

Université de Montréal

**Études des interactions faibles et leur influence sur
l'assemblage des borates dérivés du 2,2'-biphénol**

par

Par Emilie Voisin

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

Avril 2006

© Emilie Voisin, 2006



Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des Études Supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Études des interactions faibles et leur influence sur
l'assemblage des borates dérivés du 2,2'-biphénol**

Présenté par :

Emilie Voisin

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Shawn Collins

James D. Wuest

Richard Martel

Dédicace

À tous ceux que j'aime et qui m'ont donné la force et le courage de croire en moi afin d'aller encore plus loin, merci mille fois et je vous embrasse.

Sommaire

Le génie cristallin se consacre à comprendre et contrôler l'organisation moléculaire à l'état solide. Même aujourd'hui, il est impossible de prédire comment une molécule va cristalliser pour former une structure en trois dimensions. Plusieurs groupes de recherche se sont penchés sur le contrôle de la cristallisation en utilisant des molécules qui s'associent de façon spécifique pour former des réseaux supramoléculaires robustes. Les groupements de reconnaissance qui sont fixés sur les molécules utilisées vont guider l'assemblage en trois dimensions lors de la cristallisation. Ces dernières vont s'assembler via des interactions faibles, plus souvent les ponts hydrogène. Les réseaux de ce type sont typiquement ouverts et ont de l'espace pour l'inclusion de molécules invitées. Les réseaux ioniques poreux sont particulièrement intéressants car ils peuvent permettre des échanges d'ions de façon sélective à l'état cristallin. Des études sur des réseaux liés via des ponts hydrogène de dérivés du tétraphénylborate ont montré que la nature du contre-ion n'a pas d'influence sur la structure cristalline observée. Dans cette présente étude, divers sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol ont été synthétisés et cristallisés avec différents contre-ions. Dans ce système, le contre-ion utilisé a une influence sur le motif de reconnaissance entre les borates lors de la cristallisation dans les mêmes conditions. De plus, la substitution des sels de bore a permis d'étudier les effets sur la structure cristallographique des composés. Plus particulièrement, il a été possible d'étudier plus en profondeur les interactions faibles présentes entre des halogènes et des groupements de reconnaissance pouvant faire des ponts hydrogène. Les résultats obtenus montrent que ces interactions peuvent diriger l'assemblage en trois dimensions de composés organiques.

Mots clés

Chimie supramoléculaire, génie cristallin, tectonique moléculaire, interactions faibles, auto-assemblage, cristallisation, ponts hydrogène, contre-ion.

Abstract

Crystal engineering focuses on understanding and controlling molecular organization in the solid state. Even now, it is impossible to predict how a given molecule will crystallize to form a three-dimensional structure. Controlling crystallization by using molecules that associate specifically to produce robust supramolecular networks has been the goal of much recent research. Recognition groups, fixed on specific molecules, will guide the molecular assembly during the crystallization. Such molecules associate to form complex networks held together by weak interactions such as hydrogen bonds. Such networks are typically open and have space for including guests. Porous ionic networks are of particular interest because they may permit selective ion exchange in the solid state. Previous studies of hydrogen-bonded anionic networks based on tetraphenylborates showed that the counter-ion had no influence on the structure. In the present study, various borate salts derived from 2,2'-biphenol have been synthesized and crystallized with different counter-ions. The counter-ions for this system have an influence on the type of recognition pattern observed when the salts are crystallized under the same conditions. Also, the substitution of these salts produced different networks in which it is possible to study the effect of weak interactions on the crystallographic structure. Moreover, weak interactions produced by halogens and recognition groups bearing hydrogen-bond donors and acceptors have been investigated. These interactions are able to direct molecular assembly in three dimensions.

Key words

Supramolecular chemistry, crystal engineering, molecular tectonics, weak interactions, self-assembly, crystallization, hydrogen bonds, counter-ion.

Remerciements

Je voudrais prendre quelques instants pour remercier tout ceux et celles qui ont participé, de loin ou de proche, au succès de mes études graduées à l'Université de Montréal.

Tout d'abord, au professeur James D. Wuest, qui m'a donné la chance d'entreprendre mes recherches au sein de son groupe de recherche. Rigoureux et plein d'enthousiasme envers la science, j'ai appris la discipline et l'autonomie ainsi qu'un goût pour le travail bien fait. Merci Jim!!!

Ensuite, il ne faudrait pas oublier tous les professeurs avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui ont fait de moi la personne que je suis maintenant. Merci beaucoup à Jeffrey Keillor, Andreea Schmitzer, Will Skene et André Beauchamp.

Merci à tous les collègues de travail, passés et actuels, avec qui j'ai beaucoup appris. Merci tout particulier au post-docs comme le Dr Greg Patenaude et tout particulièrement le Dr Kenneth Maly. Sans vous je n'y serais pas arrivée.

Merci à mes amis proches et à ma famille pour votre support inconditionnel et votre amour sans limites.

Table des matières

Dédicace.....	1
Sommaire	2
Mots clés	2
Abstract	3
Key words	3
Remerciements.....	4
Table des matières	5
Liste des figures	9
Liste des tableaux.....	15
Abréviations et symboles.....	16
Chapitre 1 : Introduction.....	17
1.1 Motivations générales du projet	17
A) Les sels de bore.....	17
B) La chimie supramoléculaire	19
C) La tectonique moléculaire	21
1.2 Le projet de recherche	27
Chapitre 2 : Influence du contre-ion et des interactions intermoléculaires sur la cristallisation des borates dérivés du 2,2'-biphénol	33
2.1 Introduction.....	33
2.2 Synthèse	33
2.3 Analyse des structures cristallographiques	34
Borodi(o,o'-biphénolate) d'ammonium (1).....	36
Borodi (o,o'-biphénolate) de diméthylammonium (2).....	41
Borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (3).....	44
Borodi(o,o'-biphénolate) de tétraéthylammonium (4).....	48
Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapropylammonium (5).....	52
Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrabutylammonium (6).....	55
Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapentylammonium (7).....	59
Borodi(o,o'-biphénolate) de tétraphénylphosphonium (8).....	60

Borodi(o,o'-biphénolate) de (S)-(-)-méthylbenzylammonium (9).....	64
Borodi(o,o'-biphénolate) de (±)-méthylbenzylammonium (10).....	69
2.4 Résumé de l'analyse des effets du contre-ion sur la structure cristallographique des borates non-substitué.....	71
2.5 Fluorescence des sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol	73
2.6 Conclusions et perspectives.....	77
Chapitre 3 : Étude des interactions faibles dans les borates dérivés du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol.....	79
3.1 Introduction.....	79
3.2 Synthèse des sels 11 et 12	80
3.3 Analyse des structures cristallographiques du sel 11	80
Analyse de la structure du solvate A	81
Analyse de la structure du solvate B	86
3.4 Structure cristallographique du sel 12	90
3.5 Conclusions sur l'analyse des structures des sels 11 et 12	93
3.6 Perspectives	94
Chapitre 4 : Effet de la substitution avec les groupements de reconnaissance de type diaminotriazine	95
4.1 Introduction.....	95
4.2 Synthèse	96
4.3 Analyse de la structure cristallographique du sel 13	98
4.4 Analyse de la structure cristallographique du sel 14	98
4.5 Conclusions.....	98
Chapitre 5: Conclusions et perspectives.....	99
5.1 : Retour sur les travaux effectués	99
5.2 : Perspectives	100
Chapitre 6 : Partie expérimentale	101
6.1 : Considérations sur la partie expérimentale	101
6.1.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	101
6.1.2 Spectrofluorimétrie	101
6.1.3 Spectrométrie de masse	101

6.1.4 Points de fusion.....	102
6.1.5 Analyses élémentaires	102
6.1.6 Diffraction des rayons-X	102
6.1.7 Solvants et produits chimiques.....	102
6.1.8 Purification par chromatographie.....	103
6.1.9 Méthode de cristallisation par diffusion lente	103
6.2 : Synthèse.....	104
6.2.1 : Préparation des sels non-substitués	104
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) d'ammonium (1).....	104
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de diméthylammonium (2).....	104
Méthode générale pour la synthèse des sels de bore ayant des contre-ions tétraalkylammonium.	105
Synthèse du borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (3).....	105
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétraéthylammonium (4).....	105
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapropylammonium (5).....	106
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrabutylammonium (6).....	106
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapentylammonium (7).....	106
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétraphénylphosphonium (8).....	107
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de (S)-(-)-méthylbenzylammonium (9).....	107
Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de (±)-méthylbenzylammonium (10).....	108
6.2.2 : Préparation des dérivés bromés des sels de bore	109
Synthèse du 5,5'-dibromo-2,2'-biphenol (15).....	109
Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrabromoborodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (11).....	110
Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrabromoborodi(o,o'-biphenolate) de tétrabutylammonium (12).....	110
6.2.3: Préparation des sels substitués avec un groupement diaminotriazine	111
Synthèse du 5,5'-dibromo-2,2'-dibenzyloxybiphényl (16).....	111
Synthèse du 5,5'-dicyano-2,2'-dibenzyloxybiphényl (17).....	112
Synthèse du 5,5'-dicyano-2,2'-biphénol (18).....	113
Synthèse du 5,5'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)-2,2'-biphénol (19)	113

Synthèse du 5,5',5'',5'''-tetrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (13)	114
Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)borodi(o,o'-biphenolate) de tétrabutylammonium (14)	115
Références.....	116
Annexe 1 : Rapports des analyses cristallographiques.....	121
Composé 1 : Étude Jiw855	122
Composé 2 : Étude Jiw795	123
Composé 3 : Étude Jiw797	124
Composé 4 : Étude Jiw858	125
Composé 5 : Étude Jiw867	126
Composé 6 : Étude Jiw854	127
Composé 7 : Étude Jiw917	128
Composé 8 : Étude Jiw945	129
Composé 9 : Étude Jiw993	130
Composé 10 : Étude JW1034	131
Composé 11-A : Étude Jiw948.....	132
Composé 11-B : Étude Jiw910	133
Composé 12 : Étude Jiw947	134

Liste des figures

- Figure 1.1 : Borate montrant une activité anti-fongique importante..... 18
- Figure 1.2 : Macrolides naturels dont la structure est caractérisée par la présence d'un borate..... 18
- Figure 1.3 : Représentation schématique de la coordination métal-ligand effectuée par le groupe de Lehn. 20
- Figure 1.4: Composé glycoluril s'assemblant via des ponts hydrogène..... 20
- Figure 1.5 : Schéma représentant le principe de la tectonique moléculaire..... 22
- Figure 1.6: Patrons de reconnaissance observés avec les groupements de reconnaissance de type diaminotriazine. **A** : Tête-à-tête, **B** : Tête-à-côté, **C** : Côté-à-côté. Les lignes pointillées représentent les ponts hydrogène..... 23
- Figure 1.7 : Patron de reconnaissance observé avec les groupements de reconnaissance de type pyridone..... 23
- Figure 1.8 : Patrons de reconnaissance observés avec les groupements de reconnaissance de type acide boronique. **A** : Dimère, **B** : Rubans. 24
- Figure 1.9 : Interactions aromatiques de type empilement π (**I**) et CH-aromatique selon un motif tête-à-côté (**II**) ou face-à-face (**III**)..... 25
- Figure 1.10 : Interactions faibles de type C-H...lien double qui peuvent être observées dans les réseaux cristallins..... 25
- Figure 1.11 : Patrons de reconnaissance observés avec des atomes de brome dans les structures cristallographiques : **I** (face-à-face), **II** (face-à-côté), **III** (CBr-aromatique). 25
- Figure 1.12 : a) Structure du dérivé DAT du tétraphénylméthane. b) Réseau observé lors de la cristallisation dans l'acide formique/dioxane, vu selon l'axe c. Les molécules du composé, en bleu, sont reliées entre elles par des ponts hydrogène. Les canaux formés contiennent des molécules d'acide formique et de dioxane..... 28
- Figure 1.13: a) Structure du dérivé DAT du tétraphénylborate. b) Schéma du réseau poreux obtenu lors de la cristallisation du sel ayant le tétraphénylphosphonium comme contre-ion, vu selon l'axe a. Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution du sel dans du DMSO..... 29
- Figure 1.14 : Équilibre conformationnel entre les deux énantiomères du biphenol. 31
- Figure 1.15 : Équilibre conformationnel (proatropoisomérisme) des biphenols pontés. 31

- Figure **1.16** : Image représentant l'équilibre conformationnel dans les composés spiranniques dérivés du bore. 32
- Figure **2.1** : Représentation schématique des deux conformations du borate : SS (rouge) et RR (bleu). 35
- Figure **2.2** : Image des deux énantiomères RR (bleu) et SS (rouge) observés dans la structure du sel **1**. 36
- Figure **2.3** : Représentation de la structure du sel **1** selon l'axe *b*, montrant un réseau de 2 x 3 x 2 mailles. Les différents rubans interagissent de façon à former les canaux qui contiennent les contre-ions et les molécules de solvant (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les contre-ions et les molécules de solvant (désordonnées) sont présents. À droite : rubans seulement. Le carré noir représente une maille du réseau. 37
- Figure **2.4** : Représentation de la structure du sel **1**, montrant des interactions observées entre les borates appartenant à un même ruban, vue selon l'axe *c*. Les lignes pointillées représentent les interactions CH-aromatique et CH-O entre les deux borates de configuration RR. Les chiffres correspondent aux distances en Å entre les atomes qui interagissent entre eux : hydrogène-oxygène et hydrogène-centroïde. 38
- Figure **2.5** : Représentation des interactions CH-aromatique entre les borates de configuration opposée appartenant à des rubans différents dans la structure du sel **1**. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir (RR en bleu et SS en rouge). 39
- Figure **2.6** : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel **1**, vue selon l'axe *a*. (RR en bleu et SS en rouge). 39
- Figure **2.7** : Image des ponts hydrogène (lignes pointillées bleues) entre les borates et les contre-ions dans la structure du sel **1**. Les ammoniums sont désordonnés dans la structure et les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté (RR en bleu et SS en rouge). 40
- Figure **2.8** : Représentation de la structure du sel **2** selon l'axe *a*, montrant 3 x 2 x 2 mailles. Les rubans, composés d'un seul énantiomère, interagissent entre eux de façon à former les canaux qui contiennent les cations ammonium et les molécules de DMF (enlevées pour plus de clarté; borate RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : rubans seulement. Le carré noir représente une maille du réseau. 41
- Figure **2.9** : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates de même configuration dans un ruban dans la structure du sel **2**. 42

- Figure **2.10** : Représentation de la structure du sel **2** montrant des interactions entre les borates appartenant à différents rubans. Les lignes pointillées noires représentent les interactions entre l'atome d'hydrogène du borate SS (rouge) et le lien double appartenant au borate RR (bleu). Ces interactions sont longues d'environ 3.10 Å..... 42
- Figure **2.11** : Représentation des ponts hydrogène (lignes pointillées vertes) formés par le diméthylammonium dans la structure du sel **2**..... 43
- Figure **2.12** : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel **2**. Vues selon les axes *b* (gauche) et *c* (droite). 43
- Figure **2.13**: Représentation de la structure du sel **3** selon l'axe *c*, montrant un réseau de 1 x 1 x 3 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À droite : les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté. À gauche : rubans seulement. 44
- Figure **2.14** : Représentation des hélices RR observées dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe *b*. À gauche : vue en CPK (représentation des borates en fonction des rayons de van der Waals des atomes, ou encore du volume qu'ils occupent dans l'espace). À droite : représentation linéaire reliant les atomes de bore centraux mettant en évidence la structure en hélice. 45
- Figure **2.15** : Représentation des hélices SS observées dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe *b*. À gauche : vue en CPK. À droite : représentation linéaire reliant les atomes de bore centraux mettant en évidence la structure en hélice..... 45
- Figure **2.16** : Représentation des hélices formant des canaux dans la structure du sel **3**. À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue en CPK selon l'axe *a*. 46
- Figure **2.17** : Représentation de la jonction entre quatre hélices (gauche) et interactions de type CH-aromatique (lignes vertes pointillées) entre des borates appartenant à différentes hélices (droite) dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe *c*..... 46
- Figure **2.18** : Représentation de certaines interactions (lignes pointillées vertes) entre les borates et le cation ammonium dans la structure du sel **3**. Les croix représentent le centre aromatique avec lequel le contre-ion interagit. 47
- Figure **2.19** : Représentation de la structure du sel **4** selon l'axe *c* montrant 2 x 2 x 3 mailles. Les rubans interagissent entre eux afin de former les canaux qui contiennent les cations ammonium. À droite : les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau. 48
- Figure **2.20** : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates dans la structure du sel **4**. À gauche : entre deux borates de même configuration dans un ruban. À droite : entre deux borates appartenant à différents rubans. 49
- Figure **2.21** : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel **4**, vue selon l'axe *b* (RR en bleu et SS en rouge). 50

- Figure 2.22 : Représentation d'une interaction (ligne pointillée verte) de type CH-aromatique entre des borates de même configuration appartenant à des couches différentes dans la structure du sel 4. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir..... 50
- Figure 2.23 : Représentation des interactions intermoléculaires (lignes vertes pointillées) effectuées par le contre-ion avec les borates avoisinants dans la structure du sel 4. 51
- Figure 2.24 : Représentation de la structure du sel 5, vue selon l'axe *a*, de 1 x 2 x 2 mailles. À gauche : les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté. Le losange noir représente une maille du réseau..... 52
- Figure 2.25 : Représentation des colonnes de borates dans la structure du sel 5. À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue selon l'axe *a*..... 53
- Figure 2.26 : Image d'une interaction CH-aromatique (ligne pointillée verte) entre les borates de configurations opposées à l'intérieur d'une colonne dans la structure du sel 5. 53
- Figure 2.27 : Représentation des borates et des contre-ions à l'intérieur d'une colonne dans la structure du sel 5. Des interactions de type CH-aromatique et CH-O (non-montrées) sont présentes dans cette région de la structure..... 54
- Figure 2.28 : Représentation de la structure du sel 6 montrant 2 x 2 x 2 mailles. À gauche : vue selon l'axe *a*. À droite : vue selon l'axe *b* (RR en bleu et SS en rouge). .. 55
- Figure 2.29 : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates de même configuration appartenant à différents dimères dans la structure du sel 6 (RR en bleu et SS en rouge). La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir. 56
- Figure 2.30 : Représentation des colonnes de borate observées dans la structure du sel 6. À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue selon l'axe *a*. 57
- Figure 2.31 : Représentation de certaines interactions intermoléculaires (CH-aromatique et CH-O) entre un borate et un contre-ion dans la structure du sel 6. Les interactions présentes ne sont pas toutes montrées pour plus de clarté. 57
- Figure 2.32 : Représentation des colonnes de borates formées par les dimères de borates reliés par des interactions de type CH-aromatique dans la structure du sel 6, vue selon l'axe *b*..... 58
- Figure 2.33 : Représentation de l'assemblage des paires de colonnes par interactions de van der Waals dans la structure du sel 6, vue selon le plan *ac* (RR en bleu et SS en rouge). 58

Figure 2.34 : Représentation de la structure du sel **8**, selon l'axe *a*, montrant 3 x 2 x 2 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : avec les contre-ions (PPh₄⁺). À droite : sans les contre-ions. Le carré noir représente une maille du réseau. 60

Figure 2.35 : Représentation des interactions (lignes pointillées vertes) de type CH-aromatique entre les borates de même configuration formant un feuillet dans la structure du sel **8**. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir. 61

Figure 2.36 : Représentation des interactions aromatiques observées avec un contre-ion tétraphénylphosphonium à l'intérieur des canaux dans la structure du sel **8**. Les contre-ions sont liés à deux borates de configuration opposée. Les distances entre les deux cycles aromatiques (dans le plan) et centre à centre sont montrées. 62

Figure 2.37 : Représentation des interactions (CH-aromatique et $\pi \cdots \pi$ (centre à centre)) observées à l'intérieur des canaux dans la structure du sel **8** avec quatre borates et quatre contre-ions (PPh₄⁺). Les distances entre les cycles faisant de l'empilement π ont été omises pour plus de clarté. Les contre-ions sont liés à deux borates de configuration opposée. 62

Figure 2.38 : Représentation de la structure du sel **9** selon l'axe *b* de 2 x 3 x 2 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : avec les cations ammonium, les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté. À droite : sans les contre-ions et les molécules de solvant. Le losange noir représente une maille du réseau. 65

Figure 2.39 : Représentation des interactions faibles entre les borates formant un ruban dans la structure du sel **9**. À gauche : CH-O. À droite: CH-aromatique. 65

Figure 2.40 : Représentation des interactions (lignes vertes pointillées) entre le premier type de borate et les contre-ions dans la structure du sel **9**. Chaque cation ammonium est relié à un borate via un pont hydrogène et une interaction de type $\pi \cdots \pi$. Les mêmes interactions sont observées avec les borates de configuration opposée. À gauche : selon l'axe *c*. À droite : selon l'axe *b*. 66

Figure 2.41 : Représentation des ponts hydrogène entre le second type de borate et les molécules de méthanol dans la structure du sel **9**. Les mêmes interactions sont observées avec les borates de configuration opposée. 67

Figure 2.42 : Représentation des ponts hydrogène (lignes pointillées bleues) dans l'environnement d'un cation ammonium dans la structure du sel **9**. 67

Figure 2.43 : Représentation des ponts hydrogène à l'intérieur d'une cavité formée par quatre borates dans la structure du sel **9**. 68

Figure 2.44 : Représentation des couches observées dans la structure du sel **9**, vue selon l'axe *c*. 68

Figure 2.45 : Représentation de la reconnaissance chirale entre les borates et les contre-ions dans la structure du sel **10**. À gauche : Borate RR faisant des interactions intermoléculaires avec le cation ammonium S. À droite : Borate SS faisant des interactions intermoléculaires avec le cation ammonium R. 70

Figure 2.46 : Représentation du spectre électromagnétique de la lumière mettant en évidence la région du visible. 73

Figure 2.47 : Image de la fluorescence des borates en solution. À gauche : DMF seulement. À droite : sel **4** (NEt_4^+) à 6 mg/mL dans le DMF. 75

Schéma 3.1. Synthèse des borates dérivés du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol. Rendements: **11** (X = Me) : 56%, **12** (X = Bu) : 68%.^{5,76} 80

Figure 3.1 : Représentation des couches de borates observées dans la structure du solvate **A** du sel **11**. À gauche : couches de borates selon le plan *ac*. À droite : interactions brome-brome (lignes pointillées) entre deux borates de configurations différentes appartenant à des couches distinctes (RR en bleu et SS en rouge). Les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté..... 82

Figure 3.2 : Représentation d'une couche de borates dans la structure du solvate **A** du sel **11**, avec les contre-ions, vue selon l'axe *a* montrant 1 x 2 x 2 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : rubans seulement. Le carré noir représente une maille du réseau. 83

Figure 3.3 : Représentation des borates de même configuration, appartenant à un même ruban dans la structure du solvate **A** du sel **11**. À gauche : ruban composé de borates de configuration SS. À droite : interactions de type CH-aromatique (lignes pointillées) entre des borates de même la configuration. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante. 83

Figure 3.4 : Représentation de l'empilement π entre les borates appartenant à différents rubans dans la structure du solvate **A** du sel **11**. À gauche : deux rubans. À droite : empilement π entre deux borates de configuration opposée. Les distances centre à centre (gauche, 3.70(8) Å) et entre les cycles (droite, 3.35(4) Å) ont été montrées..... 84

Figure 3.5 : Représentation des interactions faibles (lignes pointillées) entre le cation tétraméthylammonium et les borates dans la structure du solvate **A** du sel **11**, vue selon l'axe *a*. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante. 85

Figure 3.6 : Représentation de la structure du solvate **A** du composé **11** montrant 3 x 2 x 2 mailles, vue selon l'axe *a*. Les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté..... 85

Figure 3.7 : Représentation de la structure du solvate **B** du sel **11** montrant 3 x 2 x 2 mailles, vue selon l'axe *a*. À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : Les cations et les molécules de solvant ont été enlevés (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau. 86

Figure 3.9 : Représentation des interactions de type brome-brome entre les feuillets de borates dans la structure du solvate **B** du composé **11**. Les atomes de brome ont été mis en brun. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante. 88

Figure 3.10 : Représentation des interactions secondaires (lignes pointillées) dans lesquelles prennent part les molécules de méthanol dans le solvate **B** du sel **11**..... 88

Figure 3.11 : Représentation de certaines des interactions intermoléculaires (lignes pointillées) effectuées par les cations dans la structure du solvate **B** du composé **11**.... 89

Figure 3.12 : Représentation de la structure du composé **12** selon l'axe *a* montrant 3 x 2 x 2 mailles. À gauche : avec les contre-ions. À droite : sans les contre-ions (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau. 90

Figure 3.13 : Représentation des interactions brome-brome (lignes pointillées) entre les différents feuillets dans la structure du sel **12**. 91

Figure 3.14 : Représentation de certaines interactions intermoléculaires (lignes vertes pointillées) entre le cation et le borate dans la structure du sel **12**. Les interactions présentes n'ont pas toutes été indiquées pour des raisons de clarté..... 92

Liste des tableaux

Tableau 2-1. Liste des contre-ions utilisés dans les divers sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol..... 34

Abréviations et symboles

Å: Angström

Bu : Butyle

CAHB : Charge-Assisted Hydrogen Bonding

CCM : Chromatographie sur couche mince

Cyt : Cytosine

°C : Degré celsius

δ : Déplacement chimique

DAT : Diaminotriazine

DMF : Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Et : Éthyle

g : gramme

J : Constante de couplage

MHz : Mégahertz

Me : Méthyle

mL : millilitre

mmol : millimole

MOF : Metal-Organic Framework

MOM: Méthoxyméthyle

Pent: Pentyle

Ph: Phényle

Pr: Propyle

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SMHR: Spectre de masse haute résolution

TPB : Tétraphénylborate

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Motivations générales du projet

A) Les sels de bore

Les sels de bore sont connus depuis très longtemps et sont fortement étudiés par un grand nombre de chercheurs. Plus particulièrement Steinberg a fait des travaux importants sur le sujet.¹ Ils sont utilisés dans plusieurs domaines pour leurs propriétés électrochimiques et catalytiques. À cette fin, Goh *et al.*² ont utilisé des sels comme le tétraphénylborate de tétrabutylammonium dans le but de contrôler la polymérisation de résines de type époxy-phénolique. Les résultats montrent que ce type d'additif augmente la stabilité thermique lors de la manipulation et de l'entreposage de ces résines. Il en ressort que les sels de bore sont plus efficaces que les autres sels d'ammonium utilisés dans le passé pour augmenter la stabilité de ces résines. Il a également été rapporté que les tétraarylbورات sont utiles dans le domaine de la chimie analytique.³ Plus particulièrement, des sels de tétraphénylborate étaient utilisés dans les années 40 pour faire précipiter les monocations de potassium, de césium et d'ammonium quaternaire.⁴ Enfin, les potentiels d'oxydo-réduction de ces sels ont également été étudiés.⁵ Il a été montré que les borates dérivés des phénols ont des valeurs d'oxydo-réduction plus élevées que celles des phénols libres.

Il est également possible d'identifier d'autres applications pour l'acide borique et les produits qui en sont dérivés. Ces derniers se sont montrés efficaces en tant que composés anti-fongiques grâce à leur degré d'activité élevé et leur faible toxicité pour les mammifères.⁶ Il est donc possible d'utiliser ces composés pour protéger des surfaces des bactéries, des champignons et des insectes. Les borates sont utilisés en tant que préservatif pour le bois depuis très longtemps.⁷ Cependant, la grande solubilité dans l'eau de ces composés est problématique puisque le délavement des surfaces exposées aux intempéries rend la protection moins efficace dans le temps. Il est donc primordial

de trouver un dérivé du bore ayant les mêmes propriétés anti-fongiques et une faible toxicité, tout en étant peu soluble dans l'eau. Carr *et al.*⁸ ont tenté de développer des dérivés du bore qui répondraient à ces exigences (Figure 1.1). Ce type de composé s'est montré plus efficace que l'acide borique dans les tests mesurant l'activité anti-fongique envers les champignons *G. abietinum* et *P. tephropora*.

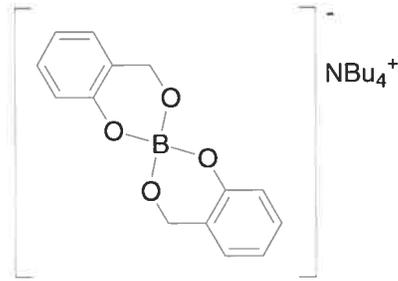


Figure 1.1 : Borate montrant une activité anti-fongique importante.

Les macrolides sont des antibiotiques, naturels ou synthétiques, qui sont caractérisés par leur structure macrocyclique complexe. Certains macrolides montrent la présence d'un atome de bore central sous la forme d'un borate (Figure 1.2). Ces derniers sont intéressants car ils sont de bons candidats antibiotiques et peuvent être utilisés grâce à leur potentiel anti-tumoral.⁹

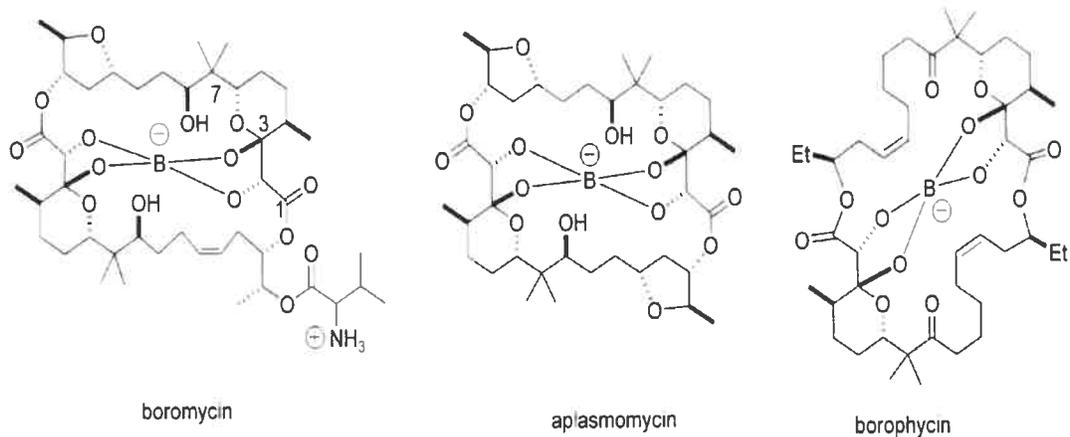


Figure 1.2 : Macrolides naturels dont la structure est caractérisée par la présence d'un borate.

Enfin, il est possible d'utiliser des sels de bore dans le contexte des réactions asymétriques. L'utilisation de cations chiraux dans le cadre de la catalyse asymétrique par transfert de phase ouvre la voie à un grand nombre de composés possédant des centres asymétriques.¹⁰ Les cations comme le cinchonidium ont montré une grande efficacité à induire l'énantiosélectivité dans certaines réactions tel que les cyclopropanations¹¹, les cyclisations oxydatives¹², les alkylations d'énolates¹³ et les réactions de Michael.¹⁴ Il est également possible de trouver certains exemples dans lesquels des borates dérivés du Binol énantiomériquement pur ont été utilisés dans ce but précis.¹⁵

Il est donc facile de voir un grand nombre d'applications pratiques aux sels de bore. Il a donc été entrepris d'utiliser ces derniers afin d'en analyser le potentiel en chimie supramoléculaire et plus particulièrement en tectonique moléculaire. Ces deux concepts importants sont expliqués dans les sections suivantes.

B) La chimie supramoléculaire

Le domaine de la chimie supramoléculaire est vaste et de mieux en mieux connu. Les chimistes qui travaillent dans ce domaine se servent des interactions intermoléculaires afin de construire des super-structures composées de molécules plus simples. Les interactions qui sont le plus souvent utilisées sont les ponts hydrogène, les liaisons de coordination, les interactions électrostatiques, les interactions aromatiques et les forces de van der Waals.¹⁶ Les groupements fonctionnels que l'on greffe sur les molécules que l'on désire auto-assembler vont produire des patrons de reconnaissance, ou synthons supramoléculaires¹⁷, qui sont prévisibles et reproductibles. Une fois les sous-unités mises dans les bonnes conditions, ces dernières seront en mesure de créer la super-structure désirée.¹⁸

Jean-Marie Lehn, un des pères dans le domaine de la chimie supramoléculaire, a publié un grand nombre d'articles divers sur le sujet. Plus particulièrement, son groupe a mis des efforts sur la création de dispositifs moléculaires dont on pouvait contrôler la

structure par l'utilisation contrôlée d'ions métalliques. En effet, après la synthèse d'un ligand, il est possible d'en modifier la configuration par l'utilisation d'ions métalliques ayant des degrés d'oxydation variés (Figure 1.3). Il en sortira que la coordination ligand-métal se fera de façon spécifique et contrôlée.¹⁹

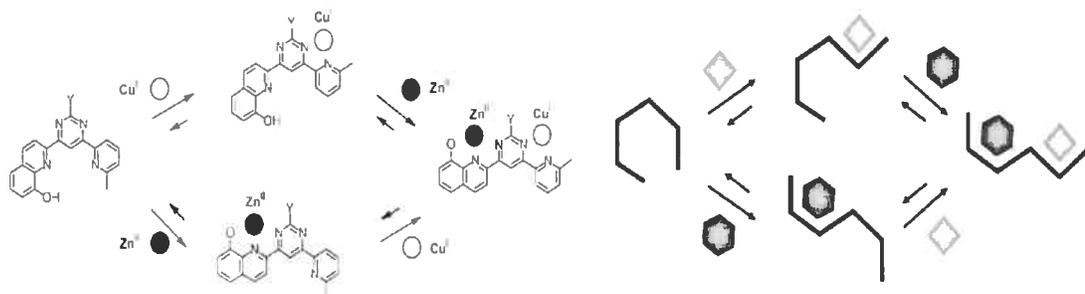


Figure 1.3 : Représentation schématique de la coordination métal-ligand effectuée par le groupe de Lehn.

Ensuite, les chercheurs du groupe de Rebek utilisent les interactions faibles dans le but de faire la synthèse de cavitands. En effet, pour parvenir à leur fin, ces chercheurs utilisent la capacité de certaines molécules à faire des ponts hydrogène lors de l'auto-assemblage. Plus particulièrement, les composés du type glycoluril possèdent une structure moléculaire qui permet l'auto-assemblage d'une super-structure ayant la forme d'un ruban.^{20,21} Les ponts hydrogène N-H...O guident l'assemblage des molécules lors de la formation de la super-structure (Figure 1.4).

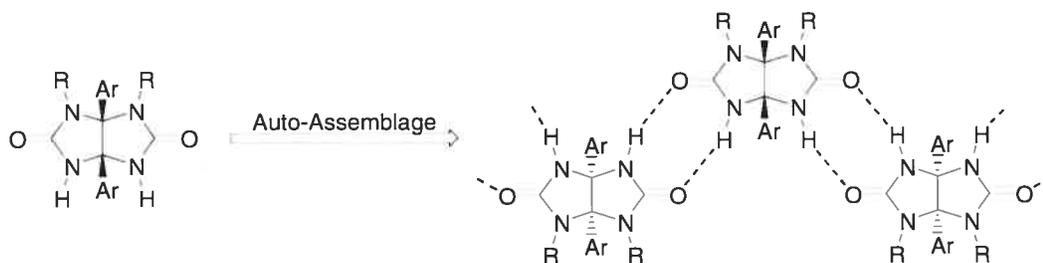


Figure 1.4: Composé glycoluril s'assemblant via des ponts hydrogène.

Les possibilités qu'offre la chimie supramoléculaire sont variées et nombreuses. Cependant, il n'est pas pertinent d'en parler plus en profondeur. En effet, nos efforts se

sont concentrés sur un des domaines de la chimie supramoléculaire : la tectonique moléculaire.

C) La tectonique moléculaire

La tectonique moléculaire est une branche de la chimie supramoléculaire qui étudie l'association d'entités appelées tectons, terme dérivé du grec qui signifie "constructeur".²² Les tectons sont caractérisés par un cœur moléculaire possédant différentes géométries sur lequel des groupements de reconnaissance sont greffés. L'auto-association des tectons sera dirigée par les groupements de reconnaissance et donnera lieu à une structure ordonnée.²³ Un des objectifs principaux de la tectonique moléculaire est de concevoir des composés dont l'association sera prévisible. De façon générale, un composé cherchera, lors de la cristallisation, à former une structure compacte qui maximise les interactions de type van der Waals entre les molécules. Les tectons doivent maximiser les interactions intermoléculaires stabilisantes et accommoder les interactions que font les groupements de reconnaissance dans le réseau. Les secondes interactions étant fortes et directionnelles, elles vont mener à la formation d'une structure plus ouverte dans laquelle on retrouve des canaux et/ou des cavités (Figure 1.5).²⁴

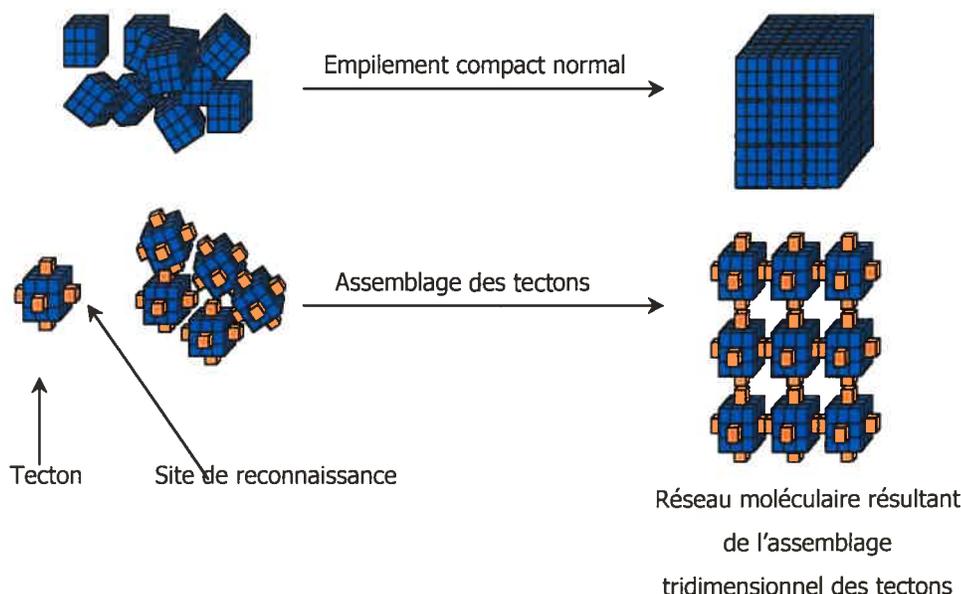


Figure 1.5 : Schéma représentant le principe de la tectonique moléculaire.

Ce type de structure plus ouverte est analogue aux réseaux observés des zéolites, des composés reconnus pour leurs applications potentielles dans des domaines comme la catalyse et la sorption sélective de divers composés.²⁵ Les zéolites sont des aluminosilicates qui ont des propriétés de microporosité à l'état cristallin et sont connus pour avoir des canaux ou des cages de dimensions de l'ordre moléculaire. Les membres du groupe Wuest se sont penchés sur la possibilité de synthétiser les analogues moléculaires de ces solides ioniques. Il a donc fallu trouver des composés et des groupements de reconnaissance qui se prêtent bien à cette utilisation.

Les groupes de reconnaissance que l'on fixe sur les tectons doivent être facilement insérables sur les composés utilisés. Il faut également que les interactions entre les groupes de reconnaissance soient favorisées et que les arrangements possibles soient prévisibles. En effet, il faut que les arrangements obtenus à l'état cristallin soient simples et reproductibles même si les conditions de cristallisation ou encore le cœur sur lequel on fixe les groupes de reconnaissance sont modifiés. Il existe une myriade de groupes de reconnaissance qui peuvent répondre à ces critères. Par exemple, il est

possible d'étudier l'auto-assemblage des diaminotriazines^{26,27}, des pyridones^{22,28} et des acides boroniques²⁹ (Figures 1.6 à 1.8).

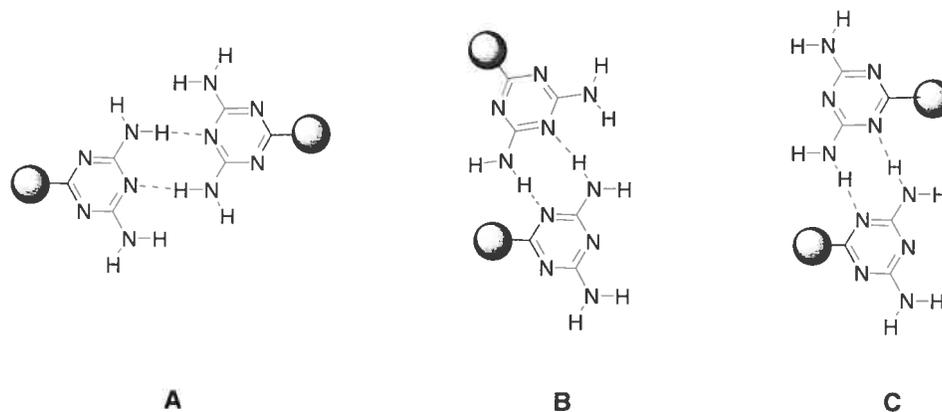


Figure 1.6: Patron de reconnaissance observés avec les groupements de reconnaissance de type diaminotriazine. **A** : Tête-à-tête, **B** : Tête-à-côté, **C** : Côté-à-côté. Les lignes pointillées représentent les ponts hydrogène.

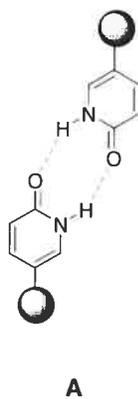


Figure 1.7 : Patron de reconnaissance observé avec les groupements de reconnaissance de type pyridone.

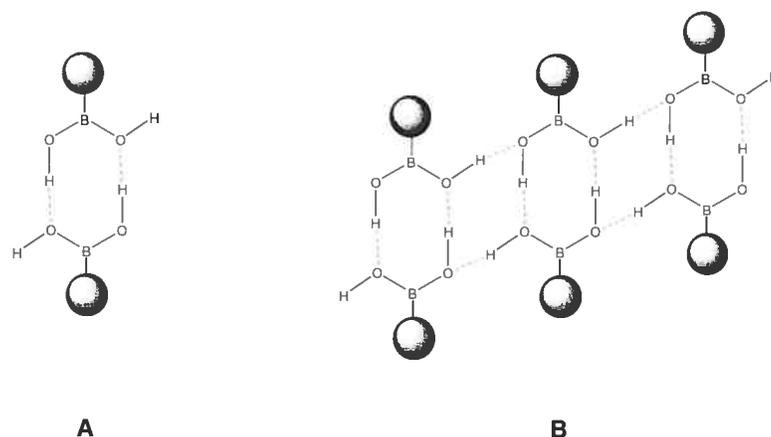


Figure 1.8 : Patrons de reconnaissance observés avec les groupements de reconnaissance de type acide boronique. **A** : Dimère, **B** : Rubans.

Dans les figures précédentes, la reconnaissance intermoléculaire s'effectue via des liaisons hydrogène qui sont des interactions relativement fortes et dominantes en chimie supramoléculaire.³⁰ La force de ces liaisons est d'environ 4 à 120 kJ mol⁻¹ et varie selon le type d'atomes impliqués, ainsi que selon les angles entre ces derniers.

Il existe cependant une variété d'autres interactions qui peuvent être observées dans les structures supramoléculaires. Les interactions aromatiques (Figure 1.9) peuvent donner lieu à une variété de motifs de reconnaissance. L'empilement de type π est observé lorsque deux cycles aromatiques sont alignés et en interaction (**I**). Ensuite, des interactions de type CH-aromatique sont possibles selon un motif face-à-côté (**II**) ou face-à-face (**III**). Ensuite, les liaisons doubles dans les cycles aromatiques sont également en mesure d'effectuer des liaisons faibles avec des atomes d'hydrogène appartenant à des cycles aromatiques (**I**) ou à des chaînes alkyles (**II**) (Figure 1.10). Il sera question ici d'interactions de type CH-lien double. Enfin, il est possible de voir des interactions qui impliquent des halogènes comme le brome selon les motifs montrés à la Figure 1.11. Dans ce cas-ci, les interactions sont décrites comme étant de type brome-brome ou encore CBr-aromatique.

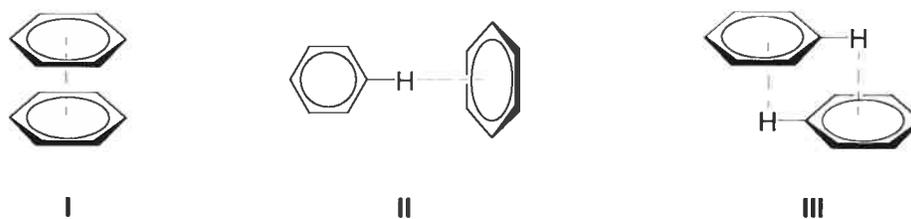


Figure 1.9 : Interactions aromatiques de type empilement π (I) et CH-aromatique selon un motif tête-à-côté (II) ou face-à-face (III).

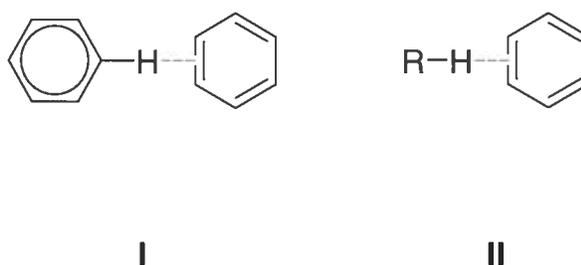


Figure 1.10 : Interactions faibles de type C-H...lien double qui peuvent être observées dans les réseaux cristallins.

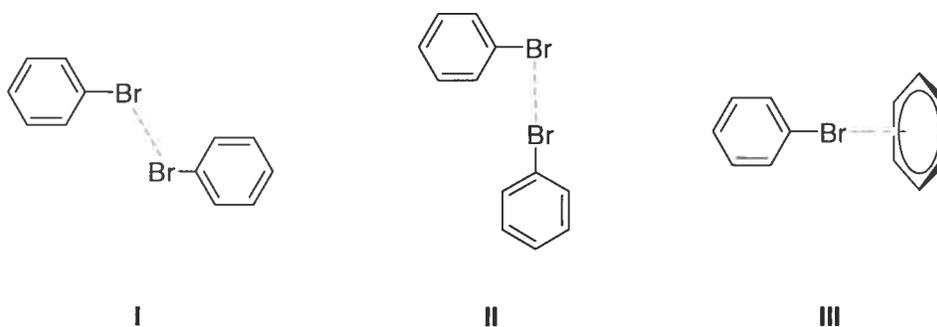


Figure 1.11 : Patrons de reconnaissance observés avec des atomes de brome dans les structures cristallographiques : I (face-à-face), II (face-à-coté), III (CBr-aromatique).

Malgré tout, il faut garder en tête que la cristallisation de composés reste un phénomène peu prévisible et qu'il existe un grand nombre de facteurs qui peuvent influencer le

résultat final.³¹ Il a été tenté de prédire numériquement quel serait le polymorphe le plus stable thermodynamiquement à 0 K pour un composé donné. Cependant, ces calculs ne tiennent pas compte des facteurs impliqués lors de la cristallisation et la structure observée dans le laboratoire diffère du modèle théorique. Plus particulièrement, la température, la nature du solvant et la concentration du composé peuvent avoir une grande influence sur les résultats obtenus expérimentalement. En effet, les prédictions théoriques dans ce domaine ne sont pas toujours fiables et ne permettent pas d'expliquer certains résultats expérimentaux. Il est donc important de mener des études systématiques afin de dresser un portrait des facteurs qui peuvent influencer les assemblages moléculaires à l'état cristallin.

Par exemple, les espèces chargées peuvent jouer un rôle important lors de cristallisation de composés ioniques. Il existe peu d'études qui concernent les effets des différents cations ou anions sur les structures cristallographiques. Il est possible, dans le cas des zéolites, d'utiliser des additifs lors de la cristallisation dans le but de moduler le type de structure obtenue à l'état solide.³² Plus particulièrement, l'utilisation d'hydrogels et de micelles inverses permet la synthèse efficace de zéolites dans lesquels il est possible de contrôler les paramètres physiques. Les MOF (Metal-Organic Framework)³³ sont également des exemples de systèmes dans lesquels il est possible de modifier la topologie en modifiant le type de métal ou d'anion utilisé. Certains contre-ions, en plus de jouer un rôle en variant la charge formelle, peuvent diriger l'assemblage en effectuant des ponts hydrogène avec les ligands ou les molécules de solvant incluses dans la structure.³⁴

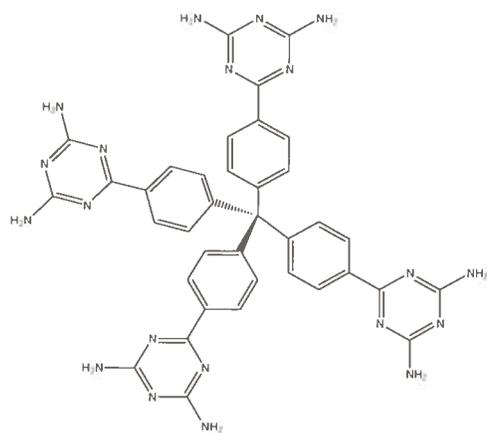
Ensuite, dans le but de contrôler l'assemblage moléculaire en trois dimensions, certains chercheurs se servent des ponts hydrogène formés à partir d'espèces chargées (CAHB : Charge-Assisted Hydrogen Bonding).³⁵ Il est en effet possible d'émettre l'hypothèse qu'un hydrogène capable de faire des ponts hydrogène sera fortement attiré par un atome portant une charge négative. En effet, ces interactions sont plus fortes que les ponts hydrogène standard et donc, par le fait même, plus prévisibles.

Enfin, certains groupes de recherche qui sont dans des domaines bio-organiques désirent contrôler efficacement la cristallisation de peptides, d'acides nucléiques et d'autres molécules similaires. Armentano *et al.*³⁶ ont voulu cristalliser la cytosine (cyt) avec divers métaux alcalins dans le but de mieux comprendre les interactions cyt-métal ainsi que leurs fonctions biologiques. Ces chercheurs ont démontré que la nature du contre-ion appartenant au sel de sodium a une influence sur le type de réseau obtenu. La cytosine a été dissoute dans des solutions contenant divers sels de sodium et les cristaux obtenus ont été analysés par diffraction de rayons-X. La résolution des différentes structures a montré que la nature du contre-ion a une influence sur la reconnaissance moléculaire. Le contre-ion BF_4^- ne donne pas le même type de réseau comparativement au contre-ion ClO_4^- .

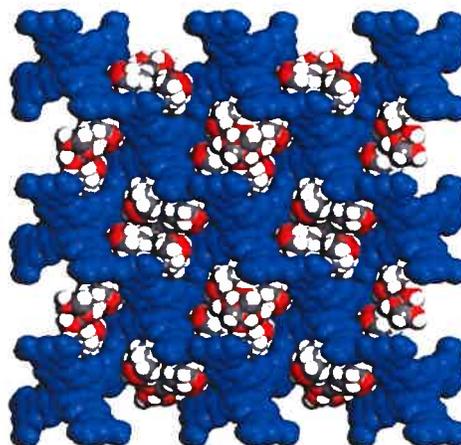
L'utilisation de contre-ions dans le but de contrôler et/ou modifier l'assemblage en trois dimensions est donc possible. Cependant, les exemples sont peu nombreux et il est encore difficile de prédire avec exactitude l'effet qu'aura le contre-ion choisi sur la structure obtenue lors de la cristallisation. Il est donc pertinent de mener des recherches dans le but d'augmenter la compréhension des structures moléculaires ioniques et de l'importance du contre-ion dans les structures construites à partir de composés chargés.

1.2 Le projet de recherche

Notre groupe de recherche a fait dans le passé des explorations afin d'étudier la possibilité de créer les analogues moléculaires des zéolites. Le dérivé diaminotriazine (DAT) du tétraphénylméthane (Figure 1.12) a été synthétisé et cristallisé en faisant diffuser des vapeurs de dioxane dans une solution d'acide formique contenant le composé. Le composé génère, dans ces conditions, un réseau cristallin ouvert caractérisé par la présence de canaux. L'assemblage des molécules est dirigé par les groupements de reconnaissance DAT et les canaux sont caractérisés par la présence de molécules invitées (acide formique et dioxane).²⁶ La porosité de ce réseaux, l'espace disponible pour les molécules invitées, a été évaluée à 48%.



a)



b)

Figure 1.12 : a) Structure du dérivé DAT du tétraphénylméthane. b) Réseau observé lors de la cristallisation dans l'acide formique/dioxane, vu selon l'axe c. Les molécules du composé, en bleu, sont reliées entre elles par des ponts hydrogène. Les canaux formés contiennent des molécules d'acide formique et de dioxane.

Dans le but d'évaluer l'effet de la charge, le dérivé DAT du tétraphénylborate (Figure 1.13) a été synthétisé et cristallisé.³⁷ Le réseau obtenu montre des caractéristiques communes à la structure obtenue avec l'analogue neutre, le dérivé DAT du tétraphénylméthane. Les tectons anioniques sont toujours reliés par des ponts hydrogène et 74% du volume est disponible pour des molécules invitées et les contre-ions. Il a également été montré que le réseau anionique peut être soumis à un échange des contre-ions à l'état cristallin sans qu'il y ait perte de la cristallinité.

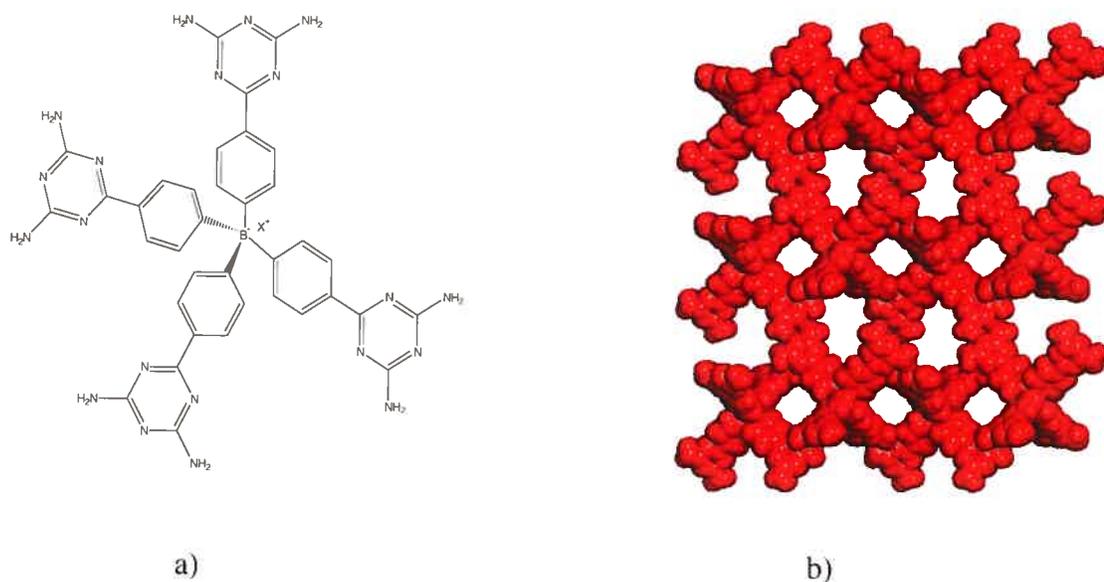
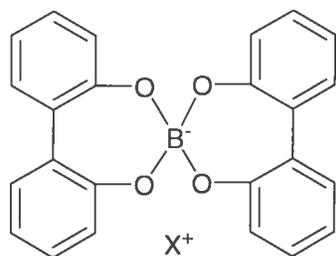


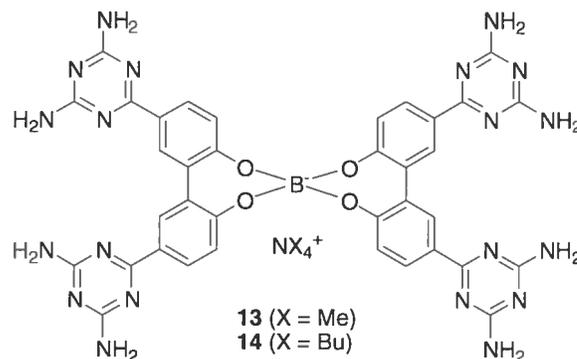
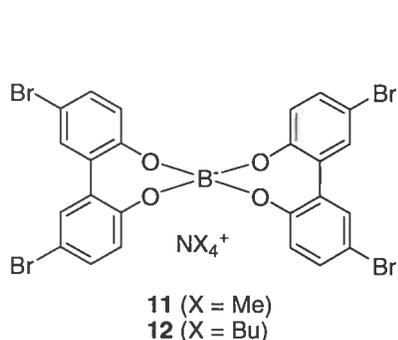
Figure 1.13: a) Structure du dérivé DAT du tétraphénylborate. b) Schéma du réseau poreux obtenu lors de la cristallisation du sel ayant le tétraphénylphosphonium comme contre-ion, vu selon l'axe a. Les cristaux ont été obtenus à partir d'une solution du sel dans du DMSO.

Le tétraphénylborate à la Figure 1.13 a un cœur moléculaire avec certains éléments de flexibilité. Il a donc été envisagé de conserver la partie ionique des tectons tout en ayant moins de degrés de liberté dans le composé. Pour cette raison, les borates dérivés du 2,2'-biphénol ont été choisis. En effet, ces sels ont un cœur spirannique moins flexible et il est possible d'espérer qu'il sera plus facile de prévoir la conformation et donc l'orientation des molécules lors de la cristallisation. De plus, la synthèse de ces composés est simple et leur cristallisation est rapide et efficace.³⁸ Afin de faire une étude complète, les sels de bore **1** à **10** dérivés du 2,2'-biphénol ont été analysés sous leur forme non-substituée. Cette étude a permis de mieux comprendre les facteurs qui influencent l'assemblage lors de la cristallisation pour ces composés.



- 1 (X = NH₄⁺)
- 2 (X = NMe₂H₂⁺)
- 3 (X = NMe₄⁺)
- 4 (X = NEt₄⁺)
- 5 (X = NPr₄⁺)
- 6 (X = NBu₄⁺)
- 7 (X = NPent₄⁺)
- 8 (X = PPh₄⁺)
- 9 (X = (S)-(-)-méthylbenzylamine)
- 10 (X = (±)-méthylbenzylamine)

Ensuite, la synthèse de certains borates substitués a été envisagée. Des borates simples, portant des atomes de brome (**11** et **12**) ainsi que des groupements de reconnaissance DAT (**13** et **14**) ont été synthétisés.



En premier lieu, une étude systématique de l'effet du contre-ion sur la structure cristallographique a été effectuée. En effet, la nature du contre-ion affecte l'assemblage pour les sels étudiés lorsqu'ils ont été cristallisés dans les mêmes conditions. Cette observation mène donc à la conclusion qu'il existe dans le réseau des interactions intermoléculaires, autres qu'ioniques, qui vont diriger l'assemblage des borates. Ces interactions comprennent les ponts hydrogène ainsi que les interactions illustrées dans les Figures 1.9 à 1.11.³⁹ Afin de faire une analyse en profondeur de ce phénomène, les divers contre-ions étudiés possèdent des chaînes alkyles de longueurs variées, des hydrogènes pouvant faire des ponts hydrogène et des groupements pouvant faire des interactions aromatiques.

Pour compléter les études concernant les sels de bore, la chiralité des borates a été explorée. La chiralité des borates est causée par l'atropoisomérisme du biphéhol. En effet, il existe une chiralité axiale en fonction de l'agencement relatif des deux groupements phényles du biphéhol (Figure 1.14). En solution, le biphéhol peut se trouver sous deux formes, *R* et *S*, qui sont en équilibre dynamique. L'énergie nécessaire pour passer d'une forme à l'autre étant faible, la conversion des énantiomères est très rapide et la séparation des énantiomères est impossible à 25 °C.

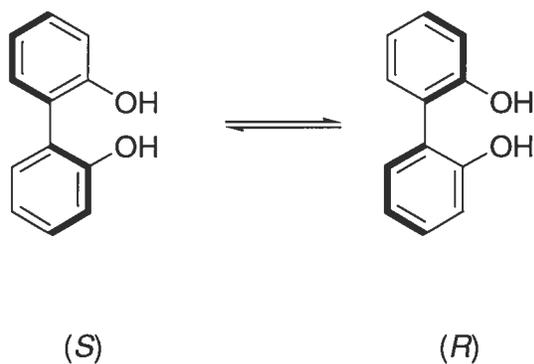


Figure 1.14 : Équilibre conformationnel entre les deux énantiomères du biphéhol.

Lorsque des unités biphényles sont pontées de façon à former un cycle à sept membres^{40,41}, il est encore possible d'observer de l'interconversion à la température de la pièce. La barrière énergétique pour passer d'une forme à l'autre étant d'environ 14 kcal mol⁻¹, la séparation de deux conformères (*R* et *S*) est impossible dans des conditions normales (Figure 1.15).

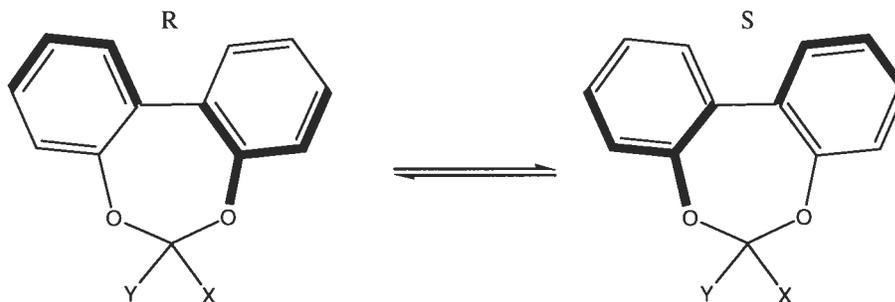


Figure 1.15 : Équilibre conformationnel (proatropoisomérisme) des biphéhol pontés.

La synthèse des borates mène à la formation de deux cycles à sept membres similaires à ceux montrés dans la littérature. Cependant, il faut se questionner sur la conformation relative des deux groupements biphényles à l'intérieur d'un borate. Il y a deux possibilités : un borate homochiral (*RR* ou *SS*) ou un borate hétérochiral (*RS*). Il a été établi mathématiquement que les complexes qui montrent une homochiralité sont plus stables.⁴² Les borates de conformations *RR* et *SS* sont donc favorisés (Figure 1.16).

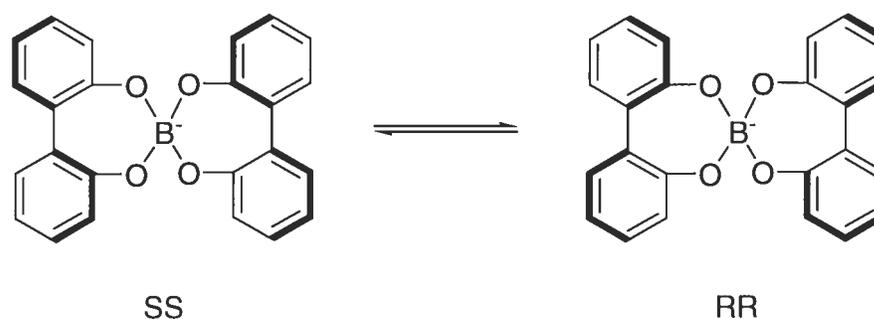


Figure 1.16 : Image représentant l'équilibre conformationnel dans les composés spiranniques dérivés du bore.

Cependant, lorsqu'on se trouve à l'état cristallin, les molécules sont généralement plus fixes et il est possible d'analyser la conformation des borates. Dans toutes les structures cristallographiques analysées, il est possible d'observer les deux énantiomères du borate dans un ratio 1:1. Dans le cadre des études sur les sels de bore non-substitués, il sera tenté de favoriser la cristallisation du borate sous la forme d'un seul des énantiomères en insérant un élément de chiralité dans le réseau à partir du contre-ion.

Chapitre 2 : Influence du contre-ion et des interactions intermoléculaires sur la cristallisation des borates dérivés du 2,2'-biphénol

2.1 Introduction

Ce chapitre se consacre à l'étude des diverses structures cristallographiques des borates dérivés du 2,2'-biphénol non-substitué obtenues avec divers contre-ions. Les informations obtenues par les analyses de diffraction de rayons-X des divers sels ont permis de dresser un portrait de l'influence du contre-ion, et par le fait même des interactions intermoléculaires sur l'assemblage en trois dimensions. En tout, nous avons fait l'analyse de dix sels cristallisés dans des conditions similaires. Les expériences menées ont montré que sels de bore cristallisent efficacement par diffusion de solvant avec DMF-Et₂O ou DMF-CHCl₃ ou par évaporation lente d'une solution de DMF ou de méthanol.

Les contre-ions choisis (Tableau 2.1) ont permis d'étudier les effets des ponts hydrogène ainsi que des interactions aromatiques et van der Waals sur la cristallisation. Ensuite, l'effet de l'inclusion de solvant dans les structures a été analysé. Enfin, dans le but d'explorer la chiralité des borates, un composé a été synthétisé avec un contre-ion chiral sous la forme racémique ainsi que sous la forme énantiomériquement pure.

2.2 Synthèse

Les borates dérivés du 2,2'-biphénol sont idéaux pour créer une librairie de sels en ne faisant varier que la nature du contre-ion. En effet, la synthèse simple⁵ et rapide de ces composés (Schéma 2.1) nous a permis d'obtenir rapidement une série de sels qui ont donné des cristaux permettant les analyses par diffraction de rayons-X.

Schéma 2.1 : Synthèse des borates dérivés du 2,2'-biphénol non-substitué.

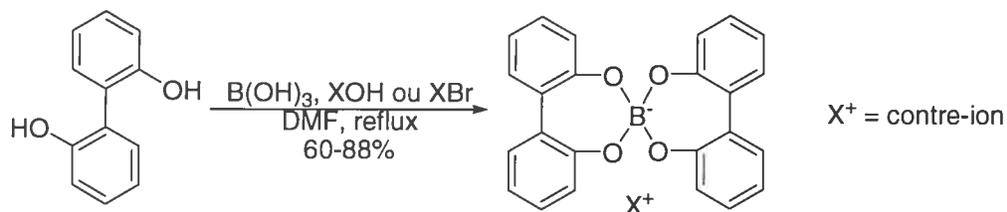


Tableau 2.1. Liste des contre-ions utilisés dans les divers sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol.

Composé	Contre-ion (X^+)
1	NH_4^+
2	$NH_2Me_2^+$
3	NMe_4^+
4	NEt_4^+
5	NPr_4^+
6	NBu_4^+
7	$NPent_4^+$
8	PPh_4^+
9	(S)-(-)-méthylbenzylammonium
10	(±)-méthylbenzylammonium

2.3 Analyse des structures cristallographiques

Il a été mentionné au Chapitre 1 que les borates formés ont une chiralité qui provient de l'atropoisomérisme du 2,2'-biphénol (Figure 1.14). Il a été montré tout d'abord que la barrière d'énergie est suffisamment faible, à la température de la pièce, pour permettre une interconversion rapide entre les deux formes, même lorsque le biphenol est ponté (Figure 1.16). De plus, des calculs théoriques⁴² ont montré que le conformère homochiral (RR ou SS) des borates dérivés du biphenol est plus stable que la version hétérochirale (RS ou SR).

Ces informations mènent à la conclusion qu'en solution les borates RR et SS sont favorisés, sont en équilibre dynamique dans un rapport 1:1 et s'interconvertissent rapidement (Figure 1.17). À l'état solide, les borates sont plus fixes et il est possible d'en déterminer leur conformation. Les composés racémiques peuvent cristalliser selon deux modes distincts : des cristaux racémiques (contenant les deux énantiomères) ou un mélange 1:1 de cristaux énantiomériquement purs. Les cristaux énantiomériquement purs sont beaucoup plus rares que les cristaux racémiques.⁴³ Nos résultats concordent avec cette généralisation. Pour simplifier la visualisation des images des différentes structures, les deux énantiomères seront identifiés par des couleurs distinctes (Figure 2.1 et 2.2).

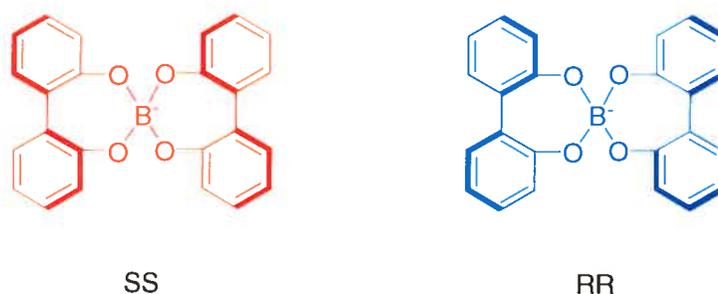


Figure 2.1 : Représentation schématique des deux conformations du borate : SS (rouge) et RR (bleu).

Borodi(o,o'-biphénolate) d'ammonium (1)

Des cristaux de ce composé ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs de CHCl_3 dans une solution de DMF contenant le sel **1**. L'analyse de diffraction de rayons-X nous a permis d'étudier la structure cristallographique du sel de composition $\mathbf{1} \cdot 0.5\text{DMF} \cdot 0.5\text{CHCl}_3$. Les molécules de solvant, DMF et CHCl_3 , occupent environ 17% du volume du cristal.

La structure de ce composé est caractérisée par la présence des deux énantiomères du borate (RR et SS, Figure 2.2) dans un ratio 1:1. L'analyse montre la présence de rubans, formés par des borates de même configuration (RR ou SS), qui s'empilent de façon à former des canaux d'environ $3.9 \times 6.4 \text{ \AA}^2$, orientés selon l'axe b , qui contiennent les contre-ions (NH_4^+) et les molécules de solvant (Figure 2.3). Les dimensions d'un canal dans une certaine direction correspondent à celles d'un cylindre imaginaire qui pourrait traverser le réseau ouvert hypothétique en étant en contact avec les surfaces de van der Waals des molécules formant le dit réseau.

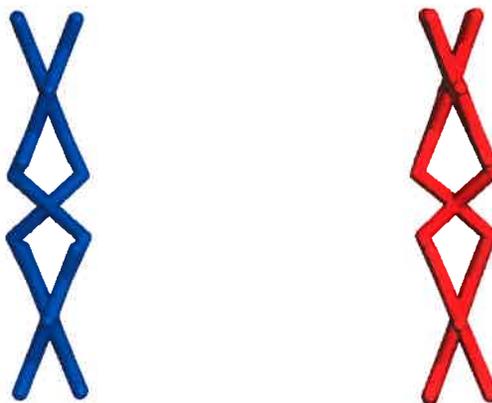


Figure 2.2 : Image des deux énantiomères RR (bleu) et SS (rouge) observés dans la structure du sel **1**.

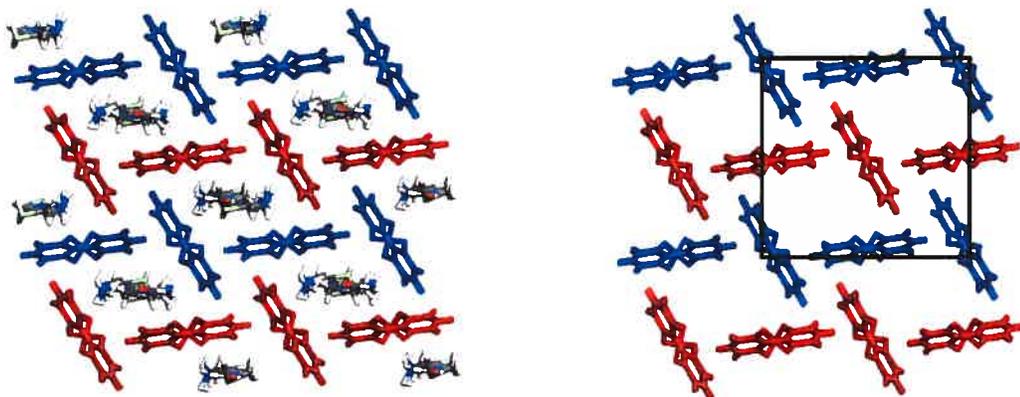


Figure 2.3 : Représentation de la structure du sel 1 selon l'axe b , montrant un réseau de $2 \times 3 \times 2$ mailles. Les différents rubans interagissent de façon à former les canaux qui contiennent les contre-ions et les molécules de solvant (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les contre-ions et les molécules de solvant (désordonnées) sont présents. À droite : rubans seulement. Le losange noir représente une maille du réseau.

Pour qu'une interaction intermoléculaire soit considérée, elle doit avoir une longueur qui est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes qui font cette interaction et l'angle entre ceux-ci doit respecter certaines valeurs qui sont caractéristique du type d'interaction. Les ponts hydrogène doivent être plus courts que $2.75(0) \text{ \AA}$ les angles doivent être entre 120 et 180° .⁴⁴ La longueur des interactions CH-aromatique se trouve entre 2.6 et 3.2 \AA et les angles sont généralement inférieurs à 90° (50° à 80°).^{45,46,47}

L'empilement de type π se définit comme l'interaction stabilisante entre deux cycles aromatiques qui sont parallèles et suffisamment rapprochés. Lorsque ces derniers sont parfaitement alignés, il est possible de s'attendre à ce que la distance les séparant soit inférieure à la somme des rayons de van der Waals, soit 3.70 \AA .^{46,48} Afin de réduire la répulsion entre les cycles aromatiques, il est possible de voir deux cycles aromatiques en interactions stabilisantes qui se décalent l'un par rapport à l'autre. La distance centre à centre entre ces deux cycles peut aller jusqu'à 4.1 \AA .^{49,50,51,52} Les interactions

stabilisantes du type C-H...O sont acceptables lorsqu'elles ont une longueur de 3.5 à 4.0 Å.⁵³ Les distances observées dans les structures analysées seront dénotées de la façon suivante : (A...B : X Å). Dans cette notation, A et B sont les atomes ou les portions des molécules qui interagissent de façon stabilisante et X est la distance observée entre A et B en angströms.

Dans la structure cristallographique du composé **1**, les borates qui forment un ruban (même configuration) sont reliés via des interactions de type CH-aromatique (C-H... π : 3.09(6) et 3.10(6) Å) et CH-O (C-H...O : 2.58(4) et 2.86(3) Å) qui sont montrées à la Figure 2.4. Les valeurs numériques montrées précédemment représentent les distances entre les éléments de la structure qui interagissent de façon stabilisante. Plus particulièrement, il est question de la distance entre le cycle aromatique et un hydrogène (C-H... π) ou entre l'hydrogène et l'oxygène (C-H...O). Les borates appartenant à différents rubans, donc de configuration opposée, interagissent entre eux via des interactions de type CH-aromatique (C-H... π : 2.94(6) et 2.95(9) Å) qui sont montrées à la Figure 2.5.

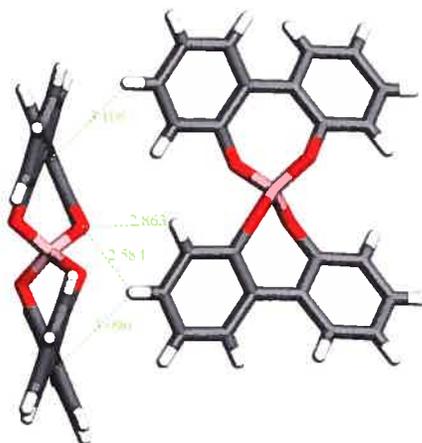


Figure **2.4** : Représentation de la structure du sel **1**, montrant des interactions observées entre les borates appartenant à un même ruban, vue selon l'axe *c*. Les lignes pointillées représentent les interactions CH-aromatique et CH-O entre les deux borates de configuration RR. Les chiffres correspondent aux distances en Å entre les atomes qui interagissent entre eux : hydrogène-oxygène et hydrogène-centroïde.

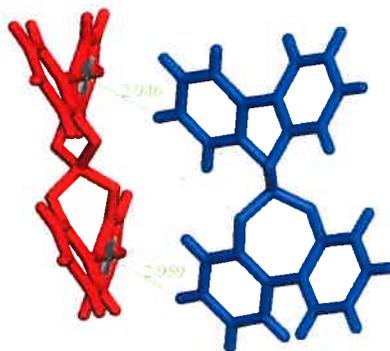


Figure 2.5 : Représentation des interactions CH-aromatique entre les borates de configuration opposée appartenant à des rubans différents dans la structure du sel **1**. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir (RR en bleu et SS en rouge).

Les rubans de la même configuration sont en mesure de s'empiler les uns sur les autres et donnent lieu à une structure dans laquelle des couches de borates sont observées. De faibles interactions de van der Waals entre les borates appartenant à différents rubans sont responsables de cet agencement en couches (Figure 2.6).

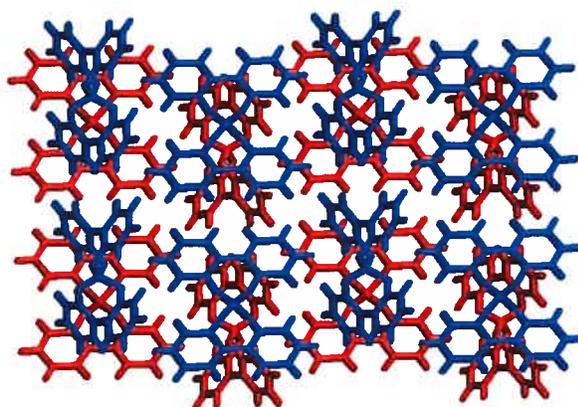


Figure 2.6 : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel **1**, vue selon l'axe *a*. (RR en bleu et SS en rouge).

Enfin, il est possible d'identifier des interactions à l'intérieur des canaux qui affectent les contre-ions et les molécules de solvant. Il est important de mentionner que les

molécules de solvant (DMF et CHCl_3) sont désordonnées et leurs interactions ne peuvent être bien définies. Les contre-ions sont également désordonnés mais il est possible d'analyser les interactions dans lesquelles ils prennent part. Chaque contre-ion (NH_4^+) fait deux ponts hydrogène, avec deux borates de conformations différentes ($\text{N}\cdots\text{O}$: 2.59(8) et 2.70(0) Å). Un borate se trouve donc relié à deux contre-ions par des ponts hydrogène (Figure 2.7). Les autres atomes d'hydrogène des contre-ions peuvent également interagir avec les molécules de solvant mais il est impossible de donner plus de détails vu le désordre observé.

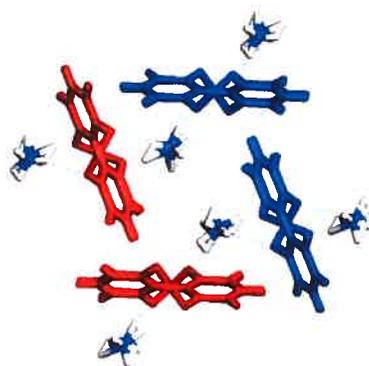


Figure 2.7 : Image des ponts hydrogène (lignes pointillées bleues) entre les borates et les contre-ions dans la structure du sel **1**. Les ammoniums sont désordonnés dans la structure et les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté (RR en bleu et SS en rouge).

En analysant globalement la structure du sel **1**, certaines conclusions peuvent être tirées sur le comportement des borates dérivés du 2,2'-biphénol lors de la cristallisation. En premier lieu, l'empilement n'est pas parfait et la structure a inclus des molécules de CHCl_3 et de DMF. Les cations et les molécules de solvant occupent l'espace dans les canaux définis par les borates. Des interactions intermoléculaires comme les ponts hydrogène entre les ammoniums et les borates viennent renforcer la structure. D'autres interactions faibles (CH-aromatique par exemple) entre les borates permettent d'expliquer l'assemblage observé.

Borodi (o,o'-biphénolate) de diméthylammonium (2)

Les cristaux de ce composé ont été obtenus en chauffant une solution de DMF contenant le sel **2**. La solution a ensuite été ramenée à la température de la pièce et le composé a produit des cristaux de composition $2 \cdot \text{DMF}$ qui ont été analysés par diffraction de rayons-X. Les molécules de DMF occupent environ 21% du volume du cristal.

La structure cristallographique de ce sel est similaire à celle du sel **1** et les deux énantiomères du borate sont présents. La structure montre la présence de canaux d'environ $8.5 \times 2.7 \text{ \AA}^2$ contenant les contre-ions (NH_2Me_2^+) et les molécules de solvant. Les canaux sont formés par des rubans composés d'un seul des énantiomères qui interagissent entre eux (Figure 2.8).

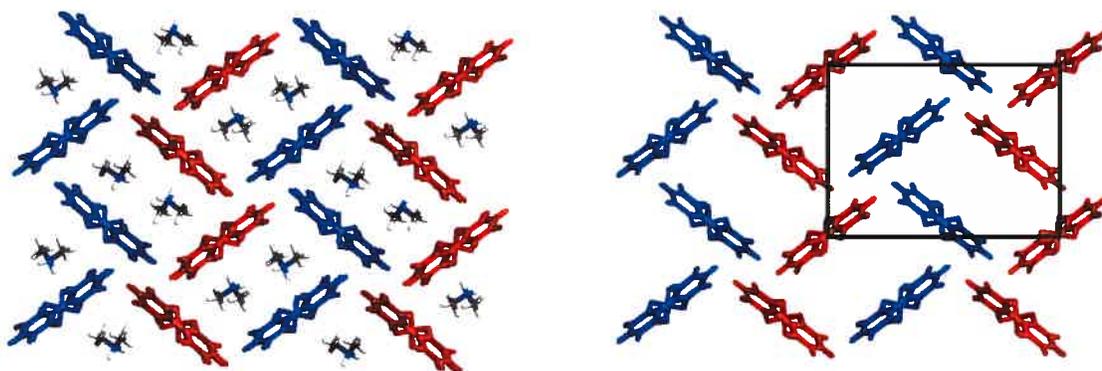


Figure 2.8 : Représentation de la structure du sel **2** selon l'axe a , montrant $3 \times 2 \times 2$ mailles. Les rubans, composés d'un seul énantiomère, interagissent entre eux de façon à former les canaux qui contiennent les cations ammonium et les molécules de DMF (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : rubans seulement. Le carré noir représente une maille du réseau.

Les borates dans un ruban sont reliés entre eux via des interactions de type CH-aromatique ($\text{C-H} \cdots \pi$: $2.73(4)$ et $2.60(6) \text{ \AA}$) qui sont montrées à la Figure 2.9. Les borates de conformations opposées appartenant à différents rubans sont quant à eux

reliés par des interactions de type CH-lien double (C-H...C=C : 3.09(6) et 3.10(6) Å) montrées à la Figure 2.10.

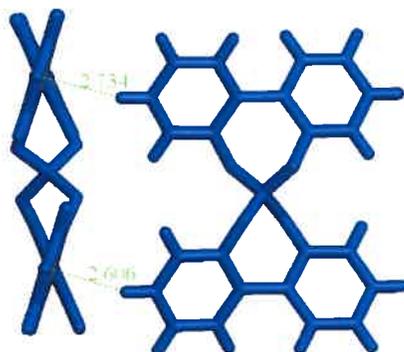


Figure 2.9 : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates de même configuration dans un ruban dans la structure du sel **2**.

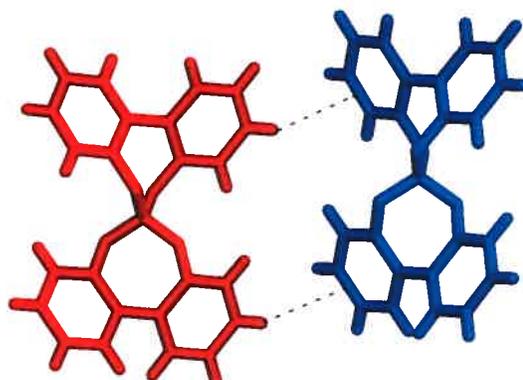


Figure 2.10 : Représentation de la structure du sel **2** montrant des interactions entre les borates appartenant à différents rubans. Les lignes pointillées noires représentent les interactions entre l'atome d'hydrogène du borate SS (rouge) et le lien double appartenant au borate RR (bleu). Ces interactions sont longues d'environ 3.10 Å.

Par la suite, les cations ammonium sont en mesure de faire trois ponts hydrogène à l'intérieur des cavités (Figure 2.11). Les deux premiers ponts hydrogène se font entre un hydrogène du contre-ion et les oxygènes du borate le plus prochainement associé (N-H...O : 1.91(4) et 2.56(4) Å). Le second hydrogène disponible sur l'ammonium se lie sur l'atome d'oxygène appartenant à la molécule de DMF qui est désordonnée (N-

H...O : 1.83(6) Å). Enfin, la structure de ce sel montre la présence de couches dans les plans perpendiculaires aux canaux (Figure 2.12). Les interactions faibles de type van der Waals sont responsables de cet agencement.



Figure 2.11 : Représentation des ponts hydrogène (lignes pointillées vertes) formés par le diméthylammonium dans la structure du sel 2.

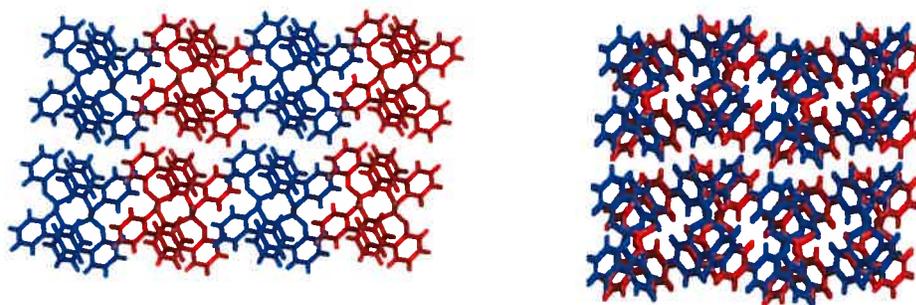


Figure 2.12 : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel 2. Vues selon les axes *b* (gauche) et *c* (droite).

L'empilement de ce sel n'est pas parfait et les canaux contiennent toujours les molécules de solvant en plus des ammoniums qui sont plus volumineux que dans le cas du sel 1. L'agencement des borates s'est légèrement modifié et les canaux montrent une géométrie plus rectangulaire. Les ponts hydrogène présents viennent renforcer la structure cristalline. L'introduction de petits groupes alkyles sur le contre-ion ne semble pas faire de grande différence au niveau de l'assemblage des borates.

Borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (3)

Les cristaux de ce composé ont été obtenus en chauffant une solution de DMF contenant le sel **3**. La solution a été refroidie et le composé a produit des cristaux de composition $3 \cdot \text{DMF}$ dont on a pu déterminer la structure cristallographique. Les molécules de DMF occupent environ 21% du volume du cristal.

Les sels **1** et **2** ayant montré la présence de ponts hydrogène entre les cations et les borates, il était raisonnable de s'attendre à une structure différente. La structure générale du sel **3** montre des similitudes avec celle du sel **1**. En effet, nous sommes toujours en présence d'une structure montrant des canaux d'environ $8.8 \times 3.7 \text{ \AA}^2$ dans lesquels se trouvent les contre-ions (NMe_4^+) et les molécules de solvant (Figure 2.13). Cependant, la structure n'est pas caractérisée par la présence de rubans qui mènent à la formation de canaux. Les deux énantiomères du borate sont toujours présents mais montrent un nouveau type d'agencement.

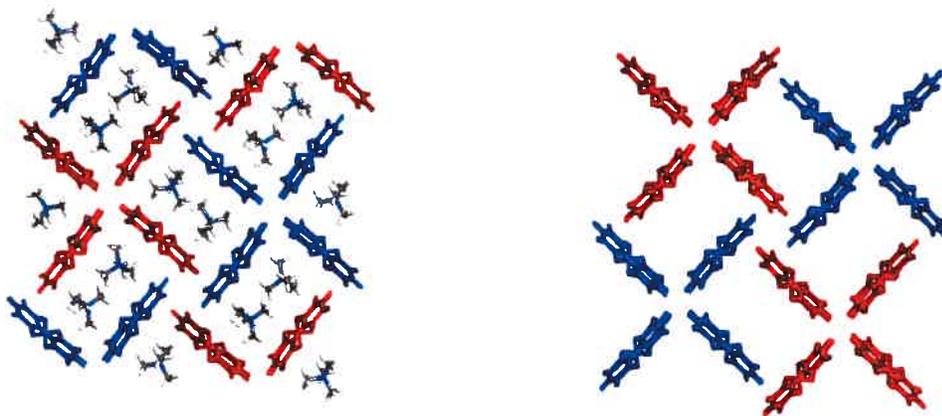


Figure 2.13: Représentation de la structure du sel **3** selon l'axe c , montrant un réseau de $1 \times 1 \times 3$ mailles (RR en bleu et SS en rouge). À droite : les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté. À gauche : rubans seulement.

La structure cristallographique de ce sel est caractérisée par la présence d'hélices, composées d'un seul énantiomère (RR ou SS), qui interagissent de façon à former des canaux (selon l'axe c) qui contiennent les ammoniums et les molécules de DMF (Figures 2.14 à 2.16). Les borates RR forment des hélices gauches, alors que les borates SS forment des hélices droites (Figure 2.15). Les interactions de van der Waals sont responsables de l'assemblage des borates à l'intérieur d'une hélice. Par contre, il est possible de voir des interactions de type CH-aromatique ($C-H \cdots \pi$: 2.73(4) et 2.60(6) Å) entre les borates appartenant à différentes hélices (montrées à la Figure 2.17).

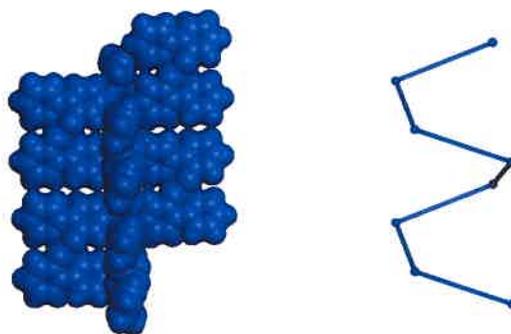


Figure 2.14 : Représentation des hélices RR observées dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe b . À gauche : vue en CPK (représentation des borates en fonction des rayons de van der Waals des atomes, ou encore du volume qu'ils occupent dans l'espace). À droite : représentation linéaire reliant les atomes de bore centraux mettant en évidence la structure en hélice.

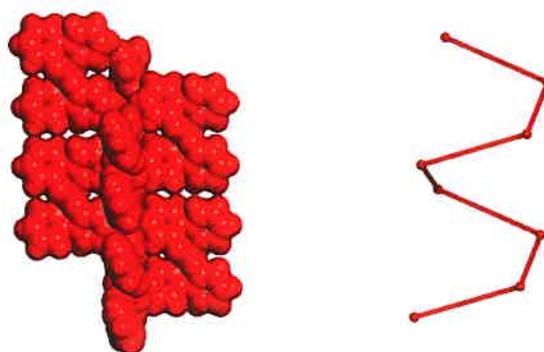


Figure 2.15 : Représentation des hélices SS observées dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe b . À gauche : vue en CPK. À droite : représentation linéaire reliant les atomes de bore centraux mettant en évidence la structure en hélice.

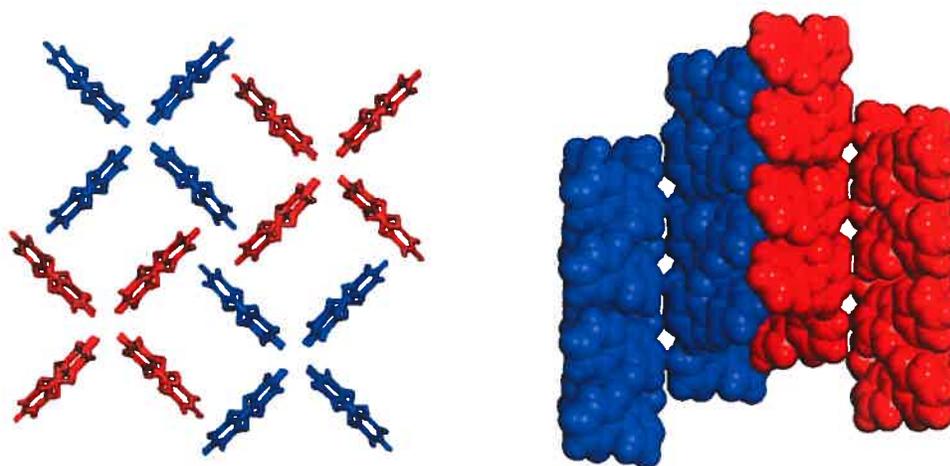


Figure 2.16 : Représentation des hélices formant des canaux dans la structure du sel **3**.
À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue en CPK selon l'axe *a*.

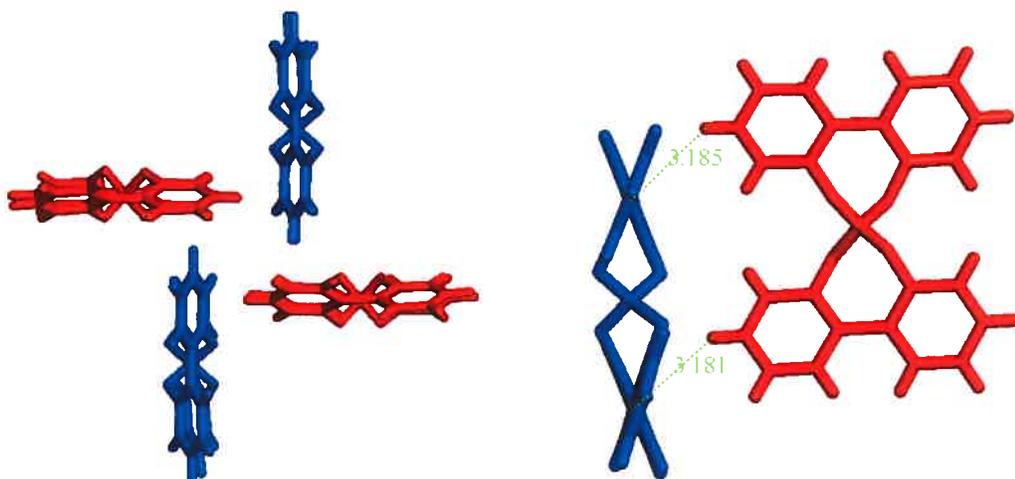


Figure 2.17 : Représentation de la jonction entre quatre hélices (gauche) et interactions de type CH-aromatique (lignes vertes pointillées) entre des borates appartenant à différentes hélices (droite) dans la structure du sel **3**, vue selon l'axe *c*.

Les contre-ions et les molécules de solvant sont également impliqués dans des interactions stabilisantes dans la structure. Les molécules de solvant étant désordonnées, les interactions dans lesquelles elles sont impliquées ne sont pas discutées. Par contre, les cations ammonium sont en mesure de faire un certain nombre d'interactions faibles avec les borates. Plus particulièrement, il est possible de voir des interactions faibles de type CH-aromatique (C-H... π : 2.83(4) et 2.98(3) Å) et CH-O (C-H...O : 2.56(5),

2.39(8) et 2.42(2) Å) entre les cations et les borates (Figure 2.18). Les contre-ions peuvent également interagir entre eux via des interactions faibles de van der Waals (non-montrées).

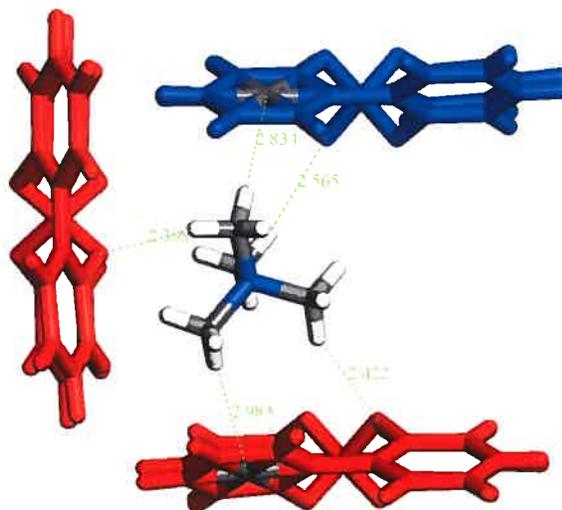


Figure **2.18** : Représentation de certaines interactions (lignes pointillées vertes) entre les borates et le cation ammonium dans la structure du sel **3**. Les croix représentent le centre aromatique avec lequel le contre-ion interagit.

L'étude de cette structure permet de conclure que les contre-ions ne forment pas de ponts hydrogène avec le borate et ayant de petites chaînes alkyles permettent la formation de canaux. Il y a toujours inclusion de solvant et le type de reconnaissance entre les borates est différent de ce qui avait été observé plus tôt. Les interactions fortes observées dans les structures des composés **1** et **2** (ponts hydrogène entre borate et contre-ions ammonium), ont été remplacées par des interactions intermoléculaires plus faibles. La somme de ces interactions donne lieu à une structure stable dans laquelle les borates forment des canaux selon un agencement différent.

Borodi(o,o'-biphénolate) de tétraéthylammonium (4)

La structure cristallographique de ce sel a été résolue grâce à des cristaux obtenus en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel **4**. Dans ces conditions, le composé ne forme pas de complexe d'inclusion.

La structure cristallographique de ce sel montre des caractéristiques qui sont communes au sel **1**. Il est possible de remarquer la présence de rubans qui interagissent entre eux de façon à former des canaux d'environ $2.5 \times 9.3 \text{ \AA}^2$ dans lesquels se trouvent les cations ammonium plus volumineux que dans les sels **1** à **3**. Les contre-ions (NEt_4^+) prennent plus de place et sont en mesure d'effectuer un plus grand nombre d'interactions secondaires stabilisantes dans les cavités du réseau. Ces facteurs permettent d'expliquer le fait qu'il n'y ait plus d'inclusion de solvant. De plus, le réseau cristallin de ce sel semble distordu, montrant que les borates doivent adopter un agencement qui s'ajuste à la taille des cations (Figure 2.19).

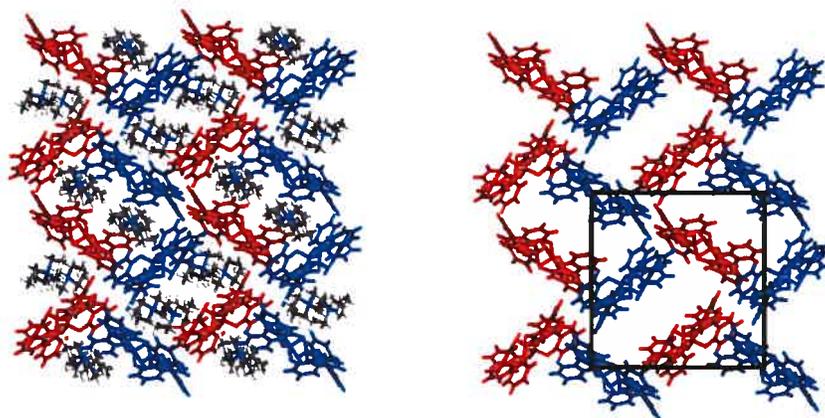


Figure 2.19 : Représentation de la structure du sel **4** selon l'axe *c* montrant $2 \times 2 \times 3$ mailles. Les rubans interagissent entre eux afin de former les canaux qui contiennent les cations ammonium. À droite : les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau.

Les borates de même configuration, dans un ruban, sont reliés par des interactions de type CH-aromatique ($C-H\cdots\pi$: 2.77(1) Å). De plus, les borates appartenant à différents rubans sont reliés par le même type d'interactions ($C-H\cdots\pi$: 2.91(3) Å). Ces deux interactions sont montrées à la Figure 2.20.

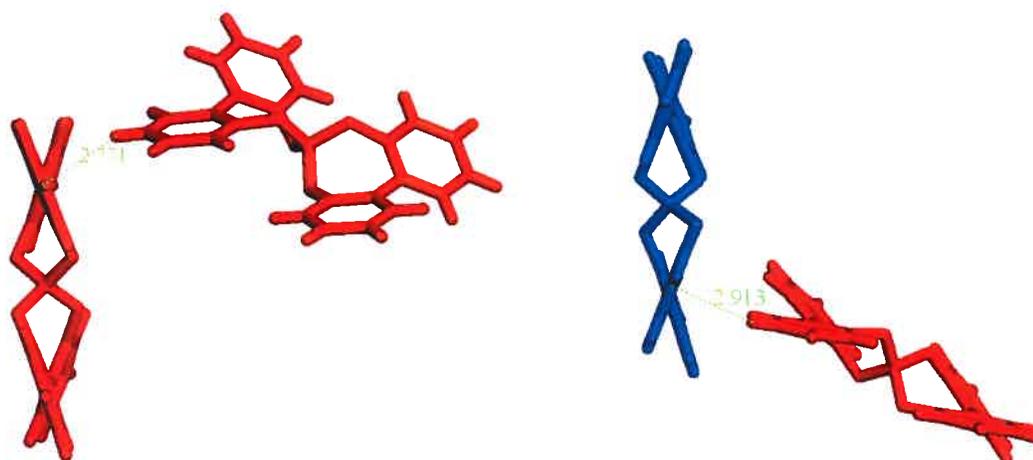


Figure 2.20 : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates dans la structure du sel **4**. À gauche : entre deux borates de même configuration dans un ruban. À droite : entre deux borates appartenant à différents rubans.

La structure est ensuite caractérisée par la présence de couches de borates, similaires à celles observées dans le cas des sels **1** et **2** (Figure 2.21). Les couches sont formées par des rubans qui s'empilent avec d'autres rubans afin de former les canaux. Les rubans ne sont pas tout à fait parallèles au plan des canaux et les couches sont plus rapprochées (Figure 2.21). Les borates de même configuration situés sur des couches différentes sont reliés via une interaction de type CH-aromatique ($C-H\cdots\pi$: 3.22(6) Å) qui est montrée à la Figure 2.22.

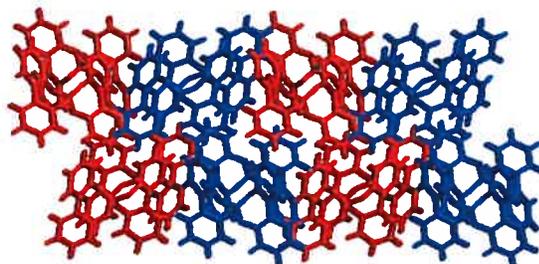


Figure 2.21 : Représentation des couches de borates observées dans la structure du sel **4**, vue selon l'axe *b* (RR en bleu et SS en rouge).



Figure 2.22 : Représentation d'une interaction (ligne pointillée verte) de type CH-aromatique entre des borates de même configuration appartenant à des couches différentes dans la structure du sel **4**. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir.

Dans notre analyse, il ne faut pas oublier que les contre-ions sont maintenant en mesure de faire un nombre plus important d'interactions intermoléculaires faibles avec les

borates et d'autres ammoniums. Il existe un certain nombre d'interactions qui sont faites par les hydrogènes des ammoniums avec les borates. L'analyse détaillée de la structure montre plus particulièrement des interactions faibles avec les cycles aromatiques (C-H... π : 2.57(8) et 3.12(0) Å) et les atomes d'oxygène du borate (C-H...O : 2.77(4) et 2.43(6) Å) qui sont montrées à la Figure 2.23. Il est possible d'établir que ces interactions secondaires viennent forcer les borates à adopter un arrangement dans lequel ils ne sont plus parallèles à l'axe *c*. Cependant, ces interactions ne sont pas assez importantes pour prévenir la formation des canaux.



Figure 2.23 : Représentation des interactions intermoléculaires (lignes vertes pointillées) effectuées par le contre-ion avec les borates avoisinants dans la structure du sel 4.

L'analyse du réseau permet de conclure que les chaînes alkyles plus longues remplissent les canaux et l'inclusion de solvant n'est pas nécessaire à la formation d'une structure stable. La longueur grandissante des chaînes alkyles semble affecter l'arrangement des borates dans le réseau. En effet, le nombre grandissant d'interactions observées entre les contre-ions et les borates semblent forcer ces derniers à se positionner différemment les uns par rapport aux autres.

Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapropylammonium (5)

Les cristaux de ce sel ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel. La diffraction de rayons-X a permis d'analyser la structure cristallographique du sel **5** qui ne forme pas un complexe d'inclusion.

La structure de ce sel montre la présence de canaux d'environ $7.7 \times 7.0 \text{ \AA}^2$ qui contiennent les cations (NPr_4^+). Les deux énantiomères du borate sont toujours présents, mais ces derniers ne forment pas de rubans qui interagissent (Figure 2.24). Les canaux observés sont formés par un arrangement plus complexe entre les deux types de borates.

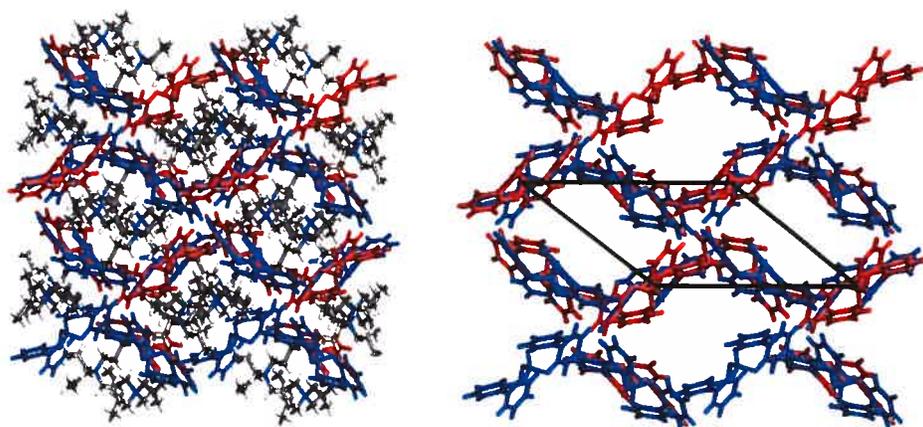


Figure 2.24 : Représentation de la structure du sel **5**, vue selon l'axe a , de $1 \times 2 \times 2$ mailles. À gauche : les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté. Le losange noir représente une maille du réseau.

Il est plus facile de comprendre l'arrangement des borates lorsqu'on regarde dans le plan perpendiculaire aux canaux. Les borates donnent lieu à une structure montrant la présence de colonnes, formées par des borates qui sont empilés les uns sur les autres, les contre-ions se trouvant intercalés entre les borates (Figure 2.25).

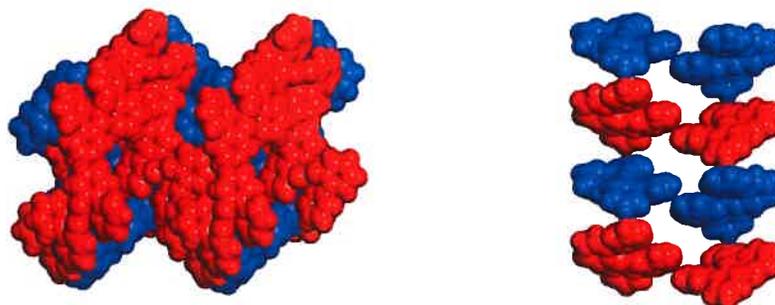


Figure 2.25 : Représentation des colonnes de borates dans la structure du sel **5**. À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue selon l'axe *a*.

Les deux énantiomères du borate sont alternés à l'intérieur d'une colonne et des interactions de type CH-aromatique ($C-H \cdots \pi$: 2.80(7) Å) entre deux borates sont présentes (Figure 2.26). En plus de ces interactions, un grand nombre d'interactions de van der Waals entre les contre-ions et les borates sont observées à l'intérieur d'une même colonne. Ces interactions viennent rapprocher les contre-ions des borates et les forcent à adopter la configuration observée (Figure 2.27). La juxtaposition des colonnes mène à la formation des cavités qui forment par la suite les canaux observés à la Figure 2.24.



Figure 2.26 : Image d'une interaction CH-aromatique (ligne pointillée verte) entre les borates de configurations opposées à l'intérieur d'une colonne dans la structure du sel **5**.

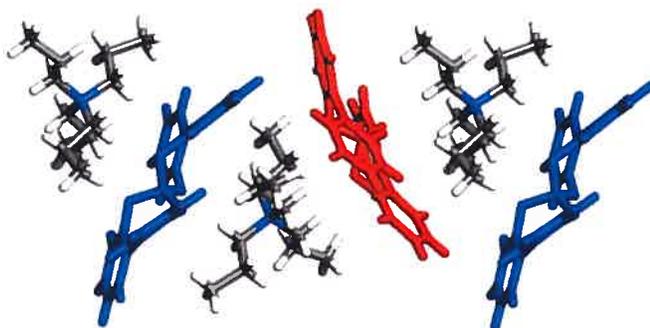


Figure 2.27 : Représentation des borates et des contre-ions à l'intérieur d'une colonne dans la structure du sel 5. Des interactions de type CH-aromatique et CH-O (non-montrées) sont présentes dans cette région de la structure.

Des cations ammonium ayant des chaînes alkyles plus longues forcent le système à modifier l'agencement cristallin de façon à accommoder les contre-ions plus volumineux. La structure est encore caractérisée par la présence de canaux dans lesquels se trouvent les cations. La structure est stabilisée par un grand nombre d'interactions intermoléculaires entre les borates et les contre-ions ammonium. Ces interactions sont importantes et sont à l'origine du nouvel agencement en colonne qui est observé.

Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrabutylammonium (6)

L'analyse de la structure cristallographique a été menée sur des cristaux qui ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel **6**. Dans ces conditions, le composé ne forme pas de complexe d'inclusion.

La première caractéristique de la structure cristallographique de ce sel est l'absence de canaux. Les contre-ions ayant de longues chaînes alkyles (NBu_4^+) forcent le système à modifier l'arrangement en trois dimensions pour accommoder le volume grandissant des cations ammonium.

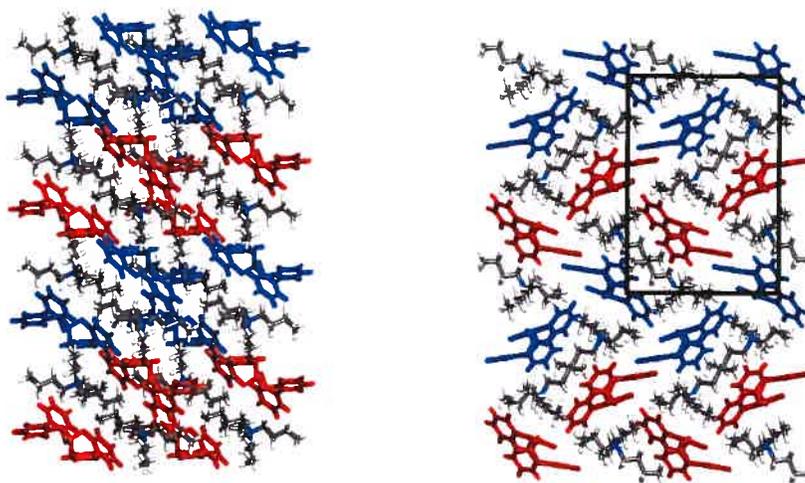


Figure 2.28 : Représentation de la structure du sel **6** montrant 2 x 2 x 2 mailles. À gauche : vue selon l'axe *b*. À droite : vue selon l'axe *a* (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau.

Dans cette structure, les deux énantiomères du borate sont encore présents et ils forment des feuillets qui sont séparés par un espace dans lequel se trouvent les contre-ions (Figure 2.28, droite). Les feuillets sont formés par des dimères de borates qui s'empilent dans un motif légèrement décalé de façon à former des rubans qui s'empilent les uns sur les autres pour former un feuillet. Chaque dimère est composé des deux énantiomères

du borate qui sont reliés via des interactions faibles de type van der Waals. Les dimères sont reliés entre eux via des interactions de type CH-aromatique ($\text{CH}\cdots\pi$: 2.69(3) Å) entre des borates de même configuration (Figure 2.29).



Figure 2.29 : Représentation des interactions de type CH-aromatique entre les borates de même configuration appartenant à différents dimères dans la structure du sel **6** (RR en bleu et SS en rouge). La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir.

Le réseau cristallin est caractérisé par la présence de colonnes de borates comme celles observées dans le réseau du sel **5** (Figure 2.30). Ces colonnes sont encore formées par des borates de configurations opposées qui sont empilés les uns sur les autres et intercalés par les contre-ions. Il n'existe que des interactions de van der Waals entre les borates à l'intérieur d'une colonne. Les hydrogènes des contre-ions interagissent faiblement avec les borates selon des interactions de type CH-aromatique ($\text{CH}\cdots\pi$: 2.96(0) et 2.80(8) Å) et CH-O ($\text{CH}\cdots\text{O}$: 2.37(4) et 2.39(9) Å) montrées à la Figure 2.31.

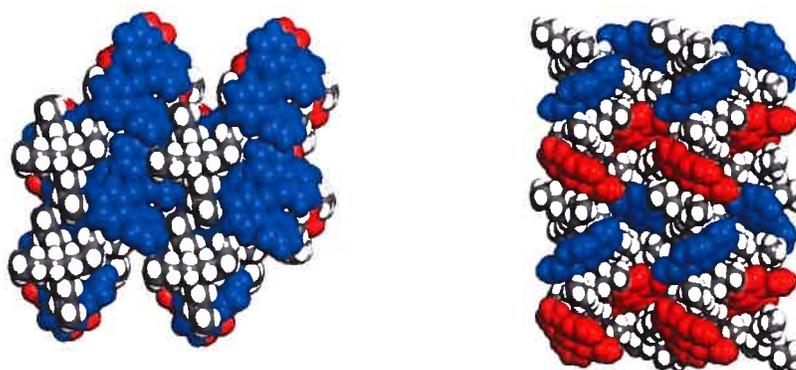


Figure 2.30 : Représentation des colonnes de borate observées dans la structure du sel **6**.
À gauche : vue selon l'axe *c*. À droite : vue selon l'axe *a*.

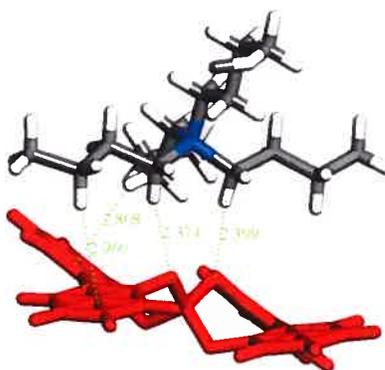


Figure 2.31 : Représentation de certaines interactions intermoléculaires (CH-aromatique et CH-O) entre un borate et un contre-ion dans la structure du sel **6**. Les interactions présentes ne sont pas toutes montrées pour plus de clarté.

Il existe par la suite des interactions entre les borates appartenant à différentes colonnes. Les dimères de borates (Figure 2.29) s'empilent et forment des paires de colonnes qui sont reliées via des interactions de type CH-aromatique ($\text{CH}\cdots\pi$: 2.69(3) Å) selon la représentation de la Figure 2.32. Ces paires de colonnes interagissent par la suite via des interactions de van der Waals pour s'assembler avec d'autres colonnes (Figure 2.33).

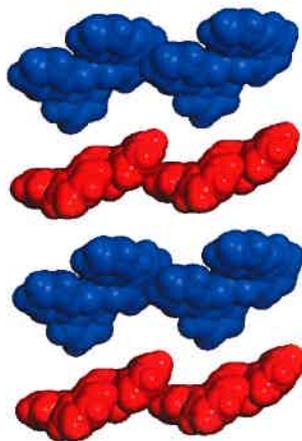


Figure 2.32 : Représentation des colonnes de borates formées par les dimères de borates reliés par des interactions de type CH-aromatique dans la structure du sel **6**, vue selon l'axe *b*.

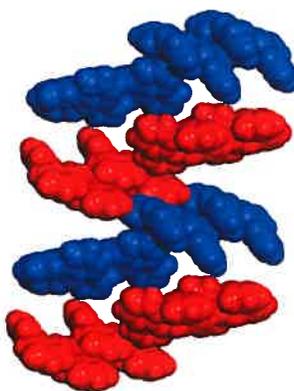


Figure 2.33 : Représentation de l'assemblage des paires de colonnes par interactions de van der Waals dans la structure du sel **6**, vue selon le plan *ac* (RR en bleu et SS en rouge).

La structure de ce sel permet de conclure que lorsque les chaînes alkyles sur les cations ammonium atteignent une certaine longueur, la formation de canaux à l'état cristallin n'est plus observée. La formation de colonnes est un assemblage stable qui permet d'accommoder la taille des contre-ions. Les interactions faibles présentes entre les borates et les cations ammonium stabilisent la structure dans laquelle les éléments sont empilés de façon compacte.

Borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapentylammonium (7)

Les cristaux analysés ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel **7**. La structure cristallographique de ce sel est très similaire à celle du sel **6**. Les interactions entre les borates et les contre-ions (NPent_4^+) sont similaires et pour cette raison l'analyse de la structure ne sera pas présentée.

Vu la similitude des structures obtenues, nous avons décidé de mettre fin aux analyses systématiques portant sur les cations tétraalkylammonium. Les prochains composés étudiés auront des cations très différents.

Borodi(o,o'-biphénolate) de tétraphénylphosphonium (8)

Les cristaux du composé **8** ont été obtenus en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel en question. L'analyse par diffraction de rayons-X a permis de déterminer la structure cristallographique.

La structure cristallographique de ce sel montre des similitudes avec la structure du sel **1**. Les deux énantiomères du borate sont présents et forment des canaux d'environ $8.1 \times 8.1 \text{ \AA}^2$ (Figure 2.34) dans lesquels se trouvent les contre-ions (PPh_4^+). Les canaux sont formés par des feuillets composés d'énantiomères identiques qui interagissent entre eux et qui s'étendent dans toute la structure dans le plan *ab*.

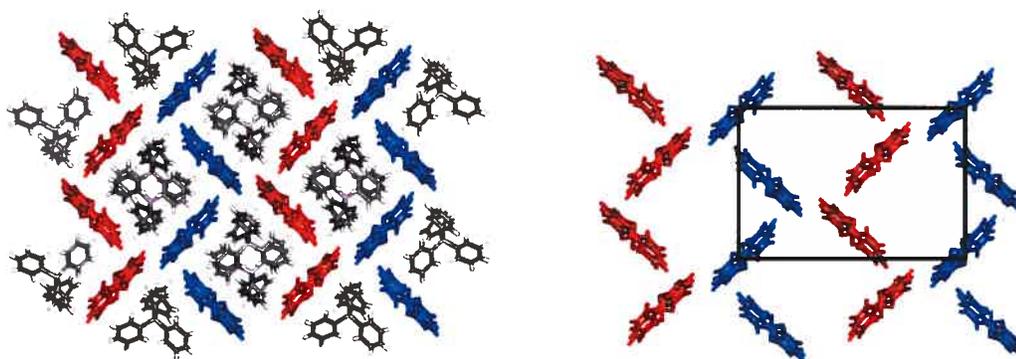


Figure 2.34 : Représentation de la structure du sel **8**, selon l'axe *a*, montrant $3 \times 2 \times 2$ mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : avec les contre-ions (PPh_4^+). À droite : sans les contre-ions. Le carré noir représente une maille du réseau.

Il est possible d'analyser les diverses interactions intermoléculaires présentes dans la structure. En premier lieu, des interactions de type CH-aromatique ($\text{C-H} \cdots \pi$: $3.21(8)$ et $3.17(1) \text{ \AA}$) entre les borates appartenant à un même feuillet sont montrées à la Figure 2.35. Cette figure montre que les borates sont décalés dans le plan des canaux et ne forment pas de rubans, mais bien des feuillets. Les feuillets sont reliés entre eux via des interactions de van der Waals seulement.

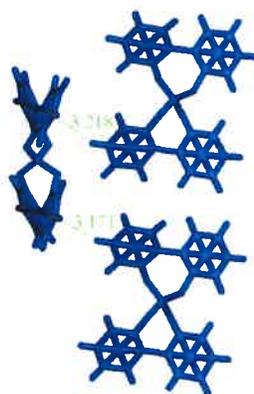


Figure 2.35 : Représentation des interactions (lignes pointillées vertes) de type CH-aromatique entre les borates de même configuration formant un feuillet dans la structure du sel **8**. La croix qui se trouve à l'intérieur des cycles aromatiques représente le centroïde, ou encore le centre aromatique avec lequel les atomes, hydrogène ou autre, sont en mesure d'interagir.

Il existe des interactions intermoléculaires à l'intérieur des canaux qu'il est possible d'analyser. Les contre-ions sont en mesure de faire de l'empilement de type π avec les borates. Les deux cycles aromatiques (borate et contre-ion) sont séparés par une distance de 3.60(8) Å dans le plan alors que la distance centre à centre est de 3.87(9) Å. Il est également possible de voir des interactions de type CH-aromatique (C-H... π : 2.74(9) Å) avec le même borate, mais un autre groupement phényle du contre-ion. Ce même contre-ion est ensuite en mesure d'effectuer une autre interaction de type CH-aromatique (C-H... π : 2.70(3) Å) avec un deuxième borate (Figure 2.36). Chaque borate effectue donc des interactions intermoléculaires avec deux contre-ions qui se situent dans la cavité qui est formée par les deux feuillets qui se replient l'un sur l'autre (Figure 2.37). Les interactions effectuées par les contre-ions peuvent donc expliquer la cohésion entre les différents feuillets dans la structure.

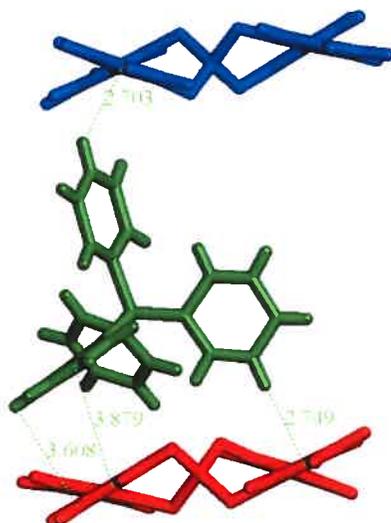


Figure 2.36 : Représentation des interactions aromatiques observées avec un contre-ion tétraphénylphosphonium à l'intérieur des canaux dans la structure du sel **8**. Les contre-ions sont liés à deux borates de configuration opposée. Les distances entre les deux cycles aromatiques (dans le plan) et centre à centre sont montrées.

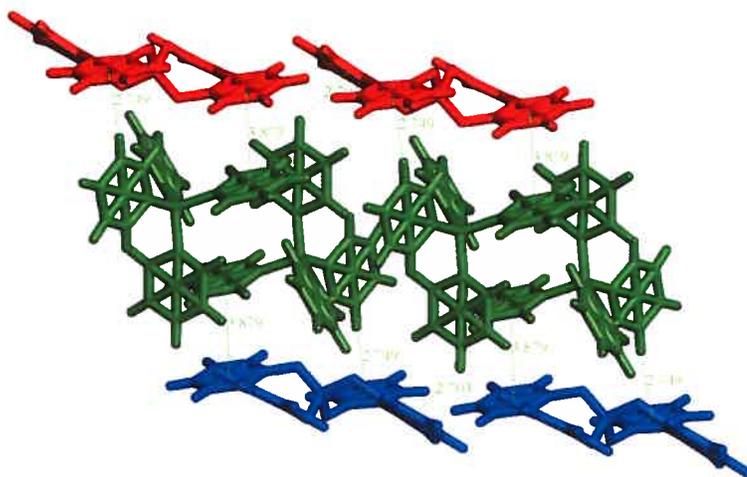
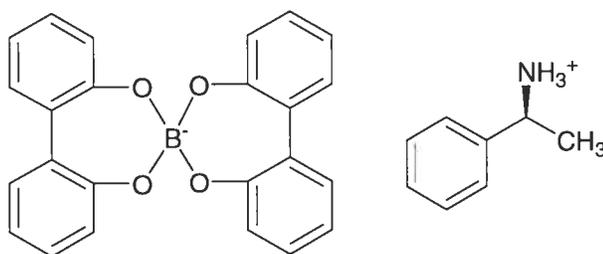


Figure 2.37 : Représentation des interactions (CH-aromatique et $\pi \cdots \pi$ (centre à centre)) observées à l'intérieur des canaux dans la structure du sel **8** avec quatre borates et quatre contre-ions (PPh_4^+). Seulement les distances centre à centre ont été montrées pour plus de clarté. Les contre-ions sont liés à deux borates de configuration opposée.

L'utilisation d'un contre-ion possédant des groupes phényles permet d'observer une structure similaire à celle du sel **1**. Les contre-ions qui occupent l'espace dans les canaux sont en mesure de donner lieu à un grand nombre d'interactions secondaires qui stabilisent la structure.

Borodi(o,o'-biphénolate) de (S)-(-)-méthylbenzylammonium (**9**)

Dans les structures analysées jusqu'à maintenant, la présence des deux énantiomères dans un ratio 1:1 a toujours été observée. En principe, l'utilisation d'un contre-ion chiral et énantiomériquement pur pourrait permettre d'obtenir des cristaux dans lesquels les borates se trouveraient sous la forme d'un seul des énantiomères. Dans un premier temps, le borate ayant le (S)-(-)-méthylbenzylammonium comme contre-ion a été étudié (sel **9**). Ce type de contre-ion a déjà été utilisé lors des expériences d'échange de solvant à l'état cristallin³⁷ et il semblait raisonnable de l'utiliser à nouveau vu la disponibilité dans le laboratoire. Les expériences de diffusion de solvant n'ayant pas donné de cristaux, le sel **9** a été cristallisé en ramenant à la température de la pièce une solution dans du méthanol chaud. La diffraction des rayons-X nous a permis d'étudier la structure cristallographique du sel de composition **9**•2MeOH. Les molécules de méthanol occupent environ 14% du volume du cristal.



9

Malgré l'utilisation d'un cation ammonium énantiomériquement pur, les deux énantiomères du borate sont toujours présents dans la structure. Les borates forment des rubans composés d'un seul énantiomère qui interagissent de façon à former des canaux d'environ $8.9 \times 5.6 \text{ \AA}^2$ dans lesquels se trouvent les contre-ions et les molécules de solvant (Figure 2.38).

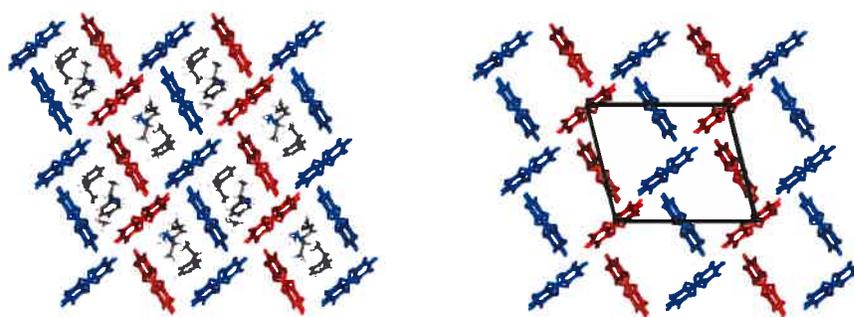


Figure 2.38 : Représentation de la structure du sel **9** selon l'axe *b* de 2 x 3 x 2 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : avec les cations ammonium, les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté. À droite : sans les contre-ions et les molécules de solvant. Le losange noir représente une maille du réseau.

Les borates appartenant à un ruban sont reliés via des interactions faibles de type CH-aromatique (C-H... π : 3.00(9) et 3.01(0) Å) et CH-O (C-H...O : 2.72(9) Å) montrées à la Figure 2.39. Les différents rubans interagissent entre eux via des interactions de van der Waals.

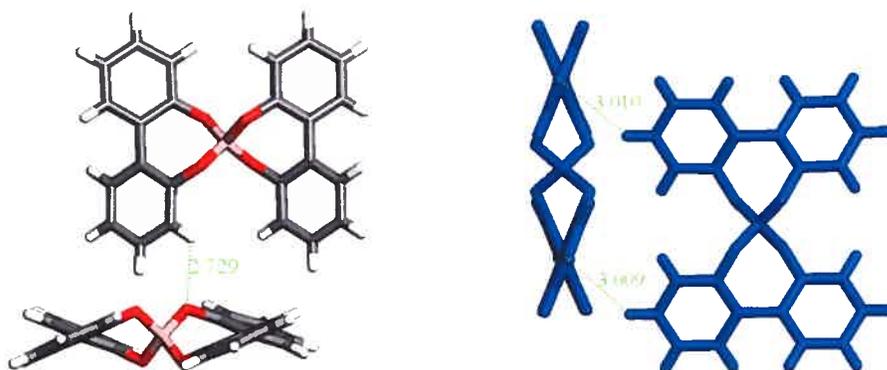


Figure 2.39 : Représentation des interactions faibles entre les borates formant un ruban dans la structure du sel **9**. À gauche : CH-O. À droite: CH-aromatique.

Il existe des interactions intermoléculaires impliquant les contre-ions et les molécules de solvant à l'intérieur des canaux. Les contre-ions et les molécules de solvant

(méthanol) sont en mesure de faire des ponts hydrogène. Les contre-ions peuvent également faire de l'empilement de type π avec les borates. Les deux énantiomères du borate effectuent les mêmes interactions avec les cations ammonium et les molécules de solvant. Par contre, il est possible d'identifier, en analysant les interactions intermoléculaires effectuées, deux types de borates et chacun des énantiomères fait partie des deux catégories.

Le premier type de borate, peu importe sa configuration, est en mesure de faire des ponts hydrogène (N-H...O : 2.18(2) et 2.83(7) Å) avec deux cations ammonium qui sont situés de part et d'autre de ce borate. Ce borate est également en mesure de faire de l'empilement de type π avec les mêmes contre-ions (Figure 2.40). Les cycles aromatiques sont séparés par une distance de 3.63(2) Å dans le plan et 3.90(8) Å d'un centre à l'autre. Le second type de borate forme des ponts hydrogène avec des molécules de solvant qui sont incluses dans le réseau. Chaque borate interagit avec quatre molécules de méthanol via des ponts hydrogène (O-H...O : 1.92(6) et 1.93(5) Å) entre l'oxygène du borate et l'hydrogène du solvant (Figure 2.41).

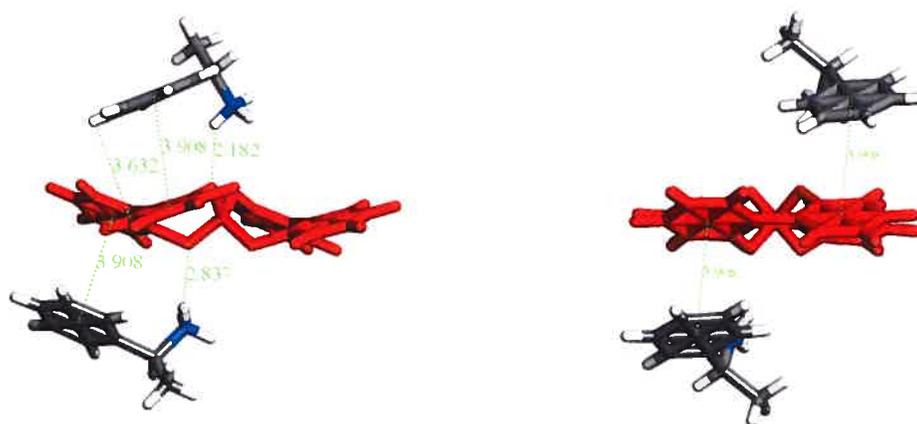


Figure 2.40 : Représentation des interactions (lignes vertes pointillées) entre le premier type de borate et les contre-ions dans la structure du sel **9**. Chaque cation ammonium est relié à un borate via un pont hydrogène et une interaction de type $\pi \cdots \pi$. Les mêmes interactions sont observées avec les borates de configuration opposée. À gauche : selon l'axe *c*. À droite : selon l'axe *b*.

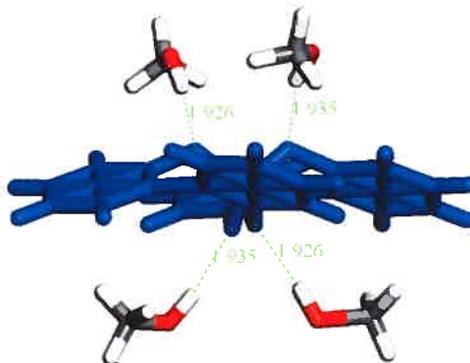


Figure 2.41 : Représentation des ponts hydrogène entre le second type de borate et les molécules de méthanol dans la structure du sel **9**. Les mêmes interactions sont observées avec les borates de configuration opposée.

Pour compléter le réseau des interactions faibles, il faut s'attarder aux cations ammonium qui font deux autres ponts hydrogène (N-H...O : 1.84(2) et 1.95(6) Å) avec les molécules de méthanol qui sont incluses dans les canaux (Figures 2.42 et 2.43). La structure du sel **9** montre enfin la présence de couches de borates (Figure 2.44) selon le plan c. Les interactions de van der Waals sont impliquées dans ce type d'arrangement.

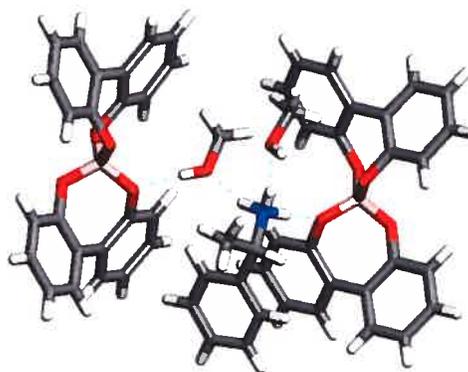


Figure 2.42 : Représentation des ponts hydrogène (lignes pointillées bleues) dans l'environnement d'un cation ammonium dans la structure du sel **9**.

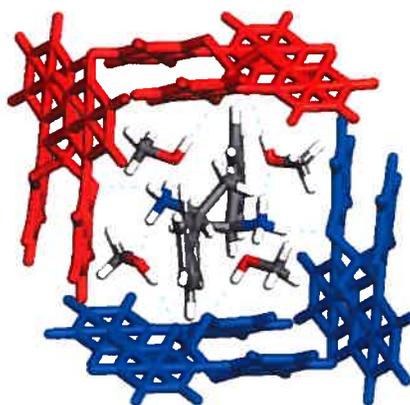


Figure 2.43 : Représentation des ponts hydrogène à l'intérieur d'une cavité formée par quatre borates dans la structure du sel **9**.

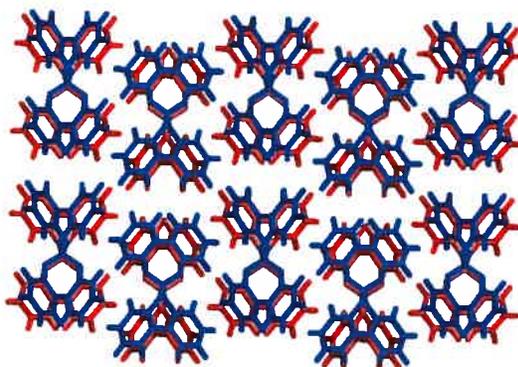


Figure 2.44 : Représentation des couches observées dans la structure du sel **9**, vue selon l'axe c.

L'utilisation du contre-ion chiral méthylbenzylammonium, sous forme énantiomériquement pure, ne permet pas de favoriser la cristallisation d'un seul des énantiomères du borate. Il se peut que d'autres contre-ions (ammonium ou autre) énantiomériquement purs permettent la cristallisation d'un seul des énantiomères du borate. L'analyse de cette structure montre que la combinaison des deux énantiomères lors de la cristallisation est favorisée malgré la présence du cation énantiomériquement pur.

Borodi(o,o'-biphénolate) de (±)-méthylbenzylammonium (10)

Le sel **10** a été synthétisé en utilisant un mélange racémique du cation méthylbenzylammonium pour analyser les effets que la présence des deux énantiomères du cation peut avoir sur la structure cristallographique. Le composé donne lieu à un complexe d'inclusion de composition **10**•MeOH pour lequel 13% du volume du cristal est occupé par les molécules de solvant. L'analyse montre que les sels **9** et **10** donnent lieu à des agencements moléculaires analogues. Les paramètres de maille et les interactions intermoléculaires observées sont similaires. Pour cette raison, l'analyse détaillée ne sera pas montrée.

Il n'est pas commun de voir un composé cristalliser dans des systèmes similaires lorsqu'il est sous sa forme racémique versus sa forme énantiomériquement pure.⁴³ Il était attendu que la présence du contre-ion racémique dans la structure du sel **10** aurait un effet plus prononcé sur l'assemblage moléculaire. Cependant, il faut noter que les deux groupements CH₃ et NH₃⁺ au centre chiral sont de grosseur similaire. Cela peut expliquer pourquoi les sels **9** et **10** ont des structures cristallographiques très similaires.

Malgré la similarité entre les structures des sels **9** et **10**, il existe dans le réseau une reconnaissance chirale entre les borates et les contre-ions. En effet, les contre-ions de stéréochimie S sont associés seulement aux borates de configuration RR alors que les contre-ions de stéréochimie R se retrouvent associés aux borates de configuration SS (Figure 2.45). Il n'est pas possible de faire des conclusions plus profondes au sujet de l'impact de cette structure sur notre étude des interactions faibles.

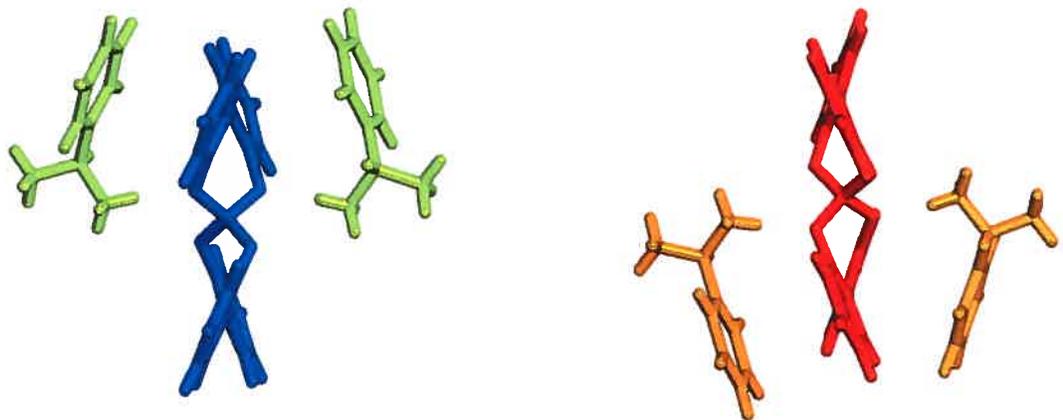


Figure 2.45 : Représentation de la reconnaissance chirale entre les borates et les contre-ions dans la structure du sel **10**. À gauche : Borate RR faisant des interactions intermoléculaires avec le cation ammonium S. À droite : Borate SS faisant des interactions intermoléculaires avec le cation ammonium R.

2.4 Résumé de l'analyse des effets du contre-ion sur la structure cristallographique des borates non-substitué

À la lumière des résultats obtenus lors de l'analyse des structures cristallographiques étudiées, il est possible de tirer certaines conclusions. Les divers contre-ions utilisés montrent que les interactions intermoléculaires, même si elles sont faibles, peuvent affecter l'arrangement moléculaire à l'état cristallin. Dans le cas des borates dérivés du 2,2'-biphénol, la nature du contre-ion affecte la reconnaissance entre les borates et les cations, ammonium ou pas. Les contre-ions utilisés sont en mesure d'effectuer une variété d'interactions intermoléculaires qui vont par la suite affecter le type de structure cristallographique.

La grosseur du cation utilisé a une influence sur la structure cristallographique. Les borates dérivés du biphérol forment des rubans ou des feuillets, composés d'un seul des énantiomères, qui s'assemblent dans un patron favorisant une alternance des rubans ou des feuillets composés de l'autre énantiomère. Cette organisation permet la formation des canaux. Lorsque le contre-ion est de petite taille (sels **1** à **3**), l'inclusion de solvant à l'intérieur des canaux permet de remplir l'espace entre les borates et former ainsi une structure stable. La structure cristallographique est stabilisée par des ponts hydrogène ou des interactions intermoléculaires de van der Waals.

Lorsque les cations ammonium deviennent plus volumineux (sels **4** et **5**), ils prennent plus de place dans les cavités et l'inclusion de solvant n'est plus observée. Un nombre plus élevé d'interactions intermoléculaires entre les cations et les borates est observé. Ces interactions rendent la structure plus stable. Lorsque les chaînes alkyles sur les cations atteignent une certaine longueur (sels **6** et **7**), la formation de canaux n'est plus observée. Le composé choisit l'empilement compact en colonnes qui maximise les interactions intermoléculaires et permet la formation d'une structure stable.

Le contre-ion tétraphénylphosphonium (sel **8**) permet également la formation de canaux lors de la cristallisation et la structure est stabilisée par des interactions intermoléculaires aromatiques.

L'utilisation d'un contre-ion chiral énantiomériquement pur (sel **9**) ne favorise pas la cristallisation du borate sous la forme d'un seul des énantiomères. Il est encore possible d'observer la formation de canaux dans lesquels se trouvent les cations ammonium et les molécules de solvant. La structure est stabilisée par des ponts hydrogène et des interactions aromatiques qui sont effectuées par les cations et les molécules de solvant. L'utilisation d'un cation ammonium racémique (sel **10**) a donné une structure qui est similaire à celle obtenue avec le sel **9**.

La cristallisation des borates est donc régie par un grand nombre de facteurs. L'incorporation des deux énantiomères selon les patrons observés semble être la structure de choix pour ce composé. L'empilement plus efficace et les interactions intermoléculaires observées peuvent aider à rationaliser ce comportement.

2.5 Fluorescence des sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol

Au cours des expérimentations, il a été observé que les sels non-substitués sont fluorescents dans la région du bleu. Nous avons donc entrepris d'étudier les précédents dans la littérature en ce qui concerne les composés organiques qui ont une luminescence appréciable et qui peuvent être utilisés dans des dispositifs luminescents comme les OLED (Diodes ÉlectroLuminescentes Organiques).

Depuis un bon nombre d'années, plusieurs groupes de recherche tentent de produire des composés qui émettent dans différentes régions du spectre de façon à concevoir des systèmes électroluminescents bleus^{54,55,56,57} rouges⁵⁸, verts⁵⁹ et même blancs.⁶⁰ Cependant, la majorité des composés obtenus émettent dans la région du vert ou du rouge. En effet, il faut comprendre que la longueur d'onde de l'émission est inversement proportionnelle à la quantité d'énergie qui lui est associée. L'énergie nécessaire pour émettre dans le bleu, faible longueur d'onde, est donc plus grande que pour émettre dans la région du rouge (Figure 2.46).⁶¹

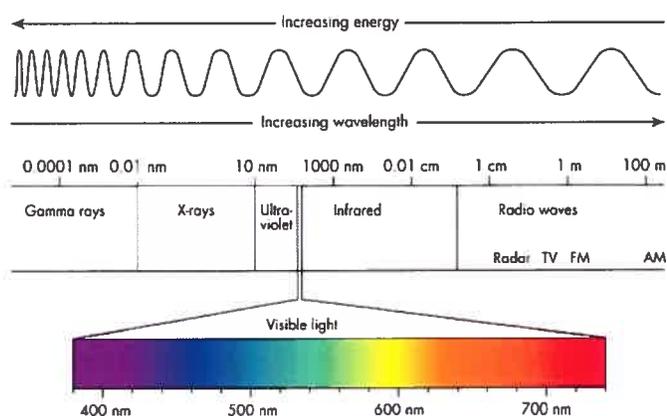
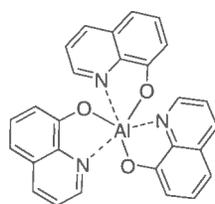


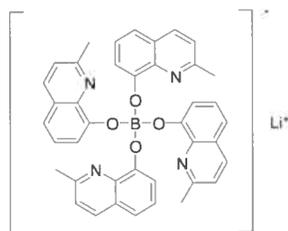
Figure 2.46 : Représentation du spectre électromagnétique de la lumière mettant en évidence la région du visible.

Les composés qui émettent dans le bleu sont donc moins communs et moins efficaces.⁶² En effet, la grande barrière énergétique fait en sorte que les systèmes qui émettent dans la région du bleu perdent rapidement de leur efficacité puisqu'ils se dégradent. Les composés les plus prometteurs sont des composés organométalliques qui ont un cœur métallique entouré de divers ligands. Par exemple, le composé Alq₃ (tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium, **A**) et ses dérivés ont été longuement étudiés pour leur grande stabilité et leurs propriétés de luminescence.^{63,64} Ce type de composé montre une bonne luminescence dans la région du vert (530 nm).



A

Certains groupes de recherche se sont penchés sur la possibilité de modifier les ligands sur le cœur métallique dans le but de déplacer l'émission vers des longueurs d'onde plus courtes. L'introduction de groupes électro-donneurs en position 2 et 4 ou des groupes électro-attracteurs en position 5 sur les ligands quinoléine semble une méthode prometteuse.⁶⁵ De plus, l'empilement à l'état solide de ce type de composé affecte les propriétés de transport d'électrons et de luminescence. La modification de la géométrie de ce type de composé pourrait permettre de moduler les propriétés physiques. L'utilisation d'un complexe de bore analogue à Alq₃ (composé **B**) pourrait mener à des résultats intéressants.^{66,67,68}



B

Dans le but de déterminer si les borates dérivés du 2,2'-biphénol sont luminescents, des analyses spectroscopiques des composés ont été entreprises. En effet, en solution dans le DMF, les composés montrent une certaine luminescence dans la région du bleu, même par une simple excitation avec une lampe UV utilisée pour révéler les plaques utilisées pour la chromatographie sur couche mince (Figure 2.47). Les résultats obtenus sont montrés à la Figure 2.48.



Figure 2.47 : Image de la fluorescence des borates en solution. À gauche : DMF seulement. À droite : sel **4** (NEt_4^+) à 6 mg/mL dans le DMF.

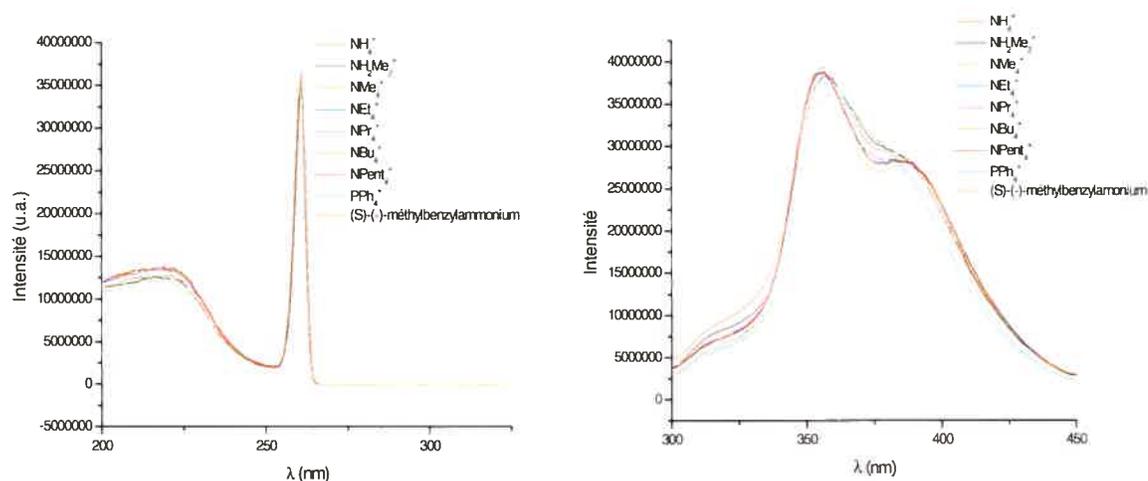


Figure 2.48 : Spectres d'excitation (gauche) et d'émission (droite) des composés **1** à **9** dans une solution de DMF à $3.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L. Excitation à 261 nm pour tous les composés pour les spectres d'émission.

Les analyses préliminaires effectuées sur les composés de bore ont montré qu'ils sont luminescents en solution dans la région du bleu. Ces résultats représentent une fondation pour une étude future qui se pencherait sur la luminescence de ces composés à l'état solide.

De plus, il serait pertinent de pousser plus loin les analyses effectuées avec les composés de bore en solution. Plus particulièrement, le patron de fluorescence des sels **1** et **2** (NH_4^+ et NH_2Me_2^+) est modifié s'il y a présence d'eau ou de solvant protique comme le butanol. Les patrons observés sont similaires à des cas de formation de ponts hydrogène en solution qui ont été rapportés dans la littérature.^{69,70} Ces ponts hydrogène affectent le transfert d'énergie lors de l'excitation des molécules et produit des spectres de fluorescence ayant des patrons particuliers. Des analyses plus profondes pourraient mener à une meilleure compréhension de ce phénomène.

2.6 Conclusions et perspectives

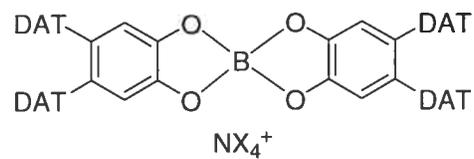
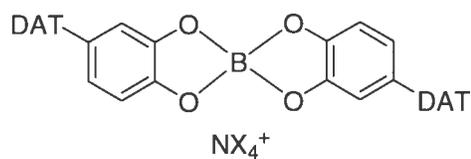
Les résultats obtenus dans ce chapitre ont montré que les borates dérivés du 2,2'-biphénol donnent lieu à des structures stables dont la morphologie est affectée par la taille des cations. Les interactions intermoléculaires présentes dans les structures montrent que l'assemblage est favorisé. L'inclusion des deux énantiomères du borate et la formation des canaux contenant les cations sont des caractéristiques très marquées dans les structures étudiées.

L'étude de l'effet des contre-ions sur les sels de bore non-substitués pourrait être étendue à d'autres types de contre-ions. Il serait intéressant de cristalliser le sel avec un contre-ion très volumineux ou encore fluorescent pour en analyser les effets. D'autres contre-ions chiraux pourraient être utilisés dans le but d'obtenir la cristallisation d'un seul des énantiomères du borate.

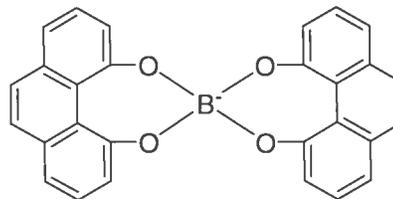
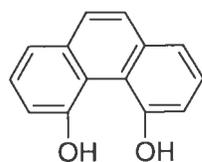
Il serait intéressant de mettre à profit ce qui a été appris sur la fluorescence des sels de bore. Les borates pourraient être étudiés dans des dispositifs luminescents à l'état solide pour pouvoir les comparer avec des composés connus qui sont déjà en utilisation dans la vie de tous les jours.

Il serait également intéressant de modifier la nature de l'atome au centre des composés de façon à comparer les effets sur la structure cristallographique ainsi que sur les propriétés physiques des composés. Les composés qui seraient intéressants permettraient de tester plus particulièrement les propriétés spectroscopiques comme la fluorescence et le transport d'électrons et de les comparer avec les composés déjà connus. Des atomes comme Al, Sn et Si pourraient être intéressants pour les propriétés luminescentes, par exemple.

Il serait également intéressant de poursuivre les travaux en utilisant un diol dérivé du catéchol (**C** et **D**). Il existe certains précédents dans la littérature et il serait intéressant de pousser les recherches dans ce domaine.



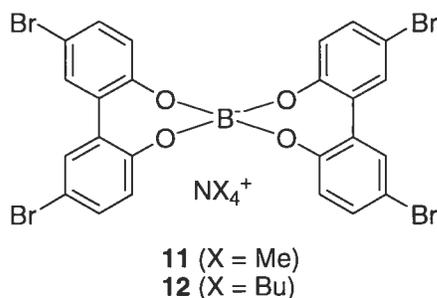
Ensuite, il serait pertinent de faire la comparaison entre les sels de bore dérivés du biphénol avec ceux dérivés d'un diol aromatique moins flexible comme le dihydroxyphénathrène (**E** et **F**). Ces derniers pourraient par la suite être comparés aux dérivés spirobifluorène déjà connus dans le groupe.^{71,72}



Chapitre 3 : Étude des interactions faibles dans les borates dérivés du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol

3.1 Introduction

Les résultats obtenus dans le Chapitre 2 de ce mémoire nous ont permis de mieux comprendre l'influence que peut avoir le contre-ion sur la structure cristallographique des borates dérivés du 2,2'-biphénol. Dans ce chapitre, nous rapportons comment la substitution du biphénol avec deux atomes de brome en positions 5 et 5' affecte l'assemblage. Les interactions faibles que peuvent effectuer les atomes de brome seront par le fait même analysées et comparées avec celles qui sont connues et rapportées dans la littérature.⁷³⁻⁷⁵

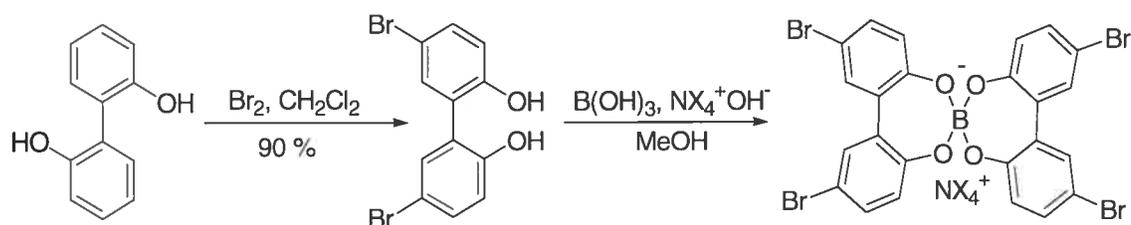


L'analyse des structures a été menée avec seulement deux sels : le tétraméthylammonium (**11**) et le tétrabutylammonium (**12**). Dans le cas des sels non-substitués, le premier contre-ion permettait la formation de canaux qui contenait les contre-ions et les molécules de solvant incluses alors que le second donnait lieu à un empilement compact. Ces deux contre-ions permettront de tracer un portrait varié du comportement des borates substitués lors de la cristallisation.

3.2 Synthèse des sels **11** et **12**

Pour les sels dérivés du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol, le chemin synthétique résumé dans le Schéma 3.1 a été entrepris.

Schéma 3.1. Synthèse des borates dérivés du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol. Rendements: **11** (X = Me) : 56%, **12** (X = Bu) : 68%.^{5,76}



Nous avons tenté de cristalliser les sels **11** et **12** dans les mêmes conditions, en faisant diffuser des vapeurs d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le composé. En utilisant cette méthode, seulement des cristaux du sel **11** ont été obtenus. Par contre, il a été possible d'obtenir des cristaux dans le méthanol pour les deux composés.

3.3 Analyse des structures cristallographiques du sel **11**

Nous avons résolu les structures des cristaux du sel **11** obtenus dans la DMF et dans le méthanol. Dans les deux cas, le sel **11** a cristallisé sous la forme de solvates (**A** et **B** respectivement). Le borate non-substitué **3** ayant également le cation tétraméthylammonium a également cristallisé sous la forme d'un complexe d'inclusion. Il existe donc un parallèle entre le comportement de ces deux sels lors de la cristallisation.

Analyse de la structure du solvate A

Les cristaux forment un complexe d'inclusion de composition **11**•DMF dans lequel environ 21% du volume est occupé par les molécules de solvant. La structure du sel montre des différences par rapport à ce qui a été observé dans la structure du sel **3** (même contre-ion, biphénol non-substitué). Cependant, il est possible de voir certains éléments familiers dans les interactions intermoléculaires. L'assemblage des borates sera affecté par la taille des atomes de brome ainsi que par les interactions faibles dans lesquelles les atomes de brome peuvent prendre part. Les deux énantiomères du borate sont présents, tout comme dans la structure du sel **3**.

La structure du solvate **A** du sel **11** est caractérisée par la présence de couches de borates similaires à celles observées dans les sels non-substitués. Dans cette structure, il existe des interactions faibles entre des borates appartenant à des couches différentes (Figure 3.1). Les borates de configuration opposée sont reliés par des interactions faibles brome-brome ($\text{Br}\cdots\text{Br} : 3.49(7) \text{ \AA}$) selon un patron face à face montré à la Figure 1.11 (patron I). Ceci engendre une alternance des configurations des borates d'une couche à l'autre. Pour déterminer si deux atomes de brome sont en interaction, ils doivent être séparés par une distance qui est inférieure à la somme des rayons de van der Waals de ces derniers. Dans le cas des interactions brome-brome, cette distance doit être inférieure à 3.72 \AA . Cependant, il existe des exemples de structure qui sont caractérisées par des contacts brome-brome pouvant aller jusqu'à 3.91 \AA .^{17,77}

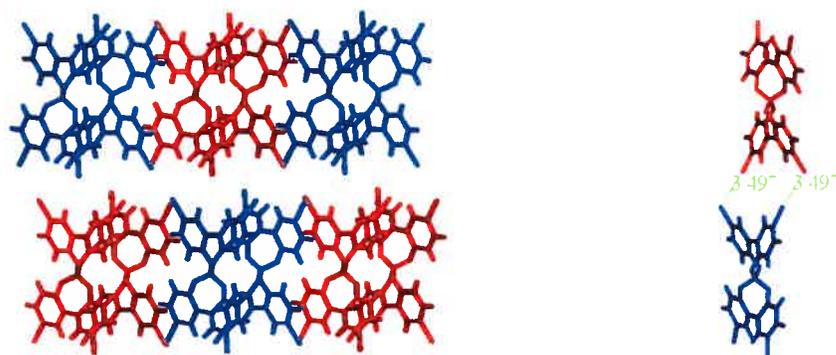


Figure 3.1 : Représentation des couches de borates observées dans la structure du solvate A du sel 11. À gauche : couches de borates selon le plan *ac*. À droite : interactions brome-brome (lignes pointillées) entre deux borates de configurations différentes appartenant à des couches distinctes (RR en bleu et SS en rouge). Les contre-ions ont été enlevés pour plus de clarté.

L'arrangement des borates à l'intérieur d'une couche crée des cavités d'environ $7.2 \times 9.0 \text{ \AA}^2$. Ces cavités sont similaires à celles observées dans les sels non-substitués. Ceci peut laisser envisager la présence de canaux lorsque les couches seront superposées. Les couches de borates sont composées de rubans, formés par un seul des énantiomères, qui interagissent entre eux de façon à former les cavités qui contiennent les contre-ions et les molécules de solvant incluses dans le réseau (Figure 3.2).

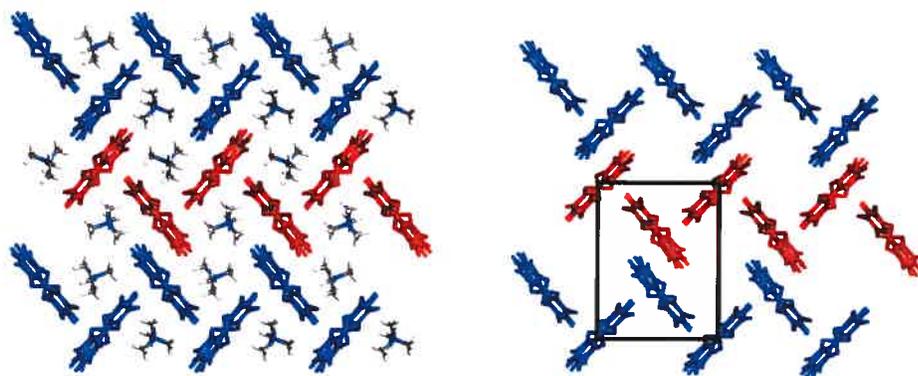


Figure 3.2 : Représentation d'une couche de borates dans la structure du solvate **A** du sel **11**, avec les contre-ions, vue selon l'axe *a* montrant 1 x 2 x 2 mailles (RR en bleu et SS en rouge). À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : rubans seulement. Le carré noir représente une maille du réseau.

À l'intérieur d'un ruban, les borates de même configuration interagissent via des interactions de type CH-aromatique ($C-H \cdots \pi$: 3.08(0) Å) montrées à la Figure 3.3. Les borates de configuration opposée appartenant à différents rubans sont reliés via des interactions de type empilement π ($\pi \cdots \pi$ (centre à centre) : 3.70(8) Å) montrées à la Figure 3.4. Les cycles aromatiques sont séparés par une distance de 3.35(4) Å dans le plan.

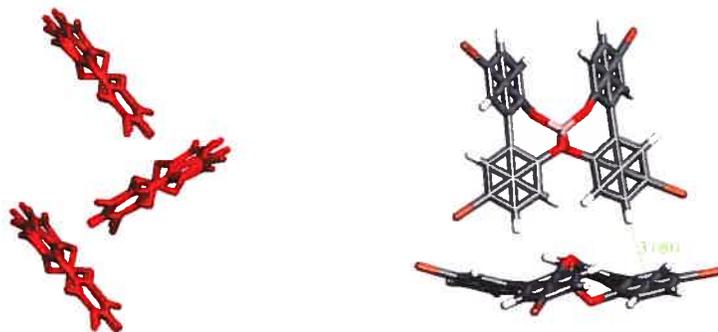


Figure 3.3 : Représentation des borates de même configuration, appartenant à un même ruban dans la structure du solvate **A** du sel **11**. À gauche : ruban composé de borates de configuration SS. À droite : interactions de type CH-aromatique (lignes pointillées) entre des borates de même la configuration. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante.

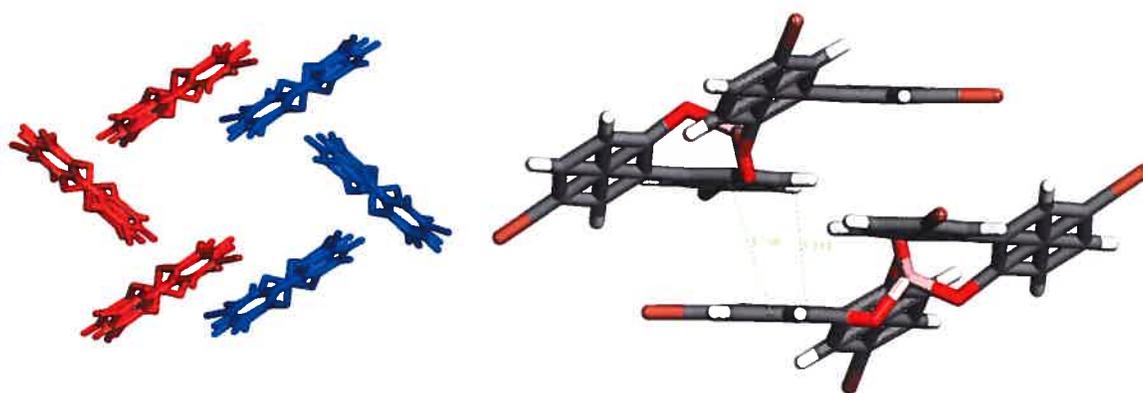


Figure 3.4 : Représentation de l'empilement π entre les borates appartenant à différents rubans dans la structure du solvate **A** du sel **11**. À gauche : deux rubans. À droite : empilement π entre deux borates de configuration opposée. Les distances centre à centre (gauche, 3.70(8) Å) et entre les cycles (droite, 3.35(4) Å) ont été montrées.

Les contre-ions se trouvent à l'intérieur des cavités et sont en mesure d'effectuer des interactions intermoléculaires avec les borates. Ces interactions sont de type CH-aromatique (C-H \cdots π : 2.76(8) et 2.91(1) Å), CH-O (C-H \cdots O : 2.53(0) Å) et CH-HC (C-H \cdots H-C : 2.53(8) Å) et sont montrées à la Figure 3.5. La superposition des couches, dirigée par les interactions brome-brome, génère des canaux dans un plan légèrement décalé par rapport à l'axe *a* (Figure 3.6). Les canaux sont formés par des rubans composés d'un seul énantiomère qui interagissent et s'empilent de façon à former les canaux contenant les contre-ions et les molécules de solvant.

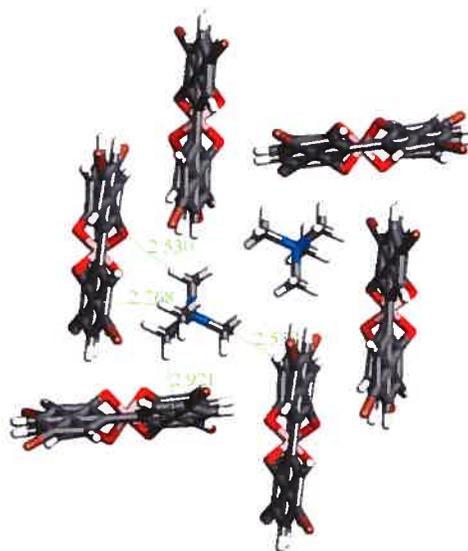


Figure 3.5 : Représentation des interactions faibles (lignes pointillées) entre le cation tétraméthylammonium et les borates dans la structure du solvate A du sel **11**, vue selon l'axe *a*. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante.

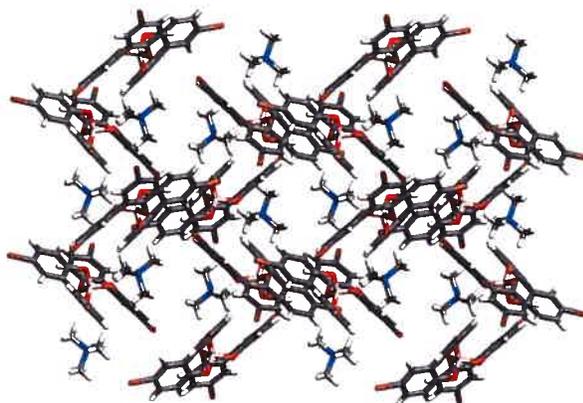


Figure 3.6 : Représentation de la structure du solvate A du composé **11** montrant 3 x 2 x 2 mailles, vue selon l'axe *a*. Les molécules de solvant ont été enlevées pour plus de clarté.

L'utilisation du biphénol substitué permet la formation d'une structure qui est similaire à ce qui a été observé dans le cas des sels non-substitués. L'apparition d'interactions de type Br-Br ainsi qu'un nouvel agencement entre les divers rubans montrent que le réseau s'est adapté aux nouveaux éléments qui le composent.

Analyse de la structure du solvate B

La structure du solvate **B** du sel **11** de composition **11**•MeOH montre des différences structurales avec le solvate **A**. Dans le cas du solvate **B**, les deux énantiomères forment des rubans qui interagissent entre eux afin de former des canaux d'environ $5.1 \times 12.4 \text{ \AA}^2$. Ces canaux contiennent les cations et les molécules de solvant (Figure 3.7). Les molécules de solvant occupent environ 8% du volume du cristal. La forme générale des canaux est différente de celle observée avec le solvate **A** du sel **11**.

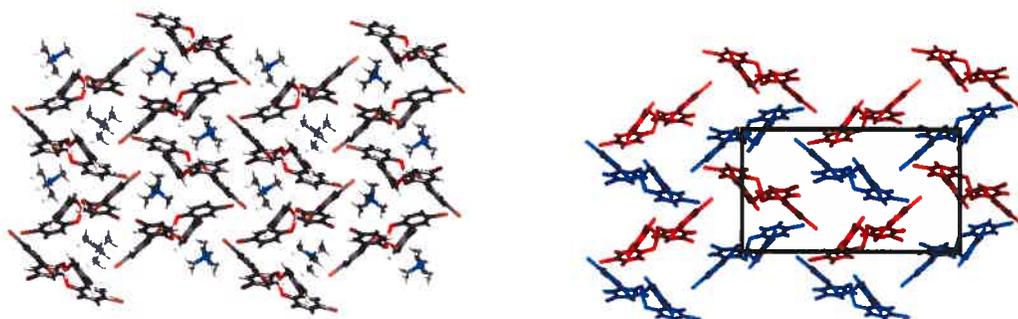


Figure 3.7 : Représentation de la structure du solvate **B** du sel **11** montrant $3 \times 2 \times 2$ mailles, vue selon l'axe a . À gauche : les molécules de solvant ont été omises pour plus de clarté. À droite : Les cations et les molécules de solvant ont été enlevés (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau.

Il n'est pas possible d'observer la formation de couches de borates dans le plan perpendiculaire au canaux car les divers rubans sont décalés dans le plan de la

formation des canaux. Les interactions intermoléculaires qui sont présentes dans la structure cristalline peuvent par contre être répertoriées. Les rubans composés d'un seul énantiomère s'empilent les uns sur les autres afin de former des feuillets qui s'étendent dans toute la structure. Il est possible d'observer de l'empilement de type π entre les borates de configuration opposée dans les différents feuillets. La distance centre à centre est de 4.02(7) Å alors que la distance entre les cycles aromatique est de 3.71(6) Å (Figure 3.8).

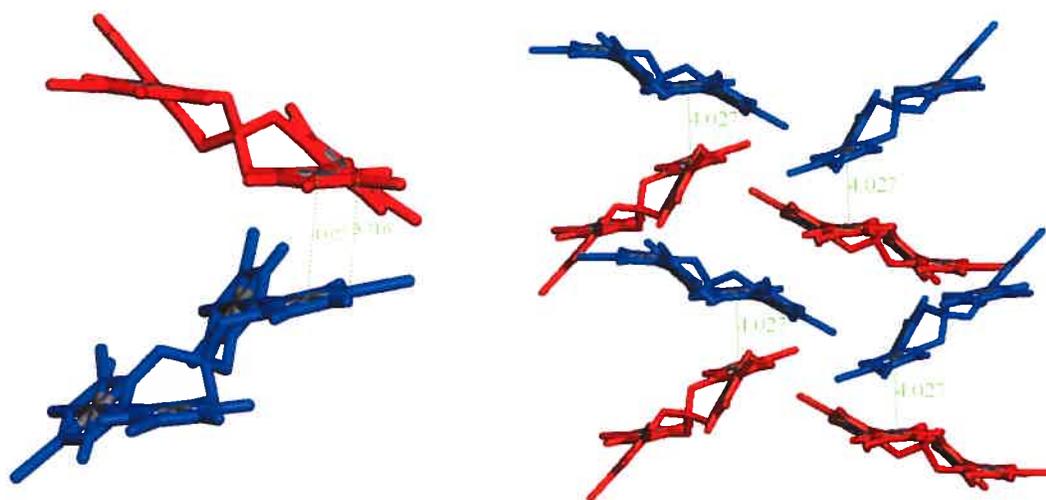


Figure 3.8 : Représentation des interactions π - π (lignes pointillées) entre les borates appartenant à divers feuillets dans la structure du solvate **B** du sel **11**, vue selon l'axe *a*. À gauche : distances entre les cycles et centre à centre. À droite : les distance centre à centre ont été omises pour plus de clarté. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante.

Il est ensuite possible d'identifier des interactions type brome-brome ($\text{Br}\cdots\text{Br}$: 3.76(0) Å) entre les borates qui forment les cavités donnant naissance par la suite aux canaux (Figure 3.9). Les molécules de solvant incluses dans la structure sont en mesure de faire des interactions stabilisantes. Plus particulièrement, un pont hydrogène avec le borate ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$: 1.91(2) Å) et une interaction faible de type CH-O avec le cation ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$: 2.24(4) Å) sont montrés à la Figure 3.10.



Figure 3.9 : Représentation des interactions de type brome-brome entre les feuillets de borates dans la structure du solvate **B** du composé **11**. Les atomes de brome ont été mis en brun. Les croix représentent les centroïdes avec lesquels il est possible de voir une interaction stabilisante.

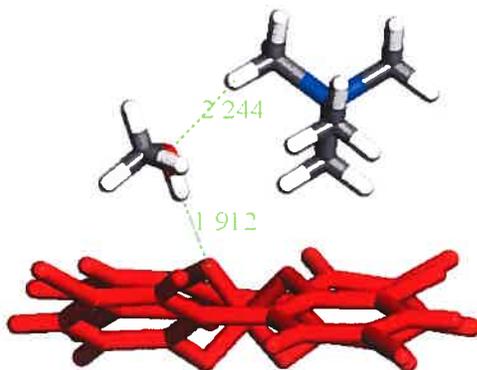


Figure 3.10 : Représentation des interactions secondaires (lignes pointillées) dans lesquelles prennent part les molécules de méthanol dans le solvate **B** du sel **11**.

Les cations tétraméthylammonium présents dans la structure sont également en mesure de donner lieu à certaines interactions intermoléculaires stabilisantes. Plus particulièrement, il est possible de voir des interactions de type CH-O (C-H...O : 2.66(7), 2.39(2) et 2.68(4) Å) et CH-aromatique (C-H... π : 2.93(9) et 2.98(2) Å)

montrées à la Figure 3.11. Il est possible d'en observer d'autres de type CH-lien double et CH-Br qui ne sont pas montrées pour plus de clarté.



Figure 3.11 : Représentation de certaines des interactions intermoléculaires (lignes pointillées) effectuées par les cations dans la structure du solvate **B** du composé **11**.

Il a été montré que le méthanol est un solvant efficace pour donner lieu à une structure dans laquelle les borates substitués montrent la présence de canaux. Le solvate **B** montre la présence de canaux dans lesquels se trouvent les contre-ions et les molécules de solvant. Le solvant est en mesure d'effectuer des interactions stabilisantes dans les canaux qui sont différentes de celles observées dans la structure du solvate **A**.

3.4 Structure cristallographique du sel **12**

Les cristaux de ce sel ont été obtenus en ramenant à la température de la pièce une solution de méthanol contenant le composé **12**. Dans ces conditions, les cristaux ne correspondent pas à un complexe d'inclusion. Des essais de cristallisation sont en cours afin d'obtenir des cristaux dans la DMF.

Le borate non-substitué cristallisé avec le cation tétrabutylammonium (sel **6**) a donné lieu à une structure d'empilement compact en colonnes (Chapitre 2). Il est donc possible d'étudier l'effet qu'a la substitution du biphénol sur la cristallisation. La structure cristallographique du sel bromé **12** est caractérisée par la présence de feuillets qui ne sont composés que d'un seul énantiomère et qui interagissent entre eux pour former des ouvertures d'environ $6.2 \times 6.5 \text{ \AA}^2$ dans lesquelles se trouvent les cations (Figure 3.12). Ces cavités s'étendent sur toute la structure et il est donc raisonnable de dire qu'elles sont en fait des canaux similaires à ceux observés dans les structures précédentes.

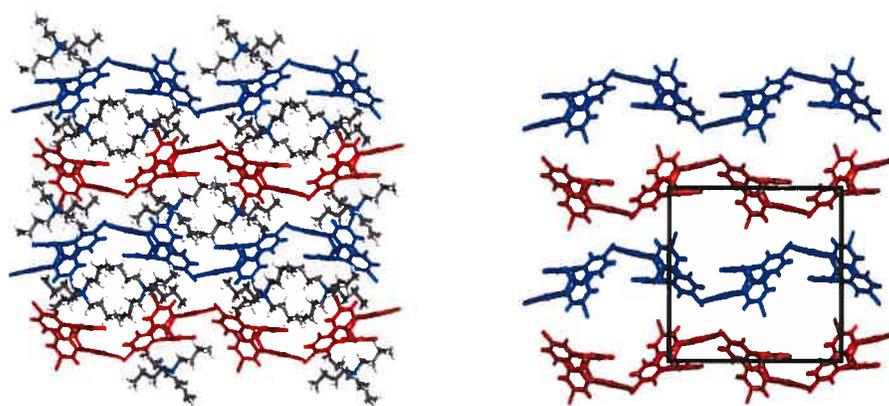


Figure 3.12 : Représentation de la structure du composé **12** selon l'axe *a* montrant $3 \times 2 \times 2$ mailles. À gauche : avec les contre-ions. À droite : sans les contre-ions (RR en bleu et SS en rouge). Le carré noir représente une maille du réseau.

Les interactions intermoléculaires présentes à l'intérieur d'un feuillet, qui comprend un seul énantiomère, sont de type van der Waals. Entre les différents feuillets, par contre, il

existe des interactions de type brome-brome ($\text{Br}\cdots\text{Br}$: 3.87(4) Å) montrées à la Figure 3.13. Chaque borate fait ce type d'interaction avec deux autres borates qui appartiennent aux feuillets de part et d'autre de ce dernier (dessus et dessous). La distance entre les atomes de brome étant très près de la limite acceptée, il est possible de remettre en doute son existence. Cependant, cette interaction semble être la seule qui peut expliquer le fait que les feuillets se replient afin de former les cavités qui contiennent les contre-ions. Les contre-ions et les borates sont également reliés via un grand nombre d'interactions secondaires stabilisantes dont seulement certaines ont été montrées à la Figure 3.14 : CH-aromatique ($\text{C-H}\cdots\pi$: 2.90(8) et 3.12(7) Å), CH-HC ($\text{C-H}\cdots\text{H-C}$: 3.07(3) Å) et CH-O ($\text{C-H}\cdots\text{O}$: 2.43(0) Å).

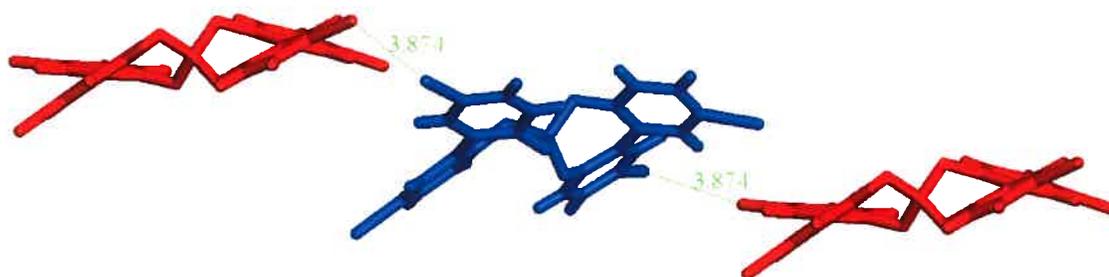


Figure 3.13 : Représentation des interactions brome-brome (lignes pointillées) entre les différents feuillets dans la structure du sel 12.

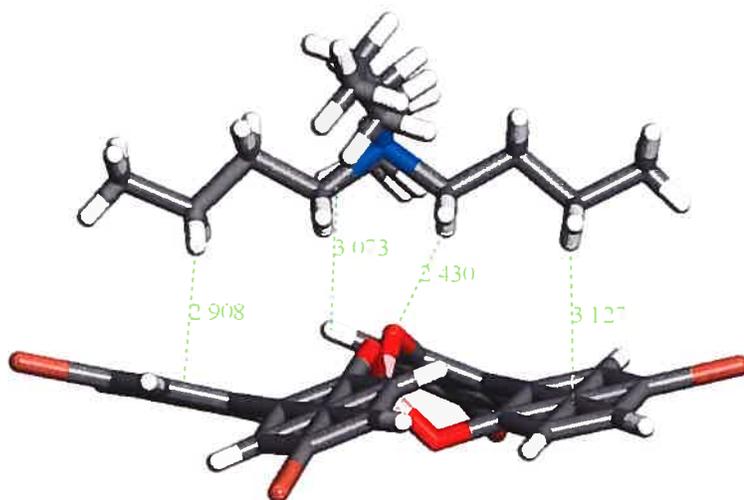


Figure 3.14 : Représentation de certaines interactions intermoléculaires (lignes vertes pointillées) entre le cation et le borate dans la structure du sel **12**. Les interactions présentes n'ont pas toutes été indiquées pour des raisons de clarté.

Le borate bromé cristallisé avec le cation tétrabutylammonium a permis d'obtenir une structure ouverte qui montre la présence de canaux qui contiennent les contre-ions. La taille des atomes de brome, ainsi que les interactions intermoléculaires présentes dans la structure, ont permis d'obtenir une structure stable ayant des caractéristiques communes avec certains des sels non-substitués étudiés dans le Chapitre 2.

3.5 Conclusions sur l'analyse des structures des sels **11** et **12**

L'analyse des structures cristallographiques des composés **11** et **12** a permis d'élargir nos connaissances en ce qui a trait au comportement des borates dérivés du biphénol. Dans les structures du biphénol bromé, nous observons la présence des deux énantiomères et des canaux dans lesquels il est possible de trouver les contre-ions et les molécules de solvant dans le cas du sel **11**.

Dans le cas du composé **11**, qui contient un petit contre-ion (NMe_4^+), il est possible d'observer des structures dans lesquelles les canaux contiennent les cations et des molécules de solvant. L'inclusion de solvant permet de remplir les cavités et d'obtenir une structure stable. La nature du solvant a un effet sur l'agencement global des borates, mais la formation de canaux semble être favorable. Les interactions intermoléculaires sont nombreuses et variées.

Lorsque le borate substitué est cristallisé avec un contre-ion plus volumineux (NBu_4^+), la structure cristallographique est caractérisée par la présence de canaux. Ce type de structure n'est pas observé dans le cas du borate non-substitué (sel **6**). Les interactions intermoléculaires entre les borates sont responsables de cet agencement. Ceci démontre bien qu'il est possible de modifier l'assemblage d'un composé en y greffant des groupes qui sont en mesure de faire des interactions intermoléculaires comme les ponts hydrogène ou les interactions brome-brome.

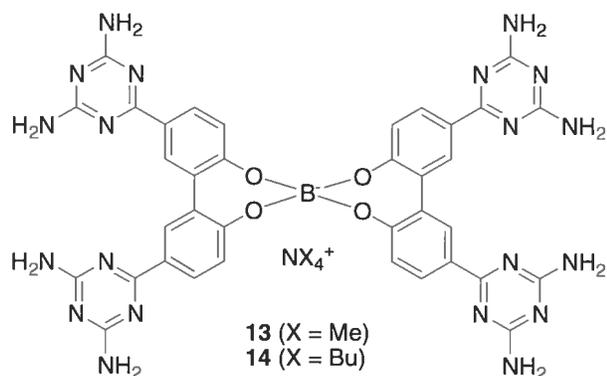
3.6 Perspectives

Les résultats obtenus ont consolidé les connaissances que nous avons sur le comportement des borates dérivés du biphénol lors de la cristallisation. De plus, nous avons élargi nos connaissances dans le domaine des interactions faibles intermoléculaires entre halogènes.⁷³⁻⁷⁵ Afin d'élargir nos connaissances dans le domaine des interactions intermoléculaires, il pourrait s'avérer pertinent d'étudier l'effet de la substitution du biphénol avec des groupements nitrile. Les groupements nitrile donnent lieu à des motifs de reconnaissance qui ont été étudiés par le passé⁷⁸ et qui ont donné des résultats intéressants. De plus, ces résultats permettent de croire que les dérivés portant des groupements fonctionnels qui dirigent plus fortement l'assemblage comme les DAT vont donner des réseaux ouverts montrant la présence de canaux.

Chapitre 4 : Effet de la substitution avec les groupements de reconnaissance de type diaminotriazine

4.1 Introduction

Le but principal de cette portion des travaux était d'obtenir les borates **13** et **14** dérivés du 2,2'-biphénol avec les groupes DAT (diaminotriazine) comme groupes de reconnaissance. Ce type de composé est intéressant puisqu'il nous permet de renforcer les connaissances acquises sur la cristallisation des composés dérivés des borates étudiés. De plus, il sera possible d'étudier un réseau ionique dans lequel on retrouve des groupements qui sont en mesure de faire des ponts hydrogène lors de l'assemblage.

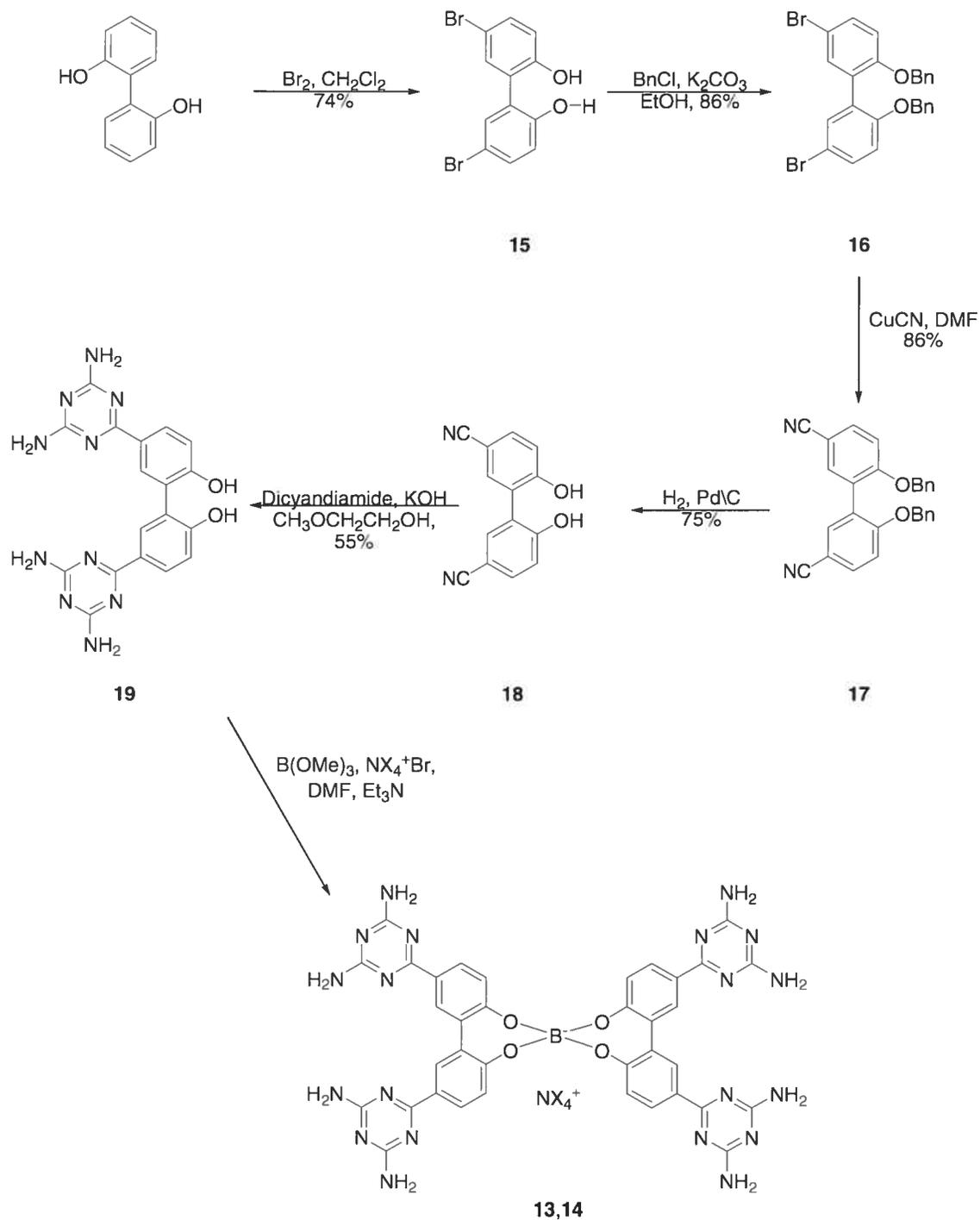


4.2 Synthèse

La synthèse a été plus difficile que prévu et la stratégie a été revue plusieurs fois. La cyanation du 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol avec CuCN dans la DMF à reflux n'as pas permis d'obtenir le dérivé nitrile. En effet, dans le cas du biphéhol, la protection des groupements alcool sur le biphéhol bromé est essentielle afin de pouvoir obtenir le dérivé nitrile qui permettra par la suite d'obtenir le dérivé diaminotriazine. Le premier choix de groupe protecteur a été les éthers méthyliques (-OMe)⁷⁹ et cette méthode a permis d'obtenir de façon efficace le dérivé nitrile. Par contre, la déprotection est impossible dans des conditions qui n'affectent pas les groupements nitrile et il a fallu changer de stratégie. Les éthers de méthoxyméthyle (-OMOM)⁸⁰ sont facilement synthétisés mais ne résistent pas aux conditions de réaction de la cyanation⁸¹ et il a été impossible de récupérer le produit final. D'autres méthodes de cyanation ont été envisagées sur le biphéhol bromé protégé avec les groupements MOM. Plus particulièrement, le cyanobenzotriazole est un agent de cyanation connu qui agit comme source de CN⁺. La difficulté de préparation du réactif et le faible rendement de la réaction de cyanation nous ont poussés à explorer d'autres voies.^{82,83}

La méthode de choix (Schéma 4.1) consiste à bromer le biphéhol par simple ajout de Br₂.⁸⁴ Ensuite, les fonctions alcool ont ensuite été protégées avec des éthers benzyliques (OBn).^{85,86} La cyanation a été effectuée avec CuCN dans la DMF et la déprotection sous atmosphère d'hydrogène avec palladium sur charbon. Une fois la déprotection effectuée, les fonctions nitrile ont été transformées en groupements diaminotriazine en traitant le composé avec dicyandiamide et KOH dans le 2-méthoxyéthanol. La formation du borate se fait en ajoutant le triméthylborate, l'halogénure du contre-ion désiré, le dérivé diaminotriazine du biphéhol et la triéthylamine dans de la DMF.

Schéma 4.1. Voie synthétique utilisée pour obtenir les cibles **13** (X= Me, 89%) et **14** (X = Bu, 85%).



4.3 Analyse de la structure cristallographique du sel 13

Le composé a été synthétisé et les essais de cristallisation sont en cours. Les systèmes de solvants tel que DMSO-CH₂Cl₂ et DMSO-CHCl₃ semblent être prometteurs.

4.4 Analyse de la structure cristallographique du sel 14

Le composé a été synthétisé et des cristaux ont été obtenus en faisant diffuser du dichlorométhane dans une solution de DMSO. Dans ces conditions, le composé a donné des cristaux sous forme de plaquettes qui ne peuvent être analysés par diffraction de rayons-X. Les essais de cristallisation sont toujours en cours dans le but d'obtenir des cristaux viables.

4.5 Conclusions

La synthèse des composés **13** et **14** a donc été complétée mais il n'a pas encore été possible de déterminer l'assemblage en trois dimensions de ces sels lors de la cristallisation. Les expériences continuent afin de pouvoir obtenir des cristaux permettant l'analyse par rayons-X.

Chapitre 5: Conclusions et perspectives

5.1 : Retour sur les travaux effectués

Les résultats obtenus nous ont permis de mieux connaître les facteurs qui influencent la structure cristallographique des sels de bore dérivés du 2,2'-biphénol. Plus particulièrement, il a été montré que de nombreuses interactions faibles sont présentes et que ces interactions agissent en concert pour déterminer la structure cristallographique des sels. Dans le cas des composés qui ont été étudiés, il a été montré que le type de contre-ion, de par les interactions faibles qu'il peut engendrer et son volume, peut affecter la structure cristallographique observée. En effet, en changeant la nature du contre-ion, la structure cristallographique de nos sels est également modifiée. En poussant plus loin les recherches afin de bien comprendre les facteurs impliqués, il serait peut-être possible de moduler efficacement la structure cristallographique d'un composé en choisissant efficacement le contre-ion.

Par la suite, l'effet de la substitution des sels de bore a été analysé. Il a été montré que les dérivés bromés des sels de bore forment un réseau dans lequel il est possible de voir des interactions de type brome-brome ainsi que d'autres interactions similaires à celles déjà notées dans les structures des borates non-substitués. La nature du contre-ion a également un effet sur l'architecture du réseau observé à l'état cristallin. Cependant, les différences sont moins marquées que dans le cas des sels non-substitués. Il est possible de penser que les interactions faibles entre halogènes sont assez importantes pour influencer le patron de reconnaissance entre les borates.

5.2 : Perspectives

Les borates dérivés du 2,2'-biphénol ont été étudiés et nous ont permis d'en apprendre plus sur les facteurs qui peuvent influencer leur assemblage en trois dimensions. Il serait intéressant de pousser l'analyse en utilisant d'autres groupements de reconnaissance. De plus, il pourrait s'avérer utile de modifier la nature du diol qui est utilisé lors de la formation du borate. Plus particulièrement, les travaux entrepris avec les dérivés du 1,2-dihydroxybenzène (Chapitre 2, composés **C** et **D**) pourraient être poussés plus loin.

Il serait intéressant de mettre à profit la fluorescence des sels de bore non-substitués. Il serait probablement possible de trouver un groupement de reconnaissance qui favoriserait l'assemblage en trois dimensions et permettrait aux composés d'être fluorescents à l'état cristallin. Ces derniers émettant dans la région du bleu, ils pourraient être mis à profit dans le domaine des dispositifs luminescents.

Chapitre 6 : Partie expérimentale

6.1 : Considérations sur la partie expérimentale

6.1.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les expériences d'analyse de résonance magnétique nucléaire ont été conduites sur un appareil Bruker AV400 MHz (spectres ^1H à 400 MHz et ^{13}C à 100 MHz) ou AV300 MHz (spectres ^1H à 300 MHz et ^{13}C à 75 MHz). Les déplacements chimiques (δ) ont été mesurés en partie par million (ppm) par rapport à un solvant de référence comme le chloroforme (CHCl_3 , $\delta \text{ } ^1\text{H} = 7.26$ ppm) ou le diméthylsulfoxyde (DMSO, $\delta \text{ } ^1\text{H} = 2.50$ ppm). Dans l'analyse des patrons de couplage, les symboles suivants ont été utilisés : s = singulet, d = doublet, t = triplet, q = quadruplet, dd = doublet dédoublé, td = triplet dédoublé, m = multiplet, sx = sextuplet. Les constantes de couplage des différents pics ont été indiquées en Hz.

6.1.2 Spectrofluorimétrie

Les expériences de fluorescence ont été conduites en utilisant un appareil de type Edinburgh Instruments FLS-920. Les cellules utilisées proviennent de la compagnie NSG Precision Cells Inc et sont en quartz. Ces dernières mesurent 1 cm par 1 cm et contiennent environ 3.5 mL de solution. Les échantillons ont été préparés dans du DMF sec et les solutions ont été dégazés 20 minutes avec de l'azote avant de prendre les mesures.

6.1.3 Spectrométrie de masse

Les analyses de spectrométrie de masse (SM) de haute résolution ont été obtenues par le biais du Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal. Les

analyses ont été menées sur des appareils de type LC-MSD TOF de la compagnie Agilent. Les analyses sont de type électrospray time-of-flight.

6.1.4 Points de fusion

Les points de fusion des composés ont été mesurés par DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur un appareil de type TA Instrument Q1000. Les autres valeurs ont été prises sur un appareil standard de point de fusion de type Thomas Hoover.

6.1.5 Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le service d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal avec un appareil de type Fisons Instruments SPA, modèle EA1108.

6.1.6 Diffraction des rayons-X

Les expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées sur une variété d'appareils disponibles au Département de Chimie de l'Université de Montréal. Ces derniers sont : Bruker AXS Smart 2K/Platform et 4K/Platform, Enraf-Nonius-CAD4 et Nonius Kappa CCD.

6.1.7 Solvants et produits chimiques

Les solvants et les produits chimiques ont été utilisés tel qu'achetés de la compagnie Aldrich. Les solvants utilisés dans les réactions sous conditions anhydres ont été séchés en les faisant passer dans des colonnes achetées de la compagnie Glass contour. Ces colonnes contiennent de l'alumine activée et un catalyseur de cuivre.

6.1.8 Purification par chromatographie

Les purifications par chromatographie ont été effectuées selon la procédure de Still⁸⁷ en utilisant du gel de silice de type UltraPure Flash Silica Gel (40-63 μm , pores de 60 Å) acheté chez Silicycle. Les solvants utilisés sont l'hexane et l'acétate d'éthyle qui ont été utilisés tels quels.

Les analyses de chromatographie sur couche mince (CCM) ont été effectuées grâce à des plaques de verre recouvertes de gel de silice d'une épaisseur de 25 μm . La révélation a été effectuée avec une lampe UV ou une solution de KMnO_4 .

6.1.9 Méthode de cristallisation par diffusion lente

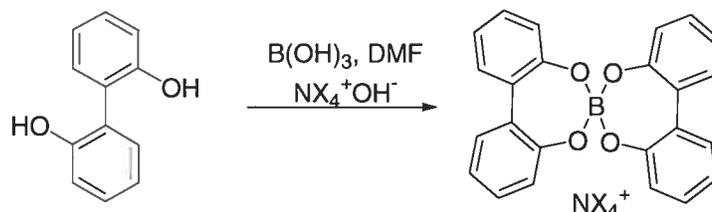
La méthode utilisée pour faire la cristallisation consiste à dissoudre le composé dans un solvant dans lequel il est soluble et mettre 1 mL de solution (environ 2 mg/mL) dans un vial de 4 mL. Le bouchon qui est mis sur ce vial est percé d'un petit trou pour permettre à un co-solvant de diffuser dans ce dernier. Le petit vial est déposé dans un vial de 20 mL contenant un solvant dans lequel le composé à cristalliser n'est pas soluble. La diffusion de ce dernier dans la solution contenant le composé va forcer la cristallisation. Le vial de 20 mL est ensuite bien fermé et on attend la formation de cristaux.

6.1.10 Réactions sous conditions anhydres

Les réactions sous conditions anhydres ont été effectuées sous atmosphère d'azote en utilisant de la verrerie séchée à l'étuve (140 °C) ou à l'aide d'un brûleur au gaz naturel refroidie avec un courant d'azote.

6.2 : Synthèse

6.2.1 : Préparation des sels non-substitués



Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) d'ammonium (1)

L'acide borique (0.33 g, 5.4 mmol) a été dissous dans 10 mL de méthanol. Le mélange a été ajouté à une solution d'eau chaude (10 mL) contenant du 2,2'-dihydroxybiphenol (2.0 g, 11 mmol) et de l'hydroxyde d'ammonium 28 % (1.0 mL, 5.9 mmol). La solution a été évaporée et le produit a été obtenu sous la forme d'une poudre rosée par précipitation dans DMF/CHCl₃ (1.5 g, 3.8 mmol, 70%); pf > 280 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.88 (dd, 4H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 6.97 (td, 4H, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.07 (s, 4H), 7.24 (td, 4H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 7.34 (dd, 4H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 120.8, 122.9, 128.6, 129.1, 132.6, 157.9; Analyse élémentaire pour C₂₄H₂₀BNO₄ (0.5 DMF + 0.5 CHCl₃): Calculé C : 63.28%; H : 4.90 %, N : 4.26 %. Trouvé C : 63.38 %; H : 4.92 %; N : 4.56 %.⁵

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de diméthylammonium (2)

Une solution de DMF (25 mL) contenant de l'acide borique (0.33 g, 5.4 mmol) et du 2,2'-dihydroxybiphenyl (2.0 g, 11 mmol) a été chauffée à reflux pour 24 heures. La solution a été ramenée à la température de la pièce et de l'éther diéthylique a été ajouté. Le solide blanc obtenu a été filtré et séché (1.8 g, 4.2 mmol, 79%); pf : 252 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 2.46 (s, 6H), 6.90 (dd, 4H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 6.98 (td,

4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.25 (td, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.34 (dd, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 8.16 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 35.2, 120.8, 122.9, 128.6, 129.1, 132.6, 157.9; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{BNO}_4$ (0.75 DMF + 0.5 H_2O): Calculé C : 69.71 %; H : 6.41 %; N : 4.91%; Trouvé C 69.72 %; H : 6.06 %; N : 5.13 %.

Méthode générale pour la synthèse des sels de bore ayant des contre-ions tétraalkylammonium.

Une solution de DMF (25 mL) contenant l'acide borique (0.33 g, 5.4 mmol), le 2,2'-dihydroxybiphenol (2.0 g, 11 mmol) et l'hydroxyde de l'ammonium correspondant (5.9 mmol) a été chauffée à reflux pour environ 24 heures. La solution a été ramenée à la température de la pièce et de l'éther a été ajouté pour faire précipiter un solide blanc qui a été filtré et séché. Les cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'éther diéthylique dans une solution de DMF contenant le sel à cristalliser.

Synthèse du borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (3)

(1.9 g, 4.3 mmol, 80%); pf > 280 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 3.03 (s, 12H), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 6.97 (td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.24 (td, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.34 (dd, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz); ^{13}C NMR (DMSO- d_6) 100 MHz: δ 55.2, 120.8, 122.9, 128.6, 129.1, 132.6, 157.9; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{BNO}_4$ (1 DMF + 0.5 H_2O): Calculé C : 69.54 %; H : 6.78 %; N : 5.23 %; Trouvé C 69.17 %; H : 6.48 %; N : 5.04 %.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétraéthylammonium (4)

(2.4 g, 4.7 mmol, 87%); pf : 236 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 1.11 (m, 12H), 3.14 (q, 8 H, 7.3 Hz), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.97 (td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz,

$^4J = 1.1$ Hz), 7.24 (td, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.35 (dd, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 7.9, 52.2, 120.8, 122.9, 128.6, 129.0, 123.7, 158.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{BNO}_4$: Calculé C : 75.44 %; H : 7.12 %; N : 2.75 %; Trouvé C : 75.46 %; H : 7.36 %; N : 2.69 %.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapropylammonium (5)

(1.9 g, 3.3 mmol, 61%); pf : 244 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 0.86 (t, 12H, 7.2 Hz), 1.57 (m, 8 H), 3.09 (t, 8H, 8.4 Hz), 6.88 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.96 (td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.23 (dt, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.33 (dd, 4H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 11.4, 15.6, 60.1, 120.8, 122.9, 128.6, 129.1, 132.7, 158.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{BNO}_4$: Calculé C : 76.46%; H : 7.84%; N : 2.48%; Trouvé C : 76.04%; H : 7.92%; N : 2.56%.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrabutylammonium (6)

(2.0 g, 3.2 mmol, 60%); pf : 229 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 0.91 (t, 12H, 7.3 Hz), 1.26 (m, 8 H), 1.50 (m, 8H), 3.11 (m, 8H), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.97 (td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.24 (td, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.34 (dd, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 14.3, 20.0, 23.9, 58.4, 120.7, 122.9, 128.5, 129.0, 132.6, 158.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{40}\text{H}_{52}\text{BNO}_4$: Calculé C : 77.28 %; H : 8.43 %; N : 2.25 %; Trouvé C : 77.27 %; H : 8.21 %; N : 2.32 %.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétrapentylammonium (7)

(2.7 g, 4.0 mmol, 74%); pf : 244 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 0.88 (t, 12H, 7.2 Hz), 1.20 (m, 8 H), 1.30 (m, 8H, 7.4 Hz), 1.51 (m, 8H), 3.11 (m, 8H), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.96 (td, 4H, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.23 (td, 4H, $^3J = 7.6$

Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.33 (dd, 4H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 14.6, 21.6, 22.4, 28.7, 58.5, 120.7, 122.9, 128.5, 129.0, 132.7, 158.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{BNO}_4$: Calculé C : 77.97%, H : 8.92%, N : 2.07%; Trouvé C : 77.87%, H : 9.22%; N : 2.12%.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de tétraphénylphosphonium (8)

Une solution de DMF (25 mL) contenant l'acide borique (0.33 g, 5.4 mmol), le 2,2'-dihydroxybiphenyl (2.0 g, 11 mmol) et le bromure de tétraphénylphosphonium (2.7 g, 6.4 mmol) a été chauffée à reflux pendant 24 heures. La solution a été ramenée à la température de la pièce et de l'éther diéthylique a été ajouté pour faire précipiter le produit. La poudre blanche a été filtrée, lavée à l'éther et mise sous la pompe à vide (2.5 g, 3.4 mmol, 64%); $\text{pf} > 250$ °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.96 (td, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 7.23 (td, 4H, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.32 (dd, 4H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 7.75 (m, 8H), 7.80 (m, 8H), 7.94 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 117.6 ($J_{\text{PC}} = 89$ Hz), 119.9, 122.0, 127.7, 128.2, 130.4 ($J_{\text{PC}} = 13$ Hz), 131.8, 134.5 ($J_{\text{PC}} = 10$ Hz), 135.3, 157.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{BNO}_4$ (0.75 DMF): Calculé C : 78.04%; H : 5.38 %; N : 1.36 %; Trouvé C : 77.43%; H : 5.08 %; N : 0.90 %.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de (S)-(-)-méthylbenzylammonium (9)

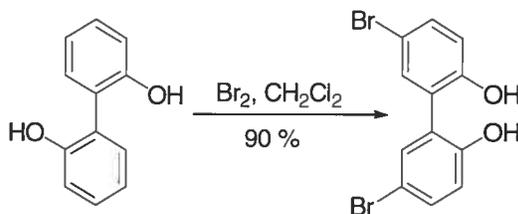
Une solution de méthanol contenant l'acide borique (0.17 g, 2.7 mmol) et le 2,2'-dihydroxybiphenyl (1.0 g, 5.4 mmol) a été mise sous agitation à la température de la pièce. La (S)-méthylbenzylamine (0.39 g, 3.2 mmol) a été ajoutée lentement au mélange réactionnel. La solution a été agitée pour la nuit et la moitié du méthanol a été évaporée. Le solide blanc a été filtré et lavé avec un peu de méthanol avant de mettre sous la pompe (1.0 g, 2.1 mmol, 77%); $\text{pf} > 250$ °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 1.46 (d, 3H, $^2J = 6.8$ Hz), 4.37 (q, 1H, $^2J = 6.8$ Hz), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 6.97

(td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.0$ Hz), 7.24 (td, 4H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.33 (dd, 4H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.41 (m, 5H), 8.16 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 21.5, 50.8, 120.8, 122.9, 127.5, 128.6, 129.1, 129.4, 129.6, 132.6, 140.0, 157.9; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BNO}_4$ (0.25 Et_2O): Calculé C : 76.23 %; H : 5.91 %; N : 2.69 %; Trouvé C : 76.00 %; H : 5.62 %; N : 2.78 %.

Synthèse du borodi(o,o'-biphénolate) de (\pm)-méthylbenzylammonium (10)

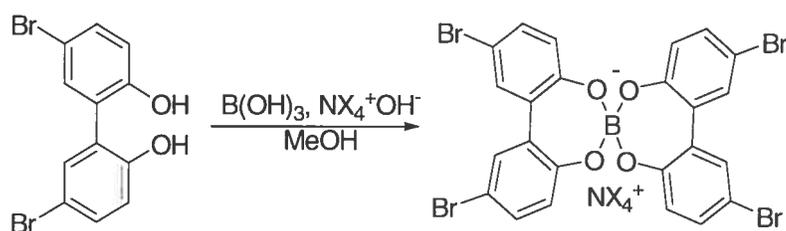
Une solution de méthanol contenant l'acide borique (0.33 g, 5.4 mmol) et le 2,2'-dihydroxybiphényl (2.0 g, 11 mmol) a été mise sous agitation à la température de la pièce. La (\pm)-méthylbenzylamine (0.78 g, 6.4 mmol) a été ajoutée lentement au mélange réactionnel. La solution a été agitée pour la nuit et la moitié du méthanol a été évaporée. Le solide blanc a été filtré et lavé avec un peu de méthanol avant de mettre sous la pompe (2.5 g, 5 mmol, 93%); pf > 250 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 1.46 (d, 3H, $^2J = 6.8$ Hz), 4.36 (q, 1H, $^2J = 6.8$ Hz), 6.89 (dd, 4H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 6.97 (td, 4H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 0.9$ Hz), 7.24 (td, 4H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.34 (dd, 4H, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.41 (m, 5H), 8.09 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 20.8, 50.0, 119.9, 122.0, 126.6, 127.7, 128.2, 128.5, 128.7, 131.8, 139.3, 157.0; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{BNO}_4$ (0.5 CH_3OH + 0.25 H_2O): Calculé C : 74.79 %; H : 5.89 %; N : 2.68 %; Trouvé C : 74.59 %; H : 5.52 %; N : 2.79 %.

6.2.2 : Préparation des dérivés bromés des sels de bore



Synthèse du 5,5'-dibromo-2,2'-biphenol (15)

Le 2,2'-biphénol (6.0 g, 32 mmol) a été dissous dans 50 mL de dichlorométhane. Le Br₂ (11 g, 71 mmol, 3.6 mL) a été ajouté goutte-à-goutte et la solution a été laissée sous agitation pour la nuit. De l'acétate d'éthyle a été ajouté dans le but de dissoudre tout le solide. La phase organique a été lavée avec une solution saturée de thiosulfate deux fois, avec de l'eau et avec une solution de NaCl saturée. La phase organique a été séchée avec MgSO₄, filtrée et évaporée. Le solide blanc a été lavé avec un minimum de dichlorométhane, filtré et séché sous la pompe à vide (10 g, 29 mmol, 90%); pf : 180-183 °C; ¹H RMN (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 6.86 (d, 2H, ³J = 8.6 Hz), 7.27 (d, 2H, ⁴J = 2.5 Hz), 7.30 (dd, 2H, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.5 Hz), 9.67 (s, 2H); ¹³C RMN (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 110.38, 118.61, 127.40, 131.88, 134.28, 154.91; SMHR calculé pour C₁₂H₈O₂Br₂-H⁺: m/e = 342.8969, obtenu m/e = 342.8964; Analyse élémentaire pour C₁₂H₈O₂Br₂: Calculé C : 41.90 %; H : 2.34 %; Trouvé C : 41.77 %; H : 2.07 %.^{76,84}



Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrabromoborodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (11)

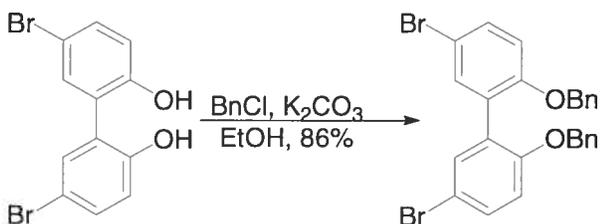
Le 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol (1.5 g, 4.3 mmol), l'acide borique (0.13 g, 2.1 mmol) et l'hydroxide de tétraméthylammonium 25 % (2.1 mL, 2.4 mmol) ont été mélangés dans 25 mL de méthanol. La solution a été laissée sous agitation pour la nuit à la température de la pièce. La moitié du méthanol a été évaporé et le solide a été filtré, puis lavé avec un minimum de méthanol. Le solide blanc a alors été séché sous vide (1.0 g, 1.2 mmol, 56%); pf 230 °C (décomposition); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 3.05 (s, 12H), 6.82 (d, 4H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.42 (dd, 4H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 2.4$ Hz), 7.52 (d, 4H, $^4\text{J} = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 55.2, 112.7, 125.0, 131.4, 131.9, 133.3, 156.9; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{BBr}_4\text{NO}_4$: Calculé C : 43.74 %, H : 3.15 %; N : 1.82 %; Trouvé C : 43.48 %; H : 2.84 %; N : 1.93 %.

Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrabromoborodi(o,o'-biphenolate) de tétrabutylammonium (12)

Le 5,5'-dibromobiphénol (1.5 g, 4.3 mmol), l'acide borique (0.13 g, 2.1 mmol) et l'hydroxide de tétraméthylammonium 40 % (1.6 mL, 2.4 mmol) ont été mélangés dans 25 ml de méthanol. La solution a été laissée sous agitation pour la nuit à la température de la pièce. La moitié du méthanol a été évaporé et le solide a été filtré, puis lavé avec un minimum de méthanol. Le solide blanc a alors été séché sous vide (1.3 g, 1.4 mmol, 68 %); pf 198-199 °C; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 0.91 (t, 12H, $^3\text{J} = 7.3$ Hz), 1.26

(m, 8H), 1.50 (m, 8H), 3.12 (t, 8H, $^3J = 8.3$ Hz), 6.80 (d, 4H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.41 (dd, 4H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz), 7.50 (d, 4H, $^4J = 2.4$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 14.3, 20.0, 23.9, 58.4, 112.7, 125.0, 131.4, 131.9, 133.3, 156.9; Analyse élémentaire pour $\text{C}_{40}\text{H}_{48}\text{BBr}_4\text{NO}_4$: Calculé C : 51.26 %, H : 5.16 %, N : 1.49 %; Trouvé C : 51.27 %, H : 5.09 %; N : 1.51 %.

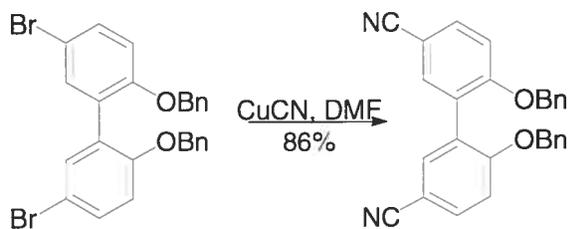
6.2.3: Préparation des sels substitués avec un groupement diaminotriazine



Synthèse du 5,5'-dibromo-2,2'-dibenzyloxybiphényl (16)

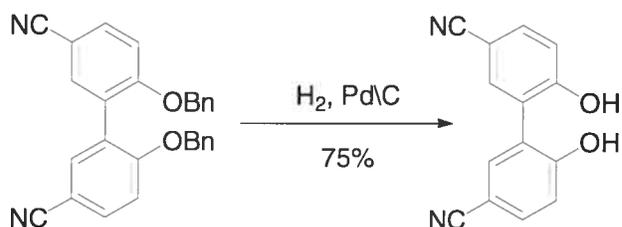
Le 5,5'-dibromo-2,2'-biphénol (8.0 g, 23 mmol), le K_2CO_3 (19 g, 140 mmol) et le chlorure de benzyloxy (8.8 g, 70 mmol) ont été dissous dans 200 mL d'éthanol et la solution a été chauffée à reflux pour la nuit. Une partie du solvant a été évaporée et de l'eau a été ajoutée. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane et les extraits ont été combinés et lavés avec une solution de NaOH 1N, de l'eau et une solution saturée de NaCl. La phase organique a été séchée avec du MgSO_4 , filtrée et évaporée. Le produit a été recristallisé avec de l'éthanol et séché sous vide pour donner un solide blanc (11 g, 21 mmol 92%); pf 132-133 °C (lit.⁸⁶ pf 134-135 °C); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 5.07 (s, 4H), 7.12 (d, 2H, $^3J = 8.8$ Hz), 7.26 (m, 10H), 7.45 (d, 2H, $^4J = 2.6$ Hz), 7.51 (dd, 2H, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 70.5, 112.6, 115.8, 127.8, 128.5, 129.0, 129.2, 132.5, 134.4, 137.6, 155.8; SMHR calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-H}^+$ m/e = 522.9908, obtenu m/e = 522.9903; Analyse

élémentaire pour $C_{26}H_{20}O_2Br_2$: Calculé C : 59.57 %; H : 3.85 %; Trouvé C : 59.65%;
H : 3.59 %.



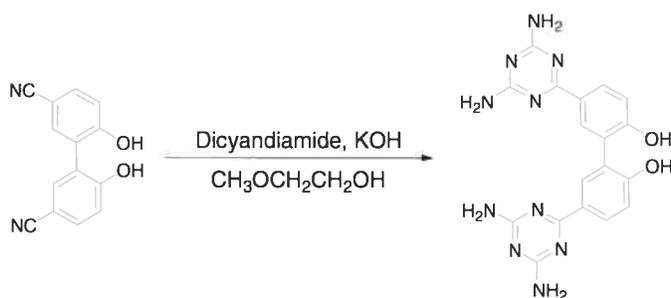
Synthèse du 5,5'-dicyano-2,2'-dibenzoyloxybiphényl (17)

Le 5,5'-dibromo-2,2'-dibenzoyloxybiphénol (3.0 g, 5.7 mmol) et le CuCN (2.6 g, 28 mmol) ont été dissous dans 100 mL de diméthylformamide sec. La solution a été chauffée à reflux pendant 24 heures puis ramenée à la température de la pièce. Une fois la solution refroidie, de l'eau a été ajoutée et le solide a été filtré, puis mis en suspension dans l'eau. De l'éthylènediamine a été ajoutée et la solution a été laissée sous agitation pendant 5-10 minutes. Le solide a été filtré à nouveau et dissous dans du dichlorométhane. La phase organique a été lavée avec des solutions eau-éthylènediamine jusqu'à ce que celle-ci demeure incolore. Ensuite, la phase organique a été lavée avec de l'eau et avec une solution saturée de NaCl. La solution a été séchée avec du $MgSO_4$, filtrée et évaporée. Le solide a été dissous dans un minimum de chloroforme et précipité en ajoutant de l'hexane. Le solide beige obtenu a alors été filtré et séché sous la pompe à vide (2.1 g, 4.9 mmol, 86 %); pf : 187-188 °C; 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 5.18 (s, 4H), 7.23 (m, 4H), 7.28 (m, 6H), 7.32 (d, 2H, $^3J = 8.7$ Hz), 7.79 (d, 2H, $^4J = 2.1$ Hz), 7.86 (dd, 2H, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 69.9, 102.9, 113.5, 118, 9, 126.6, 126.9, 127.9, 128.4, 134.3, 135.0, 136.2, 159.2; SMHR calculé pour $C_{28}H_{20}O_2N_2-H^+$ m/e = 417.1603, obtenu m/e = 417.1598; Analyse élémentaire pour $C_{28}H_{20}O_2N_2$: Calculé C : 80.75 %; H : 4.84 %; N : 6.73 %; Trouvé C : 80.38 %; H : 4.77 %; N : 6.65 %.



Synthèse du 5,5'-dicyano-2,2'-biphénol (18)

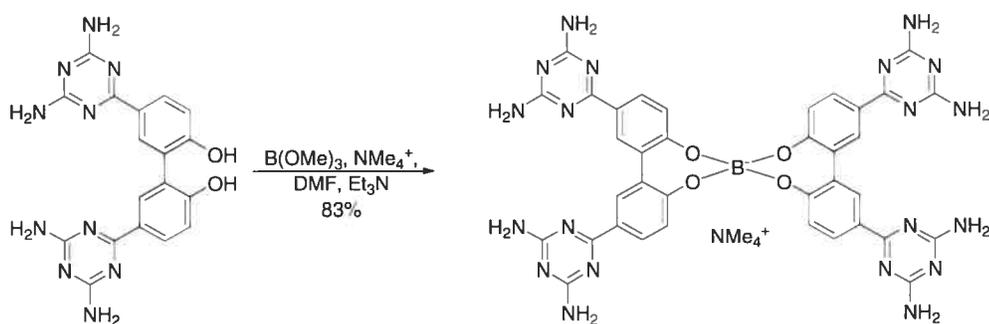
Le 5,5'-dicyano-2,2'-dibenzoyloxybiphényl (4.0 g, 9.6 mmol) a été dissous dans 400 mL d'acétate d'éthyle. Le Pd/C 5% (0.80 g, 0.37 mmol) a ensuite été ajouté et la solution mise sous atmosphère d'hydrogène, avec une pression d'environ 250 psi pendant 24 heures. L'acétate d'éthyle a été évaporée et le solide solubilisé dans du DMSO. Le palladium a été filtré et le solide a été précipité en ajoutant de l'eau. Le solide blanc (3.5 g, 87%) a alors été filtré et séché sous la pompe à vide: $p_f > 250\text{ }^\circ\text{C}$ (lit.⁸⁸ $> 250\text{ }^\circ\text{C}$); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 7.05 (d, 2H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$), 7.60 (d, 2H, $^4J = 2.1\text{ Hz}$), 7.64 (dd, 2H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, $^4J = 2.1\text{ Hz}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 101.7, 117.5, 120.3, 125.8, 134.2, 136.4, 160.1; SMHR calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{-H}^+$ $m/e = 237.0664$, obtenu $m/e = 237.0658$; Analyse élémentaire $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ (0.5 THF, 0.25 H_2O): Calculé C : 69.43 %; H : 4.55 %; N : 10.12 %; Trouvé C : 69.37 %; H : 4.34 %; N : 9.97 %.



Synthèse du 5,5'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)-2,2'-biphénol (19)

Le 5,5'-dicyano-2,2'-biphénol (1.3 g, 5.4 mmol), le KOH (1.2 g, 22 mmol) et le dicyandiamide (2.3 g, 27 mmol) ont été dissous dans 15 mL de méthoxyéthanol. Le

mélange a été chauffé à reflux pendant 48 heures et ramené à la température de la pièce. Le solvant a été évaporé et un peu d'eau a été ajoutée. Une solution aqueuse 1N de HCl a été ajoutée jusqu'à obtention d'un pH inférieur à 7. Le solide obtenu a été filtré et lavé plusieurs fois avec de l'eau, de l'eau chaude, du méthanol et du méthanol chaud. Le solide a été séché sous la pompe à vide, dissous dans du DMSO et reprecipité par l'addition dans du chloroforme. Le solide a été filtré à nouveau et récupéré sous la forme d'une poudre blanchâtre (1.1 g, 50 %) : pf > 250 °C ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 6.63 (s, 8H), 6.94 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.09 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 8.14 (d, 2H, $^4\text{J} = 1.8$ Hz), 9.86 (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ 115.0, 125.4, 127.4, 128.2, 131.7, 157.8, 167.3, 169.9; SMHR calculé pour $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{-H}^+$ m/e = 405.1536, obtenu m/e = 415.1535.



Synthèse du 5,5',5'',5'''-tetrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)borodi(o,o'-biphenolate) de tétraméthylammonium (13)

Le 5,5'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)-2,2'-biphénol (0.30 g, 0.74 mmol) et l'iodure de tétraméthylammonium (0.070 g, 0.37 mmol) ont été dissous dans 25 mL de DMF sec. Le triméthylborate (0.042 mL, 0.37 mmol) et la triéthylamine (0.20 mL, 1.5 mmol) ont ensuite été ajoutés et la solution a été laissée sous agitation sous azote à la température de la pièce pendant environ 18 heures. De l'éther diéthylique a été ajouté et le solide obtenu filtré. Le solide blanc a été lavé avec de l'éther et séché sous la pompe (0.29 g,

0.33 mmol, 89%); pf > 250 °C; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 3.08 (s, 12H), 6.71 (s, 16H), 6.96 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 8.24 (dd, 4H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 8.39 (d, 4H, ⁴J = 1.8 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 55.3, 122.7, 129.1, 129.2, 129.9, 131.6, 160.8, 168.3, 171.2.

Synthèse du 5,5',5'',5'''-tétrakis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)borodi(o,o'-biphenolate) de tétrabutylammonium (14)

Le 5,5'-bis(2,4-diamino-1,3,5-triazine)-2,2'-biphénol (0.30 g, 0.74 mmol) et le bromure de tétrabutylammonium (0.24 g, 0.74 mmol) ont été dissous dans 25 mL de DMF sec. Le triméthylborate (0.042 mL, 0.37 mmol) et la triéthylamine (0.20 mL, 1.5 mmol) ont ensuite été ajoutés et la solution a été laissée sous agitation sous azote à la température de la pièce pendant environ 18 heures. De l'éther diéthylique a été ajouté et le solide obtenu filtré. Le solide blanc a été lavé avec de l'éther et séché sous la pompe (0.28 g, 0.26 mmol, 85%); pf > 250 °C ; ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 0.91 (t, 12H, ²J = 7.3 Hz), 1.27 (sx, 8H, ²J = 7.3 Hz), 1.52 (m, 8H), 3.12 (m, 8H), 6.70 (s, 16H), 6.96 (d, 4H, ³J = 8.4 Hz), 8.24 (dd, 4H, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 8.39 (d, 4H, ⁴J = 1.8 Hz); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ 14.4, 20.1, 23.9, 58.36, 122.7, 129.0, 129.2, 129.9, 131.6, 160.8, 168.3, 171.2.

Références

- (1) Steinberg, H. *Organoboron Chemistry*; Interscience: New York, N.Y., 1964; Vol. 1, Chapter 15.
- (2) Goh, Y.; Iijima, T.; Tomoi, M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2689-2701.
- (3) Alaviuhkola, T.; Bobacka, J.; Nissinen, M.; Rissanen, K.; Ivaska, A.; Pursiainen, J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2071-2080.
- (4) F.P. Cassareto, J. J. M., C.E. Moore *Anal. Chim. Acta* **1965**, *32*, 376-380.
- (5) Finkelstein, M.; Mayeda, E. A.; Ross, S. D. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 804.
- (6) Fail, P. A.; Chapin, R. E.; Price, C. J.; Heindel, J. J. *Reprod. Toxicol.* **1998**, *12*, 1-18.
- (7) Peylo, A.; Willeitner, H. *Holz Roh-Werkst.* **2001**, *58*, 476-482.
- (8) Carr, J. M.; Duggan, P. J.; Humphrey, D. G.; Tyndall, E. M. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 21-25.
- (9) Mulzer, J.; Berger, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 891-898.
- (10) Nelson, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1583-1585.
- (11) Arai, S.; Nakayama, K.; Ishida, T.; Shioiri, T. *Tetrahedron* **1999**, *40*, 4215-5217.
- (12) Brown, R. C.; Kelly, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4496-4498.
- (13) Corey, E. J.; Xu, F.; Noe, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12414-12415.
- (14) Corey, E. J.; Noe, M. C.; Xu, F. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5347-5350.
- (15) Carter, C.; Fletcher, S.; Nelson, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 1995-2004.
- (16) Miller, J. S. *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, *7*, 458-461.
- (17) Reddy, D. S.; Craig, D. C.; Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4090-4093.
- (18) Moulton, B.; Zaworotko, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1629-1658.
- (19) Petitjean, A.; Kyritsakas, N.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6818-6828.

- (20) Johnson, D. W.; Hof, P.; Palmer, L. C.; Martín, T.; Obst, U.; Rebek Jr., J. *Chem. Commun.* **2003**, 1638-1639.
- (21) Johnson, D. W.; Palmer, L. C.; Hof, F.; Iovine, P. M.; Rebek Jr., J. *Chem. Commun.* **2002**, 2228-2229.
- (22) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696-4698.
- (23) Hosseini, M. W. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313-323.
- (24) Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 217-225.
- (25) Yates, M. Z.; Ott, K. C.; Birnbaum, E. R.; McCleskey, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 476-478.
- (26) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737-2738.
- (27) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1762-1775.
- (28) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12119-12120.
- (29) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.
- (30) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- (31) Dunitz, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, 545.
- (32) Bonilla, G.; Diaz, I.; Tsapatsis, M.; Jeong, H.-K.; Lee, Y.; Vlachos, D. G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5697-5705.
- (33) Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239-8247.
- (34) Bourne, S. A.; Moitsheki, L. J. *Cryst. Eng. Comm.* **2005**, *7*, 674-681.
- (35) Lee, S.-O.; Shacklady, D. M.; Horner, M. J.; Ferlay, S.; Hosseini, M. W.; Ward, M. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 995-1003.
- (36) Armentano, D.; De Munno, G.; Rossi, R. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 13-17.
- (37) Malek, N.; Maris, T.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5910-5916.
- (38) Lamandé, L.; Boyer, D.; Munoz, A. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 1.
- (39) Faul, C. F. J.; Antonietti, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 673-683.

- (40) Superchi, S.; Casarini, D.; Laurita, A.; Bavoso, A.; Rosini, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 451-454.
- (41) Mazaleyrat, J.-P.; Wright, K.; Gaucher, N.; Toulemonde, N.; Dutot, L.; Wakselman, M.; Broxterman, Q. B.; Kaptein, B.; Oancea, S.; Peggion, C.; Crisma, M.; Formaggio, F.; Toniolo, C. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6921-6929.
- (42) Alkorta, I.; Picazo, Ó.; Elguero, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 755-760.
- (43) Price, C. P.; Matzger, A. J. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1-6.
- (44) Murray-Rust, P.; Gluster, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1018-1025.
- (45) Perutz, M. F.; Fermi, G.; Abraham, D. J.; Poyart, C.; Bursaux, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1064-1078.
- (46) Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A. *Acta Crystallogr., Sect B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 473-482.
- (47) Burley, S. K.; Petsko, G. A. *Science* **1985**, *229*, 23-28.
- (48) Desiraju, G. R.; Gavezzotti, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, *10*, 621-623.
- (49) Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525.
- (50) Williams, J. H. *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 593-598.
- (51) West, P. A., Jr.; Mecozzi, S.; Dougherty, D. A. *J. Phys. Org. Chem.* **1997**, *10*, 347-350.
- (52) Cozzi, F.; Annunziata, R.; Benaglia, M.; Cinquini, M.; Raimondi, L.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 157-162.
- (53) Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 441-449.
- (54) Hosokawa, C.; Higashi, H.; Nakamura, H.; Kusumoto, T. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3853-3855.
- (55) Noda, T.; Shirota, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9714-9715.
- (56) Matsumi, N.; Naka, K.; Chujo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5112-5113.
- (57) Adachi, C.; Tsutsui, T.; Saito, S. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *56*, 799-801.
- (58) Kavitha, J.; Chang, S.-Y.; Chi, Y.; Yu, J.-K.; Hu, Y.-H.; Chou, P.-T.; Peng, S.-M.; Lee, G.-H.; Tao, Y.-T.; Chien, C.-H.; Carty, A. J. *Adv. Func. Mater.* **2005**, *15*, 223-229.

- (59) Wong, K.-T.; Chen, Y.-M.; Lin, Y.-T.; Su, H.-C.; Wu, C.-C. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5361-5364.
- (60) Strukelj, M.; Jordan, R. H.; Dodabalapur, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1213-1214.
- (61) <http://www.astro.virginia.edu/~mfs4n/ir/>.
- (62) Tao, X. T.; Suzuki, H.; Wada, T.; Miyata, S.; Sasabe, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9447.
- (63) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913.
- (64) Tang, C. W.; Vanslyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *85*, 3610-3616.
- (65) Hopkins, T. A.; Meerholz, K.; Shaheen, S.; Anderson, M. L.; Schmidt, A.; Kippelen, B.; Padias, A. B.; Hall Jr., H. K.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 344-351.
- (66) Anderson, S.; Weaver, M. S.; Hudson, A. J. *Synthetic Metals* **2000**, *111-112*, 459.
- (67) Wu, Q.; Esteghamatian, M.; Hu, N.-X.; Popovic, Z.; Enright, G.; Breeze, S. R.; Wang, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 985-988.
- (68) Tao, X. T.; Suzuki, H.; Wada, T.; Sasabe, H.; Miyata, S. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 1655-1657.
- (69) Deng, F.; Testa, A. C. *J. Photochem. Photobiol. A* **1998**, *112*, 191-195.
- (70) Xie, G.; Nakamura, M.; Sueishi, Y.; Yamamoto, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *162*, 73.
- (71) Demers, E.; Maris, T.; Cabana, J.; Fournier, J.-H.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1237-1245.
- (72) Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 1227-1235.
- (73) Thaimattam, R.; Reddy, D. S.; Xue, F.; Mak, T. C. W.; Nangia, A.; Desiraju, G. R. *New J. Chem.* **1998**, *22*, 143-148.
- (74) Espallargas, G. M.; Brammer, L.; Sherwood, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 435-440.
- (75) Desiraju, G. R.; Parthasarathy, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8725-8726.
- (76) He, F.; Zhang, H.; He, L.; Zheng, Y.; Zhang, G.; Ma, Y.; Shen, J. *Synthetic Metals* **2003**, *135-136*, 209-210.

- (77) Pedireddi, V. R.; Reddy, D. S.; Goud, B. S.; Craig, D. C.; Rae, A. D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2353-2360.
- (78) Maly, K. E.; Maris, T.; Gagnon, E.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 461-466.
- (79) Agharahimi, M. R.; LeBel, N. A. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1856-1863.
- (80) Schmidt, E. A.; Hoffmann, H. M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7832-7837.
- (81) Ellis, G. P.; Romney-Alexander, T. M. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 779-794.
- (82) Hughes, T. V.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 313-315.
- (83) Hughes, T. V.; Hammond, S. D.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 401-402.
- (84) Zhang, H. Q.; Yang, B.; Zheng, Y.; Shen, F. Z.; Liu, L. L.; Ma, Y. G.; Yang, G. D.; Chen, X. F. *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 119-124.
- (85) Cabezon, B.; Quesada, E.; Esperanza, S.; Torres, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2767-2775.
- (86) Choudhury, A. M.; Coutts, I. G. C.; Durbin, A. K.; Schofield, K.; Humphreys, D. J. *J. Chem. Soc. (C)* **1969**, *29*, 2070-2077.
- (87) Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923-2925.
- (88) Leupold, I.; Musso, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 134-148.

Annexe 1 : Rapports des analyses cristallographiques

Composé 1 : Étude Jiw855

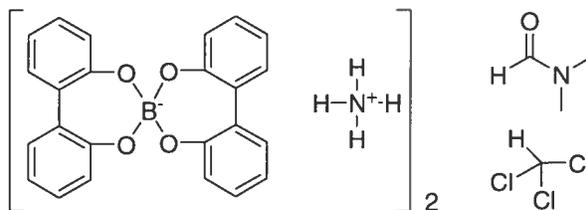


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₅₂ H₄₈ B₂ Cl₃ N₃ O₉.

Identification code	JIW855	
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₈ B ₂ Cl ₃ N ₃ O ₉	
Formula weight	986.90	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n	
Unit cell dimensions	a = 12.8717(4) Å	α = 90°
	b = 12.0303(4) Å	β = 90.344(2)°
	c = 14.9133(5) Å	γ = 90°
Volume	2309.29(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.419 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.318 mm ⁻¹	
F(000)	1028	
Crystal size	0.32 x 0.25 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	3.67 to 72.03	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	24719	
Independent reflections	4526 [R _{int} = 0.033]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6200	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4526 / 13 / 357	
Goodness-of-fit on F ²	1.093	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0803, wR ₂ = 0.2447	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0905, wR ₂ = 0.2543	
Largest diff. peak and hole	1.081 and -0.828 e/Å ³	

Composé 2 : Étude Jiw795

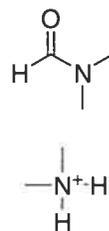
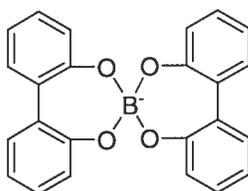


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₉ H₃₁ B N₂ O₅.

Identification code	JIW795	
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₁ B N ₂ O ₅	
Formula weight	498.37	
Temperature	293(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.05160(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.52120(10) Å	$\beta = 100.0400(10)^\circ$
	c = 17.4375(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2591.03(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.278 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.700 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Crystal size	0.28 x 0.21 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	3.72 to 68.33°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	26189	
Independent reflections	4481 [R _{int} = 0.087]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4481 / 68 / 405	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0589, wR ₂ = 0.1741	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0667, wR ₂ = 0.1842	
Extinction coefficient	0.0060(7)	
Largest diff. peak and hole	0.252 and -0.284 e/Å ³	

Composé 3 : Étude Jiw797

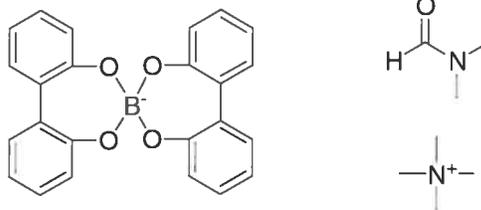


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₁ H₃₅ B N₂ O₅.

Identification code	JIW797	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₅ B N ₂ O ₅	
Formula weight	526.42	
Temperature	220(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4 ₁ /a	
Unit cell dimensions	a = 30.5053(9) Å	α = 90°
	b = 30.5053(9) Å	β = 90°
	c = 12.1560(4) Å	γ = 90°
Volume	11312.0(6) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.236 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.667 mm ⁻¹	
F(000)	4480	
Crystal size	0.35 x 0.26 x 0.19 mm	
Theta range for data collection	2.90 to 73.11°	
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 35, -37 ≤ k ≤ 33, -13 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	34747	
Independent reflections	5558 [R _{int} = 0.052]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5558 / 12 / 397	
Goodness-of-fit on F ²	1.066	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0715, wR ₂ = 0.1983	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1109, wR ₂ = 0.2183	
Extinction coefficient	0.00015(5)	
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.298 e/Å ³	

Composé 4 : Étude Jiw858

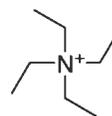
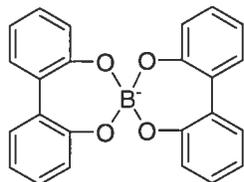


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₂ H₃₆ B N O₄.

Identification code	JIW858	
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₆ B N O ₄	
Formula weight	509.43	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 18.0047(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.8601(8) Å	$\beta = 115.519(2)^\circ$
	c = 18.6114(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5400.9(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.253 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.642 mm ⁻¹	
F(000)	2176	
Crystal size	0.32 x 0.12 x 0.07 mm	
Theta range for data collection	2.86 to 72.63°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -22 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	48563	
Independent reflections	10524 [R _{int} = 0.049]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7900	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10524 / 0 / 685	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0421, wR ₂ = 0.1038	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0557, wR ₂ = 0.1087	
Largest diff. peak and hole	0.266 and -0.277 e/Å ³	

Composé 5 : Étude Jiw867

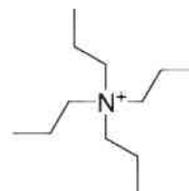
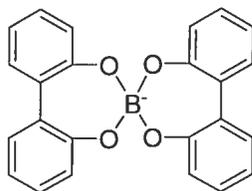


Table 1. Crystal data and structure refinement for C72 H88 B2 N2 O8.

Identification code	JIW867	
Empirical formula	C72 H88 B2 N2 O8	
Formula weight	1131.06	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 23.143(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.343(3) Å	$\beta = 103.027(6)^\circ$
	c = 16.458(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6435.8(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.167 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.584 mm ⁻¹	
F(000)	2432	
Crystal size	0.17 x 0.04 x 0.04 mm	
Theta range for data collection	1.96 to 58.10°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 24, -19 ≤ k ≤ 19, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	47559	
Independent reflections	7403 [R _{int} = 0.082]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.4300	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7403 / 0 / 766	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0701, wR ₂ = 0.1118	
R indices (all data)	R ₁ = 0.2472, wR ₂ = 0.1306	
Extinction coefficient	0.000193(15)	
Largest diff. peak and hole	0.373 and -0.251 e/Å ³	

Composé 6 : Étude Jiw854

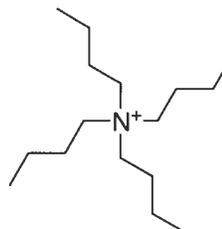
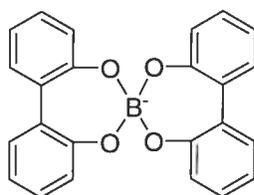


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₀ H₅₂ B N O₄.

Identification code	JIW854	
Empirical formula	C ₄₀ H ₅₂ B N O ₄	
Formula weight	621.64	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 11.1413(3) Å	α = 90°
	b = 16.3143(4) Å	β = 90.428(1)°
	c = 19.2076(4) Å	γ = 90°
Volume	3491.12(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.183 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.580 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.28 x 0.23 x 0.15 mm	
Theta range for data collection	3.55 to 72.03°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	20941	
Independent reflections	6415 [R _{int} = 0.030]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6415 / 0 / 419	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0452, wR ₂ = 0.1093	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0601, wR ₂ = 0.1146	
Largest diff. peak and hole	0.248 and -0.206 e/Å ³	

Composé 7 : Étude Jiw917

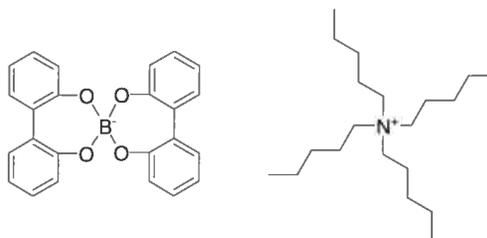


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₄ H₆₀ B N O₄.

Identification code	JIW917	
Empirical formula	C ₄₄ H ₆₀ B N O ₄	
Formula weight	677.74	
Temperature	280(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.041(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.599(5) Å	$\beta = 94.518(9)^\circ$
	c = 19.680(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4157(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.083 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.522 mm ⁻¹	
F(000)	1472	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	3.37 to 68.22°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -21 ≤ k ≤ 21, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	50429	
Independent reflections	7528 [R _{int} = 0.038]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9600 and 0.8500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7528 / 179 / 479	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0600, wR ₂ = 0.1341	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0717, wR ₂ = 0.1354	
Largest diff. peak and hole	0.239 and -0.217 e/Å ³	

Composé 8 : Étude Jiw945

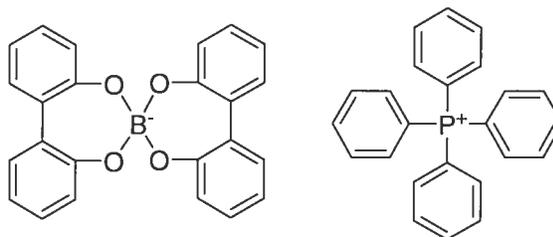


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₈ H₃₆ B O₄ P.

Identification code	JIW945	
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₆ B O ₄ P	
Formula weight	718.55	
Temperature	291(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.866(2) Å	α = 90°
	b = 14.925(3) Å	β = 95.84(3)°
	c = 21.304(4) Å	γ = 90°
Volume	3753.4(13) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.272 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.010 mm ⁻¹	
F(000)	1504	
Crystal size	0.30 x 0.12 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	3.62 to 70.04°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	32131	
Independent reflections	7121 [R _{int} = 0.000]	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.9100 and 0.7500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7121 / 460 / 487	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0569, wR ₂ = 0.1154	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0765, wR ₂ = 0.1166	
Largest diff. peak and hole	0.224 and -0.244 e/Å ³	

Composé 9 : Étude Jiw993

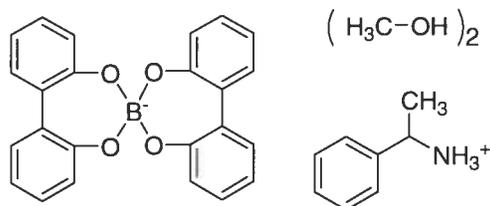


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₄ H₃₆ B N O₆.

Identification code	JIW993	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ B N O ₆	
Formula weight	565.45	
Temperature	200(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2	
Unit cell dimensions	a = 14.5833(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.0045(2) Å	$\beta = 104.1370(10)^\circ$
	c = 17.6323(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2993.32(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.255 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.684 mm ⁻¹	
F(000)	1200	
Crystal size	0.20 x 0.17 x 0.14 mm	
Theta range for data collection	2.58 to 68.79°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	40206	
Independent reflections	10427 [R _{int} = 0.026]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10427 / 1 / 772	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0443, wR ₂ = 0.1251	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.1297	
Absolute structure parameter	0.06(14)	
Largest diff. peak and hole	0.276 and -0.255 e/Å ³	

Composé 10 : Étude JW1034

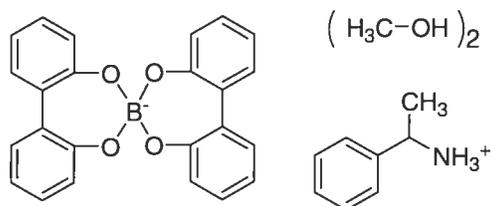


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₄ H₃₆ B N O₆.

Identification code	JW1034	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ B N O ₆	
Formula weight	565.45	
Temperature	150(2)K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n	
Unit cell dimensions	a = 14.449(3) Å	α = 90°
	b = 12.011(2) Å	β = 104.99(3)°
	c = 17.798(4) Å	γ = 90°
Volume	2983.8(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.259 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	1200	
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.07 mm	
Theta range for data collection	2.70 to 27.51°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	21756	
Independent reflections	6810 [R _{int} = 0.080]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.6410	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6810 / 0 / 387	
Goodness-of-fit on F ²	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0542, wR ₂ = 0.1199	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1267, wR ₂ = 0.1502	
Extinction coefficient	0.0053(10)	
Largest diff. peak and hole	0.206 and -0.219 e/Å ³	

Composé 11-A : Étude Jiw948

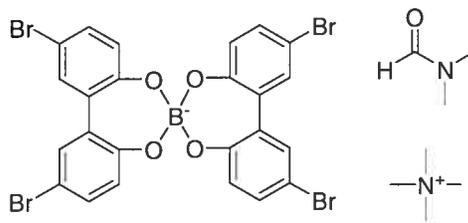


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₁ H₃₁ B Br₄ N₂ O₅.

Identification code	JIW948	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₁ B Br ₄ N ₂ O ₅	
Formula weight	842.03	
Temperature	285(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 16.916(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.154(3) Å	$\beta = 104.607(9)^\circ$
	c = 18.265(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3335.1(14) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.677 g/cm ³	
Absorption coefficient	6.226 mm ⁻¹	
F(000)	1664	
Crystal size	0.23 x 0.11 x 0.10 mm	
Theta range for data collection	3.18 to 72.16°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -13 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	34862	
Independent reflections	6484 [R _{int} = 0.048]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5500 and 0.2500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6484 / 212 / 438	
Goodness-of-fit on F ²	1.086	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0485, wR ₂ = 0.1264	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0672, wR ₂ = 0.1331	
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.661 e/Å ³	

Composé 11-B : Étude Jiw910

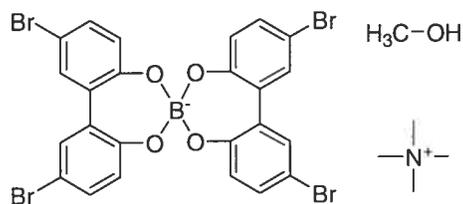


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₉ H_{27.92} B Br_{4.08} N O₅.

Identification code	JIW910	
Empirical formula	C ₂₉ H _{27.92} B Br _{4.08} N O ₅	
Formula weight	806.89	
Temperature	100(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.1875(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 23.0659(4) Å	$\beta = 107.0170(10)^\circ$
	c = 12.5337(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3092.71(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.733 g/cm ³	
Absorption coefficient	6.783 mm ⁻¹	
F(000)	1586	
Crystal size	0.11 x 0.08 x 0.06 mm	
Theta range for data collection	3.83 to 68.11°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -27 ≤ k ≤ 27, -15 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	39132	
Independent reflections	5506 [R _{int} = 0.030]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5900 and 0.4200	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5506 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0396, wR ₂ = 0.1116	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0468, wR ₂ = 0.1158	
Largest diff. peak and hole	1.597 and -0.747 e/Å ³	

Composé 12 : Étude Jiw947

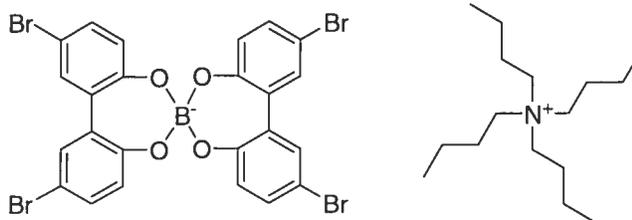


Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₀ H₄₈ B Br₄ N O₄.

Identification code	JIW947	
Empirical formula	C ₄₀ H ₄₈ B Br ₄ N O ₄	
Formula weight	937.24	
Temperature	285(2)K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 12.5507(18) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 20.913(2) Å	$\beta = 108.005(7)^\circ$
	c = 17.0939(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4266.9(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.459 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.899 mm ⁻¹	
F(000)	1888	
Crystal size	0.11 x 0.08 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	3.44 to 58.26 ^o	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -23 ≤ k ≤ 23, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	31100	
Independent reflections	5715 [R _{int} = 0.047]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.780 and 0.5500	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5715 / 0 / 455	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0499, wR ₂ = 0.1009	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1407, wR ₂ = 0.1143	
Largest diff. peak and hole	0.697 and -0.674 e/Å ³	

