³²

Finalement, les intéressants résultats obtenus lors des études rhéologiques constituent une bonne nouvelle quant aux perspectives d'avenir de cette branche de la tectonique moléculaire. L'utilisation de molécules ayant un faible poids moléculaire en tant que solides viscoélastiques (et donc, ayant des propriétés

communes avec des molécules ayant un poids moléculaire très élevé) pourrait s'avérer fort utile dans l'avenir et devenir une des premières applications concrètes de la tectonique moléculaire.

Chapitre 5 : Partie expérimentale

5.1/ Considérations générales sur la partie expérimentale

5.1.1/ Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Bruker AMX-300, un appareil Varian VXR-300, un appareil Bruker ARX-400, un appareil Bruker Advance AV300 ou un appareil Bruker Advance AV400. Les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en parties par million (ppm), par rapport au chloroforme (CHCl_3 , $\delta ^1\text{H} = 7,265$ et $\delta ^{13}\text{C} = 77,23$), au diméthyl sulfoxyde (DMSO, $\delta ^1\text{H} = 2,49$ et $\delta ^{13}\text{C} = 39,5$), au benzène ($\delta ^1\text{H} = 7,15$ et $\delta ^{13}\text{C} = 128,39$), au toluène ($\delta ^1\text{H} = 2,09$ et $\delta ^{13}\text{C} = 20,4$) ou au bromobenzène ($\delta ^1\text{H} = 7,49$ et $\delta ^{13}\text{C} = 122,18$). Les symboles suivants sont employés afin de décrire les spectres RMN : d = doublet, dd = doublet de doublet, dt = doublet de triplet, l = signal large, m = multiplet, q = quadruplet, qt = quintuplet, s = singulet, sxt = sextuplet, t = triplet. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). Dans le cas de plusieurs des composés présentés dans ce mémoire, les caractérisations par RMN ont été faites à température variable. La température d'analyse a donc été spécifiée pour chaque composé.

5.1.2/ Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été enregistrés avec un appareil FT-IR Perkin Elmer Spectrum One.

5.1.3/ Spectrométrie de masse

En général, les analyses de spectrométrie de masse (SM) ont été effectuées au Centre Régional de Spectrométrie de Masse de l'Université de

Montréal. Les différentes techniques utilisées sont le bombardement rapide d'atomes (FAB) dans une matrice d'alcool 3-nitrobenzylique (NBA), le bombardement d'atomes métastables (MAB) ou le MALDI TOF. Certains spectres de masse exacte nécessitant les techniques d'électrospray (pos ES) et d'impact électronique (EI) ont été effectués au *Mass Spectrometry Laboratory* de l'Université d'Alberta.

5.1.4/ Points de fusion

Les points de fusion ont été enregistrés sur un appareil Thomas-Hoover et ne sont pas corrigés. Dans le cas de plusieurs composés discutés dans ce mémoire, le point de fusion observé est en fait un point d'amollissement puisque le produit obtenu après traitement n'est pas à l'état liquide mais plutôt à un état intermédiaire comparable à l'état caoutchoutique d'un polymère.

5.1.5/ Analyses élémentaires

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

5.1.6/ Diffraction des rayons-X

Les études de diffraction des rayons-X ont été effectuées soit à basse température sur un diffractomètre CCD chez la compagnie Bruker AXS à Madison, Wisconsin pour le composé **2.2a**, soit sur un diffractomètre CAD4 à la température ambiante pour le composé **2.7**.

5.1.7/ Études rhéologiques

Les études rhéologiques, soient les mesures des modules d'élasticité et de viscosité (G' et G''), ont été effectuées par Marie-Ève Perron et Danielle Boils

dans les laboratoires du Xerox Research Centre of Canada à Mississauga à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics SR5000 (en contrainte contrôlée) à l'exception des composés **2.3c** et **2.3d**, qui ont été analysés à l'aide d'un rhéomètre Rheometrics RMS800 (en déformation contrôlée).

5.1.8/ Analyses calorimétriques et thermogravimétriques

Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectuées par Marie-Ève Perron dans les laboratoires du Xerox Research Centre of Canada à Mississauga avec un appareil Seiko RDC-220, tandis que les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec un appareil Seiko RTG-220.

5.1.9/ Étude tonométrique de l'association du composé **2.2c** en solution

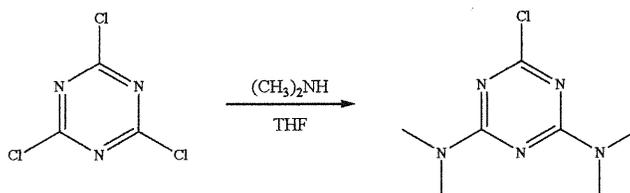
L'étude tonométrique de l'association du composé **2.2c** en solution a été effectuée avec un appareil Hitachi-Perkin-Elmer 115 Molecular Weight Apparatus. Les mesures ont été faites à une température de 46°C dans le benzène. L'étalon utilisé pour la détermination de la constante K (Éq. 2.7) est le benzil (M=210,23 g/mol).

5.1.10/ Solvants et produits chimiques

Les solvants utilisés pour effectuer les réactions qui suivent ont été obtenus de la compagnie BDH et ont été utilisés tels quels. Le benzène et le toluène utilisés pour les mesures tonométriques ont été maintenus en conditions anhydres avec du tamis moléculaire 4Å. Les produits chimiques utilisés pour les réactions ont été obtenus chez la compagnie Aldrich et ont été utilisés tels quels.

5.2/ Synthèse

5.2.1.1/ Préparation du 2,4-bis(*N*-diméthylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine (**2.9**)

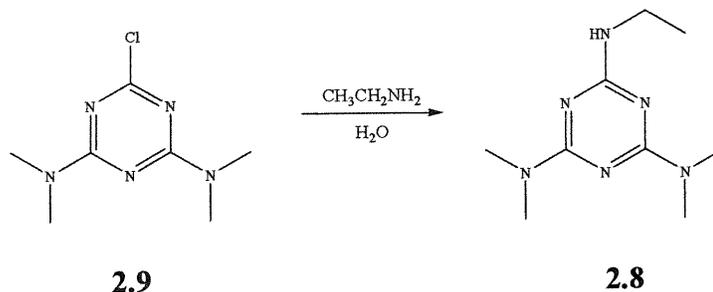


2.9

Le composé **2.9** a été préparé selon une procédure qui s'avère une modification d'une voie publiée.³³ Une solution du chlorure cyanurique (3,000 g; 16,27 mmol) dans le THF (15 mL) est agitée à 0°C et traitée goutte à goutte avec une solution 2M de diméthylamine dans le THF (34,5 mL; 69,0 mmol) à l'aide d'une pompe à seringue (débit : 30 mL/h). Le mélange est alors amené à 15°C et agité à cette température pendant 90 min. Le mélange réactionnel est ensuite versé dans 350 mL d'eau glacée sous agitation. Le précipité est ensuite isolé par filtration puis recristallisé (iPrOH/H₂O). On obtient le composé **2.9** (1,822 g; 9,035 mmol; 56%) sous forme de cristaux blancs. Puisque la caractérisation de ce composé se limite à l'analyse élémentaire dans la littérature, nous avons procédé à sa caractérisation complète.

Point de fusion	68-69 °C
RMN ¹ H (CDCl ₃ , 300 MHz, 25°C)	δ 3,13 (s, 6H)
RMN ¹³ C (CDCl ₃ , 75 MHz, 25°C)	δ 169,13; 165,18; 36,53
IR (KBr)	2931; 2871; 2796; 1571; 1492; 1401; 1338; 1308; 1200; 1061; 1047; 988; 835; 795 cm ⁻¹
SM (MAB)	201
Masse exacte (MAB)	C ₇ H ₁₂ ClN ₅ Mesuré : 201,079353 Calculé : 201,078123

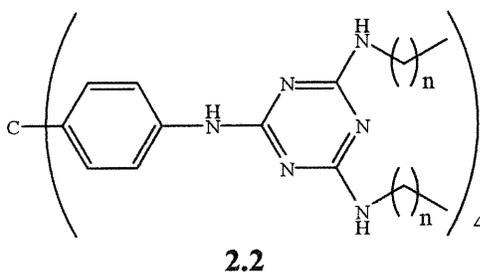
5.2.1.2/ Préparation du 4,6-bis(*N*-diméthylamino)-2-*N*-éthylamino-1,3,5-triazine
(**2.8**)



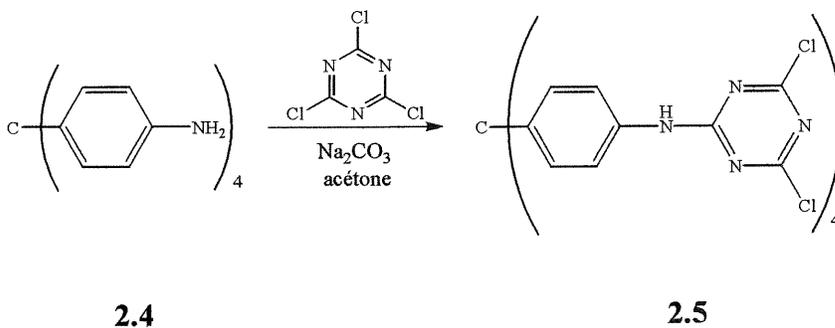
La chlorotriazine **2.9** (1,745 g; 8,653 mmol) est placée dans un ballon à fond rond de 250 mL auquel on ajoute 100 mL d'eau, $\text{EtNH}_2 \cdot \text{HCl}$ (1,411 g; 17,31 mmol) et du carbonate de sodium (3,669 g; 34,61 mmol). Sous agitation, le mélange est chauffé à reflux durant 12 h. On laisse ensuite le mélange refroidir, puis on acidifie à pH 1 par l'addition d'une solution aqueuse 3M de HCl. Le mélange est par la suite versé dans une ampoule à extraction contenant 50 mL de chloroforme. Après extraction, la phase organique est de nouveau extraite avec une solution aqueuse 3M de HCl, puis avec une solution aqueuse 1M de NaOH et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 , puis le solvant est évaporé sous pression réduite. On obtient le produit brut sous forme d'une huile jaunâtre. Le produit est purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant 20% d'acétate d'éthyle dans l'hexane). Le composé **2.8** (1,08 g; 5,13 mmol; 60%) est obtenu sous forme de cristaux blancs, ayant cristallisé lors de l'évaporation du solvant. La recristallisation dans l'hexane est donc une méthode de purification alternative.

Point de fusion	60-63 °C
RMN ¹ H (C ₆ D ₆ , 400 MHz, 6mg/mL, 25°C)	δ 4,51 (s, 1H) (le déplacement chimique de cet hydrogène varie avec la concentration); 3,30 (qt, 2H, J=7,2 Hz); 2,99 (s, 12H); 0,90 (t, 3H, J=7,2 Hz)
RMN ¹³ C (C ₆ D ₆ , 100 MHz, 25°C)	δ 166,11; 165,82; 36,00; 35,63; 15,28
IR (KBr)	3247; 2963; 2929; 2870; 1525; 1454; 1386; 1329; 1262; 1236; 1217; 1157; 1052; 807 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	211; 195; 167; 96; 71
Masse exacte (FAB, matrice NBA)	C ₉ H ₁₉ N ₆ (M+1) Mesuré : 211,16660 Calculé : 211,16711

5.2.2/ Synthèse des composés de la série 2.2



5.2.2.1/ Préparation du tétrakis[4-[N-(2,4-dichloro-1,3,5-triazin-6-yl)amino]phényl]méthane (2.5)

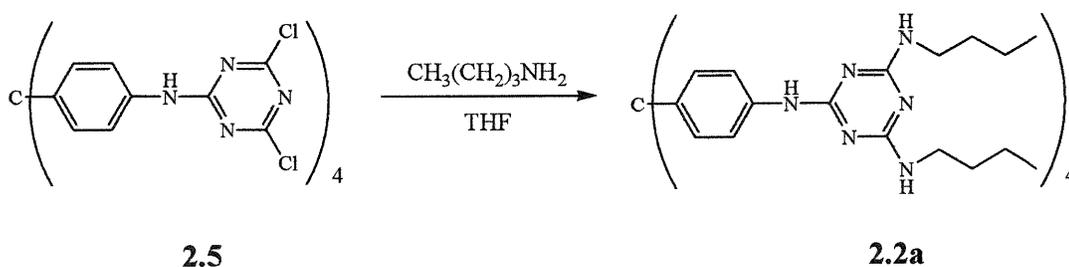


La préparation de la chlorotriazine **2.5** présente plusieurs modifications par rapport à la procédure initialement développée par le Dr Philippe Brunet,³⁴

qui s'appuie sur l'utilisation du tétrakis(4-aminophényl)méthane dont la synthèse est une modification de la procédure de Neugebauer *et al.*³⁵ Ces modifications ont été apportées dans le but de faciliter la synthèse à grande échelle.

Dans un ballon à fond rond de 500 mL, est agitée à -78°C une solution de chlorure cyanurique (4,082 g; 22,12 mmol) dans l'acétone (50 mL). À cette solution est ajoutée une solution de **2.4** (2,00 g; 5,26 mmol) dans l'acétone (120 mL). La température du mélange est ensuite ramenée à 0°C et on laisse réagir à cette température durant 1 h. Ensuite, du carbonate de sodium (2,344 g; 22,12 mmol) est ajouté au mélange réactionnel et on laisse agiter encore 10 min. Le mélange est par la suite versé dans 1,5 L d'eau glacée sous forte agitation. Un solide blanc est récupéré par filtration et rincé avec de l'eau. Le solide est séché durant 12 h dans un dessiccateur sous vide. On obtient le composé **2.5** (3,674 g; 3,779 mmol; 72%) sous forme d'une poudre blanchâtre de pureté suffisante pour effectuer les manipulations subséquentes. Une chromatographie sur gel de silice peut néanmoins être faite, mais ceci entraîne des pertes de l'ordre de 60% du produit.

5.2.2.2/ Préparation du tétrakis[4-[N-[4,6-bis(*N*-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.2a**)

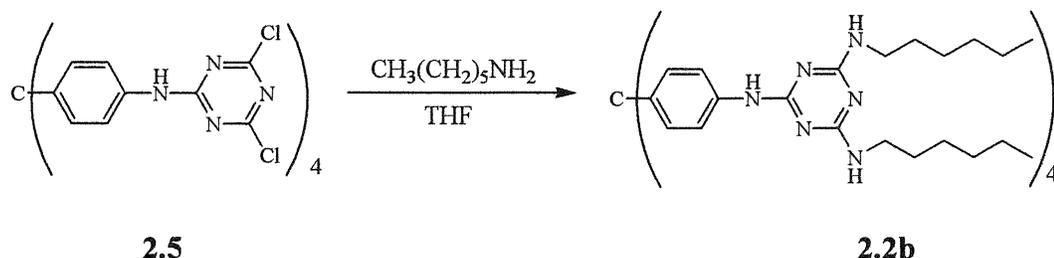


Cette procédure se veut également une procédure générale pour la synthèse des autres dérivés où seule la longueur de la chaîne alkyle varie. Les modifications apportées au protocole général sont spécifiées dans chaque cas.

À 25°C, une solution de la chlorotriazine **2.5** (300 mg; 0,308 mmol) dans du THF (8 mL) est ajoutée à de la butylamine (1 mL) dans un ballon à fond rond de 25 mL sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 4 h. On évapore ensuite le THF sur un évaporateur rotatif. Au concentré ainsi obtenu, on ajoute 20 mL d'un mélange 1:1 de méthanol et d'eau et on agite la suspension pendant 1 heure. Le précipité est ensuite filtré et rincé avec du méthanol. Ensuite, il est trituré avec de l'acétone. On obtient la triazine **2.2a** sous forme de poudre blanche (347 mg; 0,274 mmol; 89%) qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	175-200°C (amolisement, transition très étendue)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 300 MHz)	δ 8,33 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,98 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,23 (m, 8H); 3,26 (m, 16H); 1,52 (m, 16H); 1,32 (m, 16H); 0,89 (t, 24H, J=7,2 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 75 MHz)	δ 165,69; 164,02; 139,74; 138,54; 130,37; 118,26; 62,20; 39,17; 31,61; 19,79; 13,87
IR (KBr)	3413; 3276; 2956; 2929; 2869; 1571; 1507; 1416; 1362; 1236; 1187; 1168; 1115; 809 cm ⁻¹
SM (MALDI TOF)	1266; 296
AE	C ₆₉ H ₁₀₀ N ₂₄ Mesuré: %C = 65,31%; %H = 8,13%; %N = 26,32% Calculé : %C = 65,46%; %H = 7,97%; %N = 26,57%

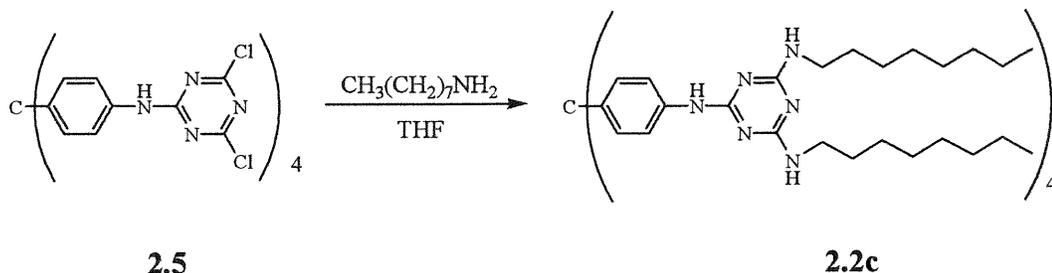
5.2.2.3/ Préparation du tétrakis[4-[N-[4,6-bis(*N*-hexylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.2b**)



Le composé **2.2b** a été synthétisé selon la procédure générale. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir la chlorotriazine **2.5** (7,400 g; 7,611 mmol) avec la pentylamine (18 mL) dans le THF (60 mL) pour obtenir le tecton **2.2b** (11,059 g; 7,4214 mmol; 98%) sous forme de poudre blanchâtre est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	140-155°C (amollissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,08 (s, 4H); 7,64 (d, 8H, J=8,8 Hz); 7,02 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,02 (s, 8H); 3,28 (m, 16H); 1,54 (m, 16H); 1,31 (m, 48H); 0,86 (t, 24H, J=6,8 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 165,49; 163,69; 139,48; 137,80; 129,70; 117,67; 61,92; 39,59; 30,33; 28,73; 25,42; 21,20; 12,85
IR (KBr)	3431; 3273; 2954; 2927; 2855; 1571; 1507; 1416; 1358; 1233; 1187; 810 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1490; 1432; 1362; 1238 1119; 1035; 977; 842; 751; 590
AE	C ₈₅ H ₁₃₂ N ₂₄ Mesuré : %C = 68,15%; %H = 9,19%; %N = 22,44% Calculé : %C = 68,51%; %H = 8,93%; %N = 22,56%

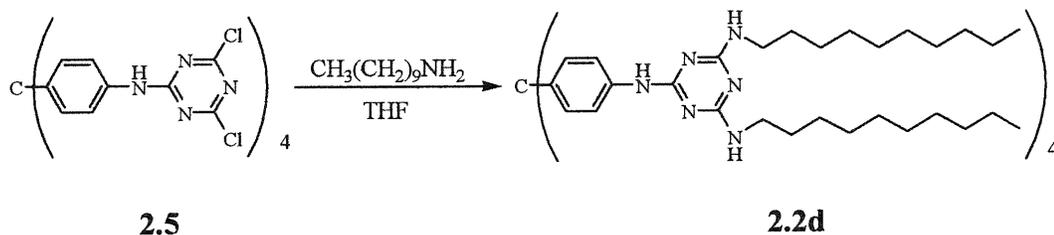
5.2.2.4/ Préparation du tétrakis[4-[N-[4,6-bis(*N*-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.2c**)



Le composé **2.2c** a été synthétisé selon la procédure générale. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir la chlorotriazine **2.5** (3,250 g; 3,343 mmol) avec octylamine (10 mL) dans le THF (60 mL) pour obtenir le tecton **2.2c** (5,095 g; 2,971 mmol; 89%) sous forme de poudre blanche qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	130-133°C (amollissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 300 MHz)	δ 8,29 (s, 4H); 7,65 (d, 8H, J=8,9 Hz); 6,98 (d, 8H, J=8,9 Hz); 6,21 (m, 8H); 3,25 (m, 16H); 1,52 (m, 16H); 1,27 (m, 80H); 0,84 (t, 24H, J=6,7 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 75 MHz)	δ 165,62; 163,84; 139,59; 137,98; 129,87; 117,82; 61,50; 39,15; 30,67; 28,96; 28,26; 28,09; 26,02; 21,42; 13,12
IR (KBr)	3442; 3270; 2928; 2856; 1573; 1507; 1419; 1359; 1215; 810 cm ⁻¹
SM (MALDI TOF)	1715; 1410
AE	C ₁₀₁ H ₁₆₄ N ₂₄ Mesuré : %C = 70,90%; %H = 10,21%; %N = 19,54% Calculé : %C = 70,74%; %H = 9,65%; %N = 19,61%

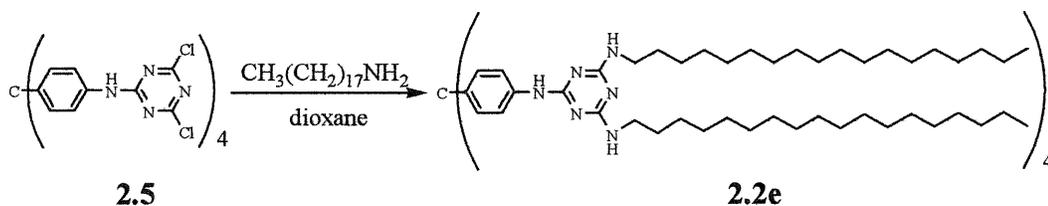
5.2.2.5/ Préparation du tétrakis[4-[N-[4,6-bis(*N*-décylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.2d**)



Le composé **2.2d** a été synthétisé selon la procédure générale. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir la chlorotriazine **2.5** (7,590 g; 7,806 mmol) avec décylamine (28 mL) dans le THF (60 mL) pour obtenir le tecton **2.2c** (12,123 g; 6,2521 mmol; 80%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	115-128°C (amollissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,23 (s, 4H); 7,65 (d, 8H, J=8,9 Hz); 6,99 (d, 8H, J=8,9 Hz); 6,16 (m, 8H); 3,25 (m, 16H); 1,52 (m, 16H); 1,24 (m, 112H); 0,84 (t, 24H, J=6,7 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 165,51; 163,72; 139,47; 137,84; 129,74; 117,69; 61,93; 39,60; 30,58; 28,83; 28,33; 28,24; 28,17; 27,93; 25,87; 21,29; 12,97
IR (KBr)	3431; 3404; 3269; 3168; 2954; 2923; 2853; 1574; 1503; 1415; 1355; 1234; 1186; 810 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1940; 1457; 547
AE	C ₁₁₇ H ₁₉₆ N ₂₄ Mesuré : %C = 72,35%; %H = 10,25%; %N = 17,36% Calculé : %C = 72,47%; %H = 10,19%; %N = 17,34%

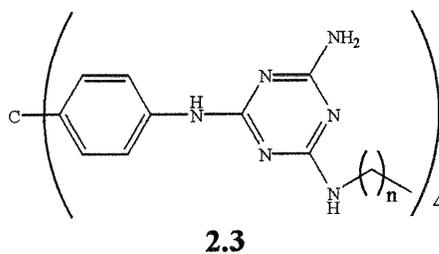
5.2.2.6/ Préparation du tétrakis[4-[N-[4,6-bis(N-octadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.2e**)



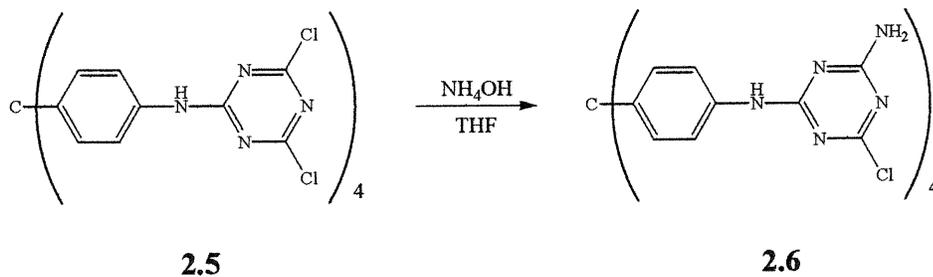
À 25°C, une solution de la chlorotriazine **2.5** (450 mg; 0,463 mmol) dans du dioxane (5 mL) est ajoutée à de l'octadécylamine (2,000 g; 7,404 mmol) dans un ballon à fond rond de 25 mL sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 4 h. On évapore ensuite le dioxane sur un évaporateur rotatif. Le solide ainsi obtenu est ensuite chauffé à reflux dans un mélange 1 :1 de méthanol et d'une solution aqueuse 1M de NaOH pendant 15 min. Le précipité est filtré, séché, puis mis dans un sublimateur. L'excès d'octadécylamine est alors sublimé (120°C; 0,250 mm de Hg; 12 h). Le composé **2.2e** brut est alors récupéré et trituré dans de l'acétone pendant 1 h. Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché sous vide (0,250 mm de Hg). Le composé **2.2e** (1,105 g; 0,3895 mmol; 84%) est donc obtenu sous forme d'une poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	96-105°C (amollissement)
RMN ¹ H (bromobenzène-d ₅ , 125°C, 400 MHz)	δ 7,65 (d, 8H, J=8,6 Hz); 7,45 (d, 8H, J=8,6 Hz); 6,80 (s, 4H); 4,93 (s, 8H); 3,54 (m, 16H); 1,68 (m, 16H); 1,48 (m, 240H); 1,04 (t, 24H, J=6,4 Hz)
RMN ¹³ C (bromobenzène-d ₅ , 125°C, 100 MHz)	δ 166,65; 164,66; 141,32; 137,58; 118,62; 63,33; 40,80; 31,59; 29,88; 29,41; 29,17; 28,99; 26,84; 22,27; 13,55 (les signaux de certains carbones sont manquants à cause des superpositions)
IR (CHCl ₃)	3442; 3273; 2925; 2853; 1574; 1506; 1418; 1369; 1215; 810 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	2834; 2604; 2365; 2224
AE	C ₁₈₁ H ₃₂₄ N ₂₄ Mesuré : %C = 76,19%; %H = 11,92%; %N = 11,63% Calculé : %C = 76,62%; %H = 11,52%; %N = 11,86%

5.2.3/ Synthèse des composés de la série 2.3

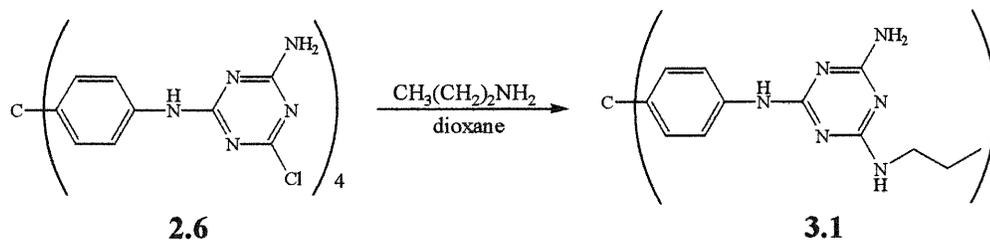


5.2.3.1/ Préparation du tétrakis[4-[N-(6-amino-2-chloro-1,3,5-triazin-4-yl)amino]phényl]méthane (2.6)



La synthèse de cette molécule a été effectuée conformément à la méthode mise au point par Erwan Le Fur²². Cette méthode implique l'utilisation du composé **2.5** que l'on fait réagir avec l'hydroxide d'ammonium dans le THF à température ambiante.

5.2.3.2/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-propylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (3.1)

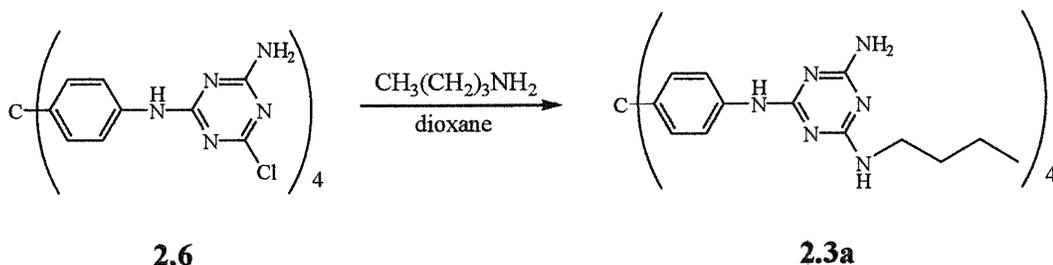


Cette procédure constitue également une méthode générale pour la synthèse des analogues du composé **3.1** dont la seule variable est la longueur de la chaîne alkyle. Les modifications au protocole sont spécifiées à chaque cas.

Une suspension du composé **2.6** (500 mg; 0,559 mmol) dans le dioxane (2 mL) est additionnée à de la propylamine (1,15 mL) dans un ballon à fond rond de 25 mL sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 1 h. Le dioxane, ainsi que l'excès de propylamine, est évaporé sous pression réduite. Le solide obtenu est trituré avec 50 mL d'un mélange de méthanol et d'eau (1 :1) pendant 1 h. Le solide blanchâtre est filtré et lavé avec de l'eau et ensuite un peu de méthanol. Ensuite, il est trituré avec de l'acétone. Le produit est ensuite séché sous vide (0,250 mm de Hg). On obtient le composé **3.1** (422 mg; 0,428 mmol; 77%) sous la forme d'une poudre blanchâtre dont la pureté est suffisante pour effectuer les caractérisations.

Point de fusion	200-210 °C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,33 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=8,5 Hz); 6,99 (d, 8H, J=8,5 Hz); 6,24 (s, 4H); 5,82 (s, 8H); 3,23 (m, 8H); 1,53 (m, 8H); 0,88 (t, 12H, J=7,2 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,57; 165,94; 164,12; 139,54; 137,77; 129,78; 117,89; 61,95; 41,40; 21,87; 10,54
IR (KBr)	3400; 3314; 3182; 2960; 2930; 2871; 1570; 1507; 1461; 1414; 1377; 1293; 1234; 1187; 1157; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	985; 741; 391; 307
Masse exacte (FAB, matrice NBA)	C ₄₉ H ₆₁ N ₂₄ (M+1) Mesuré : 985,54760 Calculé : 985,55109

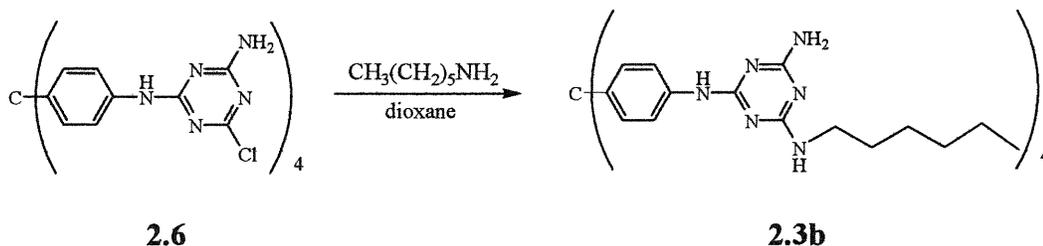
5.2.3.3/ Préparation du tétrakis[4-[*N*-[6-amino-4-(*N*-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.3a**)



Le composé **2.3a** a été synthétisé selon la procédure générale. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (428 mg; 0,478 mmol) avec butylamine (1 mL) dans le dioxane (2 mL) pour obtenir le tecton **2.3a** (373 mg; 0,359 mmol; 75%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	210-225 °C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,38 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,98 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,26 (s, 4H); 5,84 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,50 (m, 8H); 1,33 (m, 8H); 0,88 (t, 12H, J=7,2 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,70; 166,03; 164,25; 139,68; 137,92; 129,94; 118,03; 61,95; 39,60; 31,08; 19,11; 13,06
IR (KBr)	3402; 3316; 3181; 2955; 2929; 2869; 1571; 1507; 1414; 1363; 1314; 1235; 1187; 1017; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1041; 783; 528; 503
AE	C ₅₃ H ₆₈ N ₂₄ Mesuré : %C = 60,57%; %H = 6,59%; %N = 31,79% Calculé : %C = 61,12%; %H = 6,59%; %N = 32,30%

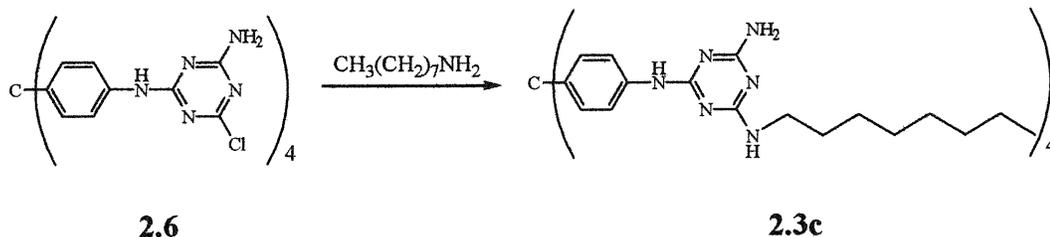
5.2.3.4/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-hexylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl] méthane (**2.3b**)



Une suspension du composé **2.6** (6,800 g; 7,601 mmol) dans le dioxane (50 mL) est additionnée à de l'hexylamine (13 mL) dans un ballon à fond rond de 100 mL sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 2 h. Le dioxane est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est trituré dans un mélange de méthanol et d'eau (1 : 1) et filtré. Il est ensuite trituré dans l'acétone et filtré à nouveau. Finalement, le précipité est dissout dans du CHCl_3 et reprécipité avec du méthanol puis filtré. Le précipité est séché sous vide pour obtenir le tecton **2.3b** (8,051 g; 6,980 mmol; 92%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations. Cette méthode de purification est également utilisée pour les composés **2.3c-e**.

Point de fusion	170-185 °C (amolissement)
RMN ^1H (DMSO- d_6 , 100°C, 400 MHz)	δ 8,35 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, $J=8,6$ Hz); 6,99 (d, 8H, $J=8,6$ Hz); 6,24 (s, 4H); 5,81 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,52 (m, 8H); 1,28 (m, 24H); 0,84 (t, 12H, $J=6,6$ Hz)
RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 100°C, 100 MHz)	δ 166,55; 165,89; 164,11; 139,52; 137,79; 129,78; 117,80; 61,94; 39,62; 30,40; 28,76; 25,49; 21,30; 12,99
IR (KBr)	3405; 3307; 3181; 2953; 2927; 2855; 1571; 1507; 1464; 1415; 1370; 1236; 1188; 811 cm^{-1}
SM (FAB, matrice NBA)	1153; 867; 783; 699; 583; 531
AE	$\text{C}_{61}\text{H}_{84}\text{N}_{24}$ Mesuré : %C = 63,13%; %H = 7,85%; %N = 29,56% Calculé : %C = 63,50%; %H = 7,34%; %N = 29,15%

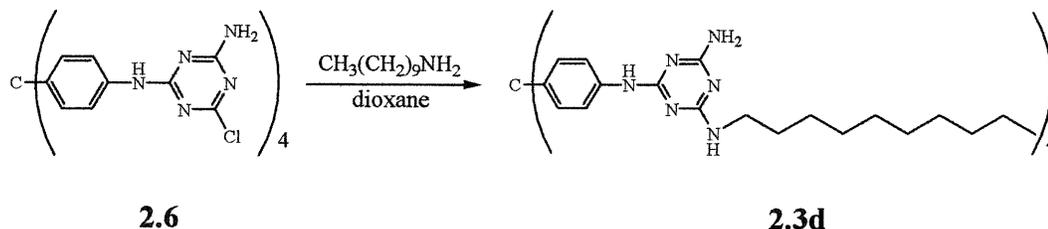
5.2.3.5/ Préparation du tétrakis[4-[*N*-[6-amino-4-(*N*-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.3c**)



Le composé **2.3c** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3b**. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (7,400 g; 8,652 mmol) avec octylamine (20 mL) dans le dioxane (50 mL) pour obtenir le tecton **2.3c** (8.420 g; 6,652 mmol; 77%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	171-179 °C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 300 MHz)	δ 8,37 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=9,0 Hz); 6,99 (d, 8H, J=9,0 Hz); 6,26 (m, 4H); 5,83 (s, 8H); 3,24 (m, 8H); 1,51 (m, 8H); 1,25 (m, 40H); 0,84 (t, 12H, J=6,9 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 75 MHz)	δ 166,55; 165,89; 164,10; 139,53; 137,76; 129,76; 117,80; 61,95; 39,60; 30,50; 28,76; 28,09; 27,91; 25,85; 21,25; 12,97
IR (KBr)	3405; 2925; 2853; 1571; 1507; 1464; 1415; 1369; 1237; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (MALDI TOF)	1265
AE	C ₆₉ H ₁₀₀ N ₂₄ Mesuré : %C = 64,98%; %H = 8,10%; %N = 26,03% Calculé : %C = 65,46%; %H = 7,97%; %N = 26,57%

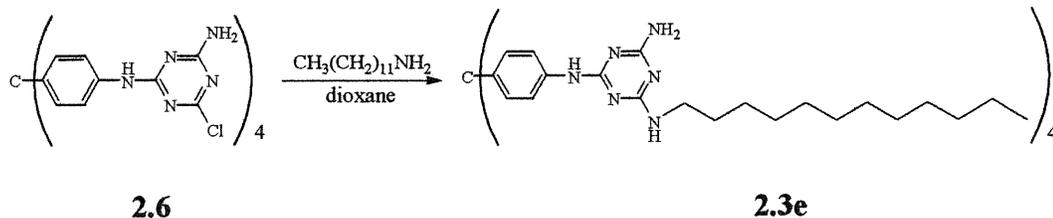
5.2.3.6/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-décylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3d)



Le composé **2.3d** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3b**. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (7,200 g; 8,048 mmol) avec décylamine (20 mL) dans le dioxane (50 mL) pour obtenir le tecton **2.3d** (8.965 g; 6,506 mmol; 81%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	160-170°C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,32 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=8,7 Hz); 6,99 (d, 8H, J=8,7Hz); 6,22 (m, 4H); 5,79 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,52 (m, 8H); 1,25 (m, 56H); 0,84 (t, 12H, J=6,6 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,54; 165,89; 164,09; 139,52; 137,76; 129,76; 117,79; 61,94; 39,71; 30,55; 28,76; 28,30; 28,20; 28,14; 27,90; 25,84; 21,26; 12,98
IR (KBr)	3496; 3424; 3302; 3174; 2924; 2852; 1571; 1505; 1415; 1369; 1315; 1293; 1235; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1377; 1035; 895; 786; 695; 587
AE	C ₇₇ H ₁₁₆ N ₂₄ Mesuré : %C = 66,98%; %H = 8,99%; %N = 24,52% Calculé : %C = 67,12%; %H = 8,49%; %N = 24,40%

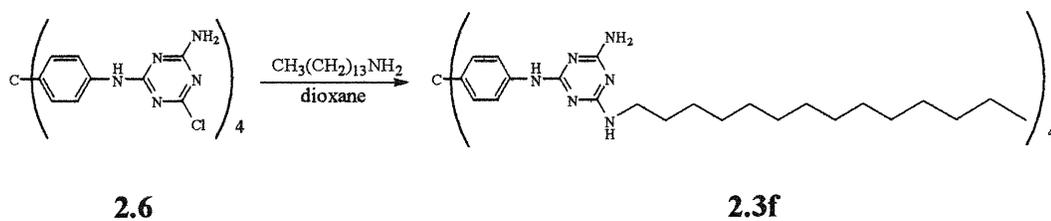
5.2.3.7/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(*N*-dodécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.3e**)



Le composé **2.3e** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3b**. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (250 mg; 0,280 mmol) avec dodécylamine (1,300 g; 7,013 mmol) dans le dioxane (10 mL) pour obtenir le tecton **2.3e** (328 mg; 0,220 mmol; 79%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	155-165°C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,32 (s, 4H); 7,65 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,99 (d, 8H, J=8,8 Hz); 6,21 (m, 4H); 5,78 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,51 (m, 8H); 1,24 (m, 72H); 0,85 (t, 12H, J=6,6 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,54; 165,88; 164,09; 139,51; 137,75; 129,76; 117,78; 61,93; 39,60; 30,56; 28,76; 28,29; 28,24; 28,13; 27,91; 25,84; 21,26; 12,99 (les signaux de certains carbones sont manquants à cause des superpositions)
IR (KBr)	3496; 3424; 3303; 3169; 2923; 2852; 1571; 1507; 1465; 1414; 1369; 1315; 1293; 1235; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1490; 1120; 842
AE	C ₈₅ H ₁₃₂ N ₂₄ Mesuré : %C = 68,27%; %H = 9,52%; %N = 22,52% Calculé : %C = 68,51%; %H = 8,93%; %N = 22,56%

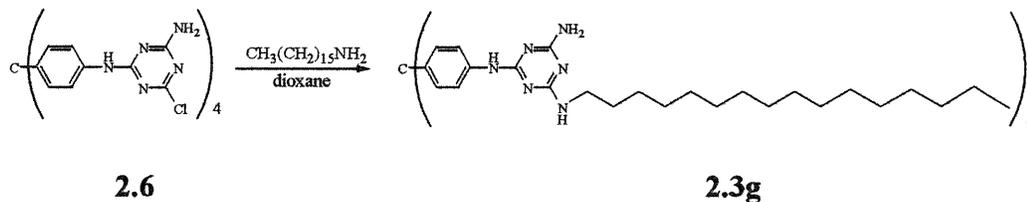
5.2.3.8/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-tétradécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**2.3f**)



Le composé **2.3f** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3b**. Des modifications ont cependant été apportées à la méthode de purification. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (1,000 g; 1,118 mmol) avec tétradécylamine (2,386 g; 11,18 mmol) dans le dioxane (2 mL). Après avoir laissé refroidir le mélange, le solide ainsi obtenu est ensuite chauffé à reflux dans un mélange 1 :1 de méthanol et d'une solution aqueuse 1M de NaOH pendant 15 min. Le précipité est filtré, séché, puis mis dans un sublimateur. L'excès de tétradécylamine est alors sublimé (120°C; 0,250 mm de Hg; 48 h). Le composé **2.3f** brut est alors récupéré et trituré dans de l'acétone pendant 1 h. Le précipité obtenu est ensuite filtré et séché sous vide (0,250 mm de Hg). Le composé **2.3f** (1,451 g; 0,9055 mmol; 81%) est donc obtenu sous forme d'une poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	152-163°C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,31 (s, 4H); 7,66 (d, 8H, J=7,8 Hz); 6,99 (d, 8H, J=7,8 Hz); 6,21 (m, 4H); 5,78 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,52 (m, 8H); 1,25 (m, 88H); 0,86 (t, 12H, J=6,9 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,55; 165,89; 164,10; 139,54; 137,75; 129,77; 117,80; 61,95; 39,62; 30,57; 28,30; 28,26; 28,15; 27,92; 25,86; 21,27; 12,98 (les signaux de certains carbones sont manquants à cause des superpositions)
IR (KBr)	3496; 3425; 3296; 3172; 2923; 2852; 1570; 1507; 1465; 1414; 1369; 1315; 1293; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1602; 1431; 1322; 1204
AE	C ₉₃ H ₁₄₈ N ₂₄ Mesuré : %C = 69,91%; %H = 9,48%; %N = 20,78% Calculé : %C = 69,71%; %H = 9,31%; %N = 20,98%

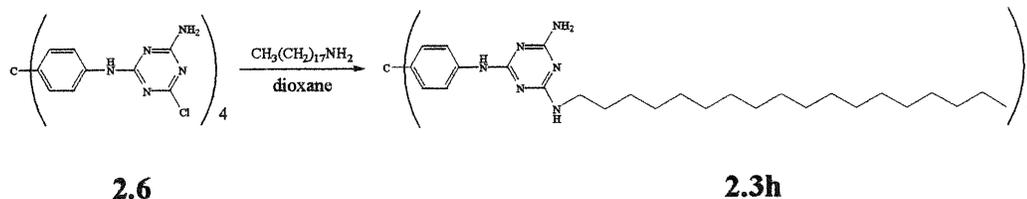
5.2.3.9/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-hexadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3g)



Le composé **2.3g** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3f**. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (250 mg; 0,280 mmol) avec hexadécylamine (1,700 g; 7,041 mmol) dans le dioxane (10 mL) pour obtenir le tecton **2.3g** (312 mg; 0,182 mmol; 65%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

Point de fusion	155-165°C (amolissement)
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 8,36 (s, 4H); 7,65 (d, 8H, J=8,7 Hz); 6,99 (d, 8H, J=8,7 Hz); 6,27 (m, 4H); 5,84 (s, 8H); 3,25 (m, 8H); 1,51 (m, 8H); 1,24 (m, 104H); 0,86 (t, 12H, J=6,9 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,24; 165,62; 163,91; 139,59; 137,67; 129,78; 117,86; 61,97; 39,63; 30,57; 28,75; 28,30; 28,27; 28,16; 27,93; 25,86; 21,28; 12,97 (les signaux de certains carbones sont manquants car ils sont superposés)
IR (KBr)	3497; 3426; 3297; 3173; 2923; 2852; 1570; 1507; 1465; 1415; 1369; 1315; 1293; 1235; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1714; 1288; 560; 464
AE	C ₁₀₁ H ₁₆₄ N ₂₄ Mesuré : %C = 70,18%; %H = 10,16%; %N = 19,66% Calculé : %C = 70,75%; %H = 9,64%; %N = 19,61%

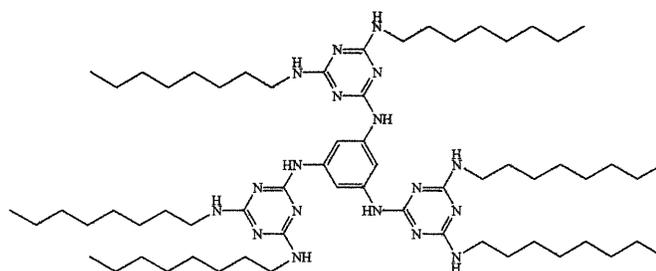
5.2.3.10/ Préparation du tétrakis[4-[N-[6-amino-4-(N-octadécylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (2.3h)



Le composé **2.3h** a été synthétisé selon le protocole mis au point pour le composé **2.3f**. Seules les quantités ont été modifiées. Ainsi on a fait réagir le composé **2.6** (500 mg; 0,560 mmol) avec octadécylamine (1,507 g; 5,600 mmol) dans le dioxane (2 mL) pour obtenir le tecton **2.3h** (685 mg; 0,375 mmol; 67%) sous forme de poudre blanchâtre qui est ensuite utilisée telle quelle pour les caractérisations.

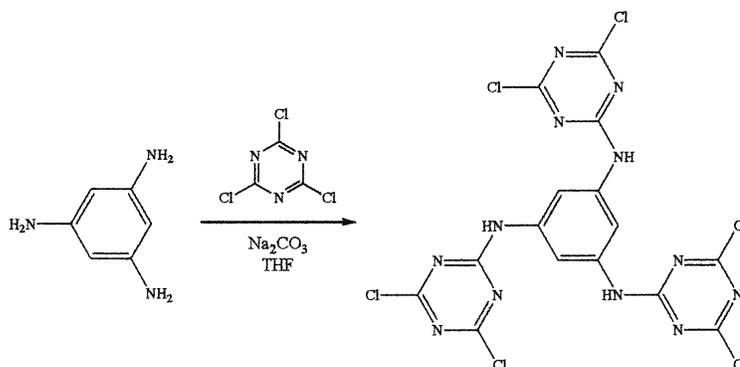
Point de fusion	147-157°C (amollissement)
RMN ¹ H (bromobenzène-d ₅ , 135°C, 400 MHz)	δ 7,58 (d, 8H, J=8,8 Hz); 7,39 (d, 8H, J=8,8 Hz); 7,09 (s, 4H); 5,16 (m, 4H); 4,95 (s, 8H); 3,51 (m, 8H); 1,66 (m, 8H); 1,48 (m, 120H); 1,04 (t, 12H, J=6,8 Hz)
RMN ¹³ C (bromobenzène-d ₅ , 135°C, 100 MHz)	δ 167,47; 166,97; 165,04; 141,65; 137,19; 119,24; 63,40; 40,82; 31,57; 29,80; 29,40; 28,97; 26,78; 22,25; 13,51 (les signaux de certains carbones sont manquant car ils sont superposés)
IR (KBr)	3496; 3427; 3304; 3167; 2923; 2852; 1570; 1507; 1465; 1415; 1369; 1293; 1187; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1826; 1372
AE	C ₁₀₉ H ₁₈₀ N ₂₄ Mesuré : %C = 71,57%; %H = 10,33%; %N = 18,25% Calculé : %C = 71,65%; %H = 9,94%; %N = 18,41%

5.2.4/ Synthèse du 1,3,5-tris[*N*-[4,6-bis(*N*-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzène (3.4)



3.4

5.2.4.1/ Préparation du 1,3,5-tris[*N*-(2,4-dichloro-1,3,5-triazin-6-yl)amino]benzène (3.2)



3.2

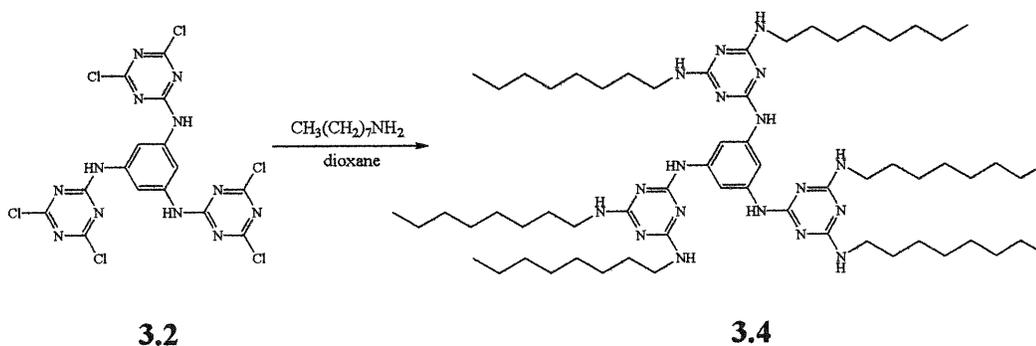
La préparation de la chlorotriazine **3.2** est réalisée à partir du 1,3,5-triaminobenzène, qui est lui-même synthétisé à partir d'une méthode standard.³⁶

Dans un ballon à fond rond de 250 mL, est agitée à -78°C une solution de chlorure cyanurique (4,642 g; 25,17 mmol) dans le THF (30 mL). À cette solution est ajoutée une solution de 1,3,5-triaminobenzène (1,000 g; 8,119 mmol) dans le THF (100 mL). La température du mélange est ensuite ramenée à 0°C et on laisse réagir à cette température durant 1 h. Ensuite, du carbonate de sodium (2,668 g; 25,17 mmol) est ajouté au mélange réactionnel et on laisse agiter encore

10 min. Le mélange est par la suite versé dans 1,3 L d'eau glacée sous forte agitation. Un solide rosé est récupéré par filtration et rincé avec de l'eau. Le solide est séché durant 12 h dans un dessiccateur sous vide (25°C; 0,25 mm de Hg). On obtient le composé **3.2** (4,410 g; 7.777 mmol; 96%) sous forme d'une poudre rose. Un échantillon analytique peut être obtenu par chromatographie sur gel de silice (éluant : 70 :30 hexane :acétate d'éthyle). Le rendement de la chromatographie est de 50% et le produit blanc obtenu a été utilisé pour la caractérisation.

Point de fusion	> 220°C
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 25°C, 400 MHz)	δ 11,38 (s, 3H); 7,76 (s, 3H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 25°C, 100 MHz)	δ 168,90; 163,90; 137,69; 111,36
IR (KBr)	3274; 3094; 2964; 2873; 1531; 1455; 1391; 1374; 1307; 1238; 1182; 1072; 1049; 978; 879; 847; 794; 700; 612 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	566; 307; 289
Masse exacte (EI)	C ₁₅ H ₆ ³⁵ Cl ₆ N ₁₂ Mesuré : 563,89618 Calculé : 563.89695

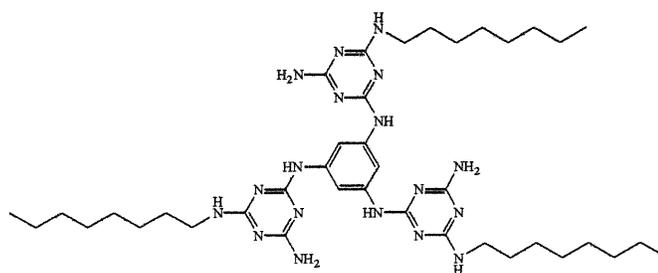
5.2.4.2/ Préparation du 1,3,5-tris[*N*-[4,6-bis(*N*-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzène (**3.4**)



Dans un ballon à fond rond de 50 mL, est agité à 25°C une solution de **3.2** (1,000 g; 1,764 mmol) dans le dioxane (2 mL). À cette solution est ajoutée doucement octylamine (3,80 mL; 22,9 mmol). Le mélange obtenu est chauffé à reflux durant 3 h. Le mélange est ensuite refroidi à 25°C et on y verse une solution aqueuse 1M de NaOH (30 mL). La solution est extraite avec du chloroforme. La phase chloroformique est récupérée et séchée sur MgSO₄ puis filtrée. Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est trituré avec de l'hexane puis filtré. Le précipité est ensuite trituré avec de l'acétone et filtré. Le solide obtenu est chauffé à 120°C sous vide (0,1 mm de Hg). On obtient ainsi le composé **3.4** (1,387 g; 1,235 mmol; 70%) sous forme d'une poudre blanchâtre.

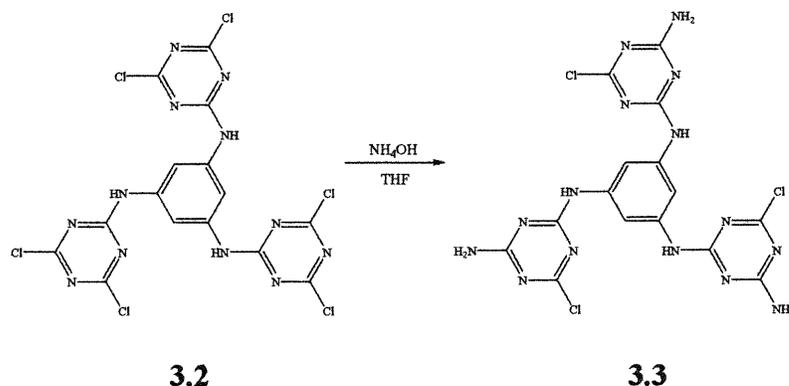
Point de fusion	148-150°C
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 300 MHz)	δ 7,77 (s, 3H); 7,67 (s, 3H); 6,11 (s, 6H); 3,26 (m, 12H); 1,51 (m, 12H); 1,27 (m, 60H); 0,86 (t, 18H, J=6,8 Hz)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 75 MHz)	δ 165,55; 163,80; 139,40; 106,66; 39,64; 30,58; 28,88; 28,16; 27,97; 25,91; 21,30; 13,00
IR (KBr)	3443; 3273; 3181; 3105; 2955; 2925; 2854; 1632; 1596; 1557; 1508; 1430; 1367; 1195; 810 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	1124; 1037
AE	C ₆₃ H ₁₁₄ N ₁₈ Mesuré : %C = 67,14%; %H = 10,52%; %N = 22,39% Calculé : %C = 67,32%; %H = 10,23%; %N = 22,45%

5.2.5/ Synthèse du 1,3,5-tris[N-[6-amino-4-(N-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzène (**3.5**)



3.5

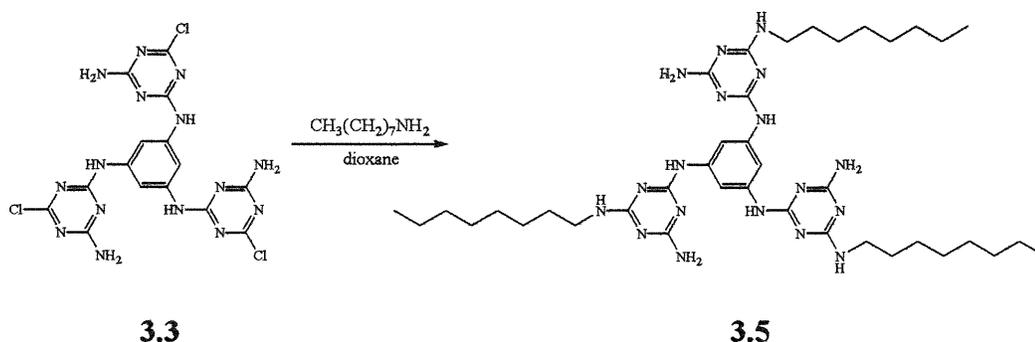
5.2.5.1/ Préparation du 1,3,5-tris[*N*-(6-amino-2-chloro-1,3,5-triazin-4-yl)amino]benzène (3.3)



Dans un tricol de 250 mL, est agitée une solution de **3.2** (1,000 g; 1,764 mmol) dans le THF (40 mL) à 0°C. À cette solution, est additionnée goutte à goutte une solution aqueuse 30% de NH₄OH (35 mL) à 0°C. La solution est ensuite agitée à 25°C pendant 12 h. L'ammoniac et le THF sont ensuite évaporés sous pression réduite et la suspension obtenue est lavée à l'eau puis filtrée. Après rinçage à l'eau, le précipité obtenu est séché pendant une nuit dans un dessiccateur (25°C; 0,25 mm de Hg). On obtient le composé **3.3** (0,895 g; 1,76 mmol; 99%) sous forme d'une poudre blanche dont la pureté est suffisante pour effectuer les caractérisations et la suite de la synthèse.

Point de fusion	> 220°C
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 25°C, 400 MHz)	δ 9,73 (s, 3H); 7,59 (m, 6H); 7,31 (s, 3H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 25°C, 100 MHz)	δ 168,55; 166,91; 164,20; 138,59; 110,56
IR (KBr)	3469; 3322; 3202; 1630; 1550; 1445; 1381; 1294; 1184; 1020; 979; 796 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	508; 489; 460
Masse exacte (pos ES)	C ₁₅ H ₁₃ Cl ₃ N ₁₅ (M+1) Mesuré : 508,05385 Calculé : 508,05439

5.2.5.2/ Préparation du 1,3,5-tris[*N*-[6-amino-4-(*N*-octylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]benzène (3.5)



Une suspension du composé **3.3** (900 mg; 1,77 mmol) dans le dioxane (2 mL) est additionnée à de l'octylamine (3,0 mL) dans un ballon à fond rond de 50 mL sous agitation. Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 2 h. La solution obtenue est ensuite refroidie à 25°C et on y ajoute une solution aqueuse 1M de NaOH (25 mL). Les deux phases sont versées dans une ampoule à extraction avec du chloroforme (30 mL). On extrait la phase organique deux fois avec une solution aqueuse 1M de NaOH et une fois avec de l'eau. Le précipité qui se forme dans la phase organique est ensuite filtré et rincé au chloroforme. Le précipité est ensuite trituré avec du chloroforme et filtré à nouveau. Le solide ainsi obtenu est chauffé à 120°C sous vide. On obtient le composé **3.5** (0,770 g; 0,978 mmol; 55%) sous forme d'une poudre blanchâtre.

Point de fusion	208-210°C
RMN ¹ H (DMSO-d ₆ , 100°C, 400 MHz)	δ 7,86 (s, 3H); 7,73 (s, 3H); 6,14 (s, 3H); 5,78 (s, 6H); 3,27 (m, 6H); 1,51 (m, 6H); 1,29 (m, 30H); 0,86 (m, 9H)
RMN ¹³ C (DMSO-d ₆ , 100°C, 100 MHz)	δ 166,61; 165,95; 164,18; 139,43; 106,44; 39,63; 30,59; 28,86; 28,18; 27,97; 25,91; 21,32; 13,04
IR (KBr)	3437; 3294; 3142; 2954; 2924; 2853; 1628; 1599; 1553; 1519; 1427; 1378; 1204; 811 cm ⁻¹
SM (FAB, matrice NBA)	787; 701; 591
Masse exacte (pos ES)	C ₃₉ H ₆₇ N ₁₈ (M+1) Mesuré : 787,57906 Calculé : 787,57961

Bibliographie

- 1) Voet, D.; Voet, J. G. *Biochimie*; DeBoeck Université; Paris; **1998**; p. 448.
- 2) Lehn, J.-M. *Struct. Bonding* **1973**, *16*, 1.
- 3) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH; Weinheim; **1995**; p. 12.
- 4) Atkins, P. W. *Chimie physique*; 6^e édition; DeBoeck Université; Paris; 2000; p. 659.
- 5) *Ibid*, p. 665.
- 6) Hunter, C. A.; *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 101-109.
- 7) Whitlock, H. W.; Cochran, J. E.; Parrott, T. J.; Whitlock, B. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2269-2270.
- 8) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; VCH; Weinheim; **1995**; p. 64.
- 9) Stang, P. J.; Persky, N. E.; Manna, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4777.
- 10) Stang, P. J.; Olenyuk, B. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502-518.
- 11) Aakeröy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, *22*, 397-407.
- 12) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry 3rd Edition Part A*; Plenum Press; New York; **1990**; p. 12.
- 13) Lehn, J.-M.; Mascal, M.; DeCian, A.; Fischer, J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 479.
- 14) Wuest, J. D.; Su, D.; Wang, X.; Simard, M. *Supramolecular Chem.* **1995**, *6*, 171.
- 15) Wuest, J. D.; Hetzel, S.; Simard M. Résultats non publiés.
- 16) Wuest, J.D.; Laliberté, D. Résultats non publiés.
- 17) Wuest, J.D.; Brunet, P.; Demers, E. Résultats non publiés.
- 18) Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals – Chemistry and Physics*; Taylor & Francis; Bristol; **1997**.
- 19) Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133-3159.
- 20) Sehramm, G. *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*; HAAKE, Paramus, **1994**, p. 3-5.
- 21) Tschierske, C.; Pegenau, A.; Hegmann, T.; Diele, S. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1643-1660.

- 22) Le Fur, E.; Wuest, J. D. **2000**, Mémoire de maîtrise.
- 23) Brunet, P.; Wuest, J. D. Résultats non publiés.
- 24) Kaiser, D. W.; Thurston, J. T.; Dudley, J. R.; Schaefer, F. C.; Hechenbleicken, I.; Holm-Hansen, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2981.
- 25) Prud'homme, J.; Prud'homme, R. E. *Synthèse et caractérisation des macromolécules*, Les Presses de l'Université de Montréal, **1981**, 73.
- 26) Connors, K. A. *Binding Constants*, Ed. John Wiley & Son Inc., **1987**.
- 27) Vaillancourt, L.; Wuest, J. D.; **1998**, Thèse de doctorat.
- 28) Jansen, B. J. P.; Rastogi, S.; Meijer, H.E.H; Lemstra, P. J. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4007-4018.
- 29) Champetier, G.; Buvet, R.; Néel, J.; Sigwalt, P. *Chimie macromoléculaire*, Hermann, Paris, **1970**, 311-319.
- 30) Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*, Volume 1, Academic Press, New York, **1973**, 315.
- 31) Aklonis, J. J.; MacKnight, W. J.; Shen, M. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, Wiley Interscience, New York, **1972**, 176-177.
- 32) Tchierske, C.; Pegenau, A.; Cheng, X. H.; Goring, P.; Diele, S. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 465-467.
- 33) Pearlman, W. M.; Banks, C. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3726.
- 34) Brunet, P.; Wuest, J. D. Résultats non publiés.
- 35) Neugebauer, F. A.; Fischer, H.; Berndhardt, R. *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 2389.
- 36) Jacobson, K. A. *Bioconjugate Chem.* **1991**, *2*, 77.

Annexe 1: Rapport de la résolution cristallographique du composé 2.2a



CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C109 H180 N24 O20 COMPOUND (JIW300)

Equipe WUEST

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

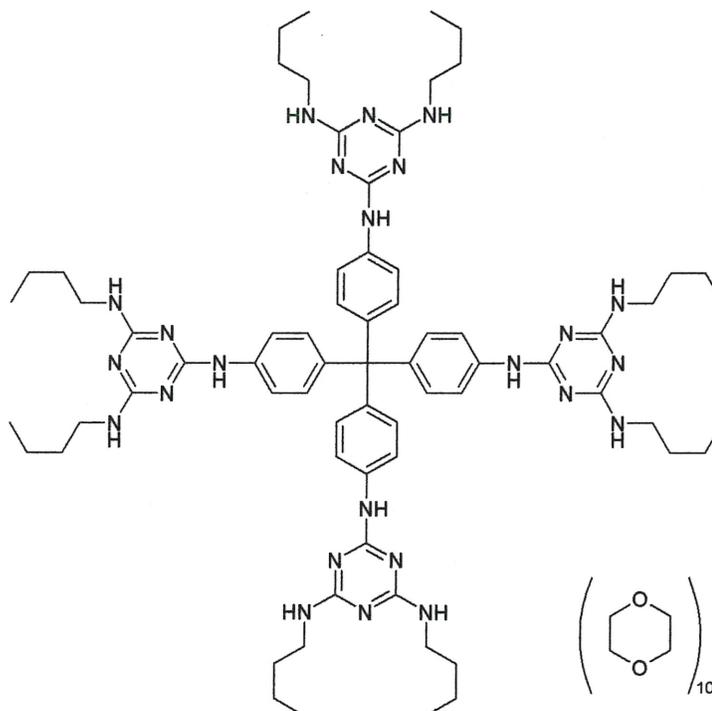


Table 1. Crystal data and structure refinement for C109 H180 N24 O20.

Identification code	JIW300
Empirical formula	C109 H180 N24 O20
Formula weight	2146.77
Temperature	226(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	I-4
Unit cell dimensions	a = 11.8715(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 11.8715(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 40.004(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	5637.9(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.265 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.715 mm ⁻¹
F(000)	2324
Crystal size	0.6 x 0.4 x 0.4 mm
Theta range for data collection	2.21 to 58.88°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -44 ≤ l ≤ 40
Reflections collected	14887
Independent reflections	4045 [R _{int} = 0.0482]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.850
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4045 / 456 / 403
Goodness-of-fit on F ²	1.126
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0910, wR ₂ = 0.2278
R indices (all data)	R ₁ = 0.0917, wR ₂ = 0.2278
Largest diff. peak and hole	0.537 and -0.326 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C109 H180 N24 O20.

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

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1	0	10000	0	38(2)
N(1)	1	3688(3)	9333(3)	922(1)	43(1)
C(2)	1	1001(4)	9755(4)	243(1)	44(1)
N(2)	1	5111(4)	8555(3)	1228(1)	45(1)
C(3)	1	1350(4)	10609(4)	459(1)	46(1)
N(3)	1	3631(4)	7391(4)	1012(1)	55(1)
C(4)	1	2211(4)	10452(4)	683(1)	42(1)
N(4)	1	5047(5)	6587(4)	1361(1)	57(1)
C(5)	1	2767(4)	9426(4)	693(1)	41(1)
N(5)	1	3697(5)	5500(4)	1121(2)	74(2)
C(6)	1	2440(5)	8579(4)	484(1)	53(1)
N(6)	1	6439(5)	7742(4)	1566(1)	66(2)
C(7)	1	1576(5)	8761(5)	254(1)	50(1)
C(9)	1	4127(4)	8380(4)	1055(1)	43(1)
C(10)	1	5511(5)	7637(4)	1372(1)	45(1)
C(11)	1	4132(5)	6541(4)	1173(1)	49(1)
C(12)	1	6940(6)	8819(5)	1658(2)	64(2)
C(13)	1	6982(9)	8972(8)	2040(2)	90(2)
C(14)	1	7506(10)	10017(9)	2146(2)	103(3)
C(15)	1	6751(12)	11074(12)	2059(4)	135(5)
C(16)	1	2741(7)	5235(5)	910(2)	77(2)
C(17A)	0.47(3)	3130(20)	5080(30)	562(5)	108(8)
C(17)	0.53(3)	2920(20)	3944(17)	719(6)	151(14)
C(18)	1	3799(17)	4001(12)	516(3)	163(7)
C(19)	1	3842(17)	2825(12)	342(3)	248(16)
O(50A)	0.65(1)	10934(9)	7369(17)	3029(4)	155(6)
C(50A)	0.65(1)	9839(11)	7230(15)	3137(3)	119(4)
C(51A)	0.65(1)	9074(12)	8105(15)	2990(2)	128(4)
O(51A)	0.65(1)	9068(11)	7964(17)	2647(3)	154(4)
C(52A)	0.65(1)	10096(13)	8413(18)	2557(3)	147(4)
C(53A)	0.65(1)	10813(14)	7470(20)	2688(3)	158(4)
O(50B)	0.35	11030(20)	7840(30)	2943(7)	155(6)
C(50B)	0.35	10340(20)	8770(20)	2911(6)	119(4)
C(51B)	0.35	9235(19)	8420(30)	2764(7)	128(4)
O(51B)	0.35	9330(20)	7810(30)	2472(5)	154(4)
C(52B)	0.35	9790(30)	6810(20)	2581(7)	147(4)
C(53B)	0.35	10930(20)	7330(30)	2635(10)	158(4)
O(60A)	0.48(1)	310(14)	8517(12)	1137(3)	101(3)
C(60A)	0.48(1)	1031(12)	8518(11)	1406(3)	73(2)
C(61A)	0.48(1)	817(14)	7716(14)	1684(3)	91(3)
O(61A)	0.48(1)	-232(14)	7232(18)	1701(3)	144(4)
C(62A)	0.48(1)	-450(20)	6930(20)	1375(4)	124(4)
C(63A)	0.48(1)	151(19)	7387(14)	1074(3)	119(4)
O(60B)	0.52	603(11)	8196(12)	1182(3)	101(3)
C(60B)	0.52	21(13)	8619(9)	1455(3)	73(2)
C(61B)	0.52	5(18)	7659(11)	1699(3)	91(3)

O(61B)	0.52	-647(15)	6779(14)	1581(4)	144(4)
C(62B)	0.52	-140(20)	6512(12)	1283(3)	124(4)
C(63B)	0.52	-187(18)	7481(14)	1041(3)	119(4)
C(70A)	0.84(3)	9380(16)	4245(19)	348(4)	196(11)
C(71A)	0.84(3)	10199(13)	4038(7)	62(3)	140(5)
C(70B)	0.16	8960(30)	4850(120)	382(18)	196(11)
C(71B)	0.16	9240(50)	4310(40)	44(14)	140(5)
O(70)	1	10000	5000	566(2)	141(5)
O(71)	1	10000	5000	-154(3)	235(11)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C109 H180 N24 O20.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	1	4004	9962	982	52
H(3)	1	984	11311	452	55
H(4)	1	2424	11037	828	50
H(5A)	1	4021	4940	1223	88
H(6)	1	2797	7872	495	63
H(6A)	1	6757	7130	1640	79
H(7)	1	1385	8185	103	60
H(12A)	1	6498	9432	1559	77
H(12B)	1	7706	8862	1568	77
H(13A)	1	6212	8946	2128	108
H(13B)	1	7398	8340	2138	108
H(14A)	1	8240	10094	2037	124
H(14B)	1	7634	9992	2388	124
H(15A)	1	6510	11027	1827	202
H(15B)	1	7185	11758	2091	202
H(15C)	1	6096	11086	2204	202
H(16A)	1	2655	5820	739	92
H(16B)	1	2054	5223	1046	92
H(17A)	0.47(3)	3607	5720	498	129
H(17B)	0.47(3)	2480	5066	412	129
H(17A)	0.53(3)	3046	3361	889	182
H(17B)	0.53(3)	2242	3746	592	182
H(18A)	1	4493	4143	642	196
H(18B)	1	3699	4603	351	196
H(19A)	1	4051	2255	504	372
H(19B)	1	4394	2841	163	372
H(19C)	1	3107	2649	250	372
H(50A)	0.65(2)	9816	7280	3381	143
H(50B)	0.65(2)	9573	6480	3072	143
H(51A)	0.65(2)	8311	8017	3080	154
H(51B)	0.65(2)	9345	8861	3047	154
H(52A)	0.65(2)	10251	9130	2669	176
H(52B)	0.65(2)	10168	8506	2314	176
H(53A)	0.65(2)	10500	6761	2603	189
H(53B)	0.65(2)	11566	7552	2591	189
H(50A)	0.35(2)	10704	9328	2766	143
H(50B)	0.35(2)	10223	9115	3131	143
H(51C)	0.35(2)	8828	7966	2929	154
H(51D)	0.35(2)	8786	9096	2720	154
H(52C)	0.35(2)	9787	6220	2410	176
H(52D)	0.35(2)	9442	6530	2788	176
H(53C)	0.35(2)	11502	6742	2614	189
H(53D)	0.35(2)	11062	7889	2460	189
H(60A)	0.48(1)	1034	9280	1500	88
H(60B)	0.48(1)	1792	8372	1321	88
H(61A)	0.48(1)	1375	7110	1670	109
H(61B)	0.48(1)	951	8114	1895	109
H(62A)	0.48(1)	-1251	7089	1338	149
H(62B)	0.48(1)	-364	6114	1365	149

H(63A)	0.48(1)	876	7006	1043	142
H(63B)	0.48(1)	-305	7279	872	142
H(60C)	0.52(1)	-746	8839	1392	88
H(60D)	0.52(1)	409	9274	1549	88
H(61C)	0.52(1)	776	7394	1737	109
H(61D)	0.52(1)	-298	7921	1913	109
H(62C)	0.52(1)	-515	5857	1184	149
H(62D)	0.52(1)	650	6310	1323	149
H(63C)	0.52(1)	30	7251	815	142
H(63D)	0.52(1)	-937	7826	1036	142
H(70A)	0.84(3)	8684	4598	268	235
H(70B)	0.84(3)	9193	3541	463	235
H(71A)	0.84(3)	10980	4021	141	168
H(71B)	0.84(3)	10031	3329	-54	168
H(70C)	0.16(3)	8586	5573	348	235
H(70D)	0.16(3)	8448	4354	508	235
H(71C)	0.16(3)	9588	3574	82	168
H(71D)	0.16(3)	8542	4194	-81	168

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C109 H180 N24 O20.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	29(3)	29(3)	56(5)	0	0	0
N(1)	44(2)	26(2)	60(2)	3(2)	-10(2)	3(2)
C(2)	44(3)	43(3)	43(2)	1(2)	18(2)	5(2)
N(2)	48(2)	35(2)	52(2)	0(2)	-2(2)	9(2)
C(3)	49(3)	34(2)	53(3)	-4(2)	-8(2)	2(2)
N(3)	63(3)	36(2)	66(3)	-4(2)	-17(2)	2(2)
C(4)	50(3)	28(2)	48(2)	5(2)	3(2)	-4(2)
N(4)	66(3)	52(3)	52(2)	0(2)	-5(2)	5(2)
C(5)	30(2)	44(3)	47(2)	2(2)	1(2)	3(2)
N(5)	72(4)	36(2)	112(4)	5(2)	-26(3)	-1(2)
C(6)	46(3)	40(3)	71(3)	-6(2)	-5(2)	10(2)
N(6)	89(4)	32(2)	76(3)	-2(2)	-29(3)	12(2)
C(7)	51(3)	37(3)	61(3)	-11(2)	-9(2)	-5(2)
C(9)	40(2)	44(3)	45(2)	7(2)	0(2)	-8(2)
C(10)	52(3)	30(2)	52(2)	-3(2)	-12(2)	7(2)
C(11)	60(3)	21(2)	67(3)	8(2)	0(2)	1(2)
C(12)	66(4)	47(3)	79(3)	6(3)	-36(3)	-6(3)
C(13)	99(6)	95(6)	76(4)	1(4)	-14(4)	2(4)
C(14)	114(7)	104(6)	92(5)	-2(5)	-16(5)	-14(6)
C(15)	120(9)	130(10)	154(11)	18(8)	-28(8)	4(7)
C(16)	82(5)	42(3)	106(5)	3(3)	-36(4)	-8(3)
C(17A)	100(15)	140(20)	88(12)	-9(12)	-2(9)	10(12)
C(17)	200(20)	108(14)	143(18)	84(14)	-128(18)	-132(17)
C(18)	260(20)	143(12)	88(6)	19(8)	-38(10)	-31(15)
C(19)	420(40)	167(16)	156(12)	-16(12)	-81(19)	-150(20)
O(50A)	80(5)	235(13)	149(10)	-57(9)	-30(6)	-43(7)
C(50A)	114(8)	177(10)	68(5)	-11(6)	-2(5)	-64(6)
C(51A)	102(7)	190(11)	93(7)	-36(8)	-14(6)	-36(7)
O(51A)	121(6)	260(12)	80(6)	-46(7)	-12(5)	-7(7)
C(52A)	125(8)	229(11)	87(6)	-62(7)	-6(6)	-32(7)
C(53A)	101(6)	247(12)	125(8)	-68(8)	19(7)	-23(7)
O(50B)	80(5)	235(13)	149(10)	-57(9)	-30(6)	-43(7)
C(50B)	114(8)	177(10)	68(5)	-11(6)	-2(5)	-64(6)
C(51B)	102(7)	190(11)	93(7)	-36(8)	-14(6)	-36(7)
O(51B)	121(6)	260(12)	80(6)	-46(7)	-12(5)	-7(7)
C(52B)	125(8)	229(11)	87(6)	-62(7)	-6(6)	-32(7)
C(53B)	101(6)	247(12)	125(8)	-68(8)	19(7)	-23(7)
O(60A)	121(7)	95(7)	87(4)	23(4)	-5(4)	-34(6)
C(60A)	72(5)	69(5)	78(4)	4(4)	9(4)	-11(4)
C(61A)	117(9)	87(6)	68(4)	16(4)	3(6)	-48(7)
O(61A)	172(10)	128(9)	133(6)	22(6)	3(7)	-95(7)
C(62A)	163(10)	101(9)	108(6)	20(5)	-31(6)	-79(7)
C(63A)	156(11)	110(6)	90(5)	38(4)	-64(6)	-73(7)
O(60B)	121(7)	95(7)	87(4)	23(4)	-5(4)	-34(6)
C(60B)	72(5)	69(5)	78(4)	4(4)	9(4)	-11(4)

C(61B)	117(9)	87(6)	68(4)	16(4)	3(6)	-48(7)
O(61B)	172(10)	128(9)	133(6)	22(6)	3(7)	-95(7)
C(62B)	163(10)	101(9)	108(6)	20(5)	-31(6)	-79(7)
C(63B)	156(11)	110(6)	90(5)	38(4)	-64(6)	-73(7)
C(70A)	249(14)	240(30)	96(6)	-6(8)	-58(7)	-138(16)
C(71A)	154(11)	57(5)	209(9)	-48(5)	-81(8)	18(6)
C(70B)	249(14)	240(30)	96(6)	-6(8)	-58(7)	-138(16)
C(71B)	154(11)	57(5)	209(9)	-48(5)	-81(8)	18(6)
O(70)	158(10)	162(11)	103(5)	0	0	-74(9)
O(71)	470(30)	117(9)	118(8)	0	0	-2(14)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C109 H180 N24 O20

C(1)-C(2)#1	1.563(5)	C(70A)-C(71A)	1.524(5)
C(1)-C(2)	1.563(5)	C(71A)-O(71)	1.451(4)
C(1)-C(2)#2	1.563(5)	C(70B)-O(70)	1.450(4)
C(1)-C(2)#3	1.563(5)	C(70B)-C(71B)	1.529(5)
N(1)-C(9)	1.355(7)	C(71B)-O(71)	1.451(4)
N(1)-C(5)	1.431(6)	O(70)-C(70A)#4	1.449(4)
C(2)-C(7)	1.363(8)	O(70)-C(70B)#4	1.450(4)
C(2)-C(3)	1.396(8)	O(71)-C(71A)#4	1.451(4)
N(2)-C(10)	1.319(6)	O(71)-C(71B)#4	1.451(4)
N(2)-C(9)	1.374(7)		
C(3)-C(4)	1.371(7)	C(2)#1-C(1)-C(2)	103.0(3)
N(3)-C(9)	1.326(7)	C(2)#1-C(1)-C(2)#2	112.78(17)
N(3)-C(11)	1.336(7)	C(2)-C(1)-C(2)#2	112.78(17)
C(4)-C(5)	1.386(7)	C(2)#1-C(1)-C(2)#3	112.78(17)
N(4)-C(11)	1.323(8)	C(2)-C(1)-C(2)#3	112.78(17)
N(4)-C(10)	1.364(7)	C(2)#2-C(1)-C(2)#3	103.0(3)
C(5)-C(6)	1.364(8)	C(9)-N(1)-C(5)	127.7(4)
N(5)-C(11)	1.356(8)	C(7)-C(2)-C(3)	117.4(5)
N(5)-C(16)	1.447(9)	C(7)-C(2)-C(1)	124.2(4)
C(6)-C(7)	1.395(8)	C(3)-C(2)-C(1)	118.4(4)
N(6)-C(10)	1.354(8)	C(10)-N(2)-C(9)	113.6(4)
N(6)-C(12)	1.457(8)	C(4)-C(3)-C(2)	121.7(4)
C(12)-C(13)	1.540(10)	C(9)-N(3)-C(11)	114.1(5)
C(13)-C(14)	1.451(15)	C(3)-C(4)-C(5)	119.6(4)
C(14)-C(15)	1.582(18)	C(11)-N(4)-C(10)	112.8(5)
C(16)-C(17A)	1.48(2)	C(6)-C(5)-C(4)	119.7(4)
C(16)-C(17)	1.73(3)	C(6)-C(5)-N(1)	123.5(4)
C(17A)-C(18)	1.51(3)	C(4)-C(5)-N(1)	116.8(4)
C(17)-C(18)	1.33(3)	C(11)-N(5)-C(16)	125.9(5)
C(18)-C(19)	1.5617	C(5)-C(6)-C(7)	119.9(5)
O(50A)-C(50A)	1.378(5)	C(10)-N(6)-C(12)	123.9(4)
O(50A)-C(53A)	1.381(5)	C(2)-C(7)-C(6)	121.6(5)
C(50A)-C(51A)	1.499(5)	N(3)-C(9)-N(1)	121.2(4)
C(51A)-O(51A)	1.383(5)	N(3)-C(9)-N(2)	125.3(4)
O(51A)-C(52A)	1.380(5)	N(1)-C(9)-N(2)	113.6(4)
C(52A)-C(53A)	1.501(5)	N(2)-C(10)-N(6)	117.8(5)
O(50B)-C(50B)	1.379(5)	N(2)-C(10)-N(4)	126.6(5)
O(50B)-C(53B)	1.381(5)	N(6)-C(10)-N(4)	115.5(4)
C(50B)-C(51B)	1.500(5)	N(4)-C(11)-N(3)	127.5(5)
C(51B)-O(51B)	1.379(5)	N(4)-C(11)-N(5)	116.0(5)
O(51B)-C(52B)	1.379(5)	N(3)-C(11)-N(5)	116.4(5)
C(52B)-C(53B)	1.502(5)	N(6)-C(12)-C(13)	111.7(6)
O(60A)-C(60A)	1.376(5)	C(14)-C(13)-C(12)	113.9(8)
O(60A)-C(63A)	1.377(5)	C(13)-C(14)-C(15)	111.7(9)
C(60A)-C(61A)	1.488(5)	N(5)-C(16)-C(17A)	109.1(12)
C(61A)-O(61A)	1.373(5)	N(5)-C(16)-C(17)	110.7(8)
O(61A)-C(62A)	1.375(5)	C(17A)-C(16)-C(17)	55.5(14)
C(62A)-C(63A)	1.498(5)	C(16)-C(17A)-C(18)	112.6(18)
O(60B)-C(63B)	1.384(5)	C(18)-C(17)-C(16)	108.8(9)
O(60B)-C(60B)	1.386(5)	C(17)-C(18)-C(17A)	63.8(17)
C(60B)-C(61B)	1.501(5)	C(17)-C(18)-C(19)	104.7(11)
C(61B)-O(61B)	1.383(5)	C(17A)-C(18)-C(19)	145.7(11)
O(61B)-C(62B)	1.375(5)	C(50A)-O(50A)-C(53A)	102.8(5)
C(62B)-C(63B)	1.503(5)	O(50A)-C(50A)-C(51A)	111.5(12)
C(70A)-O(70)	1.449(4)	O(51A)-C(51A)-C(50A)	107.9(13)

C(52A)-O(51A)-C(51A)	102.0(5)	O(61B)-C(62B)-C(63B)	111.4(14)
O(51A)-C(52A)-C(53A)	97.0(13)	O(60B)-C(63B)-C(62B)	100.5(11)
O(50A)-C(53A)-C(52A)	118.0(15)	O(70)-C(70A)-C(71A)	103.2(10)
C(50B)-O(50B)-C(53B)	102.4(5)	O(71)-C(71A)-C(70A)	102.5(12)
O(50B)-C(50B)-C(51B)	109.6(17)	O(70)-C(70B)-C(71B)	108(4)
O(51B)-C(51B)-C(50B)	114.2(18)	O(71)-C(71B)-C(70B)	113(6)
C(52B)-O(51B)-C(51B)	102.4(5)	C(70A)-O(70)-C(70A)#4	106.2(17)
O(51B)-C(52B)-C(53B)	92.8(18)	C(70A)-O(70)-C(70B)	35(5)
O(50B)-C(53B)-C(52B)	113(2)	C(70A)#4-O(70)-C(70B)	102(5)
C(60A)-O(60A)-C(63A)	103.2(5)	C(70A)-O(70)-C(70B)#4	102(5)
O(60A)-C(60A)-C(61A)	118.6(9)	C(70A)#4-O(70)-C(70B)#4	35(5)
O(61A)-C(61A)-C(60A)	117.2(11)	C(70B)-O(70)-C(70B)#4	119(7)
C(61A)-O(61A)-C(62A)	103.5(5)	C(71A)#4-O(71)-C(71A)	107.0(11)
O(61A)-C(62A)-C(63A)	125.5(9)	C(71A)#4-O(71)-C(71B)#4	48(3)
O(60A)-C(63A)-C(62A)	105.6(13)	C(71A)-O(71)-C(71B)#4	91(2)
C(63B)-O(60B)-C(60B)	101.8(5)	C(71A)#4-O(71)-C(71B)	91(2)
O(60B)-C(60B)-C(61B)	104.1(10)	C(71A)-O(71)-C(71B)	48(3)
O(61B)-C(61B)-C(60B)	111.1(11)	C(71B)#4-O(71)-C(71B)	114(5)
C(62B)-O(61B)-C(61B)	102.9(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, -y+2, z$ #2 $y-1, -x+1, -z$ #3 $-y+1, x+1, -z$
#4 $-x+2, -y+1, z$

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C109 H180 N24 O20.

C(2)#1-C(1)-C(2)-C(7)	119.4(5)
C(2)#2-C(1)-C(2)-C(7)	-2.5(5)
C(2)#3-C(1)-C(2)-C(7)	-118.8(6)
C(2)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-62.0(3)
C(2)#2-C(1)-C(2)-C(3)	176.2(4)
C(2)#3-C(1)-C(2)-C(3)	59.9(3)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.1(7)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	179.1(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.0(7)
C(3)-C(4)-C(5)-N(1)	177.5(4)
C(9)-N(1)-C(5)-C(6)	-24.1(8)
C(9)-N(1)-C(5)-C(4)	157.5(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	2.2(8)
N(1)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.2(5)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	3.4(8)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	-177.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-3.5(8)
C(11)-N(3)-C(9)-N(1)	-176.8(5)
C(11)-N(3)-C(9)-N(2)	4.1(8)
C(5)-N(1)-C(9)-N(3)	-8.2(8)
C(5)-N(1)-C(9)-N(2)	171.0(4)
C(10)-N(2)-C(9)-N(3)	-3.9(7)
C(10)-N(2)-C(9)-N(1)	176.9(5)
C(9)-N(2)-C(10)-N(6)	-175.9(5)
C(9)-N(2)-C(10)-N(4)	0.1(7)
C(12)-N(6)-C(10)-N(2)	7.8(9)
C(12)-N(6)-C(10)-N(4)	-168.6(6)
C(11)-N(4)-C(10)-N(2)	2.8(8)
C(11)-N(4)-C(10)-N(6)	178.9(5)
C(10)-N(4)-C(11)-N(3)	-2.6(8)
C(10)-N(4)-C(11)-N(5)	173.0(6)
C(9)-N(3)-C(11)-N(4)	-0.6(8)
C(9)-N(3)-C(11)-N(5)	-176.1(6)
C(16)-N(5)-C(11)-N(4)	-176.5(7)
C(16)-N(5)-C(11)-N(3)	-0.5(11)
C(10)-N(6)-C(12)-C(13)	121.3(7)
N(6)-C(12)-C(13)-C(14)	178.1(8)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	69.7(12)
C(11)-N(5)-C(16)-C(17A)	86.1(15)
C(11)-N(5)-C(16)-C(17)	145.4(10)
N(5)-C(16)-C(17A)-C(18)	71(2)
C(17)-C(16)-C(17A)-C(18)	-31.3(15)
N(5)-C(16)-C(17)-C(18)	-64.2(12)
C(17A)-C(16)-C(17)-C(18)	35.3(15)
C(16)-C(17)-C(18)-C(17A)	-31.3(13)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-176.7(6)
C(16)-C(17A)-C(18)-C(17)	38.4(16)
C(16)-C(17A)-C(18)-C(19)	115.7(15)

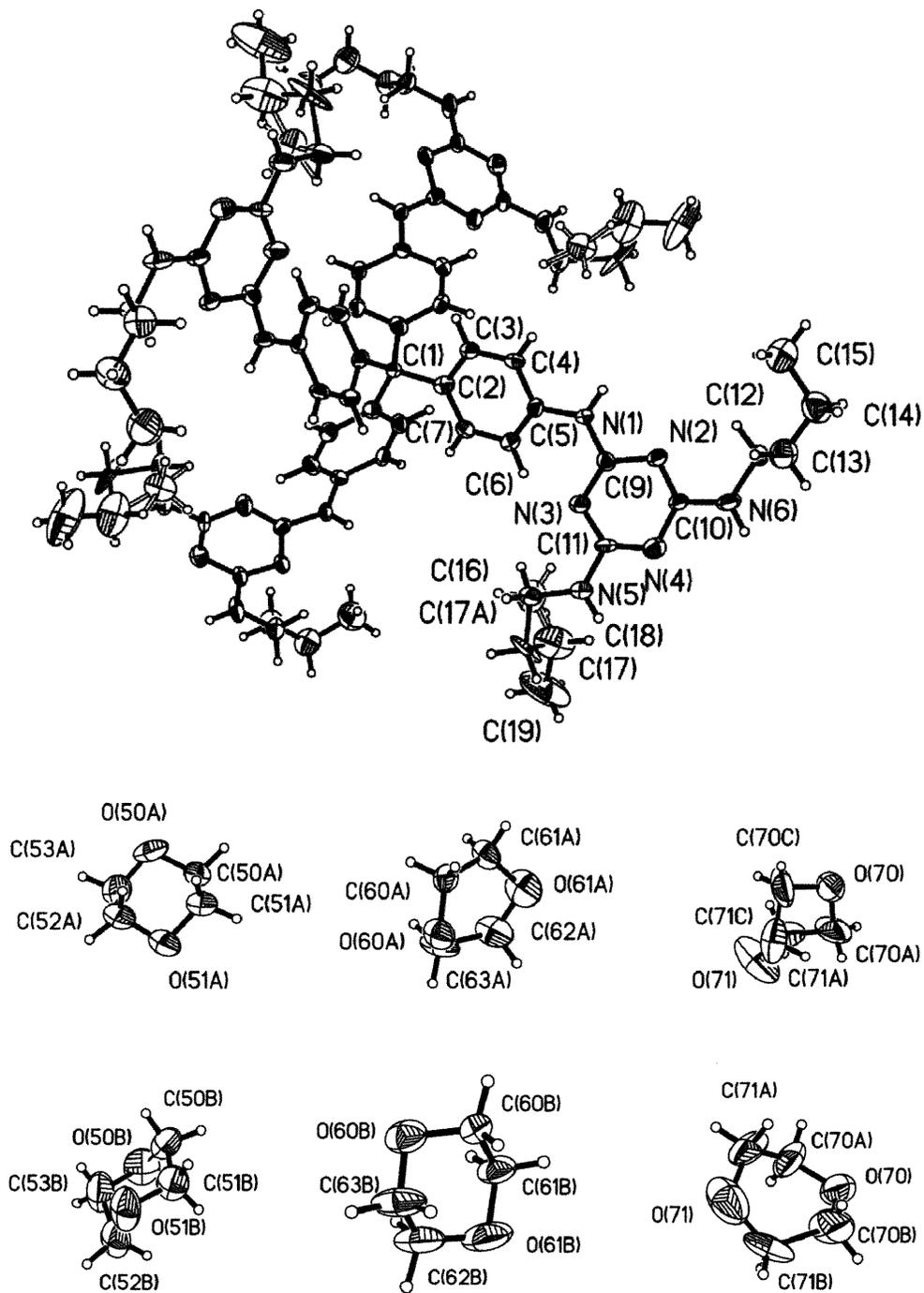
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms
 #1 -x, -y+2, z #2 y-1, -x+1, -z #3 -y+1, x+1, -z #4 -x+2, -y+1, z

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C109 H180 N24 O20.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(1)-H(1A)	N(2)#5	0.87	2.27	3.134(6)	169.8
N(5)-H(5A)	N(4)#6	0.87	2.19	3.048(8)	166.6
N(6)-H(6A)	O(50B)#7	0.87	2.17	2.95(2)	149.0
N(6)-H(6A)	O(50A)#7	0.87	2.20	3.039(14)	161.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x, -y+2, z$	#2 $y-1, -x+1, -z$	#3 $-y+1, x+1, -z$
#4 $-x+2, -y+1, z$	#5 $-x+1, -y+2, z$	#6 $-x+1, -y+1, z$
#7 $-y+3/2, x-1/2, -z+1/2$		



ORTEP view of the C_{27.25} H₄₅ N₆ O₅ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

- Flack, H.D. (1983). *Acta Cryst.* A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, 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.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool.
Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version.
University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Annexe 2: Rapport de la résolution cristallographique du composé 2.8

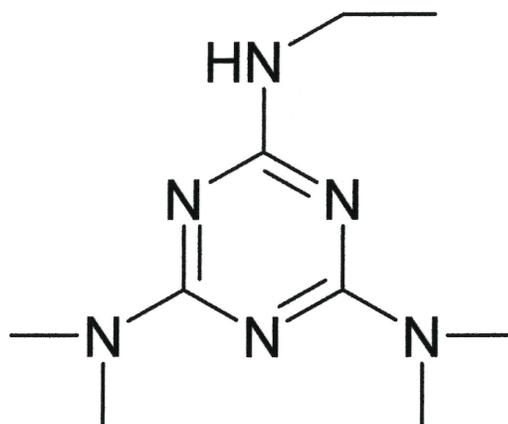


CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF C₉ H₁₈ N₆ COMPOUND (JIW384)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

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



Structure solved and refined in the "Laboratoire de diffraction des rayons-X à l'Université de Montréal" by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₉ H₁₈ N₆.

Identification code	JIW384
Empirical formula	C ₉ H ₁₈ N ₆
Formula weight	210.29
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.378(7) Å α = 78.43(4)° b = 11.208(5) Å β = 85.43(5)° c = 13.561(5) Å γ = 69.62(6)°
Volume	1169.4(1) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.195 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.636 mm ⁻¹
F(000)	456
Crystal size	0.4 x 0.2 x 0.2 mm
Theta range for data collection	4.28 to 69.94°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -12 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	12415
Independent reflections	4027 [R _{int} = 0.07]
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4027 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F ²	0.800
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0509, wR ₂ = 0.1483
R indices (all data)	R ₁ = 0.0822, wR ₂ = 0.1483
Extinction coefficient	0.0203(17)
Largest diff. peak and hole	0.128 and -0.118 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₉H₁₈N₆.

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

	x	y	z	U_{eq}
N(10)	5352(2)	6472(1)	-17(1)	80(1)
N(11)	2336(2)	7566(1)	-14(1)	83(1)
N(12)	3958(2)	7233(1)	1445(1)	81(1)
N(13)	3742(2)	6906(2)	-1432(1)	89(1)
N(14)	1047(2)	8236(2)	1432(1)	93(1)
N(15)	6817(2)	6177(2)	1420(1)	86(1)
C(10)	3815(2)	6988(2)	-465(2)	78(1)
C(11)	5320(2)	6640(2)	919(2)	76(1)
C(12)	2478(2)	7655(2)	936(2)	77(1)
C(13)	8436(2)	5605(2)	945(2)	90(1)
C(14)	9865(3)	5177(2)	1692(2)	108(1)
C(15)	1037(3)	8388(2)	2455(2)	104(1)
C(16)	-604(3)	8753(2)	928(2)	105(1)
C(17)	5256(3)	6317(2)	-2000(2)	102(1)
C(18)	2171(3)	7539(2)	-1986(2)	105(1)
N(30)	3472(2)	756(2)	6317(1)	88(1)
N(31)	2436(2)	2603(2)	5001(1)	94(1)
N(32)	3637(2)	2802(2)	6478(1)	87(1)
N(33)	2648(3)	4534(2)	5179(1)	105(1)
N(34)	2264(3)	635(2)	4888(2)	107(1)
N(38)	4776(2)	985(2)	7663(1)	87(1)
C(30)	2742(3)	1375(2)	5406(2)	90(1)
C(31)	3922(2)	1521(2)	6790(2)	83(1)
C(32)	2907(3)	3276(2)	5573(2)	86(1)
C(33)	5127(3)	-336(2)	8165(2)	92(1)
C(34)	6591(4)	-777(2)	8858(2)	120(1)
C(35)	1877(4)	5145(3)	4196(2)	124(1)
C(36)	3029(4)	5381(2)	5744(2)	119(1)
C(37)	1588(4)	1213(3)	3877(2)	127(1)
C(38)	2721(4)	-729(3)	5194(2)	117(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H18 N6.

	x	y	z	U_{eq}
H(15)	6800	6226	2045	103
H(13A)	8628	6232	385	108
H(13B)	8420	4865	683	108
H(14A)	10933	4814	1362	162
H(14B)	9693	4536	2235	162
H(14C)	9876	5909	1953	162
H(15A)	-105	8837	2656	156
H(15B)	1752	8877	2516	156
H(15C)	1457	7551	2880	156
H(16A)	-1477	9144	1383	157
H(16B)	-848	8062	726	157
H(16C)	-567	9391	345	157
H(17A)	4948	6363	-2677	153
H(17B)	5781	5426	-1690	153
H(17C)	6042	6770	-2010	153
H(18A)	2359	7389	-2665	157
H(18B)	1796	8453	-1990	157
H(18C)	1317	7194	-1669	157
H(38)	5136	1469	7938	105
H(33A)	5374	-889	7667	110
H(33B)	4126	-415	8545	110
H(34A)	6762	-1650	9197	180
H(34B)	6359	-222	9345	180
H(34C)	7598	-745	8479	180
H(35A)	1840	6028	4042	186
H(35B)	741	5122	4207	186
H(35C)	2542	4686	3693	186
H(36A)	2805	6225	5332	178
H(36B)	4206	5026	5932	178
H(36C)	2325	5450	6339	178
H(37A)	1312	587	3598	190
H(37B)	2427	1480	3458	190
H(37C)	581	1951	3910	190
H(38A)	2264	-1067	4729	175
H(38B)	2268	-923	5856	175
H(38C)	3939	-1117	5203	175

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C9 H18 N6.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

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

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(10)	71(1)	65(1)	90(1)	-17(1)	-35(1)	2(1)
N(11)	69(1)	68(1)	98(1)	-17(1)	-33(1)	0(1)
N(12)	71(1)	68(1)	91(1)	-19(1)	-31(1)	1(1)
N(13)	83(1)	78(1)	90(1)	-16(1)	-41(1)	0(1)
N(14)	71(1)	84(1)	107(1)	-23(1)	-26(1)	3(1)
N(15)	68(1)	83(1)	90(1)	-24(1)	-37(1)	6(1)
C(10)	76(1)	56(1)	93(1)	-16(1)	-39(1)	-1(1)
C(11)	66(1)	60(1)	88(1)	-16(1)	-32(1)	2(1)
C(12)	69(1)	58(1)	93(1)	-12(1)	-30(1)	-2(1)
C(13)	71(1)	81(1)	102(2)	-20(1)	-35(1)	5(1)
C(14)	75(1)	109(2)	119(2)	-20(1)	-43(1)	3(1)
C(15)	91(2)	92(2)	106(2)	-22(1)	-12(1)	0(1)
C(16)	69(1)	87(1)	138(2)	-11(1)	-29(1)	0(1)
C(17)	105(2)	88(1)	102(2)	-33(1)	-31(1)	-4(1)
C(18)	98(2)	101(2)	102(2)	-17(1)	-56(1)	-7(1)
N(30)	82(1)	83(1)	91(1)	-26(1)	-26(1)	-9(1)
N(31)	83(1)	96(1)	88(1)	-22(1)	-31(1)	-5(1)
N(32)	84(1)	72(1)	89(1)	-19(1)	-33(1)	3(1)
N(33)	110(1)	80(1)	104(1)	-7(1)	-35(1)	-3(1)
N(34)	106(1)	115(2)	102(1)	-42(1)	-33(1)	-20(1)
N(38)	88(1)	71(1)	93(1)	-18(1)	-36(1)	-5(1)
C(30)	73(1)	96(1)	95(1)	-35(1)	-26(1)	-6(1)
C(31)	75(1)	74(1)	89(1)	-24(1)	-27(1)	-1(1)
C(32)	78(1)	78(1)	86(1)	-19(1)	-26(1)	2(1)
C(33)	81(1)	77(1)	104(2)	-18(1)	-25(1)	-4(1)
C(34)	124(2)	95(2)	123(2)	14(1)	-59(2)	-22(1)
C(35)	126(2)	105(2)	104(2)	0(1)	-42(2)	6(2)
C(36)	133(2)	79(1)	129(2)	-22(1)	-25(2)	-10(1)
C(37)	128(2)	160(3)	95(2)	-44(2)	-36(2)	-33(2)
C(38)	116(2)	122(2)	125(2)	-51(2)	-13(2)	-39(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C9 H18 N6

N(10)-C(11)	1.318(2)	C(18)-N(13)-C(17)	116.89(18)
N(10)-C(10)	1.352(2)	C(12)-N(14)-C(15)	123.08(17)
N(11)-C(12)	1.330(2)	C(12)-N(14)-C(16)	120.41(19)
N(11)-C(10)	1.344(3)	C(15)-N(14)-C(16)	116.5(2)
N(12)-C(11)	1.336(3)	C(11)-N(15)-C(13)	122.75(17)
N(12)-C(12)	1.355(2)	N(13)-C(10)-N(11)	116.88(16)
N(13)-C(10)	1.341(2)	N(13)-C(10)-N(10)	117.84(19)
N(13)-C(18)	1.447(2)	N(11)-C(10)-N(10)	125.27(18)
N(13)-C(17)	1.450(3)	N(10)-C(11)-N(12)	127.04(15)
N(14)-C(12)	1.348(3)	N(10)-C(11)-N(15)	117.83(18)
N(14)-C(15)	1.430(3)	N(12)-C(11)-N(15)	115.13(18)
N(14)-C(16)	1.466(3)	N(11)-C(12)-N(14)	117.92(16)
N(15)-C(11)	1.358(2)	N(11)-C(12)-N(12)	125.22(19)
N(15)-C(13)	1.445(3)	N(14)-C(12)-N(12)	116.84(18)
C(13)-C(14)	1.513(3)	N(15)-C(13)-C(14)	110.48(19)
N(30)-C(31)	1.332(3)	C(31)-N(30)-C(30)	113.04(19)
N(30)-C(30)	1.364(3)	C(30)-N(31)-C(32)	114.32(17)
N(31)-C(30)	1.318(3)	C(32)-N(32)-C(31)	113.54(17)
N(31)-C(32)	1.348(3)	C(32)-N(33)-C(35)	122.2(2)
N(32)-C(32)	1.340(2)	C(32)-N(33)-C(36)	121.61(19)
N(32)-C(31)	1.352(3)	C(35)-N(33)-C(36)	116.1(2)
N(33)-C(32)	1.351(3)	C(30)-N(34)-C(38)	122.5(2)
N(33)-C(35)	1.458(3)	C(30)-N(34)-C(37)	118.2(2)
N(33)-C(36)	1.460(3)	C(38)-N(34)-C(37)	118.0(2)
N(34)-C(30)	1.361(3)	C(31)-N(38)-C(33)	124.90(17)
N(34)-C(38)	1.420(3)	N(31)-C(30)-N(34)	118.0(2)
N(34)-C(37)	1.461(3)	N(31)-C(30)-N(30)	126.49(19)
N(38)-C(31)	1.351(2)	N(34)-C(30)-N(30)	115.5(2)
N(38)-C(33)	1.437(3)	N(30)-C(31)-N(38)	118.07(19)
C(33)-C(34)	1.485(3)	N(30)-C(31)-N(32)	126.57(17)
		N(38)-C(31)-N(32)	115.35(17)
C(11)-N(10)-C(10)	113.88(17)	N(32)-C(32)-N(31)	125.9(2)
C(12)-N(11)-C(10)	114.68(15)	N(32)-C(32)-N(33)	117.69(19)
C(11)-N(12)-C(12)	113.78(17)	N(31)-C(32)-N(33)	116.37(18)
C(10)-N(13)-C(18)	120.85(18)	N(38)-C(33)-C(34)	111.8(2)
C(10)-N(13)-C(17)	121.88(16)		

Table 6. Torsion angles [$^{\circ}$] for C9 H18 N6.

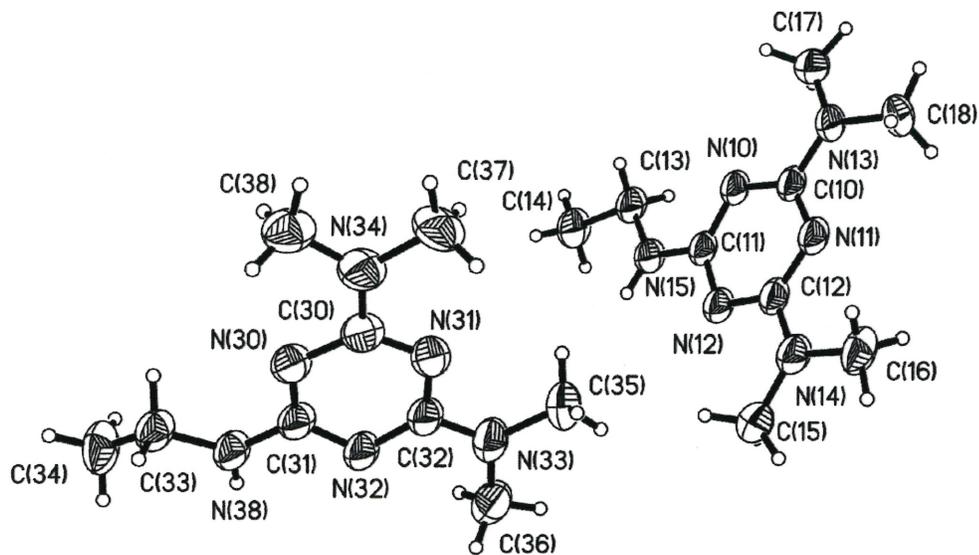
C(18)-N(13)-C(10)-N(11)	6.7(3)
C(17)-N(13)-C(10)-N(11)	179.30(19)
C(18)-N(13)-C(10)-N(10)	-174.31(19)
C(17)-N(13)-C(10)-N(10)	-1.7(3)
C(12)-N(11)-C(10)-N(13)	-178.37(17)
C(12)-N(11)-C(10)-N(10)	2.7(3)
C(11)-N(10)-C(10)-N(13)	177.47(16)
C(11)-N(10)-C(10)-N(11)	-3.6(3)
C(10)-N(10)-C(11)-N(12)	1.0(3)
C(10)-N(10)-C(11)-N(15)	-178.56(17)
C(12)-N(12)-C(11)-N(10)	2.1(3)
C(12)-N(12)-C(11)-N(15)	-178.34(17)
C(13)-N(15)-C(11)-N(10)	4.9(3)
C(13)-N(15)-C(11)-N(12)	-174.70(19)
C(10)-N(11)-C(12)-N(14)	179.27(18)
C(10)-N(11)-C(12)-N(12)	1.0(3)
C(15)-N(14)-C(12)-N(11)	179.90(19)
C(16)-N(14)-C(12)-N(11)	-0.1(3)
C(15)-N(14)-C(12)-N(12)	-1.6(3)
C(16)-N(14)-C(12)-N(12)	178.31(18)
C(11)-N(12)-C(12)-N(11)	-3.1(3)
C(11)-N(12)-C(12)-N(14)	178.52(18)
C(11)-N(15)-C(13)-C(14)	-179.81(19)
C(32)-N(31)-C(30)-N(34)	178.3(2)
C(32)-N(31)-C(30)-N(30)	-0.2(3)
C(38)-N(34)-C(30)-N(31)	172.0(2)
C(37)-N(34)-C(30)-N(31)	5.6(3)
C(38)-N(34)-C(30)-N(30)	-9.3(4)
C(37)-N(34)-C(30)-N(30)	-175.7(2)
C(31)-N(30)-C(30)-N(31)	-1.7(3)
C(31)-N(30)-C(30)-N(34)	179.75(19)
C(30)-N(30)-C(31)-N(38)	-174.96(18)
C(30)-N(30)-C(31)-N(32)	3.8(3)
C(33)-N(38)-C(31)-N(30)	-5.0(3)
C(33)-N(38)-C(31)-N(32)	176.02(19)
C(32)-N(32)-C(31)-N(30)	-3.8(3)
C(32)-N(32)-C(31)-N(38)	175.03(18)
C(31)-N(32)-C(32)-N(31)	1.5(3)
C(31)-N(32)-C(32)-N(33)	-176.92(19)
C(30)-N(31)-C(32)-N(32)	0.3(3)
C(30)-N(31)-C(32)-N(33)	178.7(2)
C(35)-N(33)-C(32)-N(32)	179.5(2)
C(36)-N(33)-C(32)-N(32)	-4.4(4)
C(35)-N(33)-C(32)-N(31)	1.0(3)
C(36)-N(33)-C(32)-N(31)	177.0(2)
C(31)-N(38)-C(33)-C(34)	158.2(2)

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C9 H18 N6.

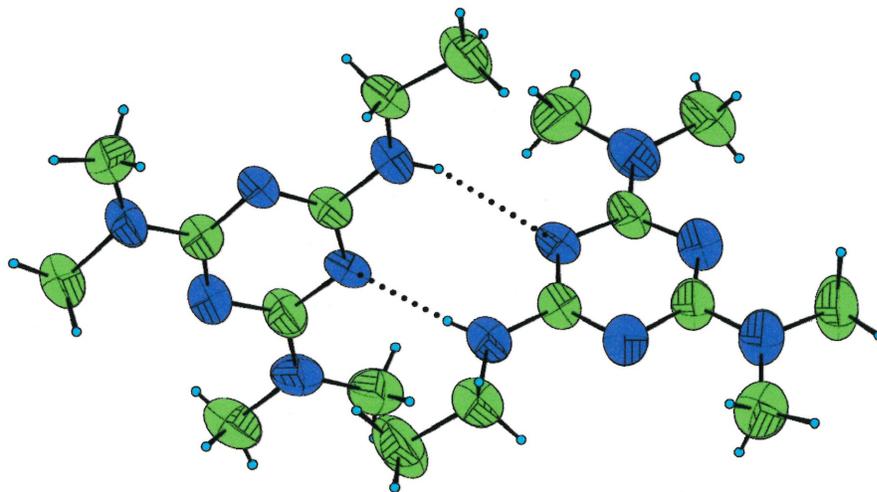
D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(15)-H(15)	N(32)#1	0.86	2.41	3.227(3)	158.7
N(38)-H(38)	N(12)#1	0.86	2.18	3.038(3)	176.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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



ORTEP view of the C₉ H₁₈ N₆ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.



View of one dimer with the hydrogen bonds.

REFERENCES

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. (1997). SHELXL97, 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. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.