



Etude de Diradicaux singulets hétérocycliques

Gad Fuks

► To cite this version:

Gad Fuks. Etude de Diradicaux singulets hétérocycliques. Autre. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00196771

HAL Id: tel-00196771

<https://theses.hal.science/tel-00196771>

Submitted on 13 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER

Spécialité : CHIMIE MOLECULAIRE

par

Gad Fuks

Etude de Diradicaux singulets hétérocycliques

Soutenue le 07 Novembre 2007 devant la Commission d'Examen :

MM. N. Avarvari	Chargé de Recherche C.N.R.S. à Angers	Rapporteur
Mme M. Hissler	Professeur à l'Université de Rennes	Rapporteur
M.J. Menu	Professeur à l'Université de Toulouse	Président
N. Giuseppone	Professeur à l'Université de Strasbourg	
D. Bourissou	Directeur de recherche C.N.R.S. à Toulouse	
G. Bertrand	Professeur à l'Université de Californie (Riverside, USA)	

Remerciements

Je tiens à exprimer en premier lieu une grande reconnaissance aux professeurs Muriel Hissler, au docteur Narcis Avarvari ainsi qu'au professeur Marie-Joelle Menu pour avoir participé à mon jury de thèse. Je les remercie tout particulièrement pour la discussion scientifique qui a pu avoir lieu lors de la soutenance. Un merci spécial pour le professeur Nicolas Giuseppone qui a su me donner gout à la recherche même si c'est pas facile tous les jours, j'ai adoré travailler avec lui et j'espère pouvoir réitérer cette expérience dans le futur.

Je voudrais également remercier Guy Bertrand et Antoine Baceiredo de m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires respectifs.

Je voudrais maintenant remercier plus particulièrement Guy et Didier. Vous m'avez permis de passer ces quatre dernières années parmi vous et j'y ai pris énormément de plaisir. Didier, tu m'a accompagné depuis mes débuts à Toulouse. Dès le début (lors de tes cours dispensés en DEA) j'ai été impressionné par ta pédagogie hors normes qui m'a incité à travailler avec toi. Je te suis extrêmement reconnaissant pour ta rigueur scientifique qui fait que lors de nos discussions, tu n'avais pas besoin de me le dire pour que je sente que je pouvais et devais faire mieux. J'espère que ton esprit de la recherche continuera à me guider dans le futur. Humainement, je ne pouvais imaginer avoir de meilleurs rapports avec mon directeur de thèse. Tu sais être un ami, avoir la petite phrase qui fait sourire et revenir rapidement dans ton rôle d'encadrant quand il le faut.

Guy, tu as eu la gentillesse de m'accueillir dans ton laboratoire à Riverside. Cette expérience reste un excellent souvenir pour moi. Ça m'a permis de découvrir un système très différent de la France. J'ai ainsi pu profiter d'un environnement multiculturel qui m'a aidé à appréhender la recherche en essayant de garder le meilleur de chaque système. J'ai beaucoup apprécié les discussions scientifiques (notamment lors des group meeting) où tu nous faisais bien souvent profiter de tes inspirations lumineuses. Tu as très bien su rester proche de tes collaborateurs et participer aux événements extra-professionnels du laboratoire. Merci également de m'avoir initié à l'aspect politique de la recherche, je suis persuadé que les nombreuses discussions qu'on a pu avoir à ce sujet me serviront tout au long de ma carrière professionnelle.

Je remercie également le docteur Laurent Maron pour ses compétences en chimie théorique qui m'ont permis de m'initier à cette discipline que je risque d'explorer plus en détail lors de mon postdoc. Merci aussi au professeur Wolfgang W. Schoeller pour les nombreuses discussions lors desquelles on confrontait les aspects théoriques et synthétiques

de ma chimie. Je n'oublierai jamais le décalage qui ressortait de ces discussions et m'a aidé à réaliser la puissance des calculs quand ils sont utilisés à bon escient. Je n'oublierai pas non plus nos discussions de politique aux common's.

Un grand merci au professeur Heinz Gornitzka pour sa gentillesse et sa bonne humeur permanente. Grâce à la formation que j'ai suivie, je ne verrais plus jamais la cristallographie comme une discipline de physiciens. En Californie, c'est Bruno Donnadiou qui s'occupait des RX. Désolé de t'avoir défoncé le nez avec mes « cristaux » qui sentent la phosphine et où je te suppliais de tester tous les « cristaux » présents dans le schlenck. Notre petite virée dans les parcs nationaux de l'ouest Américain a scellé à jamais notre amitié profonde.

A mon retour des USA, le docteur Nathalie Merceron-Saffon était en charge des RX. Ta gentillesse et ta disponibilité ont sauvé ma thèse lors des dernières semaines où tu as donné ton maximum pour m'aider à passer ce fameux Acta Cryst, je t'en suis infiniment reconnaissant. Un grand merci à Blanca pour sa gentillesse et sa disponibilité de chaque instant. Ghenwa, si tu as des soucis dans tes recherches cristallographiques, n'hésite pas à m'appeler, on fumera une clope et on trouvera la solution.

Maryse, Lydie et Marie-Jo ont toujours répondu présent quand il s'agissait de me rendre un service et m'ont aidé à m'en sortir dans la jungle de l'administration universitaire. Sylvette nous permet à tous de ne pas trop se laisser aller dans le bâtiment.

Olivier Volpato et Pierre Hernandez ont montré à quel point ils étaient dévoués à leurs collègues. Toujours prêt à nous aider pour résoudre les petits problèmes quotidiens du laboratoire (fuites d'argon, pompe qui fuit, misère d'acétone...). Votre bonne humeur et votre humour ont rendu mon séjour au LHFA très agréable (que serais-je devenu si Olivier n'avait pas été là pour me parler des résultats du week end, quand tu veux on refait un pari sur les performances du grand racing).

Christian Pradel est le responsable info et SM du labo (faut vraiment être SM pour s'occuper de tous les PCs du labo), ton rire éclatant dans le couloir restera à jamais un grand souvenir. Ta chérie Cathy est tout simplement parfaite, grâce à elle je ne serais plus jamais complexé par mon nez mais par mes oreilles.

Un grand merci à tous mes collègues manipulateurs (les vrais travailleurs du labo), comme le cher lecteur que vous êtes semble bien parti pour lire un roman, je vais essayer d'être exhaustif. Tout d'abord, il y a Olivier, à mon arrivée au labo il m'a tellement appris. Je serais certainement mort brûlé par un feu de sodium sans lui. Xavier, mon second maître Jedi qui m'a appris à manipuler (ce qui est fort utile pour la thèse). Emma, l'autiste chantant du M dans les couloirs, Magalie la pile électrique, Martha (joder), Ingrid (pas de vannes sur le

cinéma), Sonya et sa fameuse blouse taggée, Christelle et ses couleurs fantastiques, Celine L. et son placard à schlencks cadenassé. Les compagnons d'apéro en première année dans le bureau de Tsuyoshi (avant qu'il ne croule sous le poids du boulot): Sergio l'ami de la RMN et des matins, David Mr. Armagnac, Seb M. et le bon jazz qui fait toujours plaisir, Manu M. le footeux reconverti au rugby, David P. qui attend toujours les extra-terrestres, Joan le roi de la potasse dont la paillasse me permettait de croire l'espace d'une minute que j'étais un mec soigné. Le laboratoire était en perpétuelle mutation, Sylvie a changé nos petites habitudes avec la compartimentation de l'étuve, l'époque communiste était révolue mais on allait enfin commencer à chanter dans le labo. Puis est arrivé Magnus et ses fameuses chansons paillardes, j'espère que tu trouveras d'autres cons en Ecosse. Juste avant mon départ aux States, Colin est arrivé dans le labo et a apporté la touche de mysticisme qui manquait jusque-là. Ce voyage au Mexique à parler de serpents et autres cactus psychédéliques restera à jamais gravé dans ma mémoire. Continue à calculer et tu perceras le mystère de l'origine de la vie!

A Riverside, je tiens tout d'abord à remercier toute la french mafia du plus vieux à la plus jeune, vous m'avez fait passer une année formidable humainement parlant. Au labo, Je manipulais entre deux personnages à grand talent comique, le Togolais de service Rudy et l'Aveyronnais grincheux Yves Canac. On a bien emmerdé notre JayJayJason à chanter du Goldman toute la journée. Sur la fin, c'est Glenn qui est venu compléter la team 321 go en installant un sound system hard rock dans le bureau. Aux distills, il y avait Allan toujours là pour me parler de musique et Yutaka (I can pay it, easy, you can go...). La traversée du couloir continue avec Kiwi (such a poet, you always find the exact words to tell the truth of one's heart), Maoying et ses manips à 10 mg, Shasia et ses couleurs puis Mo qui m'a donné envie de rester à Riverside une année de plus. Toujours plein d'idées quand il s'agit de chimie et plein d'humour et de gentillesse pour tout le reste, ton seul défaut est que tu ne réponds jamais à mes mails. Enfin, le dernier labo était occupé par Michelle l'amie des petits chats. Merci d'avoir été toujours là pour discuter autour d'une bonne clope et me rassurer à propos de la chimie qui marche jamais. Matt, tu sais que tu resteras à jamais l'idole de toutes les personnes à qui tu as expliqué « la vie » à Toulouse, on me parle souvent de tes techniques de lover. Vince, certainement le chimiste le plus talentueux de notre génération, j'ai beaucoup apprécié toutes nos discussions sur le canapé qu'il s'agisse de chimie, de femmes ou de politique. Guido, le fou de l'escrime et des clins d'œil (it makes no sense ja !).

De retour à Toulouse, j'ai eu le plaisir de retrouver Stéphanie G. et son rire si communicatif. Omar, la gentillesse incarnée, j'espère que tu t'éclates au Venezuela. Jérôme, on a jamais su ou tu manipulais mais tu es toujours présent pour les activités extra-labo.

Pascal, en voilà un qui aime la bonne chimie avec des NaK et des P₄ dans tous les sens. C'est en cotoyant des gens comme toi qu'on réalise ce que c'est qu'une véritable passion pour la recherche. Steph le cowboy, j'ai trop envie de retourner au ski avec toi après une soirée bien arrosée. Fabien, le jongleur qui avec Jun a failli me faire gagner pour la première fois de ma vie à la pétanque. L'équipe SYMAC et son rythme espagnol avec Monserrat, Delphine (bon vent au Brésil), Isabelle (une longue carrière au HFA en perspective) et Jerome (tout le mal que je te souhaite c'est de passer chez les LBPB pour la vie). Aimée, la danseuse orientale toujours collée à son téléphone. J'ai beaucoup apprécié nos soirées en duo au labo après mes TPs. Aurélie, ma voisine de paillasse, désolé d'avoir embaumé la potasse, maintenant tu pourras garder la même jusqu'à la fin de ta thèse. Nicolas est arrivé peu avant ma soutenance, j'aurais aimé passer plus de temps avec toi, je sens qu'on se serait bien éclatés. Cette remarque vaut également pour Damien qui a les mêmes préoccupations que moi le matin en arrivant au bureau (tu sais à quoi je pense). Je souhaite également du courage à Raluca, résistera-t-elle à la pression des ligands ambiphiles? Enfin, il y a trois personnes qui m'ont cotoyé au labo, une par année et ces trois là me donnent l'impression qu'ils ont toujours été là et qu'ils le resteront toujours. C'est un peu comme si on rencontre quelqu'un qui est de sa famille, tout se passe si simplement. Il y a d'abord eu Seb qui m'a charmé dès le début. Ce mec est un véritable concentré de bonne humeur et je me suis toujours senti sur la même longueur d'onde avec toi. A l'UCR, il y a eu JB et ses grands classiques. Il m'a appris la chimie des diradicaux en échange de quelques cours de guitare, j'espère que tu fileras le bonheur parfait aux States. Puis, en dernière année, c'était Marie dite Rasta. Que de rires entre nous... Un personnage sorti d'un dessin-animé, d'une générosité extrême, passionnée dans la vie (et surtout dans le badminton) qui n'a qu'un seul défaut c'est d'aimer autant la TV mais tu vas te soigner et quand je te reverrais tu me parleras de tes interminables soirées à jouer de la guitare. Ces trois là sont comme les meilleurs amis qu'on a au collège, des gens avec qui on a besoin de tout partager et dont on sait que le temps ne pourra jamais effacer la trace. Si j'ai pu passer mes dernières semaines avant la soutenance l'esprit tranquille, c'est grâce à Steph qui par ses innombrables qualités m'a permis de gérer mon stress et d'avoir un sourire bloqué qui je l'espère me suivra longtemps encore.

Le labo c'est bien mais je ne serais rien sans ma famille. Je commencerai par mes grands parents qui ont compté énormément dans ma vie. En vieillissant, j'ai tellement regretté de ne pas avoir plus profité de leurs présences quand j'en avais l'opportunité. Mes parents qui m'ont élevé dans une atmosphère d'amour et avec un cadre familial que je regrette maintenant que je

suis parti. Mes frères et sœurs avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables et qui sont comme des amis malgré la différence d'âge conséquente. Ma nièce et mon neveu adorés qui peuvent par un simple sourire m'emplir de bonheur.

Il y a des amis qui seront toujours à mes côtés malgré les kilomètres qui pourront nous séparer. Tout d'abord John dont le dynamisme m'a toujours inspiré pour ressortir le meilleur de moi-même. Ptonj que j'ai découvert grâce à une femme extraordinaire. Depuis, on ne s'est jamais quittés et on a traversé le globe ensemble. Noémie, cette femme extraordinaire qui m'a fait découvrir l'amour. Batak, ce grand comédien devant l'éternel avec qui j'ai aiguisé ma main verte. Chloé qui a trouvé l'âme sœur avec mon pote Batak, continuez à être heureux comme vous êtes en ce moment. Rocco et sa capacité à guider les conversations pour terminer inéluctablement par son sujet de conversation favori. Burn dont la pêche permanente me rappelle à quel point les gens mous sont inintéressants. Je ne peux citer tout le monde car sinon le lecteur de ce manuscrit s'endormira avant même de savoir ce qu'est un diradical mais je n'oublierai aucun de mes amis qu'ils soient de Colmar, Strasbourg, Paris, Lyon, Grenoble, Riverside ou de Toulouse (la plus belle ville du monde).

Je finirai ce chapitre de remerciements par une petite blague mignonne qui m'a toujours fait sourire : quel est le point commun entre un chewing-gum, un avion et la famille ? Le chewing-gum il colle et l'avion il décolle. Alors là vous me répondez : et la famille ? Ca va merci !

Résumé

Les diradicaux sont des espèces réputées extrêmement instables. A titre d'exemple, le cyclobutanediyle qui est l'archétype de ce genre d'espèce en série carbonée n'a, en effet, pu être isolé que dans des matrices à basse température.

Cet exposé sera consacré aux diradicaux singulets constitués d'atomes de bore et de phosphore.

Nous montrerons dans une **introduction bibliographique** comment l'utilisation de ces hétéroéléments a permis l'isolation du premier diradical localisé singulet stable basé sur un squelette formé uniquement des hétéroéléments bore et phosphore.

Dans un **deuxième chapitre**, nous nous intéresserons à l'influence des substituants portés par les atomes de bore et de phosphore. Après une étude des différents modèles déjà caractérisés, nous décrirons la synthèse d'un modèle dissymétrique au niveau des atomes de bore. Nous verrons que ce composé dissymétrique a un comportement inattendu.

Dans un **troisième chapitre**, nous étudierons la caténation des diradicaux. Nous examinerons les modèles qui ont déjà été synthétisés et nous verrons comment l'étude de l'influence des substituants nous permet de mieux comprendre les phénomènes observés avec les tétraradicaux. Nous verrons également la synthèse de nouveaux modèles de tétraradicaux.

Enfin, dans le **quatrième chapitre**, nous nous pencherons sur la réactivité des diradicaux. Nous verrons que les diradicaux conservent une certaine réactivité de type radicalaire notamment dans le cadre de la catalyse de polymérisation. Puis, nous étudierons des réactions d'additions 1,3 d'acides de Brønsted sur les diradicaux.

Cette dernière étude a donné lieu à une collaboration avec le Dr. Laurent Maron du « Laboratoire de physique quantique » afin de modéliser les systèmes étudiés.

Mots clés : diradicaux / bore / étude DFT / caténation / addition électrophile / spin.

Avant propos

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au L.H.F.A. à Toulouse ainsi qu'au « CNRS-UCR joint laboratory » de l'Université de Californie, Riverside (USA)

Conditions générales de manipulation

Toutes les réactions ont été effectuées sous atmosphère d'argon sec en utilisant les techniques de Schlenk. Les solvants sont distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées :

- le dichloromethane, le pentane, le chloroforme et l'acétonitrile sur CaH_2
- l'hexane, le toluène, le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique sur sodium.

Appareillage

Résonance magnétique nucléaire

^1H , ^{13}C , ^{31}P : Bruker Avance 300 Avance 500 et Avance 600 ; Varian Inova 300 et Inova 400

^{11}B : Bruker Avance 300 Avance 500 et Avance 600

^{19}F : Bruker Avance 300

Les déplacements chimiques sont comptés positivement vers les champs faibles et exprimés en ppm. Les constantes de couplage sont exprimées en Hz. Les références sont :

- l'acide phosphorique H_3PO_4 pour le ^{31}P (solution a 85%)
- le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ pour le ^1H et ^{13}C
- l'acide trifluoroacétique $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ pour le ^{19}F
- le trifluoroborane pour le ^{11}B

Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire les signaux :

J_{AB} : constante de couplage entre les atomes A et B

s : singulet

d : doublet

t : triplet

q : quadruplet

sept : septuplet

m : multiplet

aro : aromatique

Rayons X

Les études par diffraction des rayons X ont été effectuées par Heinz Gornitzka, Bruno Donnadiou (UCR) et Nathalie Merceron-Saffon sur un diffractomètre Bruker SMART 1000 CCD.

Spectroscopie de masse

Les expériences de spectroscopie de masse par impact électronique (70 eV) ont été réalisées au laboratoire par Christian Pradel.

Point de fusion

Appareil Digital Electrothermal.

Abréviations

HO: orbitale moléculaire la plus haute occupée

BV : orbitale moléculaire la plus basse vacante

ELF : electron localisation fonction

RMN : résonance magnétique nucléaire

RX : Rayons X

RPE : Résonnance Paramagnétique Electronique

eq. : équivalent

TA : température ambiante

Tf : Température de fusion

Et₂O : Ether diéthylique

THF : tetrahydrofurane

Ar : Aryle

Me : Méthyle

Et : Ethyle

Ph : Phényle

i-Pr : Isopropyle

t-Bu : Tertiobutyle

R : Alkyle

n-BuLi : *n*-Butyllithium

t-BuLi : *tertio*-Butyllithium

TfO⁻ : triflate (trifluoromethanesulfonate)

Dur : 2,3,5,6-tétraméthylphényle

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE	5
A Les diradicaux organiques	7
I Définitions	7
II Les diradicaux organiques : des espèces instables	8
B Les diradicaux combinant un élément du groupe 14 et un élément du groupe 15	11
I PCPC : Le diradical de Niecke :	11
II Diradicaux de Power (GeNGeN)	16
III Diradicaux de Lappert (SnNSnN)	17
C Diradical combinant un élément du groupe 13 et un élément du groupe 15 : les PBPB	18
I Caractère diradicalaire de ce composé :	19
II Isomères de valence	21
D Conclusion et objectifs	22
Chapitre II : INFLUENCE DES SUBSTITUANTS	25
A Rappels bibliographiques	27
I Influence des substituants sur le phosphore	28
I.1 Résultats théoriques	28
I.2 Confirmation expérimentale	29
II Influence des substituants sur les bores	30
II.1 Résultats théoriques	30
II.2 Résultats expérimentaux	31
B Etude d'un modèle dissymétrique au niveau des atomes de bore	38
I Modèle tertio-butyle phényle	38
I.1 Schéma de synthèse	38
I.2 Analyse du composé obtenu	40
II Modèle dissymétrique tertio-butyle naphthyle	41
II.1 Schéma de synthèse	41
II.2 Analyse du composé obtenu	42
II.3 Quatre comportements différents	45
III Conclusion	45
Partie experimentale	46

Chapitre III : VERS LES POLYRADICAUX ORGANIQUES	57
A Rappels bibliographiques	59
I Les polyradicaux à haut-spin de Rajca	60
I.1 Utilisation du motif triarylméthyle	60
I.2 Utilisation du motif nitroxyde	62
II Approche de Berson	62
II.1 Diradicaux de Berson	62
II.2 Tetraradical singulet de Berson	63
III Utilisation du motif PBPB	64
B Utilisation de nouveaux espaceurs	68
I Espaceur encombré 2,5-diméthylphényle	68
I.1 Synthèse du composé cible	68
I.2 Analyse du composé 8	70
II Utilisation de l'espaceur 2-méthylphényle	71
II.1 Synthèse	71
II.2 Analyse du composé 12	73
III Utilisation de l'espaceur biphényle	74
III.1 Synthèse	75
III.2 Analyse du composé 16	75
IV Conclusion	78
Partie expérimentale	81
 Chapitre IV : REACTIVITE	 95
A Rappels bibliographiques	97
I Réactivité radicalaire du diradical A1	97
B Etude de la catalyse de polymérisation	100
I Polymérisation en solution	100
II Polymérisation en masse	102
III Conclusion	103
C Additions 1,3 d'électrophiles sur les 1,3-diradicaloïdes	104
I Réactions avec le diradical A1	105
I.1 Addition de HCl sur le diradical A1	105
I.2 Addition d'acide trifluorométhanesulfonique sur A1	106
I.3 Etude du réarrangement observé	108
II Réactions sur le composé dissymétrique 4	110
II.1 Réaction du composé 4 avec HCl	110
II.2 Réaction du composé bicyclique 4 avec HOTf	112
D Conclusion	114
Partie expérimentale.....	115
 CONCLUSION GENERALE.....	 123

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE

A Les diradicaux organiques:

I Définitions

Les diradicaux sont des molécules possédant deux centres radicalaires.¹ Les électrons occupent des orbitales dégénérées ou proches en énergie, et peuvent avoir des spins parallèles (état triplet) ou des spins antiparallèles (état singulet) (Figure I-1).

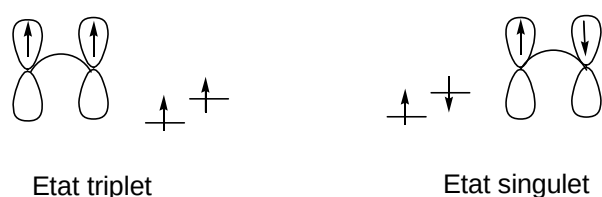


Figure I-1 : multiplicité de spin des diradicaux

On peut distinguer deux types de diradicaux : les diradicaux délocalisés (molécules non-Kekulé) dont le triméthylène-méthane **I** et le tétraméthylèneéthane **II** sont des exemples typiques (Figure I-2) ; et les diradicaux localisés caractérisés par deux centres radicalaires distincts qui ne sont pas conjugués par un système π classique. C'est le cas pour le triméthylène **III**, le cyclobutane-1,3-diyle **IV**, le cyclopentane-1,3-diyle **V** ou le cyclohexane-1,4-diyle **VI**.

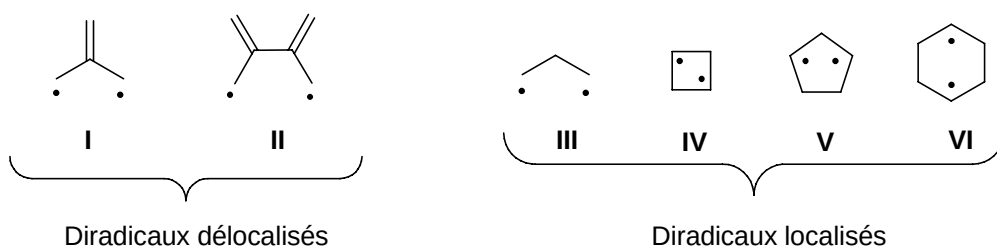


Figure I-2 : Diradicaux localisés et délocalisés

Les diradicaux localisés cycliques sont depuis longtemps l'objet d'études fondamentales car ils interviennent dans de nombreuses réactions classiques : ouvertures et fermetures de cycle dans les cycloalkanes tendus,² réarrangement de Cope (Figure I-3),³ inversion des bicyclobutanes ou pentanes.⁴



Figure I-3 : Réarrangement de Cope faisant intervenir un diradical-1,4

L'étude de ces composés devrait également permettre grâce à la connexion de plusieurs unités de mieux cerner les propriétés des molécules organiques à haut spin. Cela pourrait aussi apporter des informations concernant la compréhension des phénomènes liés aux interactions de spins.⁵ Dans la suite de ce manuscrit, nous nous focaliserons sur l'étude des diradicaux 1,3 localisés cycliques.

II Les diradicaux organiques : des espèces instables

L'étude des diradicaux est fortement limitée par leur instabilité. En effet, ces derniers sont encore moins stables que les monoradicaux car leur bifonctionnalité leur permet de se réarranger de manière intramoléculaire.

Des études théoriques ont été réalisées sur le modèle du cyclobutane. L'état fondamental du diradical 1,3 correspondant (le cyclobutane-1,3-diyle **IV**) est un état triplet (Figure I-4). L'importante tension de cycle dans la forme bicyclique ainsi que la barrière de spin dans la forme diradicalaire ont permis son observation en matrice à basse température.⁶ L'état singulet est, quant à lui, un maximum sur la courbe d'énergie potentielle d'inversion du bicyclo(1.1.0)butane **VII**.^{3a} La barrière énergétique étant assez importante (50 kcal/mol), il est a priori impossible de l'observer puisqu'il s'agit d'un état de transition.

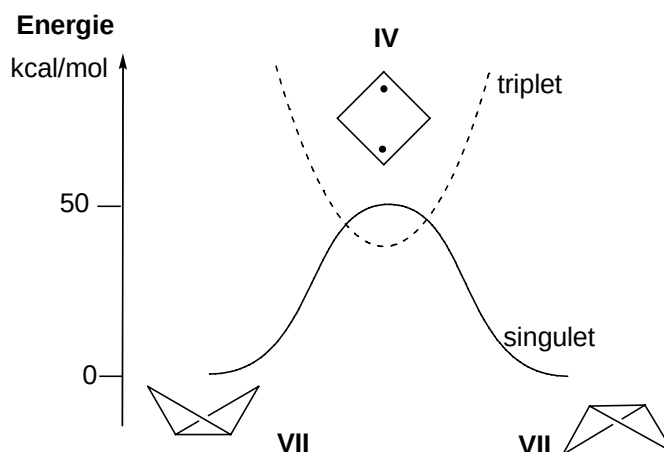


Figure I-4 : inversion du bicyclobutane

Différents groupes de recherche ont alors cherché des moyens pour stabiliser l'état singulet. Dans le cas des cyclopentane-1,3-diyles de type **V**, différents calculs effectués par les groupes de Borden⁷ et Abe⁸ montrent que la substitution sur le carbone C(2) (Figure I-5) a un effet important sur la multiplicité de spin de l'état fondamental du diradical. En effet, la présence de groupes électro-attracteurs (fluor ou alkoxy) ou du groupe silyle donneur stabilise l'état singulet si bien qu'il devient plus stable que l'état triplet. Ceci a été rationalisé par le phénomène d'interaction « through bond » décrit dans la figure I-5. Par exemple, avec CF₂, une combinaison de symétrie appropriée d'orbitales σ^*_{CF} , plus basses en énergie que des σ^*_{CH} , peut interagir avec ψ_S . Cette interaction a pour effet d'abaisser l'énergie de la HO et donc d'augmenter la différence d'énergie entre les orbitales frontières puisque ψ_A (la BV) n'interagit pas. Cette stabilisation de l'état singulet mène à une molécule où les deux électrons non-engagés dans une liaison sont appariés dans la même orbitale mais il y a également une occupation partielle de l'orbitale antiliante d'où le caractère diradicalaire du composé obtenu.

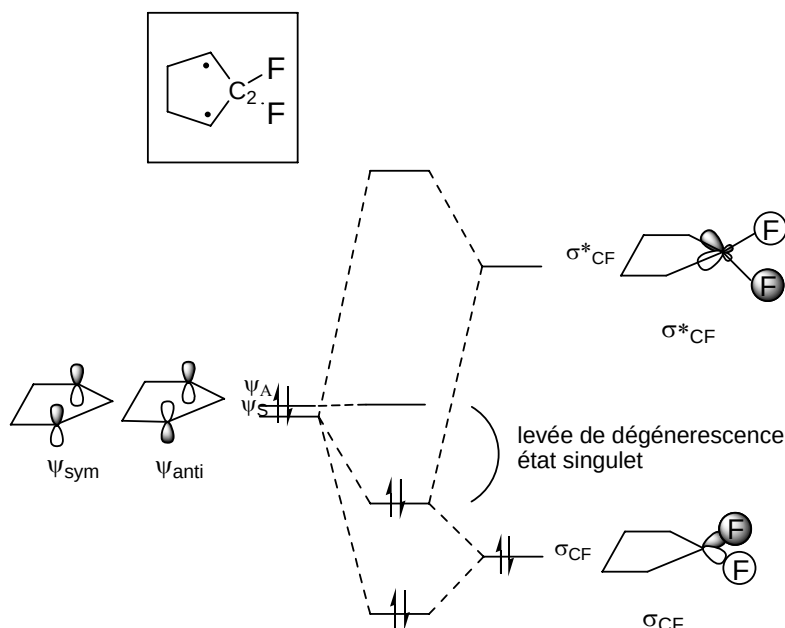


Figure I-5 : Diagramme orbitalaire mettant en évidence l'interaction « through bond »

Adam, Borden et *al.* ont apporté la confirmation expérimentale de cette stabilisation.⁹ Ils ont réussi à observer et caractériser le diradical singulet **V-1** par spectroscopie femtoseconde UV-visible. Ce dernier est stabilisé par un effet conjugué des atomes de fluor et des groupements phényles. Ce diradical a une durée de vie de 80 ns en solution à température ambiante. Depuis lors, Abe et *al.* ont reporté la caractérisation de plusieurs diradicaux organiques singulets « persistants » dont les principaux sont décrits dans la figure I-6 et dont la durée de vie en solution atteint 10 ms à température ambiante pour le plus stable **V-4**.¹⁰

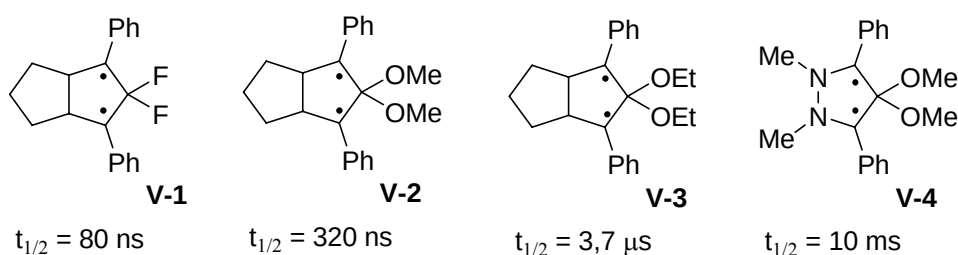


Figure I-6 : Cyclopentane-1,3-diyles persistants

Deux types de réarrangements intramoléculaires ont été observés (Figure I-7), soit par fermeture de cycle vers le cyclobutane **VIII**, soit par migration [1,2] d'un substituant X du carbone C(2) sur un centre radicalaire conduisant au cyclopentène **IX**. Dans le cas particulier du silyle ($X_1 = H$, $X_2 = SiR_3$), seule la migration est observée.^{10e}

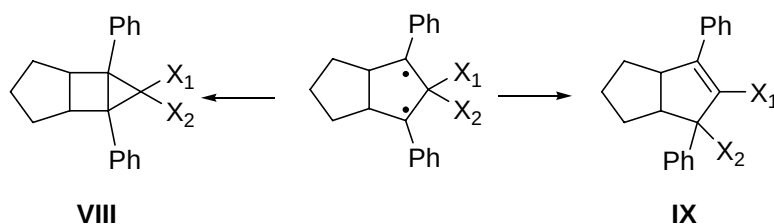


Figure I-7: réarrangements observés

Ces progrès ont permis pour la première fois d'observer des diradicaux singulets. Leur temps de vie est certes très limité mais la voie est ouverte et d'autres groupes ont cherché à stabiliser ces motifs en utilisant des hétéroéléments.

B Les diradicaux combinant un élément du groupe 14 et un élément du groupe 15

I PCPC : Le diradical de Niecke :

En 1995, Niecke et *al.* ont décrit la synthèse d'un cycle à quatre chaînons et six électrons π .¹¹ Ce 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle **XI** est obtenu par action de *n*-butyllithium sur le phosphaaalcène **X** (Figure I-7). L'étude par diffraction des rayons X montre que le cycle PCPC est plan avec des distances P-C de 1,75 Å et des angles CPC de 87,8°. Les sommes des angles autour des atomes de phosphore et de carbone, de 337,9° et 347,3° respectivement, dénotent une hybridation intermédiaire entre sp^3 et sp^2 pour chacun des atomes du cycle. De plus, dans le composé **XI**, les substituants adoptent une configuration *trans* sur les atomes de phosphore d'une part et les atomes de carbone d'autre part.

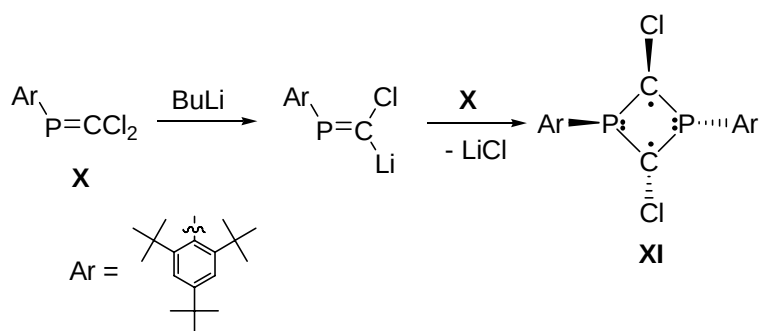


Figure I-8 : synthèse du diradical de Niecke

Cette molécule est la première molécule stable isolée présentant un caractère diradicaloïde. Des calculs *ab initio* réalisés par Schoeller sur l'hétérocycle parent, (HPCH)₂ **XII** montrent que l'état singulet de symétrie C_i est le plus favorable.¹¹ En accord avec les résultats expérimentaux, la structure calculée possède un cycle PCPC plan et des substituants en configuration *trans* deux à deux. Des études théoriques ont été menées pour cette structure et la figure I-9 donne une représentation des trois plus hautes orbitales moléculaires occupées et de la basse vacante.

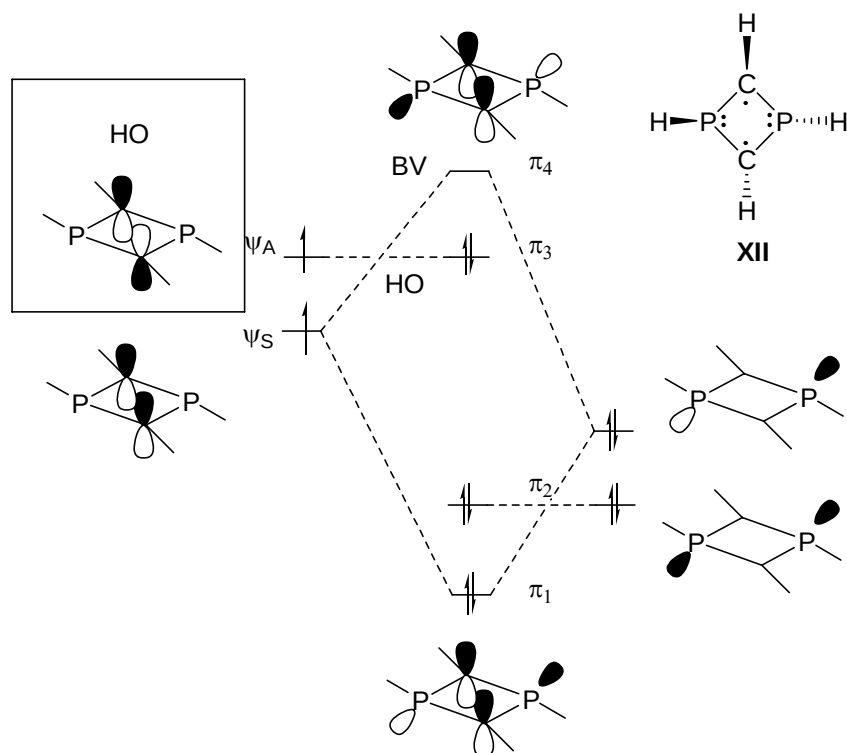


Figure I-9: Orbitales moléculaires du diradical PCPC

Les six électrons π de la molécule occupent les trois orbitales moléculaires de plus basse énergie de ce diagramme : π_1 , π_2 , π_3 . L'orbitale occupée de plus haute énergie (HO) π_3 étant 1,2 non-liante et 1,3 anti-liante, la formation par voie thermique d'une liaison carbone-

carbone endocyclique conduisant au bicycle plus favorable énergétiquement est interdite par les règles de symétrie de Woodward-Hoffman. Ces mêmes calculs montrent de plus que l'occupation de l'orbitale BV est de 0,36 électrons. Compte tenu du fait qu'un diradical « vrai » (la molécule de dihydrogène dont les atomes sont infiniment éloignés) a un degré d'occupation orbitale de 1 électron dans la HO et 1 électron dans la BV alors que le bicycle possède 0 électrons dans la BV, la valeur de 0,36 électrons indique un caractère diradicalaire de l'hétérocycle **XII**.

Les atomes de phosphore de l'hétérocycle **XII** sont néanmoins moins pyramidaux que des phosphanes classiques et les liaisons P-C intracycliques sont plus courtes que des liaisons P-C simples, ce qui indique une délocalisation partielle des électrons de la paire libre du phosphore sur les centres diradicalaires malgré la non-planéarité des substituants. La stabilisation de l'état singulet de ce cycle à quatre chaînons et six électrons π peut ainsi être expliquée par une interaction entre les électrons non appariés situés sur les atomes de carbone et les deux électrons non liants de l'atome de phosphore voisin. En conclusion, l'hétérocycle **XII** dans son état fondamental peut être décrit comme un diradical **XIIa** stabilisé par les formes limites dipolaires **XIIb** (quatre formes hybrides) et doit donc être considéré comme un diradicaloïde (Figure I-10).

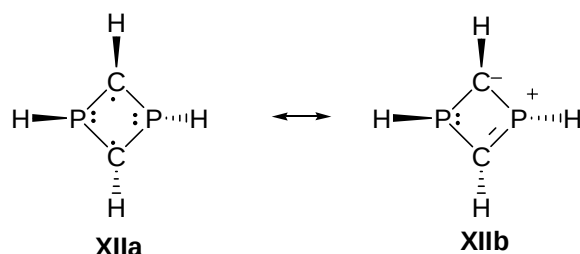


Figure I-10 : Formes limites du diradicaloïde

Afin d'augmenter le caractère diradicalaire de ce type de molécule, les auteurs ont mené des calculs théoriques. Il en est ressorti que l'introduction de groupements amino sur les atomes de phosphore augmenterait la barrière d'inversion des atomes de phosphore. Cela empêcherait la délocalisation des électrons sur le cycle PCPC, ce qui se traduirait par une augmentation du caractère diradicalaire au détriment de sa stabilisation.

Expérimentalement, cette augmentation du caractère diradicalaire est bien accompagnée par une déstabilisation. Le dérivé **XIV** substitué par des amino sur les atomes de phosphore est instable à température ambiante et subit une isomérisation de valence en

1,2-dihydrophosphète **XVI**. Il a néanmoins pu être caractérisé à basse température. Cette isomérisation est rapide et quantitative en solution. Elle est également observée dans l'état solide, mais intervient plus lentement.¹² Afin de déterminer le mécanisme de ce réarrangement, des calculs ont été effectués. Ces derniers permettent de proposer un mécanisme en deux étapes faisant intervenir transitoirement un phosphinocarbène singulet **XV** (Figure I-11).¹³

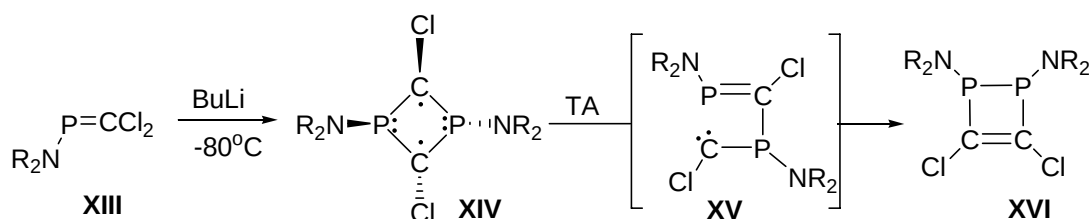


Figure I-11: Synthèse et réarrangement de XIV

Afin de confirmer le passage par cet intermédiaire phosphinocarbène de type **XV**, les auteurs ont mené l'expérience suivante : lorsque l'hétérocycle **XI** est chauffé à 100°C, un phosphinocarbène transitoire est généré puis se réarrange par insertion dans une liaison C-H d'un groupement *tertio*-butyle pour conduire au composé **XVII** (Figure I-12).^{11a}

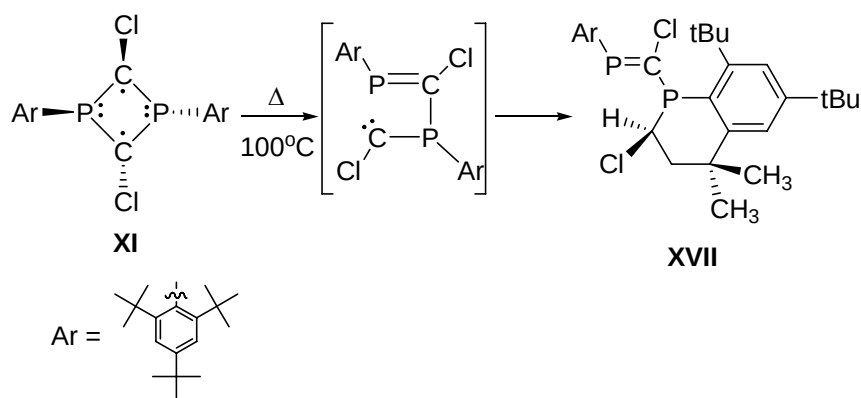


Figure I-12 : Réarrangement thermique du diradical XI

Par la suite, les auteurs ont étudié la réactivité des diradicaux PCPC sous irradiation. Comme nous l'avons vu plus haut, la formation par voie thermique d'une liaison carbone-carbone endocyclique conduisant au bicyclic plus favorable énergétiquement est interdite par les règles de symétrie de Woodward-Hoffman. Néanmoins, cette fermeture doit être possible par voie photochimique et devrait permettre l'isolation d'isomères bicycliques.

Expérimentalement, l'irradiation du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle **XVIIIa** possédant deux groupements différents sur les atomes de carbone, un TMS et un H conduit au

1,3-diphospha**bicyclo**[1.1.0]**bicyclo**butane **XIX**. Ce dernier est relativement stable mais lorsqu'il est chauffé à 150°C, il se réarrange en son isomère de valence : le 1,4-diphospha**butadiène** **XX**.¹⁴ En revanche, l'irradiation du 1,3-diphosphacyclobutane-2,4-diyle **XVIIIb** possédant un TMS sur chacun des atomes de carbone conduit au 1,3-diphosphétane-2-yle **XXI** résultant du clivage homolytique d'une liaison phosphore-carbone exocyclique. Dans ce cas, la déstabilisation de la forme bicyclique engendrée par les interactions 1,2-diaxiales des groupements triméthylsilyl est trop importante et la réaction de clivage est préférée (Figure I-13).

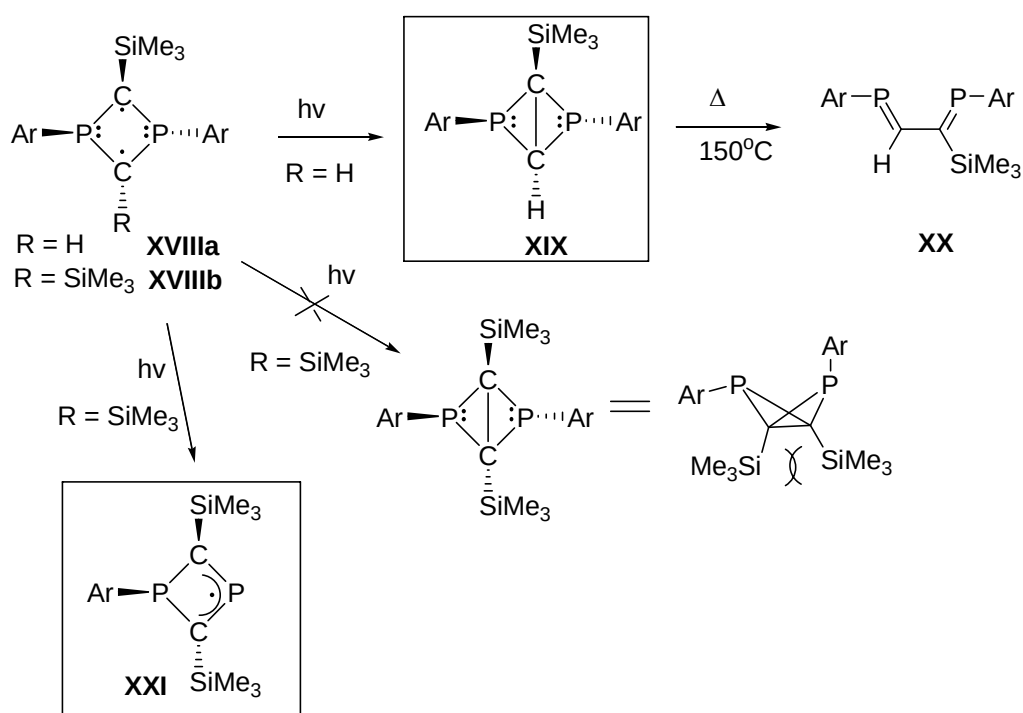


Figure I-13 : Réactivité des diradicaux PCPC sous irradiation

Finalement, notons que Yoshifuji et *al.*¹⁵ ont reporté une approche synthétique alternative pour ce type d'hétérocycle à partir du phosphaaïcène **XXII** (Figure I-14). Dans ce cas, les diradicaux obtenus sont stables à l'air, certainement grâce à la stabilisation cinétique des groupes supermésityl portés par les atomes de carbone.

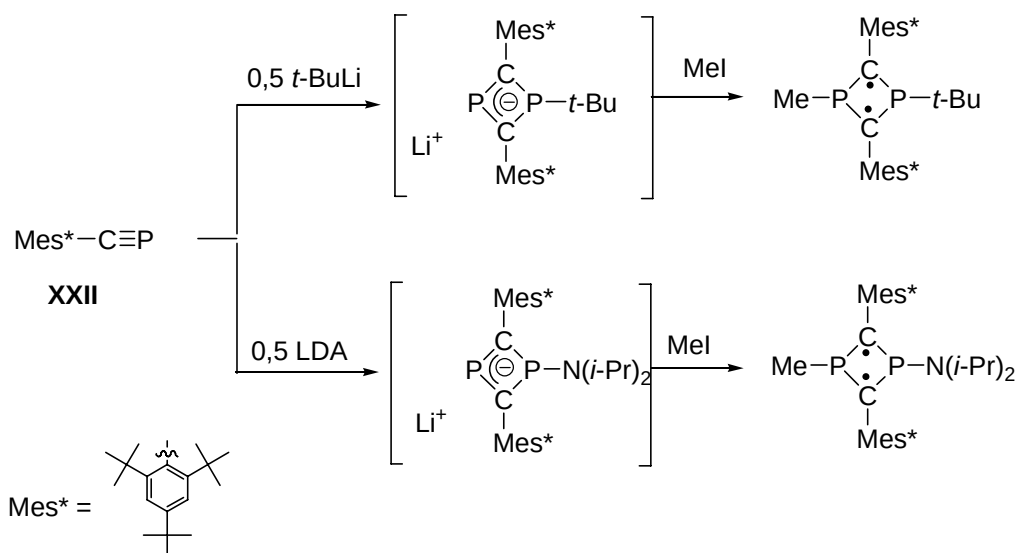


Figure I-14: Approche de Yoshifuji

II Diradicaux de Power (GeNGeN)

Le 1,3-diaza-2,4-digermacyclobutane-2,4-diyle **XXIIIa** reporté par Power et *al.*¹⁶ est un autre exemple de diradical combinant un élément du groupe 14 et un du groupe 15. La réaction de $\text{Ar}'\text{GeGeAr}'$ avec l'azoture de triméthylsilyle mène au diradical sous forme de cristaux violets très sensibles à l'air et à l'eau (Figure I-15). A l'état solide, ce composé est caractérisé par un cœur Ge_2N_2 parfaitement plan avec des atomes d'azote plans ($\Sigma = 359,97(8)^\circ$) et des atomes de germanium pyramidaux ($\Sigma = 322,10(7)^\circ$). Les groupements aryles sont positionnés en *trans* l'un par rapport à l'autre. La distance Ge-Ge est égale à 275,5 pm soit 30 pm plus longue qu'une liaison Ge-Ge classique de l'ordre de 245 ppm. Cette longue distance suggère un caractère diradicalaire pour **XXIIIa**, aucun signal en RPE n'a été détecté indiquant que l'état fondamental de la molécule est un état singulet. D'un point de vue orbitalaire, ce composé est similaire au diradical singulet de Niecke.

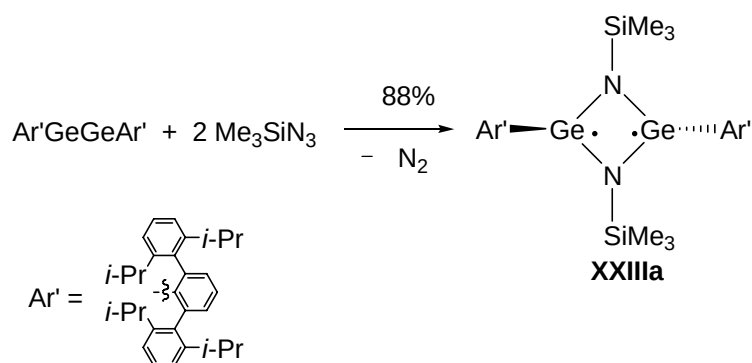


Figure I-15 : Diradical de Power

III Diradicaux de Lappert (SnNSnN) :

Le 1,3-diaza-2,4-distannacyclobutane-2,4-diyle **XXIIIb** obtenu par Cox et Lappert¹⁷ est le dernier exemple de cette série de diradicaux. Il a été obtenu lors de la réaction de $[\text{Sn}(\text{Cl})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ avec AgOCN (Figure I-16). Il a été isolé sous forme de cristaux incolores diamagnétiques. Sa structure RX révèle un cycle à quatre chaînons Sn_2N_2 centrosymétrique avec les atomes d'azote légèrement pyramidaux et les atomes de chlore positionnés en *trans*. La distance Sn-Sn transannulaire est de 339,8 pm indiquant bien le caractère diradicalaire du composé.

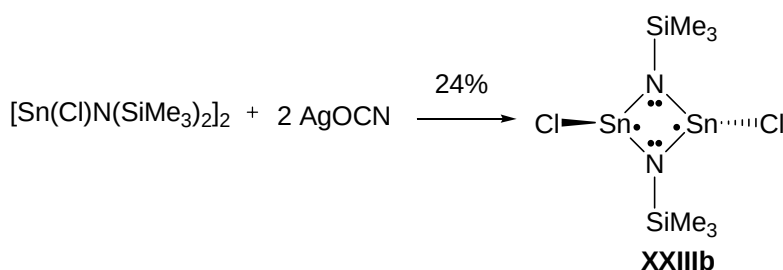


Figure I-16 :Diradical de Lappert

La préparation de composés basés sur la combinaison d'un élément du groupe 14 et un élément du groupe 15 a permis l'isolation du premier diradicaloïde stable. D'autres exemples ont été isolés et les premières études sur la réactivité de ces diradicaloïdes ont été effectuées.

Intéressons nous maintenant à des diradicaux obtenus grâce à une autre combinaison d'éléments et qui constitueront l'objet principal de cette étude.

C Diradical combinant un élément du groupe 13 et un élément du groupe 15 : les PBPB

En 2002, notre équipe a synthétisé un cycle à 4 atomes contenant 2 atomes de phosphore et 2 atomes de bore **A1**¹⁸. Les radicaux sont portés par les atomes de bore et reliés entre eux par des fragments PR₂ (Figure I-17). Cette molécule a été obtenue par réaction de deux équivalents de diiso-propylphosphure de lithium sur le 1,2-dichloro-1,2-di(*tertio*-butyl)diborane et isolée sous forme de cristaux jaunes avec un rendement de 68%.^{*}

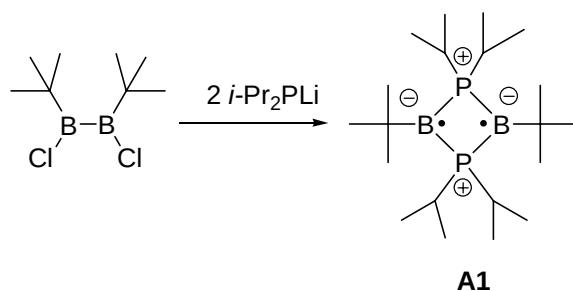


Figure I-17 : Synthèse du diradical singulet localisé stable A1

L'analyse par diffraction aux rayons X révèle que le cycle à quatre chaînons BPBP est parfaitement plan avec des longueurs de liaisons B-P égales de 1,89 Å un peu plus courtes que des liaisons simples. La somme des angles autour des atomes de bore est de 360°, ce qui indique une géométrie plane. Ce composé est caractérisé par une distance B-B très grande de 2,57 Å. Cette distance est 38% plus longue que la plus longue liaison B-B reportée jusqu'alors (1,86 Å) ce qui indique clairement l'absence de liaison B-B (Figure I-18).

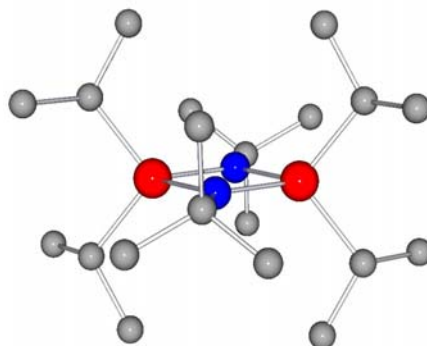


Figure I-18 : Structure du diradical A1

^{*} Dans la suite du manuscrit, les charges formelles portées par les atomes de bore et de phosphore ne seront plus explicitées.

I Caractère diradicalaire de ce composé :

Suite à la synthèse de ce composé, des études théoriques ont été réalisées par les groupes de Schoeller,¹⁹ Head-Gordon,²⁰ Cramer²¹ et Hu²² afin de mieux comprendre sa stabilité et sa multiplicité de spin. Les calculs de Schoeller et *al.* ont porté sur le système parent avec des hydrogènes comme substituants des bores et phosphores. Ils ont montré que l'état singulet du système parent était plus stable de 17,2 kcal/mol que l'état triplet. L'étude théorique des orbitales moléculaires (Figure I-19) montre que la stabilisation de cette molécule résulte de deux types d'interactions. Il y a des interactions à travers les liaisons grâce à la combinaison des orbitales du diradical avec des orbitales σ^* des liaisons P-C comme dans le cas des cyclopentanediyles substitués par des atomes de fluor. Une autre interaction intervient également dans la stabilisation du diradical, il s'agit d'une interaction à travers l'espace caractérisée par un recouvrement de type π entre les deux orbitales 2p(B) (Figure I-20). En utilisant comme critère d'évaluation du caractère diradicalaire le taux d'occupation de l'orbitale basse vacante antiliante BV (0,169 alors qu'un diradical pur doit avoir un taux d'occupation égal à 1), Head-Gordon et *al.* ont conclu que le terme "diradicaloïde" était plus approprié pour décrire le diradical **A1**. Par ailleurs, pour Hu et *al.*, le terme diradical n'est pas approprié, ils considèrent que **A1** n'est qu'une molécule présentant une liaison π à travers l'espace.

En conclusion, la stabilisation de ce composé résulte de la combinaison des interactions à travers les liaisons et à travers l'espace. Il ne peut toutefois être décrit comme un composé possédant une liaison à deux électrons délocalisés sur deux centres. Le caractère diradicalaire de **A1** est limité (taux d'occupation de l'orbitale BV de 0,169) ce qui explique son étonnante stabilité thermique.

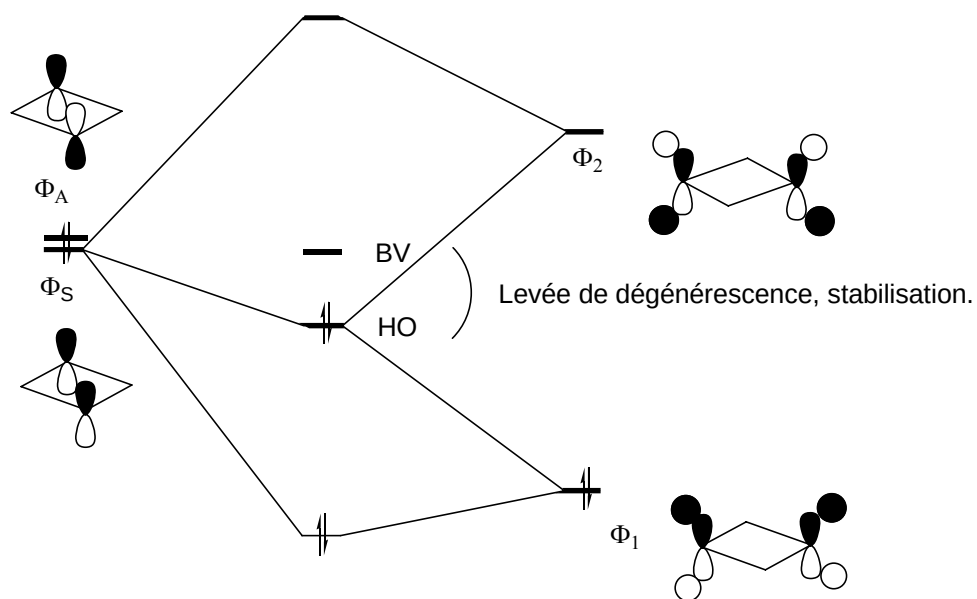


Figure I-19 : Stabilisation de A1 par le biais d'interactions through bond

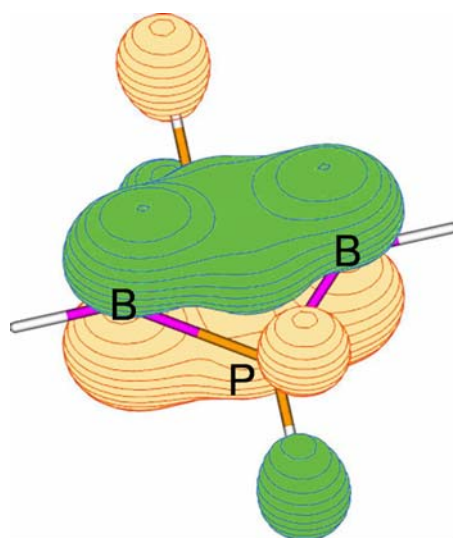


Figure I-20 : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de A1

II Isomères de valence

Le cyclobutanediyle possède plusieurs isomères de valence : le bicyclobutane, le butadiène et le cyclobutène. Il devrait également être possible d'observer ces types de composés dans le cas des motifs PBPB²³. L'isomère de type butadiène **D** a pu être isolé grâce à l'ajout de deux équivalents de diphénylphosphure de lithium sur le 1,2-dichloro-1,2-diduryldiborane (Figure I-21). Ce composé est instable et se réarrange pour former l'isomère bicyclique correspondant **B3** à partir de -30°C. Néanmoins, des monocristaux de **D** ont pu être obtenus par cristallisation dans le THF entre -30 et -80°C. Ce dernier adopte la conformation *s-trans* la plus stable. Les atomes de phosphore sont dans un environnement quasi-plan ($\Sigma = 350,1^\circ$) et la liaison P-B est de 1,83 Å, témoignant d'une forte interaction entre le doublet libre des atomes de phosphore avec l'orbitale vacante des atomes de bore adjacents.

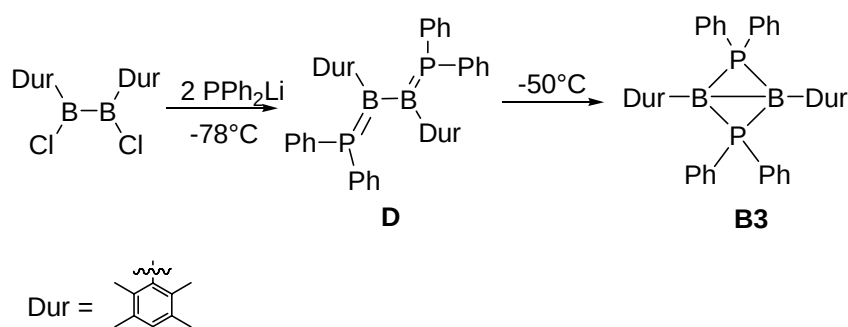


Figure I-21 : Synthèse et réarrangement de l'isomère de type butadiène

Un autre isomère **C** a également été isolé par irradiation du composé bicyclique **XXX** portant des groupes *tertio*-butyle sur les atomes de bore et des groupements phényle sur les phosphores. Il résulte de la migration [1,2] d'un groupement phényle d'un phosphore sur un bore, le cycle PBPB étant conservé (Figure I-22).

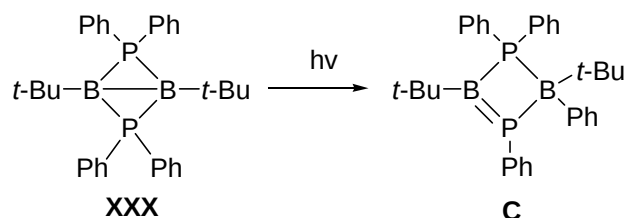


Figure I-22 : Irradiation menant à l'isomère C

D Conclusion et objectifs

Dans ce premier chapitre nous avons vu les différentes étapes qui ont mené à la stabilisation de diradicaux singulets. Notre équipe a isolé le premier diradicaloïde singulet localisé indéfiniment stable à température ambiante et d'autres composés à squelette PBPB. Différentes études ont déjà été menées sur ces composés. Elles ont entre autres permis de mettre en évidence l'existence de formes bicycliques. Parmi les différents composés synthétisés, un cas se dégage, il y a équilibre entre la forme diradicalaire et la forme bicyclique en solution (« bond stretch isomerism »).

Nous allons dans le second chapitre étudier l'influence des substituants sur la stabilité relative de la forme plane diradicalaire et de la forme bicyclique. Après avoir indiqué quelques résultats théoriques, nous nous intéresserons plus précisément à l'influence des substituants portés par les bores. Nous aborderons alors la synthèse et l'étude de composés dissymétriques avec des substituants différents sur les atomes de bore.

L'étude de ces modèles dissymétriques nous permet une meilleure compréhension des phénomènes observés lors de la connexion d'unités diradicalaires (synthèse de tétraradicaux). Nous allons dans un troisième chapitre étudier la synthèse de différents tétraradicaux et discuter de l'influence de l'espaceur utilisé lors de la connexion de diradicaux.

Enfin, dans un quatrième et dernier chapitre, nous étudierons plus en détail la réactivité des diradicaux. Nous verrons dans un premier temps les études de la réactivité de type radicalaire dans des conditions stoechiométriques puis dans le cadre de l'amorçage de polymérisations. Enfin, nous verrons que ces composés présentent aussi une réactivité similaire aux alcènes dans le cadre de l'addition d'acides de Brønsted.

REFERENCES :

1. (a) Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92-111. (b) Borden, W. T. In *Encyclopedia of Computational chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; Wiley: New York, 1998, pp 708-722. (c) Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238-244. (d) Dougherty, D. A. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 88-94. (e) Johnston, L. J.; Scaiano, J. C. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 521-547.
2. (a) Zewail, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2587-2631. (b) Pedersen, S.; Herek, J. L.; Zewail, A. H. *Science* **1994**, *266*, 1359-1364. (c) Berson, J. A. *Science* **1994**, *266*, 1338-1339. (d) Marcus, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 468-4690. (e) Cramer, C. J.; Kormos, B. L.; Seierstad, M.; Sherer, E. C.; Winget, P. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1881-1884.
3. (a) Hrovat, D. A.; Chen, J. G.; Houk, K. N.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7456-7460. (b) Hrovat, D. A.; Beno, B. R.; Lange, H.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10529-10537. (c) Doering, W. v. E.; Wang, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10112-10118. (d) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Mol. Struct-Theochem* **2001**, *573*, 81-89. (e) Roth, W. R.; Gleiter, R.; Paschmann, V.; Hackler, U. E.; Fritzsche, G.; Lange, H. *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 961-967. (f) Staroverov, V. N.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 186-187.
4. (a) Nguyen, K. A.; Gordon, M. S.; Boatz, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9241-9249. (b) Johnson, W. T. G.; Hrovat, D. A.; Skancke, A.; Borden, W. T. *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *102*, 207-225.
5. Adam, W.; Baumgarten, M.; Maas, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6735-6738.
6. Jain, R.; Sponsler, M. B.; Coms, F. D.; Dougherty, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1356-1366.
7. (a) Getty, S. J.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1521-1527. (b) Xu, J. D.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5425-5427. (c) Skancke, A.; Hrovat, D. A.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7079-7084.
8. Abe, M.; Adam, W.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11304-11310.
9. Adam, W.; Borden, W. T.; Burda, C.; Foster, H.; Heidenfelder, T.; Heubes, M.; Hrovat, D. A.; Kita, F.; Lewis, S. B.; Scheutzow, D.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593-594.
10. (a) Abe, M.; Adam, W.; Nau, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 593-594; (b) Abe, M.; Adam, W.; Heidenfelder, T.; Nau, W. M.; Zhang, X. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2019-2026; (c) Abe, M.; Adam, W.; Minamoto, T.; Ino, Y.; Nojima, M. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1796-1803; (d) Abe, M.; Adam, W.; Borden, T.; Hattori, M.; Hrovat, D. A.; Nojima, M.; Nozaki, K.; Wirz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 574-582; (e) Abe, M.; Kawanami, S.; Ishihara, C.; Nojima, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5622-5626; (f) Abe, M.; Kbo, E.; Nozaki, K.; Matsuo, T.; Hayashi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7828-7831.

11. (a) Niecke, E.; Fuchs, A.; Baumeister, F.; Nieger, M.; Shoeller, W. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 555-557. (b) Niecke, E.; Becker, P.; Fuchs, A.; Nieger, M.; Schiffer, T.; Schoeller, W. W. *Phosphorus Sulfur and Silicon* **1996**, *109*, 613.
12. Schmidt, O.; Fuchs, A.; Gudat, D.; Nieger, M.; Hoffbauer, W.; Niecke, E.; Schoeller, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 949-952.
13. Les phosphanylcarbenes stables sont connus: Igau, A.; Gruetzmacher, H.; Baceiredo, A., Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc* **1988**, *110*, 6463-6466.
14. Niecke, E. Fuchs, A.; Nieger, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **1999**, *38*, 3028-3031.
15. Sugiyama, H.; Ito, S.; Yoshifuji, M. *Angew. Chem. Int. Ed* **2003**, *42*, 3802-3804.
16. Cui, C. M.; Brynda, M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6510-6511.
17. Cox, H.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Pierssens, L. J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4500-4504.
18. Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Science* **2002**, *295*, 1880-1881.
19. Schoeller, W. W.; Rozhenko, A.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3611-3617.
20. (a) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 522-525; (b) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7475-7481
21. Seierstad, M.; Kinsinger, C. R.; Cramer, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3894-3896.
22. Cheng, M. J.; Hu, C. H. *Molecular Phys.* **2003**, *101*, 1319-1323.
23. Bourg, J.-B.; Rodriguez, A.; Scheschkewitz, D.; Gornitzka, H.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5741-5745.

Chapitre II

Influence des substituants

A Rappels bibliographiques

Un choix judicieux de substituants s'est avéré être d'une importance capitale dans les investigations qui ont abouti à la synthèse de diradicaux singulets. En effet, Borden, Abe *et al.* ont prouvé dans le cas du cyclopentanedioyle qu'en modifiant les substituants, il était possible de favoriser l'état singulet par rapport à l'état triplet¹⁻⁶. Cette stabilisation est due à la possibilité d'interactions à travers les liaisons qui stabilisent l'état singulet. Dans le cas des diradicaux de Niecke, le choix des substituants s'est une fois de plus révélé être d'une importance primordiale dans la stabilisation du diradical singulet. Les atomes de phosphore ne sont pas plans ce qui engendrerait un système aromatique à 6 électrons π et le composé a donc un caractère diradicaloïde. En introduisant des substituants donneurs sur les atomes de phosphore, la barrière d'inversion est augmentée empêchant ainsi la délocalisation des doublets des atomes de phosphore et le caractère diradicalaire est amplifié au détriment de la stabilité du diradical⁷⁻⁹.

Nous allons tout au long de ce chapitre examiner l'influence des substituants sur les diradicaux basés sur le squelette PBPB. Nous allons dans un premier temps étudier l'influence des substituants portés par les atomes de phosphore. Puis, nous nous intéresserons à celle des substituants sur les atomes de bore. Nous verrons qu'en conservant des groupements *iso*-propyle sur les atomes de phosphore, trois types de comportements ont été observés en modifiant les substituants portés par les atomes de bore. Puis nous étudierons une série de diradicaux portant des groupements phényle parasubstitués sur les atomes de bore. Nous verrons que des calculs réalisés sur cette série nous ont amené à synthétiser un modèle dissymétrique au niveau des atomes de bore afin de parfaire notre compréhension de l'influence des substituants. L'étude de ce modèle dissymétrique nous apprendra que les effets des substituants phényle et *tertio*-butyle ne sont pas additifs et mettra en évidence un nouveau comportement pour ce type de composés.

I Influence des substituants sur le phosphore :

I.1 Résultats théoriques

Hu *et al.* ont étudié l'influence des substituants portés par les atomes de phosphore¹⁰. Ils ont trouvé que quand les phosphores portent des H ou des Me, le diradical **A** n'est même pas

un minimum d'énergie, alors qu'avec des substituants Et ou *i*-Pr, les composés **A** sont des minima. De plus, avec *i*-Pr, la forme diradicalaire **A** est plus basse en énergie que la forme bicyclique **B** de 2,7 kcal/mol (Figure II-1).

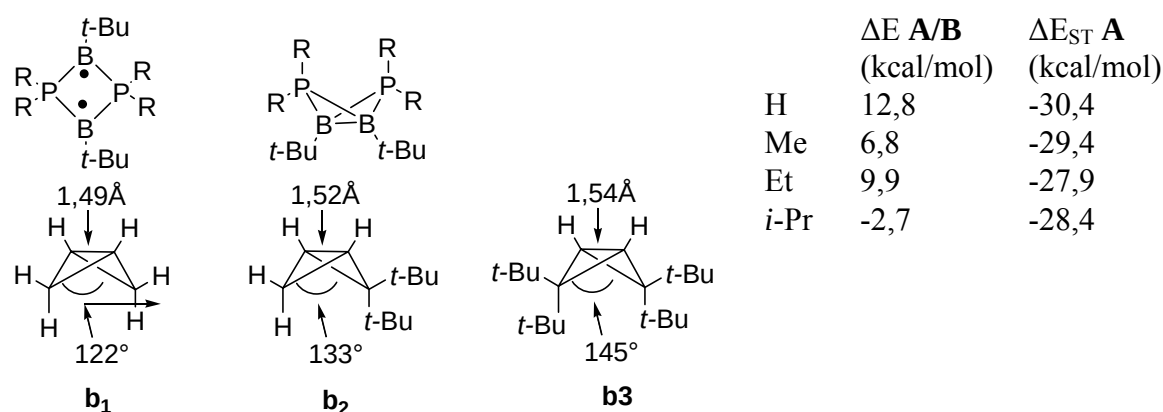


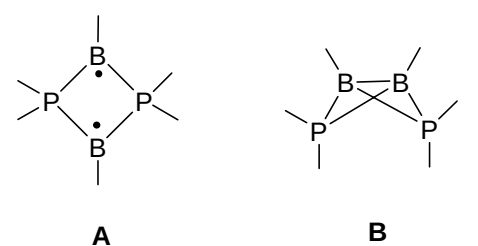
Figure II-1 : Influence des substituants sur les phosphores

Ceci est en accord avec les calculs effectués par Wiest *et al.* sur des bicyclo[1.1.0]butanes encombrés stériquement¹¹. Ils ont trouvé que les paramètres géométriques varient du dérivé non-substitué **b₁** aux dérivés **b₂** et **b₃**. En fait, l'angle de repliement entre les deux plans τ passe de 122 à 133 et 145° du dérivé **b₁** aux dérivés **b₂** et **b₃** respectivement. De plus, il y a une légère mais significative élongation de la liaison C-C centrale de 0,03 et 0,05 Å respectivement.

Il est intéressant de remarquer que l'écart singulet/triplet ne varie pas de manière significative avec la nature des groupes alkyles sur les phosphores. En d'autres termes, les facteurs stériques sur le phosphore ont peu voire pas d'influence sur l'écart singulet/triplet.

I.2 Confirmation expérimentale

La symétrie de l'orbitale HO des systèmes BPBP est 1,3 liante contrairement aux diradicaux de Nieceke. Ceci implique que la fermeture thermique en bicyclo[1.1.0]butane **B** (ou papillon) est dans ce cas autorisée selon les règles de Woodward-Hoffmann. Par conséquent, la structure de l'état fondamental des composés **A/B** devrait être grandement influencée par les substituants placés sur les atomes du cycle. En effet, en variant les substituants autour du cycle BPBP, il a été possible non seulement d'isoler les structures limites **A** et **B** mais aussi d'isoler différents composés avec des liaisons B-B allant de 1,83 à 2,57 Å¹² (Figure II-2). Ceci illustre de manière élégante le processus d'inversion de la structure bicyclique **B** au diradical singulet **A** via l'élongation de la liaison B-B.



A
B

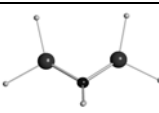
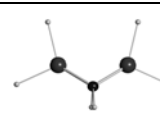
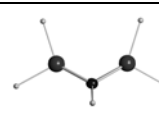
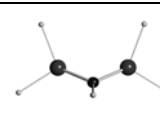
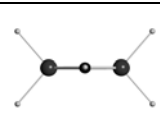
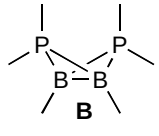
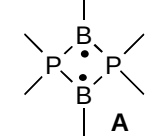
	XXVIII (Ph ₂ PBPh) ₂	XXIX (Et ₂ PBDur) ₂	XXX (Ph ₂ PBtBu) ₂	XXXI (<i>i</i> -Pr ₂ PBDur) ₂	A1 (<i>i</i> -Pr ₂ PBtBu) ₂
B-B (Å)	1.83	1.89	1.99	2.24	2.57
angle dièdre PBBP(°)	114	115	118	130	180
dessus					
côté					
	 B				 A

Figure II-2 : structures bicycliques et diradical

Ces résultats semblent confirmer les résultats théoriques concernant l'influence des substituants placés sur les phosphores. En effet, en gardant des substituants duryle sur les bores (composés **XXIX** et **XXXI**), le remplacement des *iso*-propyles par des éthyles sur les phosphores conduit à un raccourcissement de la liaison B-B (de 2,24 à 1,89 Å). On observe le même phénomène pour **A1** et **XXX** ou les atomes de bore portent des *tertio*-butyle. Le

remplacement des *i*-Pr par des Ph induit un raccourcissement de la liaison B-B de 2,57 à 1,99 Å. Le seul composé pour lequel la forme diradicalaire est observée (**A1**) porte des groupements *i*-Pr sur les atomes de phosphore. La seule conclusion que nous pouvons en tirer est que des substituants encombrés sur les phosphores sont nécessaires pour favoriser la structure diradicalaire **A**. Nous venons de voir que pour les systèmes de type PBPB, le problème s'avère être complexe étant donné que la fermeture thermique menant au bicyclic est autorisée par les règles de symétrie de Woodward et Hoffman. Il en résulte qu'une modification de substituants peut influencer sur l'écart singulet-triplet mais aussi sur la stabilité relative des isomères diradical/papillon. Il s'avère difficile de dissocier l'influence des substituants sur ces deux paramètres. Nous nous pencherons essentiellement sur l'effet des substituants sur la stabilité relative des isomères diradical/papillon.

II Influence des substituants sur les bores

II.1 Résultats théoriques

Hu *et al.* ont étudié l'influence des substituants portés par les atomes de bore sur la stabilité relative des isomères d'élongation¹⁰ (Figure II-3). Ils ont trouvé qu'aucun des dérivés plans **A** portant H, SiH₃ ou *t*-Bu sur les atomes de bore n'est un minimum quand les atomes de phosphore ne sont pas substitués.

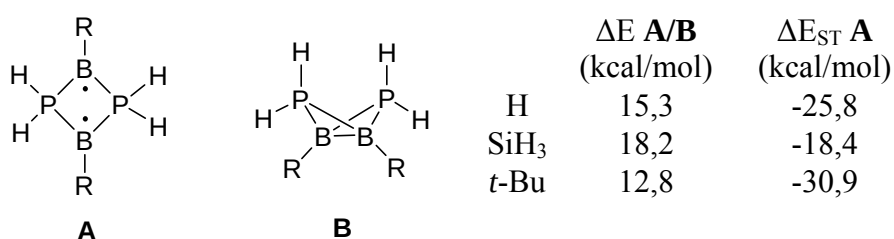


Figure II-3 : Influence des substituants sur les bores

Ce résultat n'est pas très surprenant puisque nous avons vu qu'il est nécessaire d'encombrer stériquement les phosphores pour stabiliser la forme plane diradicalaire. Cependant, en examinant la différence d'énergie entre les isomères **A** et **B**, il ressort que le groupement *tertio*-butyle favorise plus la forme diradicalaire qu'un hydrogène ou un silyle.

II.2 Résultats expérimentaux

II.2.1 Coexistence d'isomères d'élongation de liaison

Parmi les différents modèles synthétisés, celui portant des *iso*-propyle sur les atomes de phosphore et des groupes phényle sur les atomes de bore présente un intérêt particulier¹³. En effet, dans ce cas l'énergie des deux formes **A2** et **B2** est très proche et ces dernières sont toutes les deux des minima sur la courbe d'énergie (Figure II-4). De plus, la fermeture du diradical en papillon est autorisée thermiquement compte tenu de la symétrie des orbitales dans le diradical. Ainsi, dans le cas du dérivé (*i*-Pr₂PBPh)₂, l'isomère diradicalaire **A2** est le seul à cristalliser mais les deux formes sont en équilibre en solution. Cet équilibre a pu être suivi par des études de RMN et d'UV/Vis à température variable en solution car l'équilibre entre le 1,3-bora-2,4-diphosphonio-cyclobutane-1,3-diyle **A** et son isomère d'élongation (bond-stretch isomer¹⁴) est fonction de la température (Figure II-5).

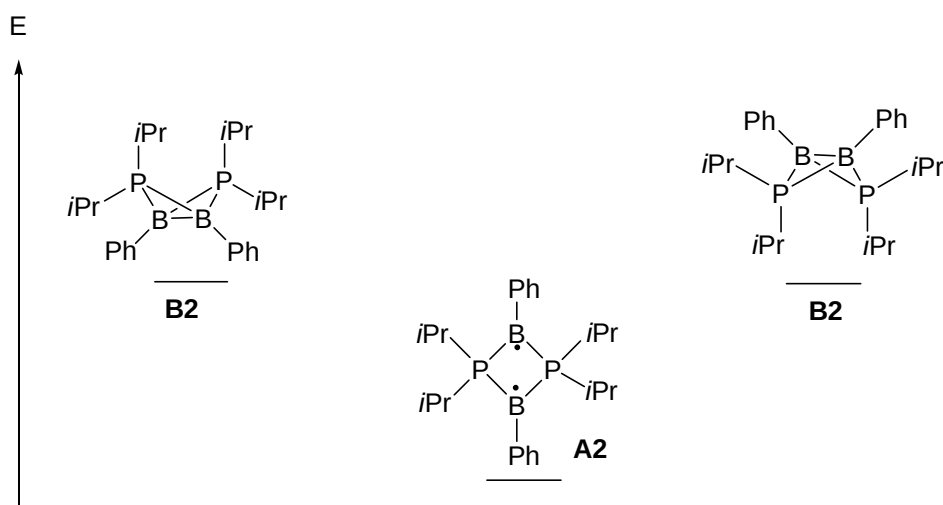


Figure II-4 : Isomères d'élongation : A2 et B2

Cet équilibre peut être suivi grâce à la RMN du ^{31}P à température variable (Figure II-7).

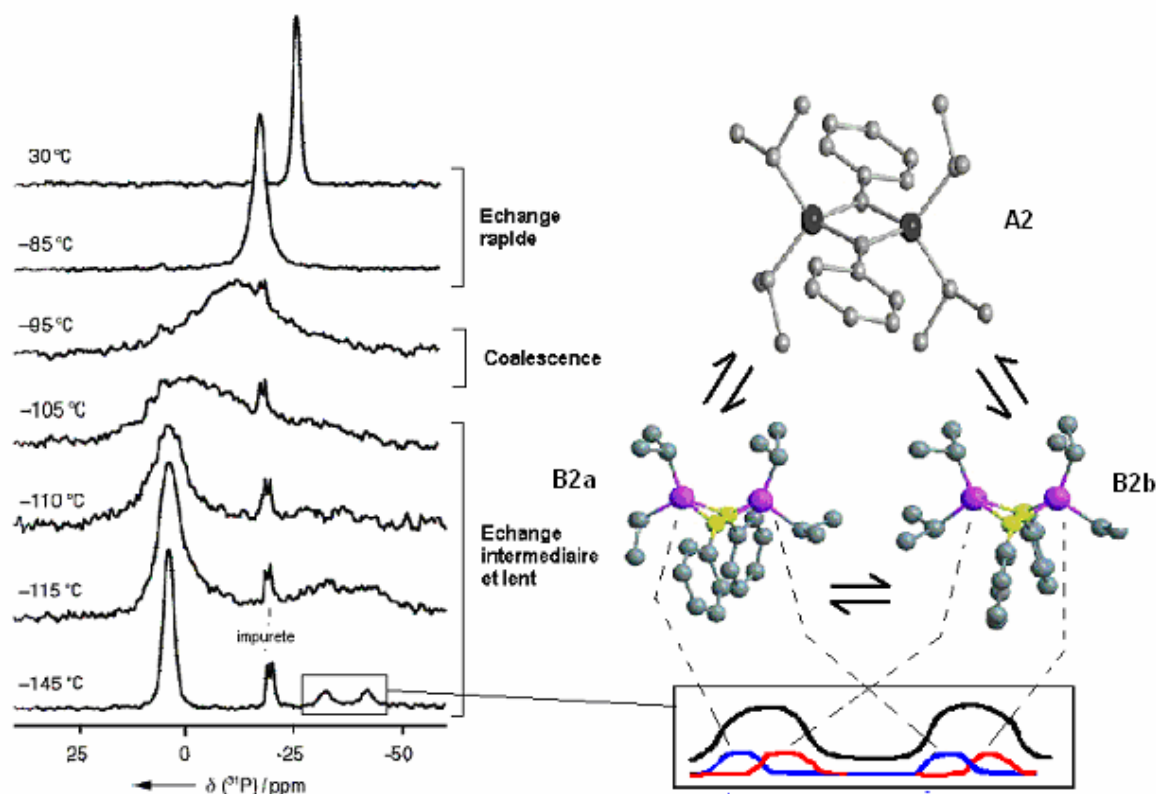


Figure II-5 : RMN du ^{31}P à température variable et structures calculées B^1 et B^2

Le comportement observé en RMN ^{31}P illustre en réalité l'équilibre établi entre le diradical **A2** et deux conformères **B2a** et **B2b** de la forme bicyclique **B2**. L'utilisation du 2-méthylpentane comme solvant a permis de débiter l'expérience à -145°C . A cette température, le signal majoritaire résonne à $+4$ ppm et est attribué à la forme diradicalaire **A2**. On observe également deux massifs minoritaires à $-32,2$ et $-41,8$ ppm qui ont été attribués à l'aide de calculs *ab initio*. Pour le composé bicyclique **B2**, ces calculs montrent l'existence de 10 minima locaux, parmi lesquels **B2a** et **B2b** sont les plus bas en énergie. De plus leur énergie est égale. En raison de l'inéquivalence magnétique des atomes de phosphore (un des groupements isopropyle peut être éclipsé), les calculs prédisent qu'ils résonnent sous forme d'un système AX. Les déplacements chimiques en RMN ^{31}P ont été calculés à $\delta = -36,3$ et $-43,1$ ppm pour **B2a** et $-31,9$ et $-40,3$ ppm pour **B2b**. Les deux signaux minoritaires observés à -145°C correspondent donc au recouvrement de ces quatre signaux comme illustré sur la figure II-5. Enfin, le dernier signal à -20 ppm est attribué à une impureté : la di-

isopropylphosphine qui apparaît sous forme de doublet en raison du couplage entre le phosphore et le proton. Trois espèces sont donc en équilibre et la vitesse d'inter-conversion entre les différentes espèces est inférieure à la vitesse caractéristique de la mesure RMN. Le système est en quelque sorte « figé ». La population du diradical est plus importante que celle du papillon dans une proportion de 3 pour 1, il est donc plus stable.

II.2.2 Influence de l'encombrement stérique

Dans la série de composés synthétisés, deux composés présentent un intérêt particulier pour l'étude de l'influence de l'encombrement stérique sur les atomes de bore. Il s'agit des composés **XXXI** et **A2**. Tous deux portent des groupements *iso*-propyle sur les atomes de phosphore mais se différencient par les substituants sur les atomes de bore. **A2**, avec des groupes phényle adopte une structure plane diradicalaire tandis que **XXXI** avec ses groupements duryle adopte une structure bicyclique. Dans ce cas, le cycle PBPB est replié (angle dièdre de 130°) et la distance B-B est raccourcie (2,24 Å contre 2,57 Å pour **A2**). Le fait que **XXXI** adopte une structure bicyclique est probablement dû à la présence des substituants méthyle sur le phényle qui empêchent ce dernier de se placer dans le plan du cycle PBPB. Le duryle ne peut alors pas stabiliser le diradical en délocalisant les électrons (Figure II-6).

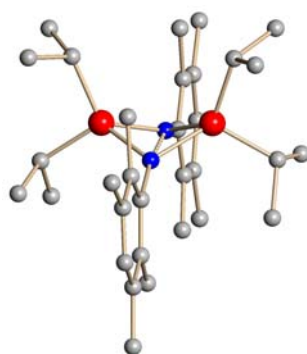


Figure II-6 : Vue de XXXI à l'état solide

II.2.3 Comparaison de trois modèles

Comparons maintenant les résultats obtenus expérimentalement pour une série de composés portant tous des groupements *i*-Pr sur les atomes de phosphore (Figure II-7).

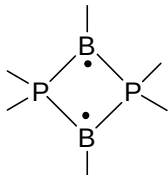
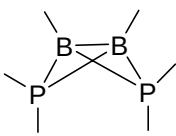
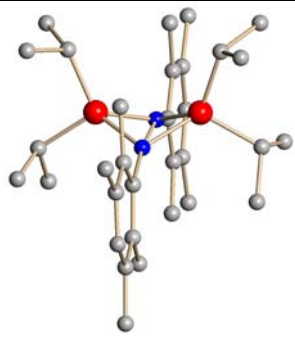
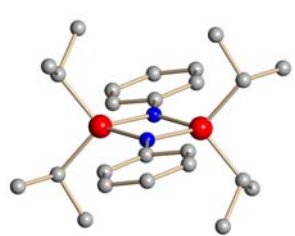
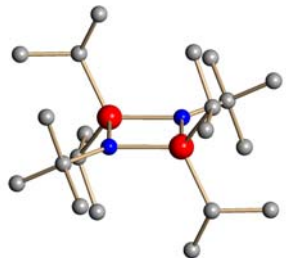
			
	XXXI	A2	A1
	$(i\text{-Pr}_2\text{PBDur})_2$	$(i\text{-Pr}_2\text{PBPh})_2$	$(i\text{-Pr}_2\text{PBtBu})_2$
B-B (Å)	2.24	2.57	2.57
angle dièdre PBBP(°)	130	180	180
Comportement à l'état solide	Papillon	Diradical	Diradical
Comportement en solution	Papillon	Equilibre diradical/papillon	Diradical
Structure RX			

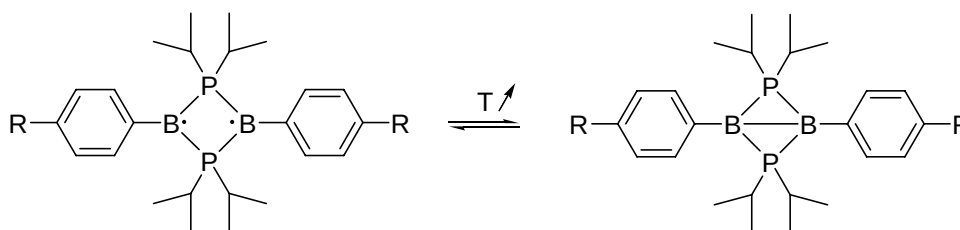
Figure II-7 : Trois comportements différents observés

Le composé **XXXI** a un comportement de bicycle « pur ». Le composé **A2** a un comportement intermédiaire, il adopte une structure plane à l'état solide avec les groupements phényle dans le plan du cycle PBPB mais en solution, les deux isomères sont en équilibre. Quant au composé **A1**, il a un comportement de diradical « pur ». Les données RMN prouvent ce comportement diradicalaire aussi bien à l'état solide qu'en solution.

Ces résultats indiquent que le *tertio*-butyle et le phényle favorisent tous deux la forme diradicalaire. L'effet du *tertio*-butyle semble être plus efficace étant donné qu'**A1** a un comportement de diradical « pur » alors qu'**A2** a un comportement intermédiaire.

II.2.4 Influence des effets électroniques sur l'équilibre diradical/papillon

Récemment, dans notre groupe, une série de composés similaires à **A2** mais avec des substituants en position *para* des groupements phényle a été synthétisée¹⁵. L'étude de l'équilibre grâce à la RMN du phosphore à température variable a permis d'étudier l'influence des facteurs électroniques sur l'équilibre diradical/papillon. En effet, en n'utilisant que des substituants en *para*, l'encombrement stérique au niveau du cycle PBPB n'a pas été modifié et seuls les facteurs électroniques influencent alors l'équilibre. (Figure II-8)



substituant	OMe	<i>t</i> -Bu	SiMe ₃	H	F	Cl	CF ₃
σ	-0,27	-0,20	-0,07	0	0,06	0,23	0,54
³¹ P (ppm)	-10	-13	-21	-26	-29	-30	-32
¹¹ B (ppm)	+4	+2	-3,5	-9	-12,5	-14	-16

Figure II-8 : influence des facteurs électroniques sur l'équilibre

Intéressons nous aux données spectroscopiques de ces diradicaux. Leurs déplacements chimiques en solution à température ambiante (³¹P et ¹¹B) diffèrent considérablement en fonction de la nature des substituants. Il existe une corrélation entre ces déplacements chimiques et les constantes de Hammett σ associées à ces substituants. Plus le substituant est donneur, plus le déplacement chimique est à champ faible. Ce comportement semble indiquer qu'à une même température, le rapport forme diradicalaire/forme bicyclique est fonction du caractère donneur ou accepteur des substituants. Plus le groupe R est donneur, plus la forme diradicalaire est favorisée par rapport à la forme bicyclique.

Ce phénomène met en évidence l'importance de l'interaction « through bond » dans la stabilisation de la forme diradicalaire. En effet, l'interaction entre la HO du diradical et les orbitales σ^*_{PC} intervient dans la stabilisation de la forme plane et pas dans celle de la forme bicyclique (Figure II-9).

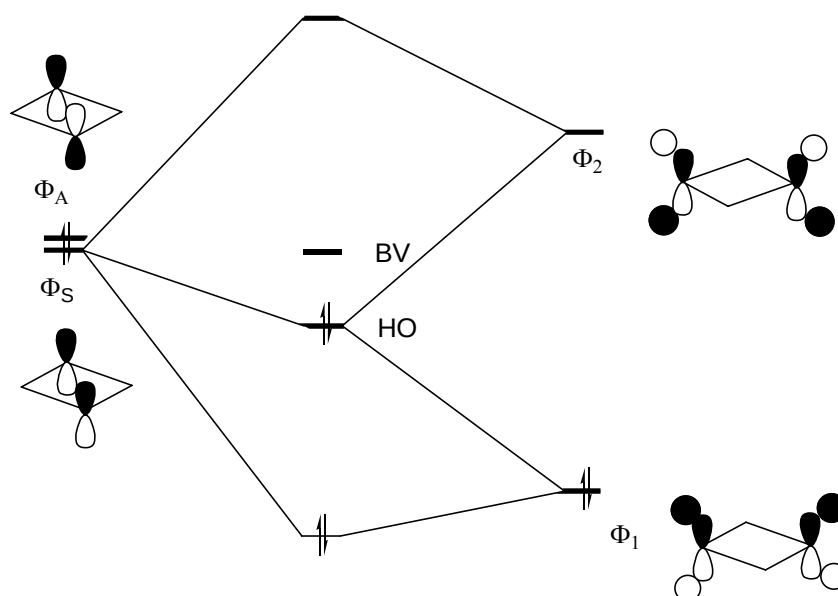
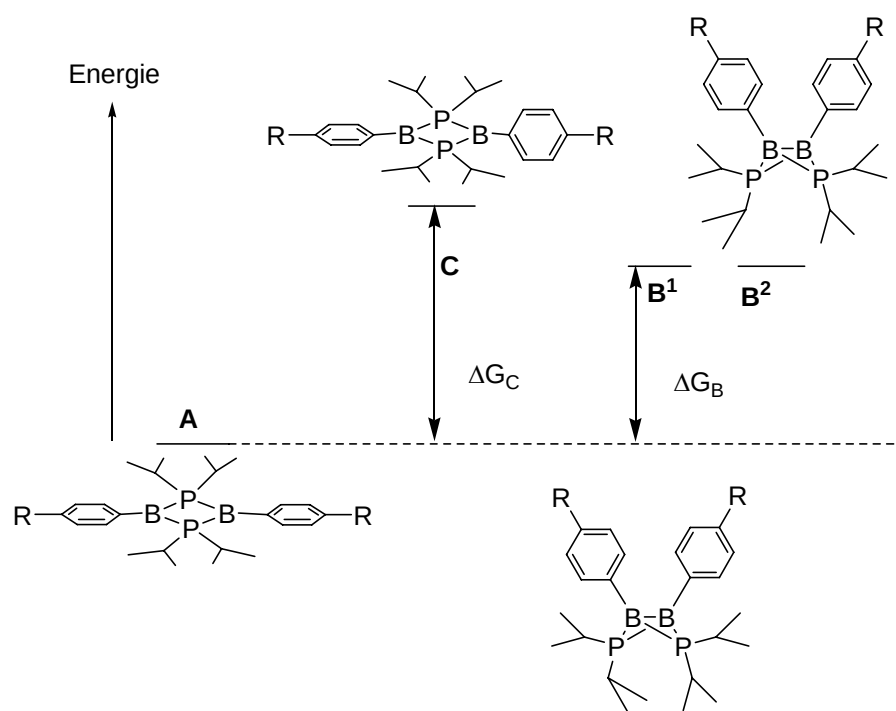


Figure II-9: interaction « through bond »

Plus le substituant R est donneur, plus l'orbitale Φ_S est haute en énergie et donc son interaction avec Φ_2 est plus importante. La stabilisation qui en résulte est augmentée et la HO finale du système est plus basse en énergie ce qui implique la stabilisation de la forme diradicalaire.

Des calculs théoriques ont été réalisés pour modéliser cet équilibre. Il en est ressorti que la forme plane dite diradicalaire est un minimum sur la courbe d'énergie, de même que les 2 conformères du papillon correspondant aux deux arrangements les plus stables des groupements *iso*-propyle. Un quatrième minimum C a été détecté, il est caractérisé par un cycle BPBP plan, avec un phényle dans le plan du cycle BPBP et l'autre phényle perpendiculaire à ce même plan. Le diagramme énergétique de l'équilibre à considérer est donc le suivant (Figure II-10) :



R	ΔH_B (kcal/mol)	ΔH_C (kcal/mol)	ΔG_B (kcal/mol) à 298K	ΔG_C (kcal/mol) à 298K
F	1,42	2,24	-0,73	-0,29
H	1,67	2,66	-0,48	0,13
SiMe ₃	2,33	2,54	0,18	0,01
<i>t</i> -Bu	2,75	3,19	0,60	0,66
OMe	2,83	3,01	0,68	0,48

En prenant pour hypothèse que les entropies sont indépendantes des substituants et en utilisant les valeurs suivantes :

$$\Delta S_B = 7,2 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_C = 8,5 \text{ cal.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Figure II-10 : Diagramme énergétique de l'équilibre diradical/papillon en solution

La présence de cet intermédiaire C dans les calculs nous a conduit à envisager la synthèse d'un modèle dissymétrique. Un composé avec un atome de bore substitué par un phényle et l'autre par un *tertio*-butyle ressemblerait à cet intermédiaire C ou seul un phényle peut délocaliser les électrons du diradical. La synthèse de ce modèle dissymétrique compléterait l'étude systématique de l'influence des substituants portés par les atomes de bore. De plus, cela nous permettrait de savoir si les effets stabilisants des deux groupes sont additifs dans la stabilisation du diradical.

B Etude d'un modèle dissymétrique au niveau des atomes de bore

I Modèle *tertio*-butyle phényle

I.1 Schéma de synthèse

La première étape de synthèse d'un motif PBPB est la synthèse du diborane **1**. Il est obtenu en 3 étapes à partir de produits commerciaux selon la procédure décrite par Ishimaya et Murata¹⁶ (Figure II-11). La synthèse de ce diborane est difficile à mettre en oeuvre sur de très grosses quantités car elle fait intervenir une étape de couplage au sodium dans du toluène à reflux. Pour cette raison, nous nous sommes limités à des synthèses de diborane **1** à l'échelle de la cinquantaine de grammes.

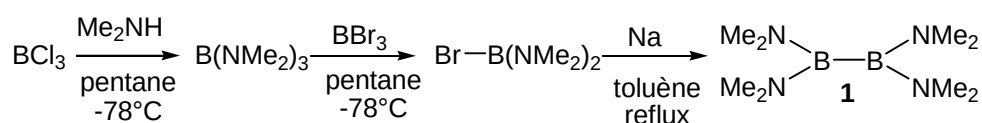


Figure II-11 : Synthèse du diborane **1**

L'ajout de tribromoborane sur le diborane **1** dans le pentane à basse température permet d'échanger deux amines par des atomes de brome. Le diborane dibromé est obtenu après distillation sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78%. Notons qu'il est possible de le conserver indéfiniment dans le congélateur de la boîte à gants (Figure II-12). L'ajout d'un équivalent de *tertio*-butyllithium dans le pentane à 0°C permet de réaliser la monoalkylation du diborane avec un rendement de 96%. S'ensuit la réaction d'un équivalent de phényllithium dans l'éther à -78°C menant au diborane dissymétrique **2** qui est obtenu après distillation sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 75%.

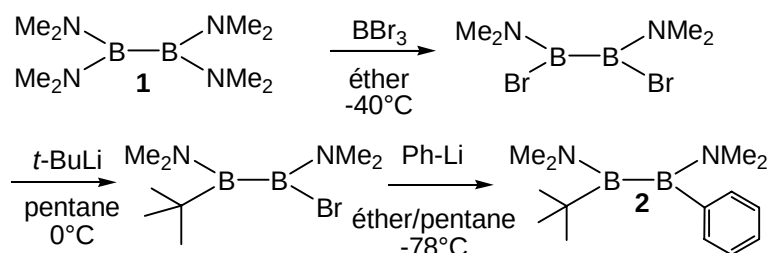


Figure II-12 : Synthèse du diborane dissymétrique 2

A cette étape, l'ajout de trichloroborane en léger excès dans le pentane à basse température permet d'échanger les amines par des atomes de chlore et d'obtenir ainsi le précurseur du cycle PBPB (Figure II-13).

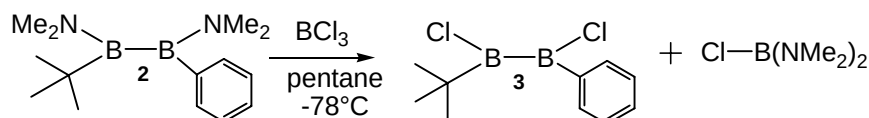


Figure II-13 : Synthèse du diborane 3

Comme le montre l'équation de la réaction, la formation du diborane 3 est accompagnée par la formation de bis(diméthylamino)chloroborane. Se pose alors le problème de l'élimination de ce sous-produit indésirable. Il est possible de l'évaporer dans la rampe en chauffant aux alentours de 30°C. Or le diborane 3 est un composé très instable qu'il est nécessaire de conserver à basse température pour éviter sa décomposition. Une autre possibilité consiste en l'utilisation à cette étape de tribromoborane. Le diborane dibromé obtenu est légèrement plus stable mais le point d'ébullition du sous-produit obtenu est dans ce cas légèrement plus élevé. En général, nous choisissons d'effectuer la réaction sur petites quantités pour pouvoir évaporer rapidement le sous-produit à 0°C. A cette température, le composé 3 se dégrade quand même lentement.

La dernière étape de synthèse implique l'utilisation de di-*iso*-propylphosphure de lithium. Ce dernier est préparé à l'échelle de 25 g à partir de la chlorophosphine correspondante selon le schéma réactionnel suivant (Figure II-14) :

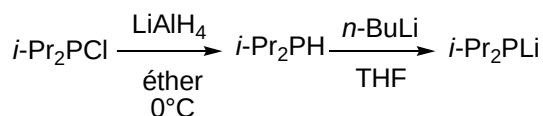


Figure II-14 : Synthèse du phosphure de lithium

La première étape est une réduction de la chlorophosphine par LiAlH_4 dans l'éther diéthylique à 0°C . Après traitement, la phosphine est distillée et obtenue sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 90%. Cette phosphine est ensuite déprotonée par du *n*-butyllithium dans le THF à -78°C . Le THF est éliminé par évaporation, le produit est lavé au pentane puis isolé sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98%. Ce solide est également stocké en boîte à gants.

La dernière étape menant au cycle à quatre chaînons PBPB est l'addition de deux équivalents de di-*iso*-propylphosphure de lithium sur le diborane **3** dans un mélange THF/pentane à -78°C (Figure II-15).

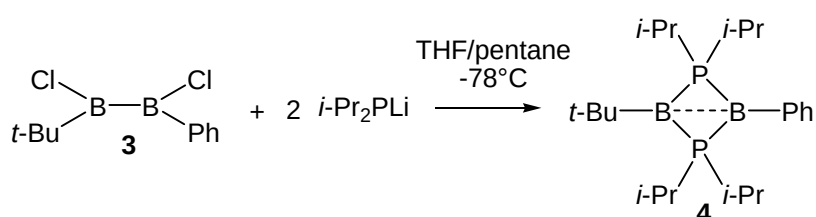


Figure II-15 : Formation du cycle PBPB dissymétrique

Après extraction au pentane puis évaporation, le produit **4** est obtenu sous forme d'un solide pâteux rouge intense car il n'est pas pur certainement à cause de la présence de sous-produit lors de la formation du précurseur **3**.

I.2 Analyse du composé obtenu :

En RMN du ^{11}B , deux signaux sont observés dans la zone caractéristique des atomes de bore tétracoordinnés ($-4,5$ ppm pour le bore portant un *tert*-butyle et $-9,7$ ppm pour celui portant un phényle). Le signal majoritaire observé en RMN du phosphore résonne à -31 ppm. Un déplacement chimique à un champ si fort est caractéristique d'un phosphore situé dans un bicyclic tendu¹⁷. La RMN du ^{31}P à l'état solide confirme également que ce composé adopte une forme bicyclique ($\delta = -31$ ppm). Ce résultat est très surprenant car dans les modèles symétriques, les groupements *tert*-butyle et phényle favorisent la forme diradicalaire. Le fait que la combinaison de ces deux groupements conduise à une forme bicyclique semble indiquer que les effets des deux groupements ne sont pas additifs. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des monocristaux de ce composé. Ceci est certainement dû aux impuretés présentes mais également à la très grande solubilité de ce composé dans tous les solvants organiques usuels. Nous avons alors cherché un moyen pour augmenter la

cristallinité du composé afin d'obtenir des monocristaux dont l'analyse par diffraction des rayons X confirmerait cette structure bicyclique. Nous avons opté pour le remplacement du groupement phényle par un groupement 2-naphtyle. Ce dernier devrait favoriser la cristallisation. Le fait d'utiliser du naphtyle substitué en cette position permet d'éviter un encombrement stérique qui empêcherait le cycle aromatique de se placer dans le plan du cycle PBPB comme on l'a observé pour le composé **XXXI** avec des groupes duryle sur les atomes de bore.

II Modèle dissymétrique *tertio*-butyle naphtyle:

II.1 Schéma de synthèse:

La voie de synthèse de l'analogue du composé **3** avec un naphtyle à la place du phényle est exactement la même sauf qu'au lieu d'utiliser du phényllithium, on utilise du 2-naphtyllithium généré *in-situ* à partir du 2-bromonaphtalène. Le composé **3'** ainsi obtenu est mis en réaction avec deux équivalents de di-*iso*-propylphosphure de lithium dans un mélange THF/pentane à basse température (Figure II-16).

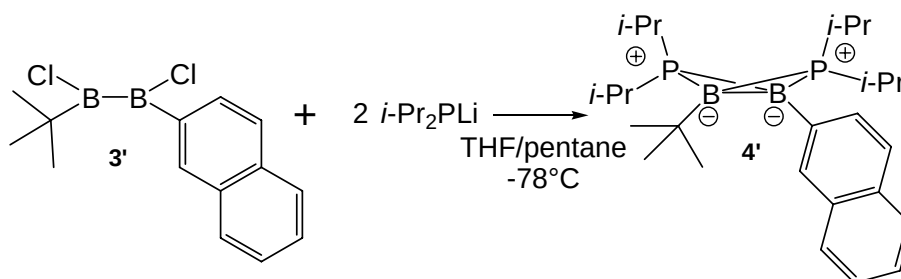


Figure II-16 : Synthèse du composé **4'**

Après extraction au pentane, le composé **4'** est obtenu sous forme d'un solide violet foncé avec un rendement de 45%. Dans ce cas il a été possible d'obtenir des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X.

II.2 Analyse du composé obtenu :

En RMN du ¹¹B, deux signaux sont observés dans la zone caractéristique des atomes de bore tétracoordinnés (-4,6 ppm pour le bore portant un *tertio*-butyle et -10,4 ppm pour celui portant le groupe 2-naphtyle). Les données spectroscopiques de RMN du phosphore semblent encore indiquer une structure de type papillon pour **4'**. En effet, une résonance est observée à

-32 ppm aussi bien en solution qu'à l'état solide. L'analyse par diffraction des rayons X (bien que la structure n'ai pu être complètement affinée) a permis de confirmer la structure bicyclique du composé **4'** (Figure II-17).

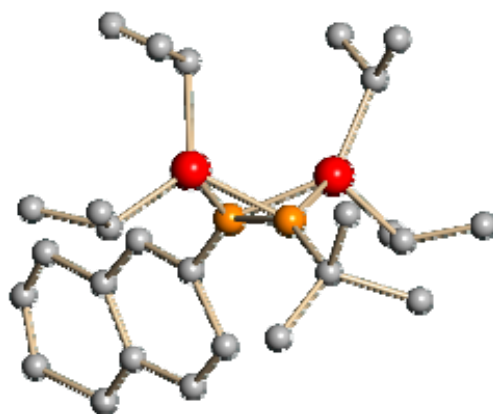


Figure II-17 : Vue du composé 4' à l'état solide

Nous avons alors entrepris l'étude du comportement de ce papillon en solution à basse température. Le solvant utilisé est le 2-méthylpentane car ce dernier permet de baisser la température jusqu'à -145°C (Figure II-18).

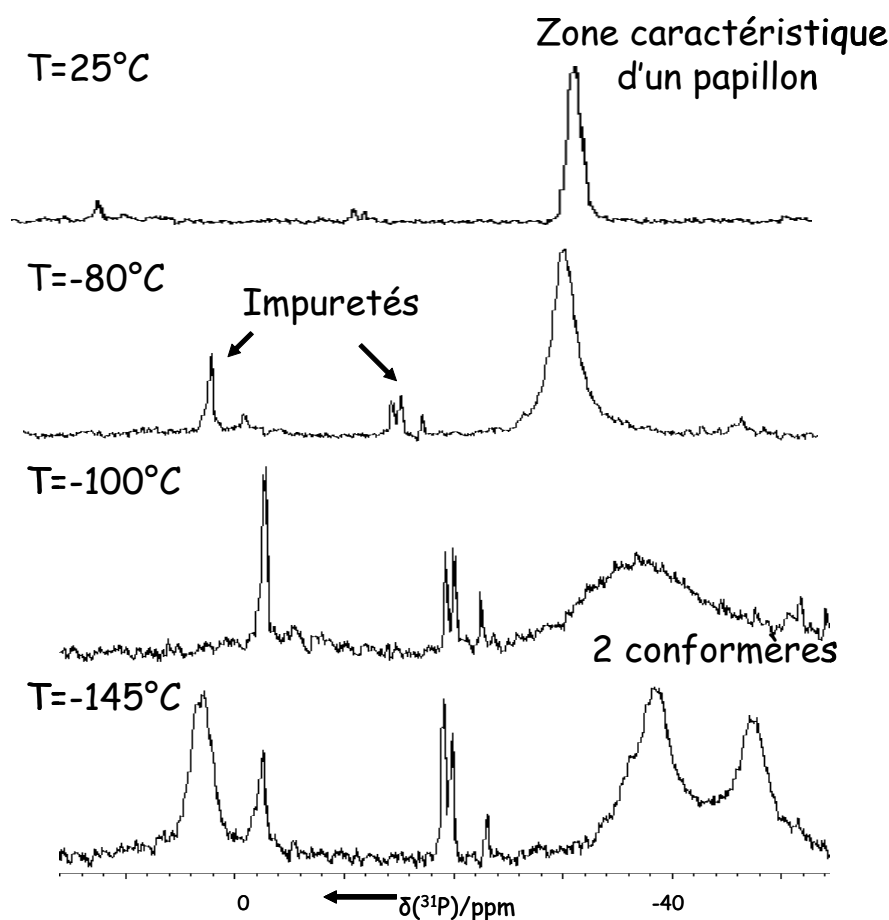


Figure II-18 : RMN ^{31}P à température variable de **4'**

Partant à température ambiante d'un signal à -32 ppm caractéristique d'un bicycle, en abaissant la température à -100°C, le signal s'élargit ce qui indique que la température de coalescence a été atteinte. A -145°C, on observe un signal large à +3 ppm caractéristique d'une forme diradicalaire plane. On observe aussi deux signaux larges à -38 et -47 ppm. Ces derniers correspondent vraisemblablement au recouvrement des signaux des deux conformères les plus stables du papillon par analogie avec les résultats observés pour le diradical **A2**.

Il ressort de cette étude que le composé **4'** est également en équilibre avec sa forme diradicalaire plane mais que cette dernière est moins stable que la forme bicyclique étant donné que les signaux du papillon sont majoritaires même à très basse température. Il est probable que pour obtenir la forme diradicalaire de **4'**, le naphthyle se place dans le plan du cycle PBPB pour permettre la délocalisation des électrons. Malheureusement, aucune donnée spectroscopique ne nous permet d'affirmer avec certitude que dans l'isomère diradical le cycle PBPB et le naphthyle sont coplanaires.

Cette forme diradicalaire ressemblerait alors à l'intermédiaire **C** détecté par les calculs dans le cas des motifs symétriques avec des phényles *para*-substitués sur les bores. Cet intermédiaire est plan avec un phényle dans le plan du cycle PBPB et un autre perpendiculaire à ce plan. L'énergie calculée de cet intermédiaire **C** est supérieure à celle du papillon correspondant (Figure II-10) et par analogie avec ce système, on peut supposer le diagramme énergétique suivant (Figure II-19).

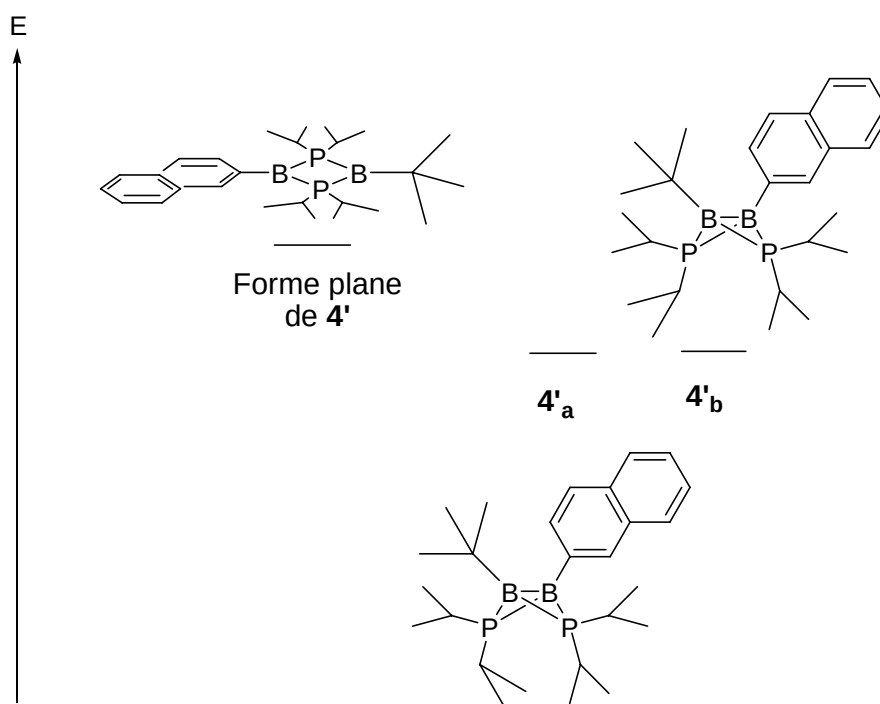


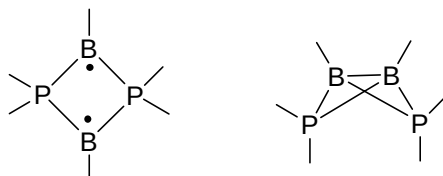
Figure II-19 : Isomères diradical/papillon de **4'**

L'étude par RMN à température variable du composé dissymétrique **4** avec un phényle sur le bore a montré qu'il avait un comportement similaire à **4'** à savoir qu'il y a équilibre en solution entre les isomères diradical et papillon. Ceci confirme bien que l'encombrement stérique apporté par le naphthyle n'a pas induit de modification de comportement.

Au final, l'étude de ces composés dissymétriques nous permet de conclure que les effets du *tertio*-butyle et du phényle dans la stabilisation de diradicaux ne sont pas additifs. Jusqu'ici, trois comportements différents étaient connus pour les motifs PBPB : les diradicaux « purs », les papillons « purs » et les composés diradicalaires à l'état solide mais en équilibre en solution.

II.3 Quatre comportements différents:

Avec les composés dissymétriques, un nouveau comportement a été observé, ces composés sont bicycliques à l'état solide mais il y a aussi équilibre en solution (Figure II-20).



	XXXI	A2	A1	4'
	Dur/Dur	Ph/Ph	<i>t</i> -Bu/ <i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu/Naphtyl
B-B (Å)	2.24	2.57	2.57	1.89
angle dièdre PBBP(°)	130	180	180	120
Etat solide	Papillon	Diradical	Diradical	Papillon
Solution	Papillon	Equilibre diradical/papillon	Diradical	Equilibre diradical/papillon
Image RX				

Figure II-20 : Quatre comportements différents observés

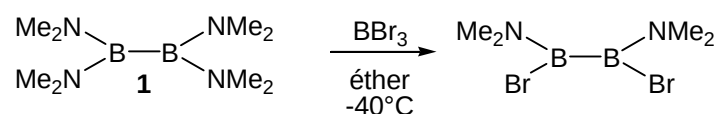
III Conclusion :

Nous avons vu au cours de ce chapitre comment les substituants peuvent influencer le comportement des motifs PBPB. Il ressort de cette étude que des groupements encombrants sur les phosphores sont nécessaires pour favoriser la forme diradicalaire. L'étude du modèle dissymétrique nous a appris que les effets du *tertio*-butyle et du phényle ne sont pas additifs

dans la stabilisation de la forme diradicalaire. Selon les substituants placés sur les atomes de bore, on peut obtenir quatre comportements différents dont celui du modèle dissymétrique qui est bicyclique à l'état solide mais qui est en équilibre en solution avec son isomère diradical. Ce comportement nouveau nous a été très utile pour mieux comprendre les phénomènes observés lors de l'étude de tétraradicaux. En effet, nous allons voir comment ce résultat peut nous aider dans le choix d'un espaceur pour connecter entre elles des unités diradicalaires.

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un ballon de schlenk contenant 49,35 g (249 mmol) de **1** dans 120 mL d'éther diéthylique sont ajoutés goutte à goutte 23,5 mL (249 mmol) de tribromoborane à -40°C . Après 1h d'agitation à cette température, le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis agité 1h de plus. L'éther est évaporé puis le produit est distillé sous pression réduite ($T_{\text{éb}}=90^\circ\text{C}$ à $P=15$ mmHg). Le liquide incolore obtenu est solidifié en refroidissant à 0°C afin d'être stocké au congélateur de la boîte à gants. Rendement : 52,5 g, 78%.

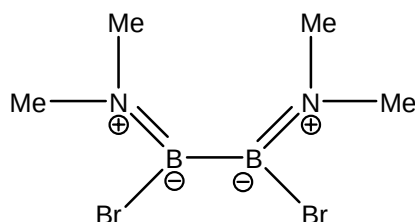
Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz :

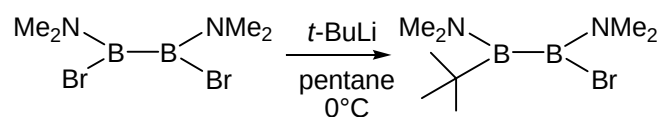
2,60 (s, 6H)

2,44 (s, 6H)

L'observation de deux signaux pour les groupements méthyle portés par les azotes est due au fait que les doublets non-liants des azotes sont en interaction avec les lacunes des bores. La rotation autour de la liaison B-N est alors bloquée et on observe donc deux signaux distincts pour les groupements méthyle.



Réaction :



Dans un schlenck contenant 5,89 g (21,8 mmol) de réactif dans 25 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 14,6 mL (21,8 mmol) de *t*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à 0°C. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit à température ambiante. Après filtration, le pentane est évaporé et le produit est obtenu sous forme d'un liquide incolore (5,17 g, 20,9 mmol) avec un rendement de 96%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz

2,75 (s, 3H, NMe)
2,58 (s, 3H, NMe)
2,54 (s, 3H, NMe)
2,49 (s, 3H, NMe)
1,16 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

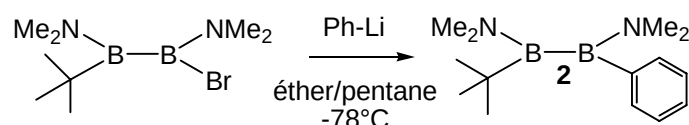
RMN ^{13}C , C_6D_6 , 75,5 MHz

45,95 (s, NMe)
42,82 (s, NMe)
40,00 (s, NMe)
39,60 (s, NMe)
29,60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 $\text{C}_{\text{tBu}}\text{-B}$ non-observé

RMN ^{11}B , C_6D_6 , 96,3 MHz :

49,4 (s)
42,3 (s)

Réaction :



Dans un schlenk contenant 5,17 g (20,9 mmol) de produit de départ dans 20 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 10,5 mL de phényllithium (2 M dans l'éther dibutylique) à -78°C. Après 4h d'agitation à basse température, le milieu est agité 1h à température ambiante. Les solvants sont évaporés, du pentane (20 mL) est ajouté puis le produit est filtré. Le pentane est évaporé puis le produit est distillé sous pression réduite ($T_{\text{éb}}=82^{\circ}\text{C}$, $P=15$ mmHg) et est obtenu sous la forme d'un liquide incolore (3,83 g, 15,7 mmol) avec un rendement de 75%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz

7,46 (d, 2H , H_{ortho} , $^3J_{\text{HH}}=8,0$ Hz)
7,31 (m, 2H, H_{meta} , $^3J_{\text{HH}}=7,2$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=8,0$ Hz)
7,20 (t, 1H, H_{para} , $^3J_{\text{HH}}=7,2$ Hz, $^4J_{\text{HH}}=1,4$ Hz)
2,78 (s, 3H, NMe)
2,73 (s, 3H, NMe)
2,64 (s, 6H, NMe)
1,11 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

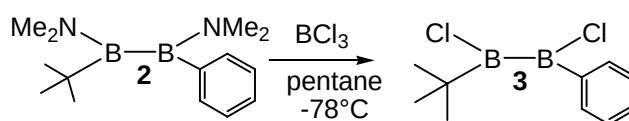
RMN ^{13}C , C_6D_6 , 75,5 MHz

132,9 (s, C_{ortho})
129,0 (s, C_{meta})
127,6 (s, C_{para})
47,2 (s, NMe)
45,9 (s, NMe)
40,8 (s, NMe)
40,3 (s, NMe)
29,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 $\text{C}_{\text{aro-B}}$ et $\text{C}_{\text{tBu-B}}$ non observés

RMN ^{11}B , C_6D_6 , 96,3 MHz :

53,0 (s)
50,4 (s)

Réaction :



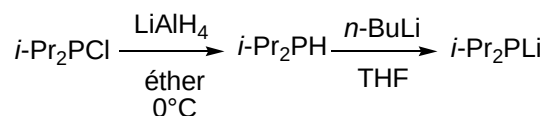
Dans un schlenck contenant 3,83 g (15,7 mmol) de produit de départ dans 30 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 16 mL de trichloroborane (1 M dans l'hexane) à -78°C . Le milieu est agité 10 minutes à -78°C puis 20 minutes à 0°C . Les composés volatiles (pentane, BCl_3 , $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$) sont évaporés à 0°C , du pentane froid (20 mL) est ajouté puis le produit est filtré à froid. Le pentane est évaporé à 0°C et le produit est obtenu sous forme d'un liquide incolore (3,38 g, 14,9 mmol) avec un rendement de 95%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz :

7,83 (d, 2H, H_{ortho} , $^3J_{\text{HH}}=6,7$ Hz)
7,23 (m, 2H, H_{meta} , $^3J_{\text{HH}}=6,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=6,0$ Hz)
7,06 (t, 1H, H_{para} , $^3J_{\text{HH}}=6,0$ Hz)
1,04 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Réaction :



Dans un ballon de schlenck de 250 mL contenant 7 g (18,4 mmol) de LiAlH_4 dans 100 mL d'éther diéthylique sont ajoutés 25 g (16,4 mmol) de chlorodiisopropylphosphine goutte à goutte à 0°C . Après 1h d'agitation à 0°C , la réaction est finie. Un réfrigérant est adapté puis 6 mL d'eau préalablement dégazée sont ajoutés lentement. Le milieu est agité pendant 2h à température ambiante puis 3 g de sulfate de magnésium anhydre sont ajoutés, le milieu est agité pendant 1h. Le produit est filtré puis extrait à l'éther (4*40 mL), l'éther est éliminé par distillation à pression ambiante. Après une distillation de tube à tube, la phosphine est obtenue (17,4 g, 14,8 mmol) sous forme d'un liquide incolore avec un rendement de 90%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz :

2,83 (large, 1H, PH)
1,89 (m, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{HP}}=10,0$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7,2$ Hz)
1,03 (dd, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}}=13,5$ Hz, $^3J_{\text{HH}}=7,2$ Hz)

RMN ^{31}P , C_6D_6 , 81,0 MHz :

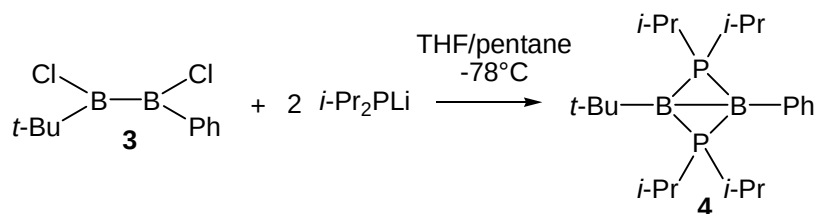
15,7 (d, $^1J_{\text{PH}}=196$ Hz)

A une solution de phosphine (17,4 g, 14,8 mmol) dans 200 mL de THF sont ajoutés 100 mL de *n*-butyllithium (1,6 M dans le pentane) goutte à goutte à -78°C . Le système est agité 1h à froid puis 1h à température ambiante. Le THF est évaporé, 100 mL de pentane sont ajoutés puis filtrés. Le produit est lavé au pentane (3*100 mL) puis est séché. Le solide blanc (17,7 g, 14,2 mmol) ainsi obtenu est conservé en boîte à gants. Rendement : 96%.

RMN ^{31}P , THF, 81,0 MHz :

-2,2 (s)

Réaction :



Dans un ballon de schlenck de 250 mL contenant 3,38g (14,9 mmol) de **3** dans 50 mL de pentane est ajoutée goutte à goutte une solution de phosphore (3,69 g, 29,8 mmol dans 50 mL de THF) à -78°C. Le mélange est agité 1h à basse température puis 1h à température ambiante. Les solvants sont évaporés puis du pentane (40 mL) est ajouté. Le produit est filtré puis extrait au pentane (3*20 mL). Le pentane est évaporé et le produit **4** est obtenu sous forme d'un solide pâteux (à cause de la présence de sous-produits) de couleur rouge intense.

Caractérisation :

RMN ¹H, C₆D₆, 300 MHz

7,77 (d, 2H, **H**_{ortho}, J_{HH}=6,0 Hz)
 7,40 (pseudo-t, 2H, **H**_{meta}, J_{HH}=6,0 Hz)
 7,30 (t, 1H, **H**_{para}, ³J_{HH}=6,0 Hz)
 2,13 (m, 4H, **CH**(CH₃)₂)
 1,50 (s, 9H, C(CH₃)₃)
 1,35 (dd, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH}=7,2 Hz, ³J_{PH}=16,4 Hz)
 1,24 (dd, 12H, CH(CH₃)₂, ³J_{HH}=6,9 Hz, ³J_{PH}=16,4 Hz)

RMN ¹¹B, C₆D₆, 96,3 MHz

-4,5 (s, **B**(*t*-Bu))
 -9,7 (s, **B**(Ph))

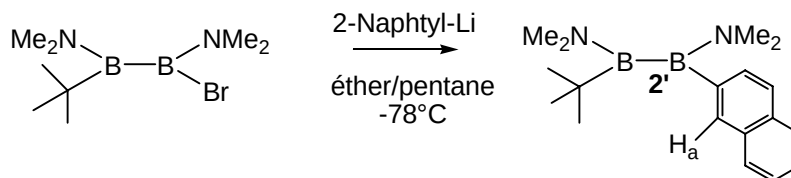
RMN ¹³C, C₆D₆, 75,5 MHz

138,2 (s, **C**_{ortho})
 136,4 (s, **C**_{meta})
 128,4 (s, **C**_{para})
 33,6 (s, C(CH₃)₃)
 28,2 (t, CH(CH₃)₂, J_{CP}=23,2 Hz)
 20,4 (s, CH(CH₃)₂)
 20,3 (s, CH(CH₃)₂)
C_{aro}-B et **C**_{tBu}-B non observés

RMN ³¹P, C₆D₆, 81,0 MHz

-31 (large)

Réaction :



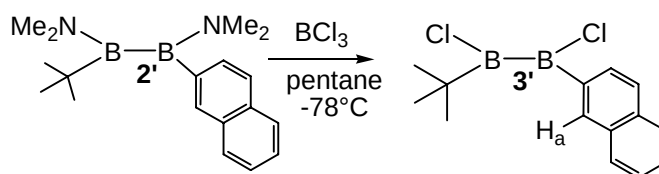
Dans un schlenck contenant 800 mg (3,86 mmol) de 2-bromonaphtalene dans 15 mL d'éther diéthylique sont ajoutés goutte à goutte 4,5 mL (7,65 mmol) de *t*-butyllitium (1,7 M dans l'hexane) à -78°C . Le milieu réactionnel est agité pendant 2h à basse température puis 1h à température ambiante. Une solution de diborane monobromé (950 mg, 3,85 mmol dans 10 mL de pentane) est ajoutée goutte à goutte à -78°C . Le milieu est agité pendant 4h à basse température puis 1h à température ambiante. Les solvants sont évaporés, du pentane (20 mL) est ajouté puis le produit est filtré et extrait au pentane (3*10 mL). Le pentane est évaporé et le produit est obtenu sous la forme d'un liquide jaunâtre (1 g, 3,4 mmol) avec un rendement de 88%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300MHz :

7,95 (s, 1H, H_a)
7,59-7,78 (m, 4H, H_{aro})
7,27 (m, 2H, H_{aro})
2,87 (s, 3H, NMe)
2,79 (s, 3H, NMe)
2,67 (s, 6H, NMe)
1,13 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Réaction :



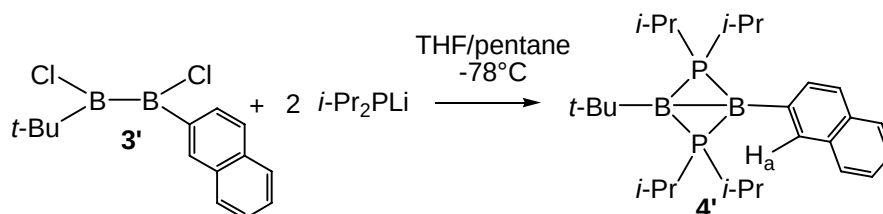
Dans un schlenck contenant 1 g (3,4 mmol) de produit de départ **2'** dans 15 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 4 mL de trichloroborane (1 M dans l'hexane) à -78°C. Le milieu est agité 10 minutes à -78°C puis 20 minutes à 0°C. Les composés volatiles sont évaporés à 0°C, du pentane froid (20 mL) est ajouté puis le produit est filtré à froid. Le pentane est évaporé à 0°C et le produit est obtenu sous forme d'un liquide incolore (867 mg, 3,13 mmol) avec un rendement de 92%.

Caractérisation :

RMN ¹H, C₆D₆, 300 MHz :

8,43 (s, 1H, **H_a**)
7,96 (d, 1H, **H_{aro}**, ³J_{HH}=8,1 Hz)
7,53 (m, 3H, **H_{aro}**)
7,24 (t, 2H, **H_{aro}**, ³J_{HH}=6,0 Hz)
1,27 (s, 9H, C(CH₃)₃)

Réaction :



Dans un de schlenk contenant 867 mg (3,13 mmol) de **3'** dans 15 mL de pentane est ajoutée goutte à goutte une solution de phosphore (775 mg, 6,26 mmol dans 20 mL de THF) à -78°C. Le mélange est agité 1 heure à basse température puis 1 heure à température ambiante. Les solvants sont évaporés puis du pentane (20 mL) est ajouté. Le produit est filtré puis extrait au pentane (3*10 mL). Le pentane est évaporé et le produit **4'** est obtenu sous forme d'un solide pâteux violet intense. Des cristaux convenables pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus en laissant refroidir une solution saturée de **4'** dans le pentane.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz

8,17 (s, 1H, H_a)
 7,55 (m, 4H, H_{aro})
 7,27 (m, 2H, H_{aro})
 2,03 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 1,42 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 1,20 (dd, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}=7,0$ Hz, $^3J_{\text{PH}}=16,0$ Hz)
 1,04 (dd, 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{HH}}=6,6$ Hz, $^3J_{\text{PH}}=16,1$ Hz)

RMN ^{11}B , C_6D_6 , 96,3 MHz

-4,6 (s, $\text{B}(t\text{-Bu})$)
 -10,4 (s, $\text{B}(\text{Ph})$)

RMN ^{31}P , C_6D_6 , 81,0 MHz

-32,0 (large)

RMN ^{13}C , C_6D_6 , 75,5 MHz

133,2 (s, 2C_{aro})
 126,7 (s, 2C_{aro})
 126,7 (s, 2C_{aro})
 125,0 (s, C_{aro})
 124,3 (s, C_{aro})
 123,7 (s, C_{aro})
 37,4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 29,8 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}}=24,2$ Hz)
 25,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 23,2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 $\text{C}_{\text{aro}}\text{-B}$ et $\text{C}_{t\text{Bu}}\text{-B}$ non observés

Tf=72°C

REFERENCES

1. Abe, M.; Adam, W.; Nau, W. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 593-594.
2. Abe, M.; Adam, W.; Heidenfelder, T.; Nau, W. M.; Zhang, X. Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 2019-2026.
3. Abe, M.; Adam, W.; Minamoto, T.; Ino, Y.; Nojima, M., *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 1796-1803.
4. Abe, M.; Adam, W.; Borden, T.; Hattori, M.; Hrovat, D. A.; Nojima, M.; Nozaki, K.; Wirz, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 574-582.
5. Abe, M.; Ishihara, C.; Nojima, M., *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5622-5626.
6. Abe, M.; Nozaki, K.; Matsuo, T.; Hayashi, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7828-7831.
7. Niecke, E.; Fuchs, A.; Nieger, M.; Schiffer, T.; Schoeller, W. W., *Phosphorus Sulfur and Silicon*, **1996**, *109*, 613.
8. Niecke, E.; Fuchs, A.; Baumeister, F.; Nieger, M.; Schoeller, W. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 555-557.
9. Schmidt, O.; Fuchs, A.; Gudat, D.; Nieger, M.; Hoffbauer, W.; Niecke, E.; Schoeller, W. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 949-952.
10. Cheng, M.J.; Hu, C. H., *Molecular Phys.*, **2003**, *101*, 1319-1323.
11. Saettel, N.J.; Wiest, O., *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 4549-4552.
12. Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Ang. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 585-587.
13. Rodriguez, A.; Olsen, R. A.; Nima, G.; Scheschkewitz, D.; Tham, F. S.; Mueller, L. J.; Bertrand, G., *Ang. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 4880-4883.
14. Stohrer, W.D.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 779-786.
15. Résultats non publiés.
16. Ishimaya, T.; Murata, M., *Organic Syntheses*, **2002**, 176-177.
17. Mathey, F., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 997-1025.

Chapitre III : Vers les polyradicaux organiques

A Rappels bibliographiques

Durant les dernières décennies, divers groupes de recherche ont envisagé la synthèse de polyradicaux organiques¹⁻⁷. Il existe deux approches permettant de synthétiser des polyradicaux organiques. La première que nous allons voir consiste en la synthèse d'un polymère avec plusieurs sites fonctionnalisables en site radicalaire. L'autre méthode est de connecter entre eux via des espaceurs appropriés des motifs diradicalaires. La connexion via des espaceurs appropriés de diradicaux triplets devrait conduire à des polymères ferromagnétiques isolants à haut spin. Dans le cas de diradicaux singulets, la connexion d'unités diradicalaires via des espaceurs antiferromagnétiques devrait mener à des polymères antiferromagnétiques de bas spin. Les bandes électroniques semi-occupées de ce polymère devraient lui conférer la capacité de conduction métallique sans dopage^{8,9}. Cependant, il reste beaucoup à explorer avant que ces objectifs pratiques puissent être atteints. Il sera nécessaire avant toute chose de mieux cerner les phénomènes d'interaction de spins entre les électrons très faiblement liés. Il sera également nécessaire de comprendre l'influence d'un site diradicalaire sur un autre dans un polyradical.

Dans ce chapitre, nous nous proposons dans un premier temps de rappeler les avancées qui ont déjà été réalisées dans ce domaine. Puis, nous nous pencherons plus en détail sur le cas des systèmes à motif PBPB. Nous verrons alors les premiers résultats de caténation de ces diradicaux avant d'étudier l'influence des espaceurs choisis grâce à la synthèse de nouveaux modèles de tétraradicaux.

I Les polyradicaux à haut-spin de Rajca

I.1 Utilisation du motif triarylméthyle

L'équipe du Professeur Rajca oriente depuis plusieurs années une partie de ses recherches vers la synthèse de polyradicaux organiques.¹⁰ Ces polyradicaux sont obtenus en connectant via des espaceurs ferromagnétiques plusieurs sites radicalaires. La voie de synthèse utilisée consiste en la préparation de polyéthers par couplage. Ces derniers subissent alors une

séquence de réduction menant au polyanion puis d'oxydation permettant d'obtenir le polyradical (Figure III-1).

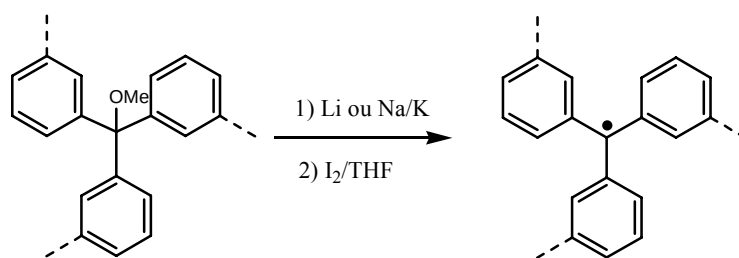


Figure III-1 : Génération du centre radicalaire

L'espaceur utilisé entre les sites radicalaires est un *mé*ta-phényle qui permet une communication ferromagnétique nécessaire pour obtenir des polymères à haut spin. Les premiers exemples ont des structures étoilées ou la communication de spins ne se passe que de proche en proche (Figure III-2).

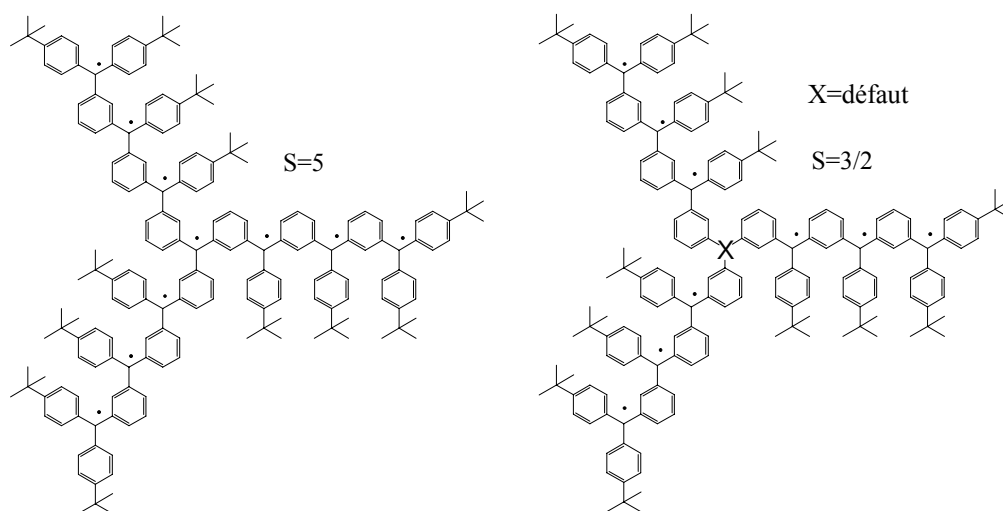


Figure III-2 : Problème des défauts dans les polyradicaux

Le problème majeur de cette approche réside dans le fait que si il y a un défaut sur un site non-terminal (si le radical n'a pas pu être généré) alors la communication est interrompue et le spin total est largement diminué. Afin de palier ce problème, un autre modèle a été envisagé, il s'agit de structures macrocycliques où la communication entre les sites radicalaires s'effectue selon deux directions. Ainsi la présence d'un défaut diminue toujours le moment de spin total mais seulement d'une demi-unité (Figure III-3).

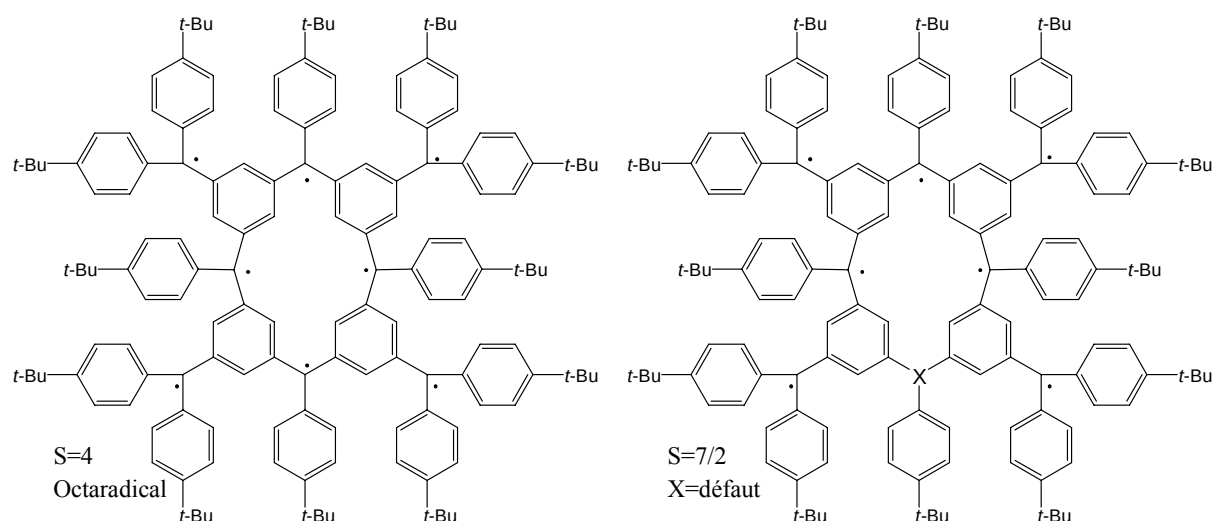


Figure III-3 : Approche macrocyclique

En utilisant ce modèle macrocyclique à motif calixarène, ils ont abouti à des polymères π -conjugués polymacrocycliques à haut spin allant jusqu'à une valeur de $S=5000$.¹¹ Ces polymères possèdent des propriétés magnétiques comparables à celles des verres de spins isolants.³ Ce résultat constitue une percée majeure, il s'agit de la première réalisation expérimentale de polymères organiques magnétiques et prouve que la réalisation d'aimants polymériques est possible.¹²

I.2 Utilisation du motif nitroxyde

Du fait que ces polymères soient basés sur le motif radicalaire triarylméthyle, ils sont instables et doivent être manipulés en absence d'oxygène à basse température (-100°C). Afin de résoudre ce problème, les recherches récentes du groupe se sont portées sur le remplacement du motif triarylméthyle par un motif nitroxyde.¹³ Un tétraradical stable a ainsi pu être obtenu (Figure III-4).

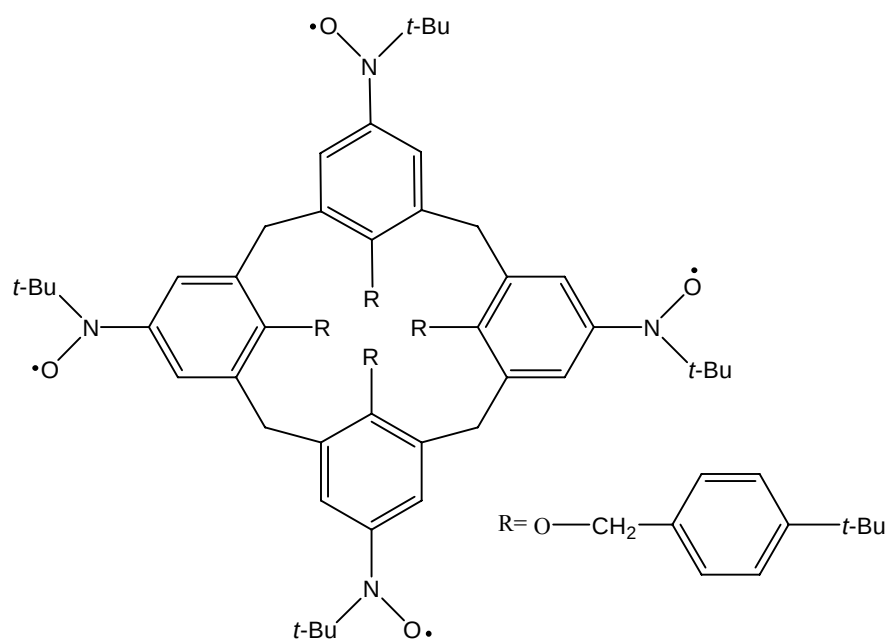


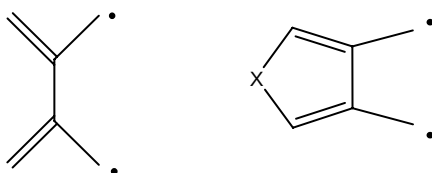
Figure III-4 : Modèle nitroside

Les investigations sont en cours pour tenter d'obtenir des polymères basés sur ce motif plus stable.

II Approche de Berson

II.1 Diradicaux de Berson

Le groupe de recherche du Professeur Berson s'intéresse depuis de nombreuses années aux molécules qui ne respectent pas les règles de valence classiques tels les diradicaux. En 1993, ils ont synthétisé une série de diradicaux basés sur une structure de type tétraméthylèneéthane¹⁴ (Figure III-5).



X=O, S, NH, NMe, NCH₂Ph, NiPrCO, NtBuCO, NTs, NBs

Figure III-5 : Diradicaux de Berson

Ces diradicaux sont obtenus à partir des composés diazoïques correspondants par photolyse. Les diradicaux obtenus sont détectés en matrice par RPE ou par spectroscopie d'absorption UV à très basse température. L'intérêt majeur de cette série de diradicaux est qu'il est possible de modifier non seulement l'écart énergétique entre les orbitales frontières de l'état singulet mais aussi l'écart singulet/triplet lui-même. Plus le groupe X est électroattracteur, plus l'état triplet est favorisé. Un cas particulier se dégage, celui où X=NTs. Dans ce cas, l'irradiation du précurseur diazoïque en matrice à basse température mène au diradical triplet ou singulet selon la longueur d'onde utilisée¹⁵ (Figure III-6).

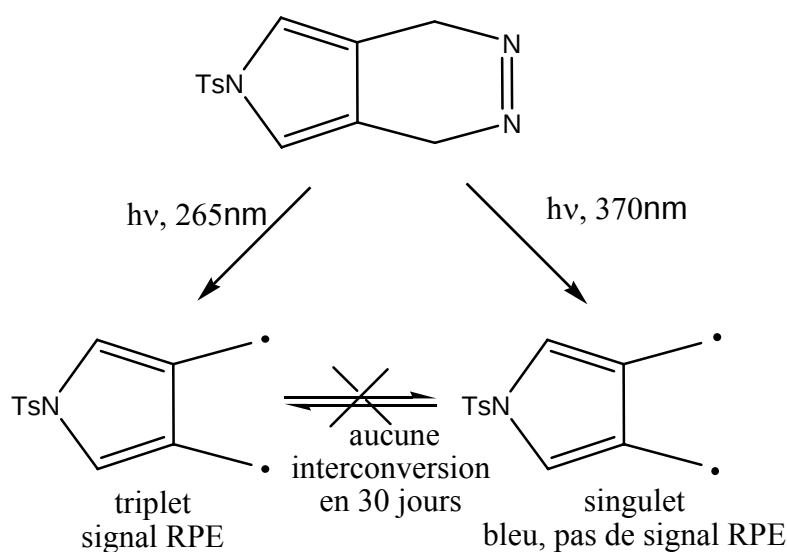


Figure III-6 : Irradiations menant au singulet ou triplet

II.2 Tétraradical singulet de Berson

Ils ont alors songé à utiliser ces motifs diradicalaires pour synthétiser des polyradicaux organiques par caténation de motifs diradicalaires. Avec X=S, le premier exemple de tétraradical singulet a été préparé¹⁶ (Figure III-7).

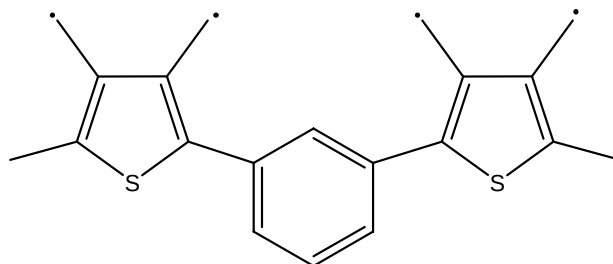


Figure III-7 : Tétraradical singulet de Berson

La synthèse de ce tétraradical singulet est un premier pas qui pourrait permettre, à partir de ces motifs diradicalaires, de synthétiser des polyradicaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques puisqu'on pourrait accéder selon le choix de X aux diradicaux triplets et singulets. L'inconvénient majeur de cette approche est l'instabilité de ces espèces, elles sont générées en matrice à basse température et peuvent juste être observées ou piégées. Afin de mener des études approfondies sur les phénomènes d'interaction de spins, il est nécessaire de trouver un système plus facilement manipulable.

III Utilisation du motif BPBP

Les diradicaux basés sur le motif BPBP sont les premiers exemples de diradicaux localisés cycliques indéfiniment stables à température ambiante. Ils sont donc des candidats de choix pour étudier les polyradicaux organiques dans des conditions de manipulation classiques. Les premières études concernant la caténation de diradicaux de type BPBP menant à des tétraradicaux ont été menées (Figure III-8)¹⁷. Le couplage de deux motifs 1,3-dibora-2,4-diphosphoniocyclobutane-1,3-diyle par un espaceur ferromagnétique *mé*ta-phenyle conduit à la formation du composé **C_{meta}** qui adopte une géométrie caractérisée par des cycles BPBP repliés (les angles dièdres BPBP sont de 120,7 et 123,6 °), des liaisons B-B courtes (1,875 et 1,906 Å) et l'espaceur phényle perpendiculaire à l'hétérocycle BPBP. En revanche, lorsque l'espaceur antiferromagnétique *para*-phényle est utilisé pour coupler les mêmes 1,3-dibora-2,4-diphosphoniocyclobutane-1,3-diyles, le dérivé **C_{para}** isolé se démarque du précédent. L'environnement autour des atomes de bore est plan, on observe une liaison B-B très longue (2,568 Å) et deux cycles à quatre chaînons BPBP quasi plans qui sont coplanaires avec l'espaceur phényle. Les différences observées entre les structures RX des dérivés **C_{meta}**, un bis(bicyclo[1.1.0]-butane) et **C_{para}**, un tétraradical violet foncé ont été rationalisées par l'existence d'une communication faible entre les sites diradicalaires de **C_{para}** à travers l'espaceur antiferromagnétique. Des calculs réalisés par Schoeller¹⁷ ont corroboré ces conclusions mais la nature exacte de la communication entre les deux diradicaux dans le tétraradical est toujours à l'étude.

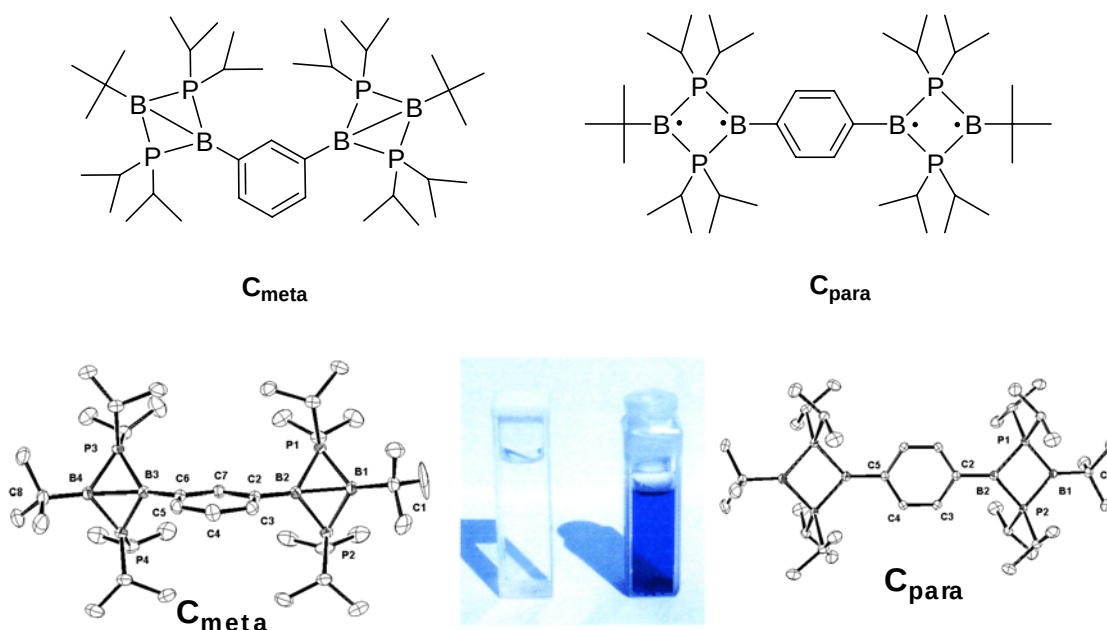


Figure III-8 : Tétraradical C_{para} et dipapillon C_{meta}

Une comparaison des données RX des deux composés révèle que **C_{para}** possède un caractère quinoïdal faible. En effet, la liaison entre le bore et le carbone de l'espaceur est plus courte de 0,03 Å que dans **C_{meta}**. Il y a également une alternance liaison courte/liaison longue dans l'espaceur phényle de **C_{para}** (1,404 puis 1,383 puis 1,411 Å). La faiblesse de la liaison double B-C explique le fait que le caractère quinoïdal soit limité¹⁸.

Le comportement en solution de ces composés a également été étudié à différentes températures. Il en ressort que le composé **C_{meta}** a un comportement de papillon « pur ». Il adopte une structure bicyclique à l'état solide et en solution même à basse température. Le composé **C_{para}** a quant à lui le même comportement que le diradical avec des phényles sur les bores. Il y a équilibre entre l'isomère bis(bicyclique) et le tétraradical plan en solution, le papillon étant majoritaire à température ambiante. A basse température, l'isomère tétraradicalaire devient majoritaire et c'est lui qui est retrouvé à l'état solide (Figure III-9).

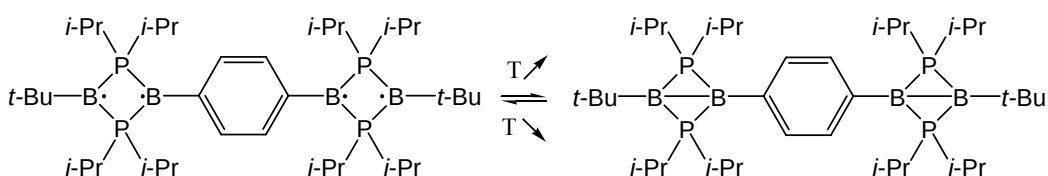


Figure III-9 : Equilibre en solution entre le tétraradical et le bis(bicycle)

Dans ces deux composés, on retrouve un motif de diradical portant un groupement *tertio*-butyle sur un bore et un phényle substitué sur l'autre bore (Figure III-10). Or nous avons vu dans le chapitre précédent que ce type de composé adoptait une structure bicyclique à l'état solide tandis qu'en solution les deux isomères sont en équilibre. Comment expliquer alors que ni C_{para} ni C_{meta} n'adopte ce comportement à l'état solide?

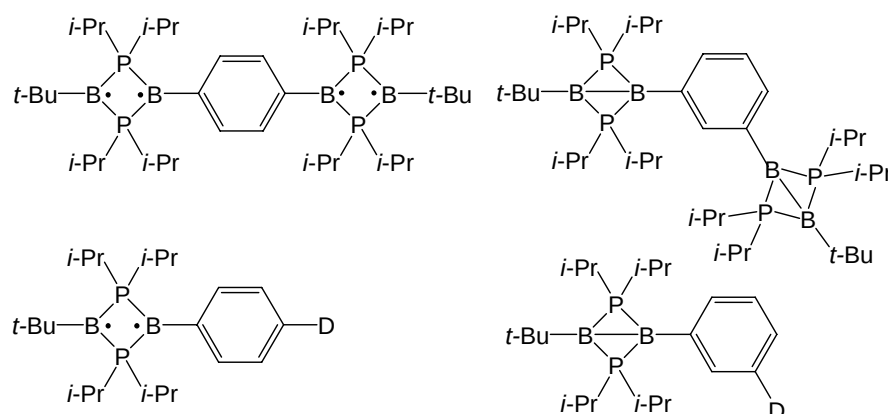


Figure III-10 : Découpage de C_{meta} et de C_{para}

Dans le cas de C_{meta} , la substitution en *meta* empêche pour des raisons d'encombrement stérique les deux cycles PBPB de se placer dans le plan du phényle. Il ne peut alors y avoir de communication entre les spins et donc pas de stabilisation de la forme tétraradicalaire.

Pour le composé C_{para} , la présence du second site diradicalaire en *para* de l'espaceur a permis de favoriser la structure tétraradicalaire par rapport à la structure bis(bicyclique). Le faible caractère quinoïdal dans C_{para} est-il suffisant pour expliquer cette étonnante stabilisation ou est-ce simplement la présence d'un site donneur chargé négativement en *para* du phényle qui favorise la forme plane? Dans tous les cas, ce résultat souligne l'importance de la communication entre les spins et nous montre à quel point il est capital de mieux cerner les phénomènes de communication et d'interactions entre spins.¹⁹ A cette fin, nous avons préparé d'autres modèles de tétraradicaux avec des espaceurs différents.

B Utilisation de nouveaux espaceurs

I Espaceur encombré 2,5-diméthylphényle

Dans le cas de C_{meta} , nous supposons que l'encombrement stérique empêche les cycles PBPB de se mettre dans le plan du phényle coupant ainsi la communication entre les deux sites potentiellement diradicalaires. Afin de confirmer l'effet supposé de l'encombrement stérique sur la communication, nous avons dans un premier temps cherché à synthétiser un motif utilisant un espaceur encombré (Figure III-11).

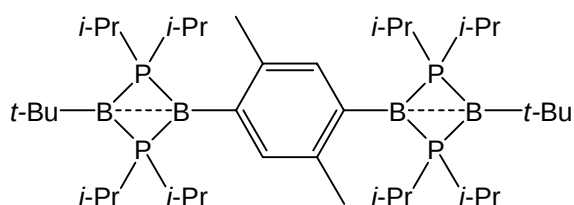


Figure III-11 : Composé cible

I.1 Synthèse du composé cible

Ce composé est obtenu en 5 étapes à partir du diborane dibromé **1** dont nous avons vu la synthèse précédemment. Rappelons que ce diborane est synthétisé à l'échelle d'une cinquantaine de grammes et peut être conservé au congélateur de la boîte à gants.

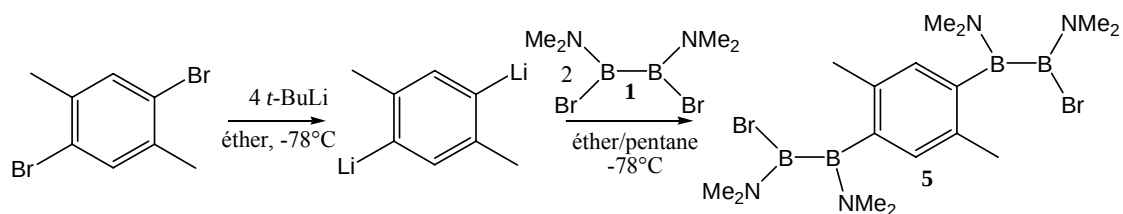


Figure III-12 : Synthèse du composé 5

La formation du dilithien nécessite l'addition de 4 équivalents de *tertio*-butyllithium sur le précurseur dibromé correspondant. L'addition est effectuée à -78°C dans l'éther diéthylique et le système doit être conservé à cette température pendant 4 heures avant d'être agité une heure de plus à température ambiante (Figure III-12). Le dilithien n'est pas isolé, deux équivalents

de diborane **1** sont ajoutés goutte à goutte à -78°C et le composé **5** est repris au toluène puis obtenu après filtration sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%. Deux groupes *tertio*-butyle sont additionnés par ajout de deux équivalents de *tertio*-butyllithium dans le benzène à 0°C (Figure III-13).

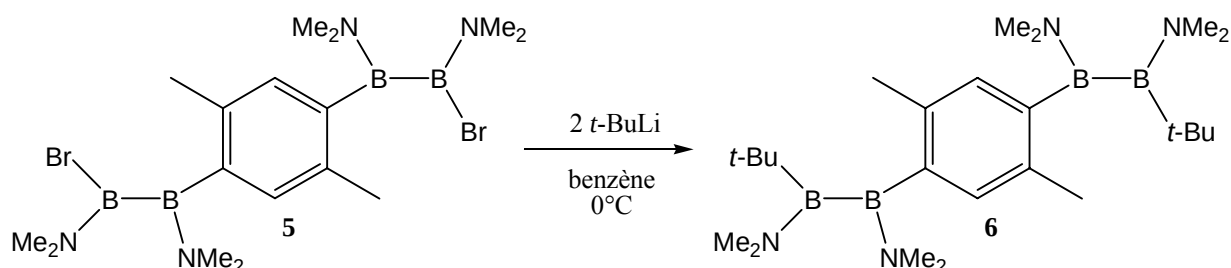


Figure III-13 : Synthèse du composé **6**

Le composé **6** est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96%. L'étape suivante consiste en l'échange des substituants amino par des halogènes (Figure III-14). Une fois de plus la chloration permet d'obtenir de meilleurs résultats que la bromation, l'ajout d'un excès de trichloroborane sur le composé **6** dans le dichlorométhane à -78°C permet la formation du précurseur **7** qui est obtenu avec un rendement de 71%. Ce dernier est extrêmement instable et doit être conservé à froid et engagé le plus vite possible pour l'étape finale de la synthèse.

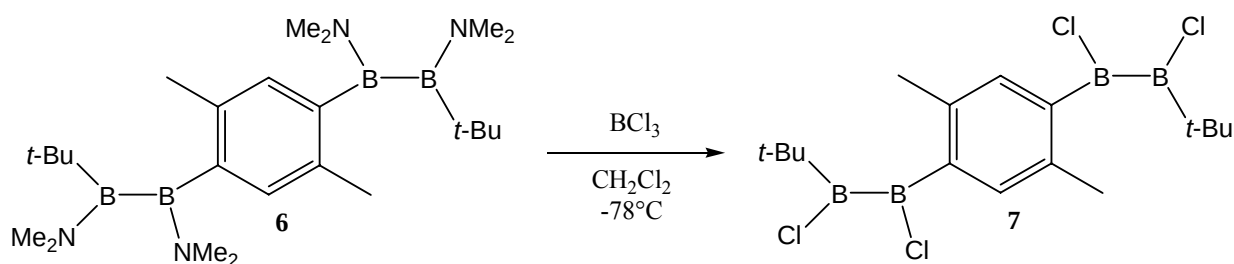


Figure III-14 : Synthèse du composé **7**

La dernière étape est l'addition de 4 équivalents de phosphure de lithium sur le composé **7** dans un mélange THF/pentane à -78°C (Figure III-15).

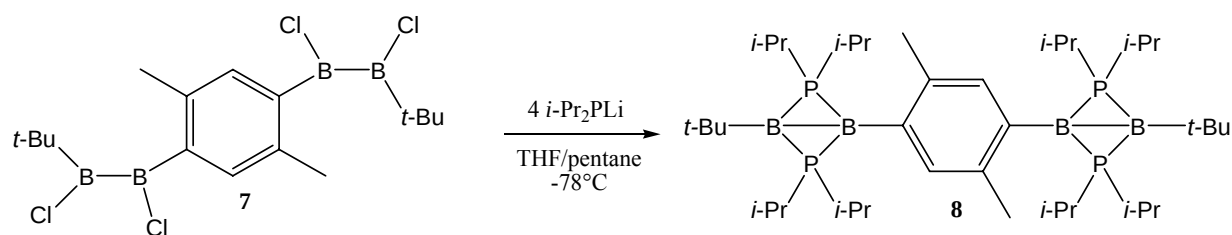


Figure III-15 : Synthèse du composé **8**

Après extraction au toluène, le composé **8** est obtenu sous forme de cristaux incolores avec un rendement de 71%.

I.2 Analyse du composé **8**

Le composé **8** résonne à -39 ppm en RMN du ^{31}P , ce déplacement est caractéristique d'une structure bicyclique. L'analyse par diffraction des RX confirme que le composé **8** adopte une structure de bis(bicycle) (Figure III-16).

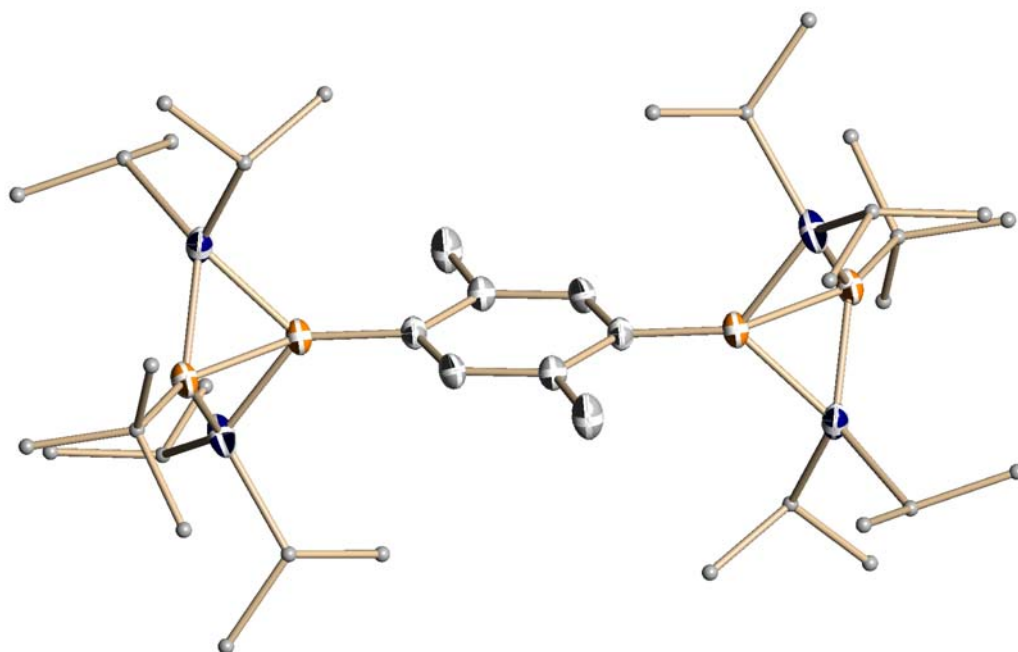


Figure III-16 : Vue du composé **8** à l'état solide

Les deux cycles PBPB sont perpendiculaires au phényle de l'espaceur, ils sont repliés avec un angle dièdre de 131° et les distances B-B sont courtes ($1,871\text{\AA}$). Une étude par

RMN du ^{31}P à température variable a montré que ce composé avait un comportement de bicyclic en solution quelle que soit la température. Il s'agit donc d'un bicyclic « pur » comme C_{meta} . L'encombrement stérique apporté par les deux groupes méthyle sur l'espaceur empêche les cycles PBPB de se placer dans le plan de l'espaceur, il n'y a pas de communication entre les motifs potentiellement diradicalaires et donc pas de stabilisation du tétraradical, le composé adopte alors une structure bis(bicyclique).

II Utilisation de l'espaceur 2-méthylphényle

Nous avons alors envisagé de réduire l'encombrement stérique sur l'espaceur. L'espaceur utilisé est substitué par un seul méthyle, a priori cela devrait empêcher le cycle PBPB en *ortho* du méthyle de se placer dans le plan du phényle mais pas celui qui est placé en position *méta*.

II.1 Synthèse

La synthèse démarre une fois de plus par la formation d'un dilithien. Il est obtenu par addition de 4 équivalents de *tertio*-butyllithium sur le phényle dibromé adéquate dans l'éther (Figure III-17).

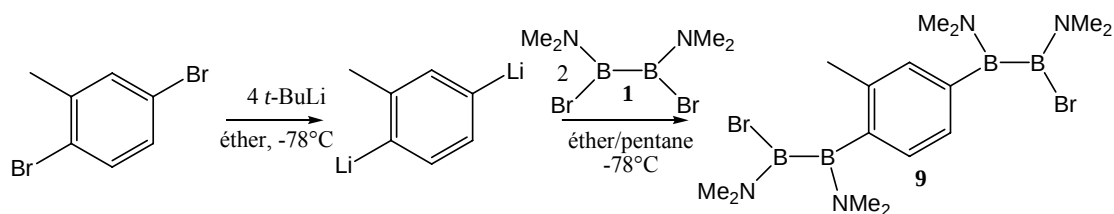


Figure III-17 : Synthèse du composé 9

Ici aussi, le dilithien n'est pas isolé et est engagé directement pour la prochaine étape. L'addition de 2 équivalents de diborane 1 en solution dans le pentane à -78°C permet après extraction au toluène d'isoler le composé 9 sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%. L'étape suivante consiste en l'addition de 2 équivalents de *tertio*-butyllithium dans le toluène à -20°C afin de substituer les atomes de brome par des groupements *tertio*-butyle (Figure III-18).

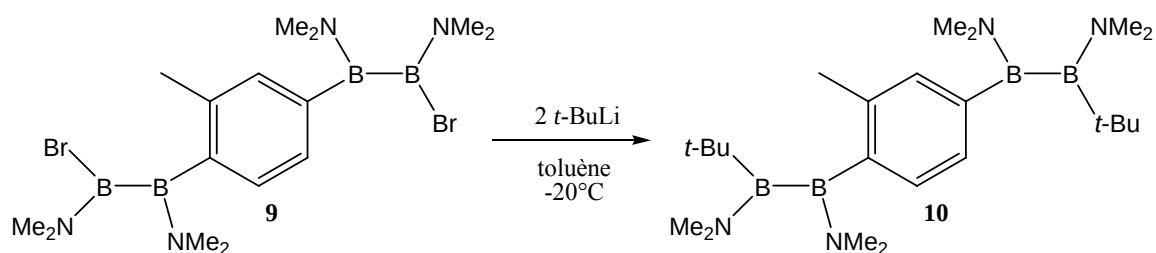


Figure III-18 : Synthèse du composé **10**

Le composé **10** est isolé sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 87%. Pour l'étape d'halogénéation, la chloration a encore permis d'obtenir de meilleurs résultats que la bromation en terme de pureté (Figure III-19).

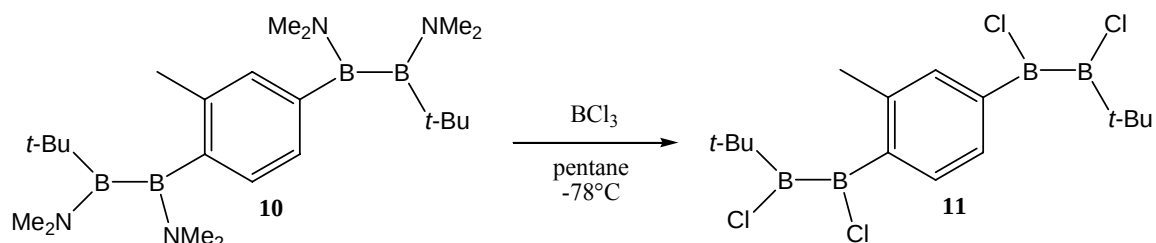


Figure III-19 : Synthèse du composé **11**

L'addition d'un léger excès de trichloroborane dans le pentane à -78°C suivie d'une filtration à froid permet d'obtenir le composé **11** sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 76%. Le produit ainsi obtenu est immédiatement engagé dans l'étape suivante. L'addition au goutte à goutte de 4 équivalents de di-*iso*-propylphosphure de lithium dans un mélange THF/pentane suivie d'une extraction au pentane permet d'obtenir après cristallisation le produit sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 61% (Figure III-20).

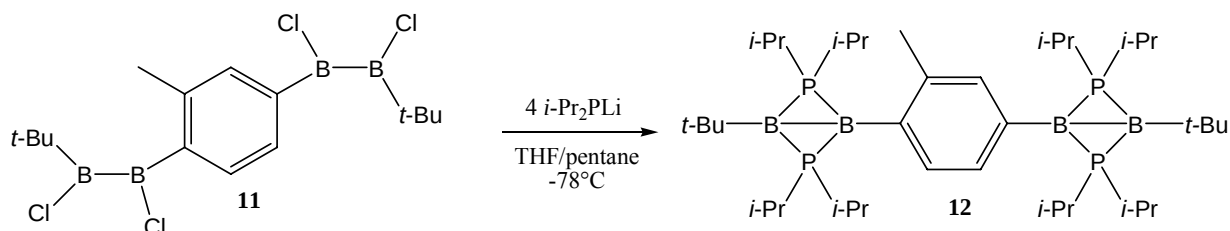


Figure III-20 : Synthèse du composé **12**

II.2 Analyse du composé 12

En RMN du ^{31}P , deux résonances sont observées à -32 et -38 ppm (Figure III-22). L'analyse par diffraction des rayons X montre que ce composé est un bis(bicycle) (Figure III-21).

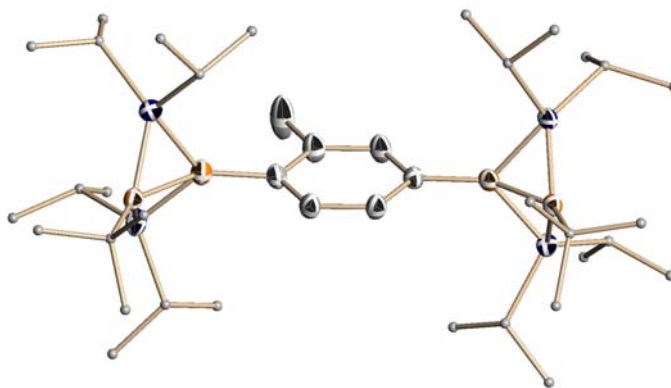


Figure III-21 : Vue du composé 12 à l'état solide

Les deux cycles PBPB sont repliés (angle dièdre de 130°) et perpendiculaires au plan de l'espaceur. Les distances B-B courtes (1,870 et 1,875 Å) indiquent bien la présence de liaisons σ entre les atomes de B. Le comportement à basse température du composé **12** a été étudié grâce à la RMN du ^{31}P à température variable. A très basse température ($T=-145^\circ\text{C}$), deux signaux larges résonnent à -37 et -47 ppm ainsi qu'un signal faible à +3 ppm indiquant la présence d'une faible proportion de diradical (Figure III-23).

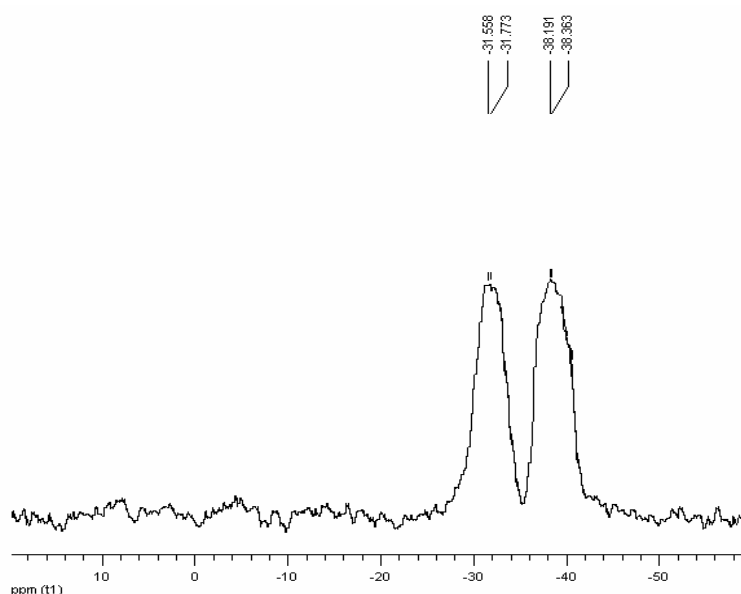


Figure III-22 : RMN du ^{31}P en solution à 298K du composé 12

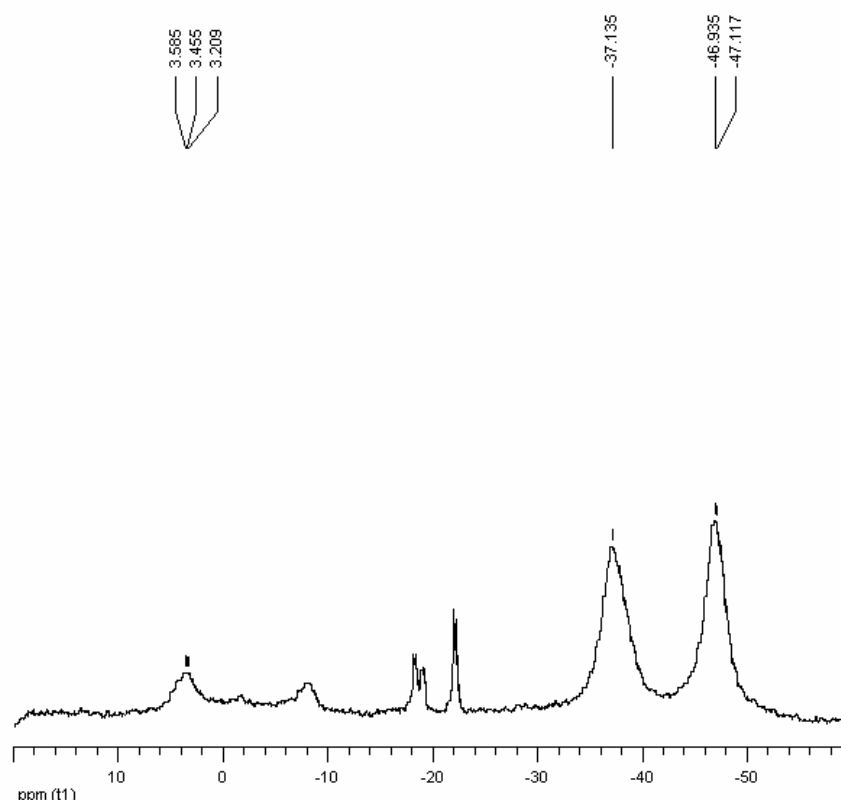


Figure III-23 : RMN du ^{31}P en solution à -145°C du composé 12

Cela s'explique par la possibilité pour le cycle PBPB en *mé*ta du méthyle de se placer dans le plan du phényle car aucun encombrement stérique ne l'en empêche. A basse température, il y a équilibre entre le bis(bicycle) et le composé mixte dans lequel un motif est bicyclique tandis que l'autre est diradicalaire. Ces deux résultats mettent en évidence l'influence de l'encombrement stérique sur l'efficacité de la communication à travers l'espaceur utilisé pour la caténation de diradicaux.

III Utilisation de l'espaceur biphényle

Le dernier espaceur utilisé est le biphényle. Dans ce cas, aucun encombrement stérique n'empêche les cycles PBPB de se placer dans le plan du phényle. Reste à savoir si la communication entre les sites diradicalaires est suffisante pour stabiliser le tétraradical.

III.1 Synthèse

La synthèse avec cet espaceur est similaire à la synthèse avec l'espaceur précédent (2-méthylphényle). Ici aussi, la chloration est préférée à la bromation pour la formation du précurseur de tétraradical (Figure III-24).

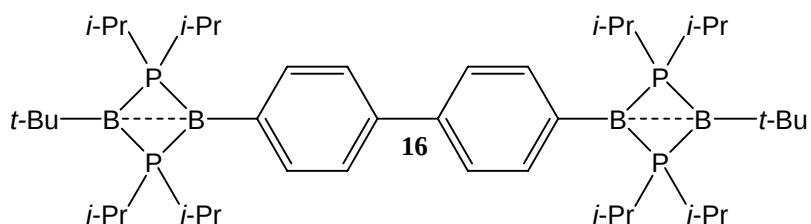


Figure III-24 : Composé 16

Le composé **16** est obtenu sous la forme d'un solide violet pâteux. Malheureusement, toutes les tentatives de cristallisation de ce composé ont été infructueuses. Nous pouvons cependant expliciter son comportement grâce aux données de RMN du ^{31}P en solution à différentes températures ainsi qu'à l'état solide.

III.2 Analyse du composé 16

A température ambiante, le composé résonne à -28 ppm (Figure III-25) aussi bien en solution qu'à l'état solide, à basse température, trois signaux sont observés (Figure III-26).

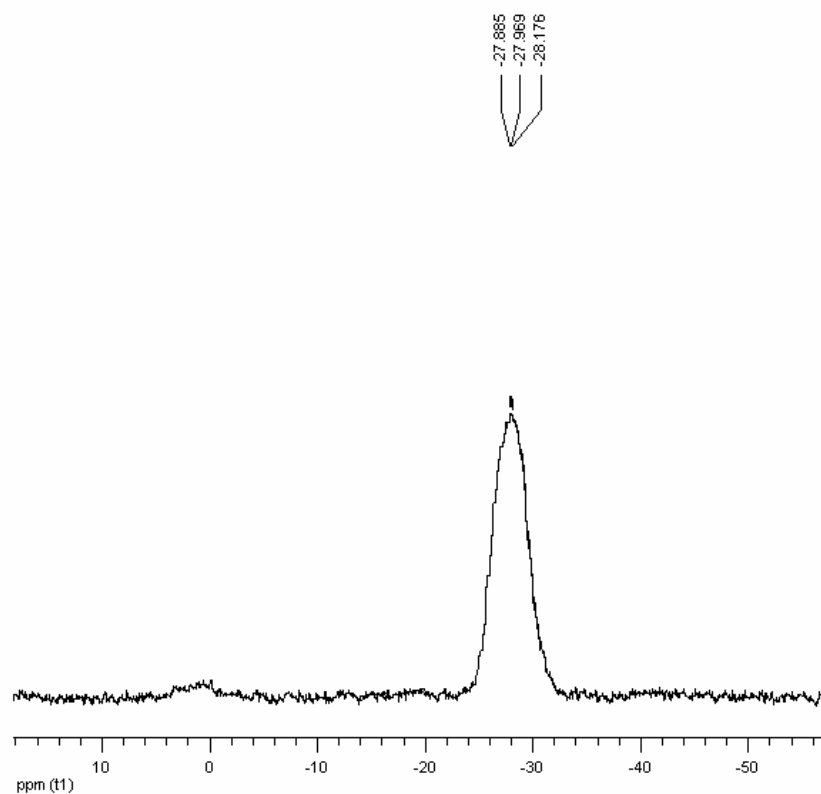


Figure III-25 : RMN du ^{31}P en solution du composé 16 à 298K

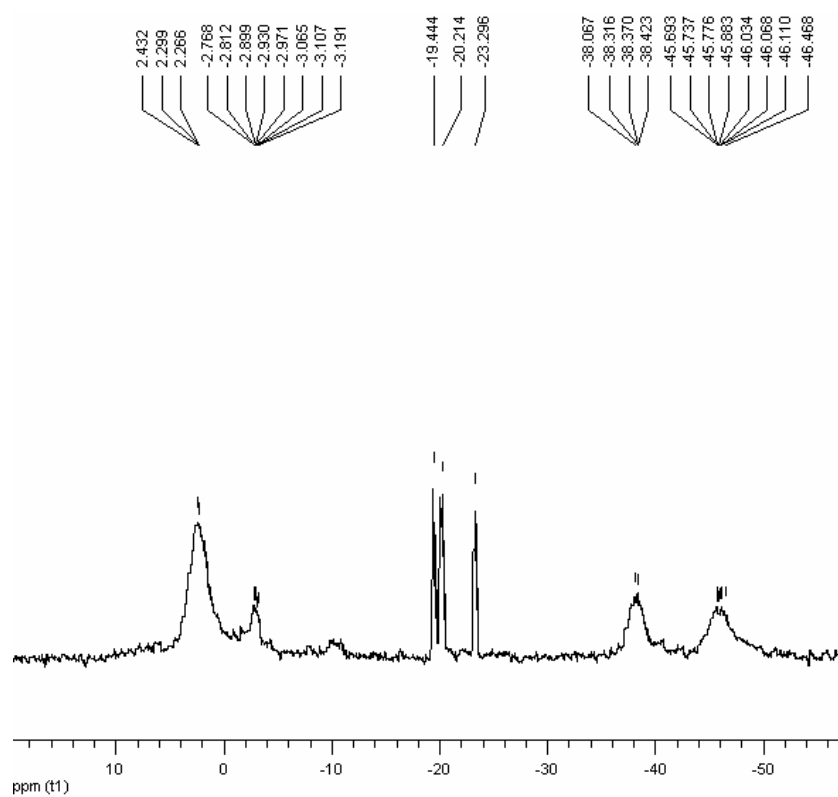


Figure III-26 : RMN du ^{31}P en solution à -145°C du composé 16

On observe deux signaux à -38 et -46 ppm correspondant vraisemblablement aux conformations les plus stables de la forme bicyclique (par analogie avec le composé **A2**) et un signal à +2 ppm. Ce dernier correspond à la forme plane tétraradicalaire qui est en équilibre avec la forme bis(bicyclique) (Figure III-27), dans ce cas, la proportion de forme plane est plus importante que dans le cas du composé **12**. Les autres résonances sont attribuées à des impuretés présentes dans le milieu.

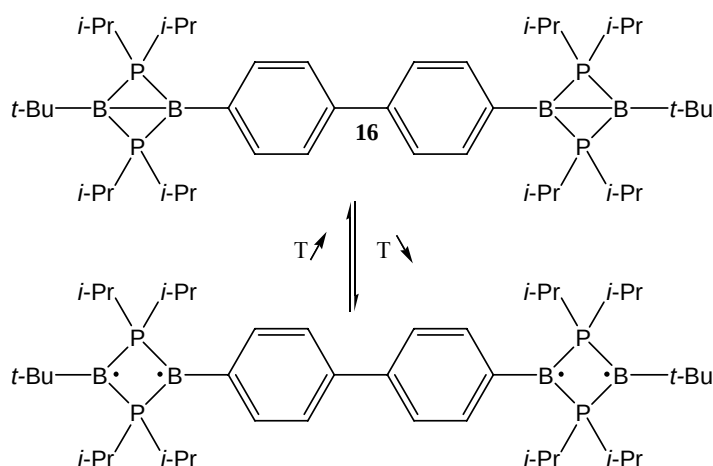


Figure III-27 : Equilibre en solution entre le tétraradical et le bis(bicycle)

Ce comportement est similaire à celui observé pour le motif diradicalaire asymétrique avec un *tertio*-butyle sur un bore et un phényle sur l'autre. Il y a équilibre en solution entre la forme bicyclique et la forme plane tandis qu'à l'état solide seule la forme bicyclique existe.

Ainsi, l'espaceur biphenyle permet une communication beaucoup moins efficace que le phényle simple. Deux hypothèses peuvent alors être émises. La première est que l'énergie nécessaire pour placer les deux cycles du biphenyle dans le même plan est trop importante défavorisant ainsi la structure tétraradicalaire. L'autre possibilité est que la communication à travers le biphenyle est trop faible du fait de la distance à parcourir à travers les liaisons (9 liaisons contre 5 pour l'espaceur phényle). La synthèse d'un motif avec un espaceur phénanthrène pourrait permettre de répondre à cette question (Figure III-28).

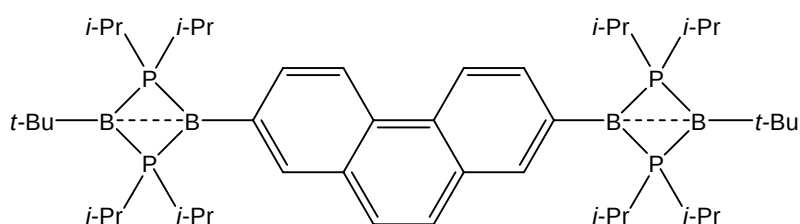


Figure III-28 : Modèle avec espaceur phénanthrène

En effet, dans cet espaceur, les trois phényles sont coplanaires donc si le modèle obtenu est tétraradicalaire, cela voudrait dire que la distance de communication ne pose pas de problème et que le composé **16** est bicyclique du fait que les deux cycles ne sont pas coplanaires dans le biphenyle. Dans le cas contraire, si le composé obtenu est un bis(bicycle), alors cela indiquera que la communication à travers 9 liaisons est trop faible pour favoriser la structure tétraradicalaire.

IV Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre différents modèles de tétraradicaux. Il en ressort que pour obtenir une structure plane tétraradicalaire, il est nécessaire d'utiliser un espaceur dénué d'encombrement stérique pour que les deux cycles PBPB puissent se placer simultanément dans le plan de l'espaceur. La synthèse du modèle avec un espaceur phénanthrène nous permettra de discuter de l'influence de la taille de l'espaceur utilisé. La synthèse d'un hexaradical reste un défi synthétique majeur avant de s'adonner à la synthèse d'un polyradical. En effet, les diboranes dihalogénés utilisés comme précurseurs de tétraradicaux (composés **7**, **11** et **15**) se sont avérés être très instables et conduire à l'obtention de sous-produits difficilement séparables. L'utilisation de la même voie de synthèse pour préparer un hexaradical est inadéquate car elle ferait intervenir le composé **17** qui est encore plus instable avec six liaisons B-Cl (Figure III-29). Des premiers tests ont été menés, il en est ressorti que l'instabilité de ce précurseur empêche d'obtenir l'hexaradical de manière propre. Il est donc nécessaire de développer une approche alternative permettant d'isoler l'hexaradical.

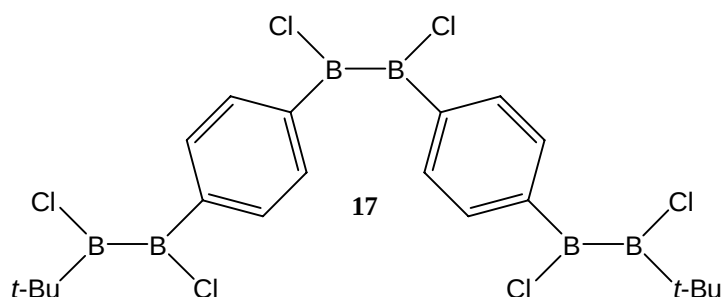


Figure III-29 : Précurseur d'hexaradical pour l'approche « classique »

A priori, l'approche la plus prometteuse consiste en l'utilisation d'un composé bicyclique dissymétrique avec un phényle fonctionnalisé avec un atome de brome en *para*. En travaillant

avec des formes protégées de ce bicyclic (plus facilement manipulables), il serait possible de modifier le substituant en *para* afin d'obtenir l'hexaradical protégé (Figure III-30).

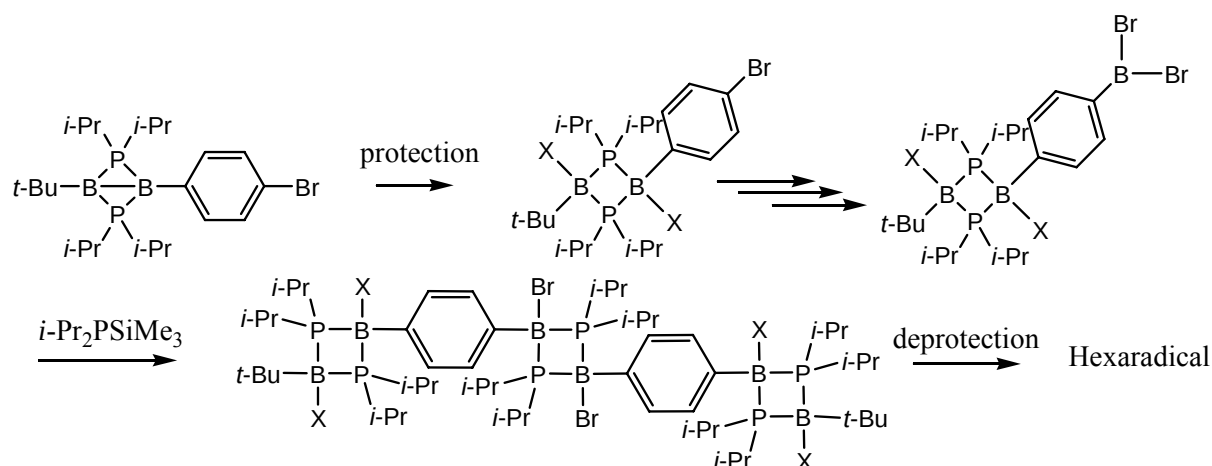


Figure III-30 : Approche alternative pour la synthèse d'un hexaradical

Il semble encore plus impensable d'utiliser l'approche synthétique vue précédemment pour préparer un polyradical. Non seulement, le nombre d'étapes nécessaires ne serait pas raisonnable mais encore une fois l'instabilité d'un précurseur comportant un nombre élevé de liaisons B-Cl poserait problème. Il est nécessaire dans ce cas là d'utiliser une approche semblable à celle de Rajca où on synthétise facilement un polymère précurseur de polyradical. Une fois de plus, l'approche envisagée fait intervenir la forme protégée par des atomes de brome. L'étape de propagation de cette polymérisation est la dimérisation tête à queue de l'adduit phosphine-borane. En tirant avantage de cette dimérisation, il est possible d'obtenir un précurseur bromé de polyradical qu'il ne reste qu'à réduire pour obtenir le polymère (Figure III-31). Les investigations sont actuellement en cours pour optimiser ces deux synthèses.

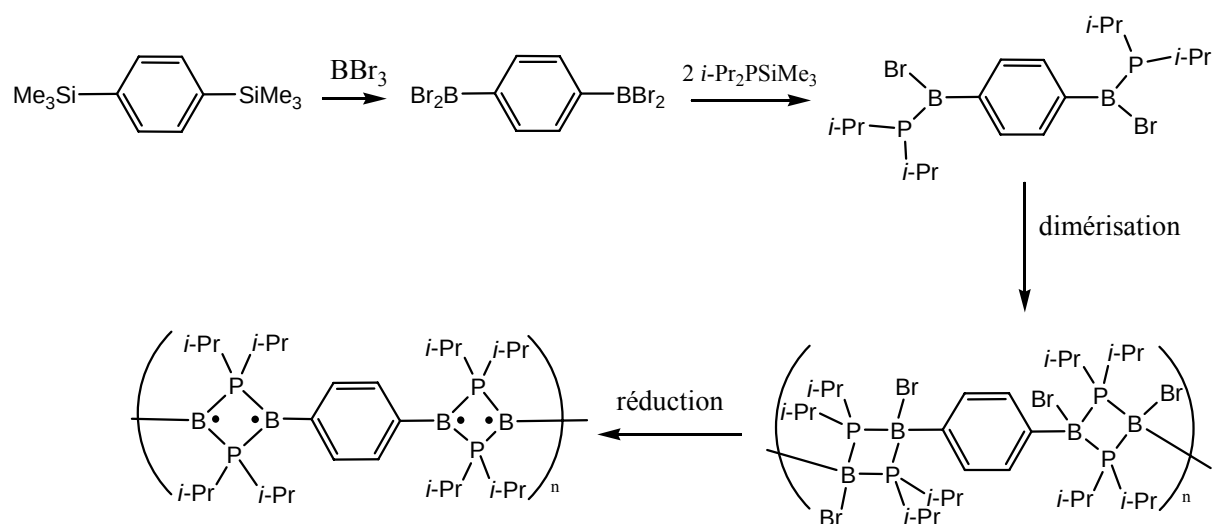
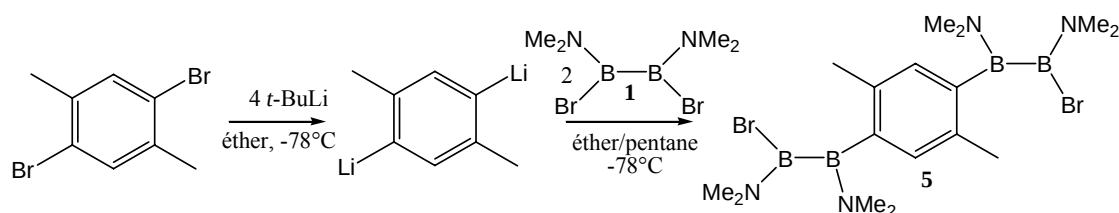


Figure III-31 : Synthèse d'un polyradical

PARTIE EXPERIMENTALE

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 1 g (3,8 mmol) de 2,5-dibromo-*para*-xylène dans 15 mL d'éther sont ajoutés goutte à goutte 10,1 mL (15,2 mmol) de *tert*io-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à -78°C. Après 4 h d'agitation à cette température, le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis agité 1 h de plus. Le milieu réactionnel est replacé dans un bain à -78°C puis 2,04 g (7,6 mmol) de diborane **1** en solution dans 10 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit. Les solvants sont évaporés, du toluène est ajouté (20 mL) et le produit est filtré puis extrait au toluène (3*10 mL). Le toluène est évaporé et le composé **5** (1,58 g, 3,45 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz

6,96 (s, 2H, H_{aro})
3,02 (s, 6H, NMe)
2,99 (s, 6H, NMe)
2,95 (s, 6H, NMe)
2,63 (s, 6H, NMe)
2,26 (s, 6H, CH₃(Ph))

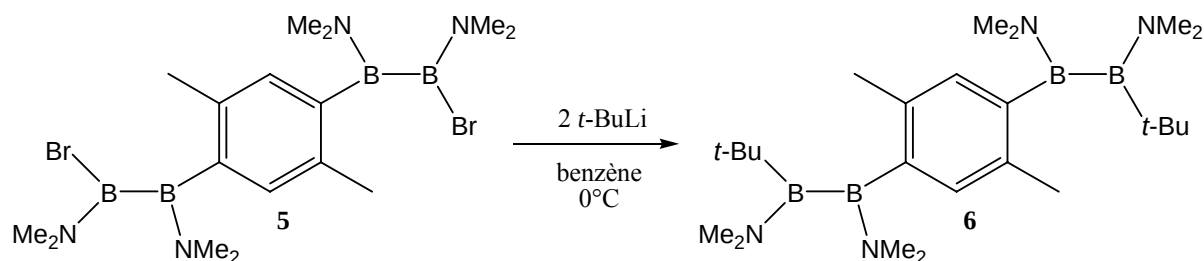
RMN ¹¹B, CDCl₃, 96,3 MHz

40,1 (large)

RMN ¹³C, CDCl₃, 75,5 MHz

134,3 (s, C_{aro}H)
131,6 (s, C_{aro}-Me)
44,5 (s, N(CH₃)₂)
43,8 (s, N(CH₃)₂)
41,1 (s, N(CH₃)₂)
40,8 (s, N(CH₃)₂)
22,6 (s, Ph-CH₃)
C_{aro}-B non observés

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 1 g (2,2 mmol) de composé **5** dans 10 mL de benzène sont ajoutés goutte à goutte 2,9 mL (4,37 mmol) de *tertio*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à 0°C. Après 4 h d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés, de l'éther est ajouté (10 mL) et le produit est filtré puis extrait à l'éther (3*5 mL). L'éther est évaporé et le composé **6** (0,90 g, 2,08 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz

6,89 (s, 2H, **H_{aro}**)
2,99 (s, 6H, NMe)
2,91 (s, 6H, NMe)
2,68 (s, 6H, NMe)
2,67 (s, 6H, NMe)
2,22 (s, 6H, **CH₃(Ph)**)
0,87 (s, 18H, **C(CH₃)₃**)

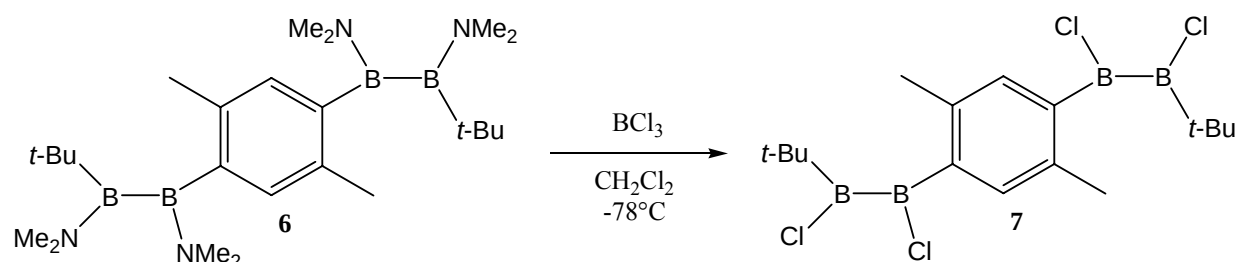
RMN ¹¹B, CDCl₃, 96,3 MHz

51,6 (large)

RMN ¹³C, CDCl₃, 75,5 MHz

133,8 (s, **C_{aro}H**)
133,2 (s, **C_{aro}-Me**)
46,4 (s, **N(CH₃)₂**)
44,77 (s, **N(CH₃)₂**)
40,4 (s, **N(CH₃)₂**)
40,3 (s, **N(CH₃)₂**)
29,5 (s, **C(CH₃)₃**)
21,9 (s, **Ph-CH₃**)
C_{aro}-B et **C_{tBu}** non observés

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenk contenant 0,9 g (2,08 mmol) de composé **6** dans 10 mL de dichlorométhane sont ajoutés goutte à goutte 15 mL (15 mmol, large excès) de trichloroborane (1 M dans le dichlorométhane) à -78°C . Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, le milieu est agité 20 minutes à 0°C . Le dichlorométhane est évaporé à 0°C , du pentane est ajouté (10 mL) et le produit est filtré à froid. Le pentane est évaporé à 0°C et le composé **7** (0,60 g, 1,47 mmol) est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 71%.

Caractérisation :

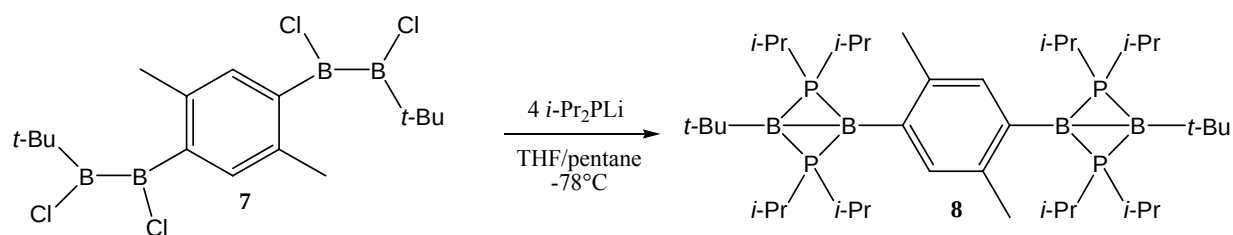
RMN ^1H , CDCl_3 , 300 MHz :

7,80 (s, 2H, H_{aro})

2,38 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Ph})$)

1,06 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenk contenant 0,60 g (1,47 mmol) de composé **7** dans 10 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 0,73 g (5,89 mmol, 4 équivalents) de di-*iso*-propylphosphure de lithium en solution dans 10 mL de THF à -78°C. Après 1 h d'agitation à -78°C, le milieu réactionnel est agité 1 h à température ambiante. Les solvants sont évaporés, du pentane est ajouté (10 mL) et le produit est filtré puis extrait au pentane (3*5 mL). Le pentane est évaporé et le composé **8** (0,76 g, 1,04 mmol) est obtenu après cristallisation sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 71%.

Caractérisation :

RMN ¹H, C₆D₆, 300 MHz

7,47 (s, 2H, **H_{aro}**)
1,97 (m, 8H, **CH(CH₃)₂**)
1,78 (s, 6H, **CH₃(Ph)**)
1,51 (dd, 24H, **CH(CH₃)₂**, J_{HP}=16 Hz, J_{HH}=7,5 Hz)
1,11 (dd, 24H, **CH(CH₃)₂**, J_{HP}=11 Hz, J_{HH}=7,8 Hz)
1,02 (s, 18H, **C(CH₃)₃**)

RMN ¹¹B, C₆D₆, 96,3 MHz

-12,9 (s)
-15,2 (s)

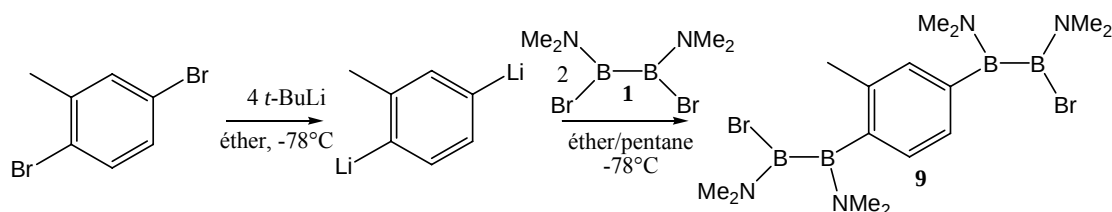
RMN ¹³C, C₆D₆, 75,5 MHz

138,8 (s, **C_{aro}H**)
137,2 (s, **C_{aro}-Me**)
36,4 (s, **C(CH₃)₃**)
30,5 (t, **CH(CH₃)₂**, J_{PC}=23,4 Hz)
26,3 (s, **Ph-CH₃**)
22,5 (d, **CH(CH₃)₂**, J_{PC}=36,7 Hz)
C_{aro}-B et **C_{tBu}** non observés

RMN ³¹P, C₆D₆, 81,0 MHz

-39,1 (large)

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 2,32 g (9,3 mmol) de 2,5-dibromotoluène dans 25 mL d'éther sont ajoutés goutte à goutte 24,8 mL (37,2 mmol) de *tertio*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à -78°C . Après 4 h d'agitation à cette température, le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis agité 1h de plus. Le milieu réactionnel est replacé dans un bain à -78°C puis 5,02 g (18,6 mmol) de diborane **1** en solution dans 30 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit. Les solvants sont évaporés, du toluène est ajouté (30 mL) et le produit est filtré puis extrait au toluène (3*10 mL). Le toluène est évaporé et le composé **9** (3,69 g, 8,37 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 90%.

Caractérisation :

RMN ^1H , CDCl_3 , 300 MHz

7,07 (m, 3H, H_{aro})
 2,89 (s, 3H, NMe)
 2,86 (s, 3H, NMe)
 2,84 (s, 3H, NMe)
 2,82 (s, 3H, NMe)
 2,81 (s, 3H, NMe)
 2,78 (s, 3H, NMe)
 2,73 (s, 3H, NMe)
 2,54 (s, 3H, NMe)
 2,23 (s, 3H, $\text{CH}_3(\text{Ph})$)

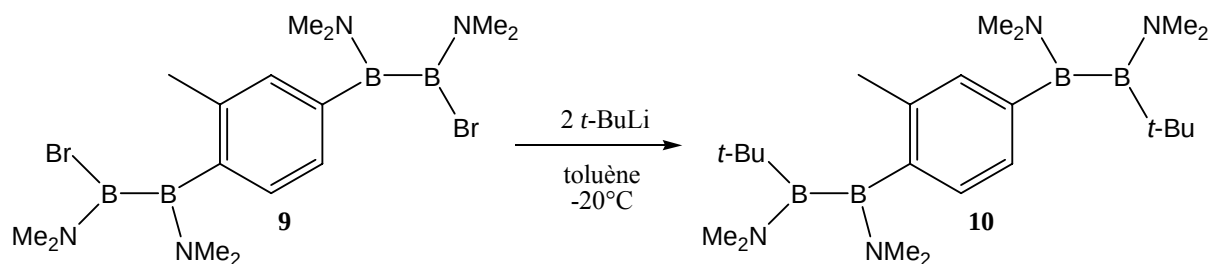
RMN ^{11}B , CDCl_3 , 96,3 MHz

43,8 (large)

RMN ^{13}C , CDCl_3 , 75,5 MHz

136,9 (s, C_{aroH})
 132,3 (s, C_{aroH})
 129,5 (s, C_{aroH})
 127,9 (s, $\text{C}_{\text{aro-CH}_3}$)
 45,5 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 44,0 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 43,3 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 43,1 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 42,4 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 41,6 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 40,5 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 40,3 (s, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
 22,6 (s, Ph-CH_3)
 $\text{C}_{\text{aro-B}}$ et C_{tBu} non observés

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 1,5 g (3,4 mmol) de composé **9** dans 10 mL de toluène sont ajoutés goutte à goutte 4,5 mL (6,78 mmol) de *tertio*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à -20°C. Après 4 h d'agitation à température ambiante, les solvants sont évaporés, du pentane est ajouté (20 mL) et le produit est filtré puis extrait au pentane (3*10 mL). Le pentane est évaporé et le composé **10** (0,98 g, 2,47 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 72%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz

7,11 (m, 3H, **H_{aro}**)
2,89 (s, 3H, NMe)
2,86 (s, 3H, NMe)
2,82 (s, 3H, NMe)
2,79 (s, 3H, NMe)
2,74 (s, 3H, NMe)
2,68 (s, 3H, NMe)
2,61 (s, 3H, NMe)
2,54 (s, 3H, NMe)
2,33 (s, 3H, **CH₃(Ph)**)
0,91 (s, 18H, **C(CH₃)₃**)

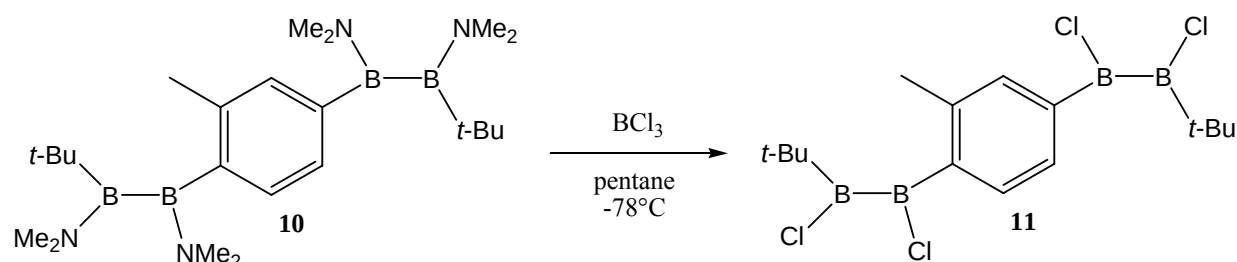
RMN ¹¹B, CDCl₃, 96,3 MHz

43,8 (large)

RMN ¹³C, CDCl₃, 75,5 MHz

136,8 (s, **C_{aro}-CH₃**)
133,3 (s, **C_{aro}H**)
130,8 (s, **C_{aro}H**)
128,1 (s, **C_{aro}-H**)
46,4 (s, **N(CH₃)₂**)
46,2 (s, **N(CH₃)₂**)
45,1 (s, **N(CH₃)₂**)
44,5 (s, **N(CH₃)₂**)
40,2 (s, **N(CH₃)₂**)
40,1 (s, **N(CH₃)₂**)
39,6 (s, **N(CH₃)₂**)
39,1 (s, **N(CH₃)₂**)
29,3 (s, **C(CH₃)**)
22,1 (s, **Ph-CH₃**)
C_{aro}-B et **C_{tBu}** non observés

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenk contenant 0,88 g (2,22 mmol) de composé **10** dans 20 mL de pentane sont ajoutées goutte à goutte 10 mL (10 mmol, large excès) de trichloroborane (1 M dans le pentane) à -78°C . Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, le milieu est agité 20 minutes à 0°C . Le pentane est évaporé à 0°C , du pentane est ajouté (10 mL) et le produit est filtré à froid. Le pentane est évaporé à 0°C et le composé **11** (0,62 g, 1,47 mmol) est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 77%.

Caractérisation :

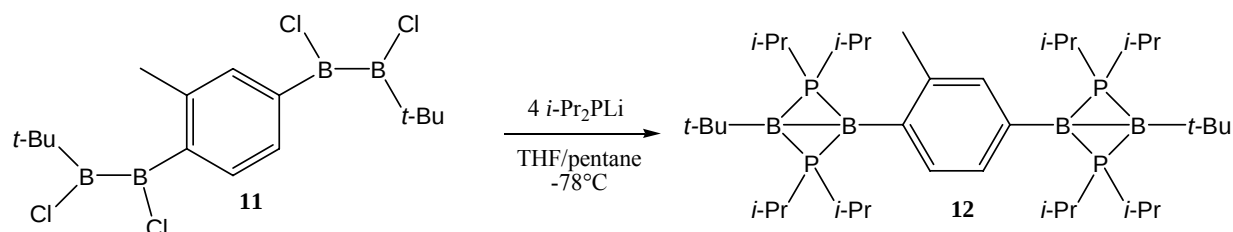
RMN ^1H , CDCl_3 , 300 MHz :

7,80 (m, 3H, H_{aro})

2,40 (s, 6H, $\text{CH}_3(\text{Ph})$)

1,11 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 0,62 g (1,47 mmol) de composé **11** dans 10 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte 0,73 g (5,89 mmol) de *di*iso-propylphosphure de lithium en solution dans 10 mL de THF à -78°C. Après 1 h d'agitation à -78°C, le milieu réactionnel est agité 1 h à température ambiante. Les solvants sont évaporés, du pentane est ajouté (10 mL) et le produit est filtré puis extrait au pentane (3*5 mL). Le pentane est évaporé et le composé **12** (0,64 g, 0,89 mmol) est obtenu après cristallisation sous la forme de cristaux incolores avec un rendement de 61%.

Caractérisation :

RMN ¹H, C₆D₆, 300 MHz

7,60 (s, 1H, **H**_{ortho}(Me))
 7,52 (d, 1H, **H**_{aro}, J_{HH}=6 Hz)
 7,41 (d, 1H, **H**_{aro}, J_{HH}=6 Hz)
 2,83 (s, 3H, Ph-CH₃)
 2,21 (m, 4H, CH(CH₃)₂)
 1,92 (m, 4H, CH(CH₃)₂)
 1,44 (s, 9H, C(CH₃)₃)
 1,40 (s, 9H, C(CH₃)₃)
 1,03 (m, 48H, CH(CH₃)₂)

RMN ¹¹B, C₆D₆, 96,3 MHz

-3,5 (s)
 -7,8 (s)
 -12,9 (s)
 -15,2 (s)

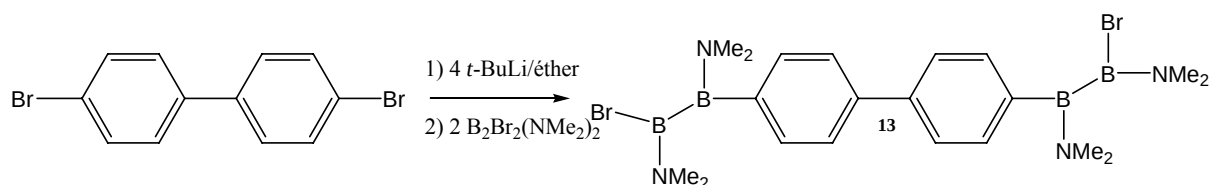
RMN ¹³C, C₆D₆, 75,5 MHz

141,2 (s, **C**_{aro}-Me)
 136,7 (s, **C**_{aro}-H)
 136,1 (s, **C**_{aro}-H)
 133,3 (s, **C**_{aro}-H)
 36,3 (s, C(CH₃)₃)
 35,6 (s, C(CH₃)₃)
 30,4 (t, CH(CH₃)₂, J_{PC}=22,6 Hz)
 29,7 (t, CH(CH₃)₂, J_{PC}=22,6 Hz)
 25,7 (s, Ph-CH₃)
 22,7 (s, CH(CH₃)₂)
 22,3 (s, CH(CH₃)₂)
 22,2 (s, CH(CH₃)₂)
 22,1 (s, CH(CH₃)₂)
C_{aro}-B et **C**_{tBu} non observés

RMN ³¹P, C₆D₆, 81,0 MHz

-31,7 (large)
 -38,3 (large)

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenk contenant 4 g (12,8 mmol) de 4,4'-dibromobiphényle dans 40 mL d'éther diéthylique sont ajoutés goutte à goutte 34,2 mL (51,2 mmol) de *tertio*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à -78°C. Après 4 h d'agitation à cette température, le milieu réactionnel est remonté à température ambiante puis agité 1h de plus. Le milieu réactionnel est replacé dans un bain à -78°C puis 6,89 g (25,5 mmol) de diborane **1** en solution dans 20 mL de pentane sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est agité toute la nuit. Les solvants sont évaporés, du pentane est ajouté (30 mL) et le produit est filtré puis extrait au pentane (3*10 mL). Le pentane est évaporé et le composé **13** (6,50 g, 12,14 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 95%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz

7,69 (d, 4H, **H**_{meta}, ³J_{HH}=6 Hz)
 7,60 (d, 4H, **H**_{ortho}, ³J_{HH}=6 Hz)
 2,71 (s, 6H, NMe)
 2,70 (s, 6H, NMe)
 2,56 (s, 6H, NMe)
 2,53 (s, 6H, NMe)

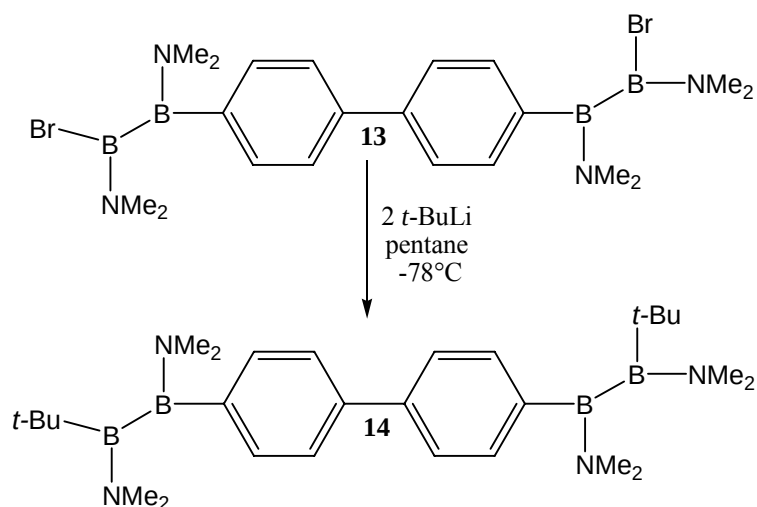
RMN ¹¹B, CDCl₃, 96,3 MHz

40,5 (large)

RMN ¹³C, CDCl₃, 75,5 MHz

132,3 (s, C_{meta}-H)
 132,1 (s, C_{ortho}-H)
 126,7 (s, C_{aro}-C_{aro})
 44,2 (s, N(CH₃)₂)
 42,6 (s, N(CH₃)₂)
 40,0 (s, N(CH₃)₂)
 39,9 (s, N(CH₃)₂)
 C_{aro}-B non observé

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 6,5 g (12,14 mmol) de composé **13** dans 20 mL de pentane sont ajoutées goutte à goutte 16,2 mL (24,3 mmol) de *tert*-butyllithium (1,5 M dans le pentane) à -78°C. Après 4 h d'agitation à température ambiante, le produit est filtré puis extrait au pentane (3*10 mL). Le pentane est évaporé et le composé **14** (4,69 g, 9,59 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 79%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz

7,58 (d, 4H, **H_{meta}**, ³J_{HH}=6 Hz)
7,37 (d, 4H, **H_{ortho}**, ³J_{HH}=6 Hz)
2,99 (s, 6H, NMe)
2,95 (s, 6H, NMe)
2,91 (s, 6H, NMe)
2,86 (s, 6H, NMe)
0,92 (s, 18H, C(CH₃)₃)

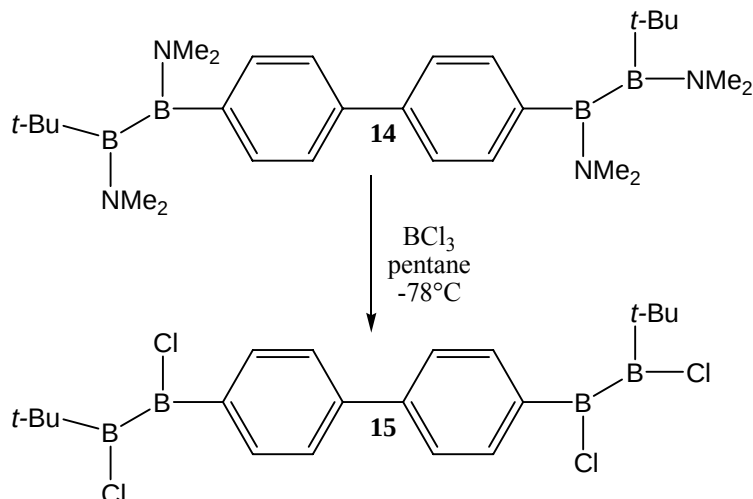
RMN ¹¹B, CDCl₃, 96,3 MHz

50,9 (large)

RMN ¹³C, CDCl₃, 75,5 MHz

139,4 (s, **C_{meta}H**)
132,7 (s, **C_{ortho}H**)
125,9 (s, **C_{aro}-C_{aro}**)
46,8 (s, N(CH₃)₂)
45,6 (s, N(CH₃)₂)
40,4 (s, N(CH₃)₂)
39,9 (s, N(CH₃)₂)
29,6 (s, C(CH₃)₃)
C_{aro}-B et **C_{tBu}** non observés

Réaction :



Mode opératoire :

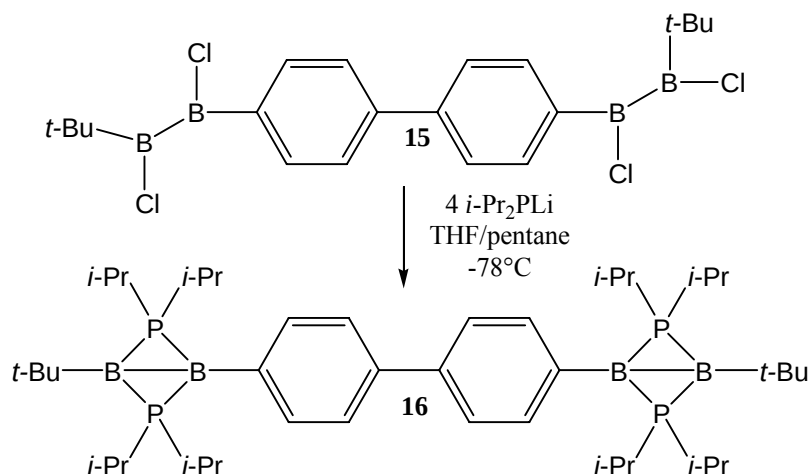
Dans un schlenck contenant 1 g (2,04 mmol) de composé **14** dans 20 mL de pentane sont ajoutées goutte à goutte 10 mL (10 mmol, large excès) de trichloroborane (1 M dans le pentane) à -78°C. Après 10 minutes d'agitation à température ambiante, le milieu est agité 20 minutes à 0°C. Le pentane est évaporé à 0°C, du pentane est ajouté (20 mL) et le produit est filtré à froid. Le pentane est évaporé à 0°C et le composé **15** (0,83 g, 1,82 mmol) est obtenu sous la forme d'une huile jaune avec un rendement de 89%.

Caractérisation :

RMN ¹H, CDCl₃, 300 MHz :

8,06 (d, 4H, **H_{meta}**, ³J_{HH}=8,5 Hz)
7,77 (d, 4H, **H_{ortho}**, ³J_{HH}=8,5 Hz)
1,24 (s, 18H, C(CH₃)₃)

Réaction :



Mode opératoire :

Dans un schlenck contenant 0,83 g (1,82 mmol) de composé **15** dans 20 mL de pentane sont ajoutées goutte à goutte 0,90 g (7,28 mmol, léger excès) de *diiso*-propylphosphure de lithium en solution dans 10 mL de THF à -78°C . Après 1 h d'agitation à -78°C , le milieu réactionnel est agité 1 h à température ambiante. Les solvants sont évaporés, du pentane est ajouté (20 mL) et le produit est filtré puis extrait au pentane (3×10 mL). Le pentane est évaporé et le composé **16** (0,74 g, 1,04 mmol) est obtenu sous forme d'un solide violet pâteux avec un rendement de 57%.

Caractérisation :

RMN ^1H , C_6D_6 , 300 MHz

7,77 (d, 4H, H_{meta} , $^3J_{\text{HH}}=8,4$ Hz)
7,73 (d, 4H, H_{ortho} , $^3J_{\text{HH}}=8,4$ Hz)
2,01 (m, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
1,38 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
1,20 (dd, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
1,11 (dd, 24H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

RMN ^{11}B , C_6D_6 , 96,3 MHz

-1,4 (s)
-2,8 (s)

RMN ^{13}C , C_6D_6 , 75,5 MHz

139,5 (s, $\text{C}_{\text{meta-H}}$)
136,6 (s, $\text{C}_{\text{ortho-H}}$)
126,4 (s, $\text{C}_{\text{aro-Caro}}$)
35,1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
29,2 (t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{PC}}=21,9$ Hz)
21,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
21,7 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 $\text{C}_{\text{aro-B}}$ et C_{tBu} non observés

RMN ^{31}P , C_6D_6 , 81,0 MHz

-28,0 (large)

REFERENCES

1. Mataga, N. *Theor. Chim. Acta*, **1968**, *10*, 372-376.
2. Rajca, A.; Rajca, S.; Wongsriratanakul, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6308-6309.
3. Rajca, A.; Rajca, S.; Wongsriratanakul, J. *Science* **2001**, *294*, 1503-1505.
4. Anderson, K. K.; Dougherty, D. A. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 688-692.
5. Bushby, R. J.; McGill, D. R.; Taylor, N. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2343-2354.
6. Bushby, R. J.; McGill, D. R.; Taylor, N. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1997**, 1405-1414.
7. Nishide H.; Ozawa, T.; Miyasaka, M.; Tsuchida, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5942-5946.
8. Berson, J. A. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 238-244.
9. *Conjugated Polymers and Related Material* (Eds.: Salaneck, W. R.; Lundstrom, L.; Ranby, B.), Oxford, New-York, **1993**.
10. Rajca, A.; Utamapanya, S.; Thayumanavan, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1885-1885.
11. Rajca, A.; Rajca, S.; Utamapanya, S.; Padmakumar, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *106*, 2193-2195.
12. Rajca, A.; Rajca, S.; Wongsriratanakul, J.; Cerny, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1229-1232.
13. Rajca, A.; Rajca, S.; Oink, M.; Rojsaijakul, T.; Lu, K.; Wang, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8534-8538.
14. Bush, L. C.; Heath, R. B.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9830-9831.
15. Bush, L. C.; Maksimovic, L.; Feng, X. W.; Lu, H. S.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1416-1427.
16. Lu, H. S.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 265-266.
17. Rodriguez, A.; Tham, F. S.; Schoeller, W. W.; Bertrand, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4876-4880.
18. Berndt, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 985-1009.
19. Rajca, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871-893.

Chapitre IV : Réactivité

A Rappels bibliographiques

Suite à la synthèse du diradical singulet **A1**, de nombreux groupes ont mené des études théoriques afin de mieux comprendre son étonnante stabilité thermique¹⁻⁵. Il en est ressorti que la stabilisation de ce composé résulte de la combinaison des interactions à travers les liaisons et à travers l'espace. Le caractère diradicalaire de **A1** est limité (taux d'occupation de l'orbitale BV de 0,169) ce qui explique son étonnante stabilité thermique. Il est alors naturel de se demander si cette stabilisation exceptionnelle n'a pas été obtenue au détriment de la réactivité de **A1**. Nous allons au cours de ce dernier chapitre étudier la réactivité des diradicaux. Nous verrons dans un premier temps les premières études concernant la réactivité radicalaire de **A1**, elles prouvent que **A1** conserve une réactivité radicalaire malgré son étonnante stabilité thermique⁶. Puis, nous étudierons la possibilité d'initier des réactions de polymérisation avec le diradical **A1** mais aussi avec le composé bicyclique **XXXI**, ces études permettent de mettre en évidence la réactivité de type radicalaire observée pour un composé bicyclique « pur » tel que **XXXI**. Enfin, nous nous pencherons sur la réactivité vis-à-vis des acides avec les additions électrophiles 1,3 d'acides sur les 1,3-diradicaloïdes. Au cours de cette étude, nous observerons un réarrangement original d'un groupe *tertio*-butyle en *iso*-butyle, puis, nous étudierons la réactivité du composé dissymétrique **4** ce qui nous permettra de discuter de la régiosélectivité de l'addition d'acides de Brønsted.

I Réactivité radicalaire du diradical **A1** :

L'étude de la réactivité radicalaire de **A1** a été menée vis-à-vis de réactifs connus pour participer à des réactions radicalaires⁶. Le diradicaloïde **A1** a d'abord été mis en réaction avec l'hydrure de triméthylétain (Figure IV-1). Une réaction spontanée a été observée conduisant à l'adduit 1,3 *trans* **XXIV** isolé avec 73% de rendement et dont la structure a été confirmée par une étude de diffraction par rayons X. La réaction avec le bromotrichlorométhane a apporté d'autres preuves du comportement radicalaire de **A1**. La réaction ne nécessite aucun initiateur radicalaire et est terminée en quelques minutes à température ambiante. Le composé spiro **XXV** est obtenu avec un rendement de 56% en mélange avec une petite quantité d'adduit *trans* **XXVI**. La formation du composé spiro **XXV** résulterait de deux réactions successives. Tout d'abord le diradical **A1** arrache un atome de brome du bromotrichlorométhane

conduisant à la formation de $\text{CCl}_3\cdot$ et d'un monoradical centré sur un atome de bore. Dans une seconde étape, $\text{CCl}_3\cdot$ arrache un proton d'un groupe *tertio*-butyle formant HCCl_3 et un nouveau diradical **XXVII** qui subit une réaction de fermeture de cycle conduisant au motif boracyclopropane. Le schéma réactionnel présenté est confirmé par le fait que le rapport **XXVI/XXV** augmente avec la quantité de BrCCl_3 utilisée.

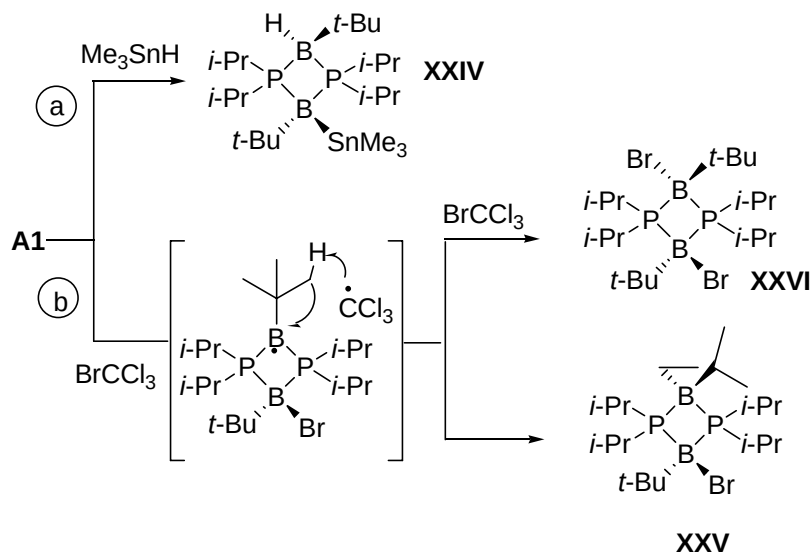


Figure IV-1 : Réactivité radicalaire du composé A1

Notons également que **A1** réagit même avec des oxydants doux. L'exemple le plus frappant est la réaction lente (3 jours à température ambiante) avec le chloroforme pour conduire aux dérivés dichlorés *cis* et *trans* (Figure IV-2).

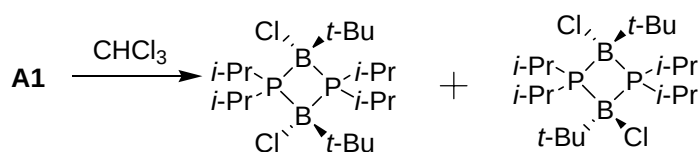


Figure IV-2 : Réaction de A1 avec le chloroforme

Ces études ont prouvé que bien qu'étant exceptionnellement stable par rapport à ses homologues carbonés, le diradical **A1** conserve une réactivité de type radicalaire.

B Etude de la catalyse de polymérisation :

I Polymérisation en solution:

Afin de pousser plus loin nos investigations sur la réactivité de type radicalaire de **A1**, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'amorcer des réactions de polymérisation. Nous avons utilisé les composés **A1** et **XXXI** comme amorceurs de polymérisation du styrène, de l'acrylate de méthyle et du méthacrylate de méthyle. Les expériences ont, dans un premier temps, été menées en solution avec un rapport monomère/amorceur de l'ordre de 30 (Figure IV-3).

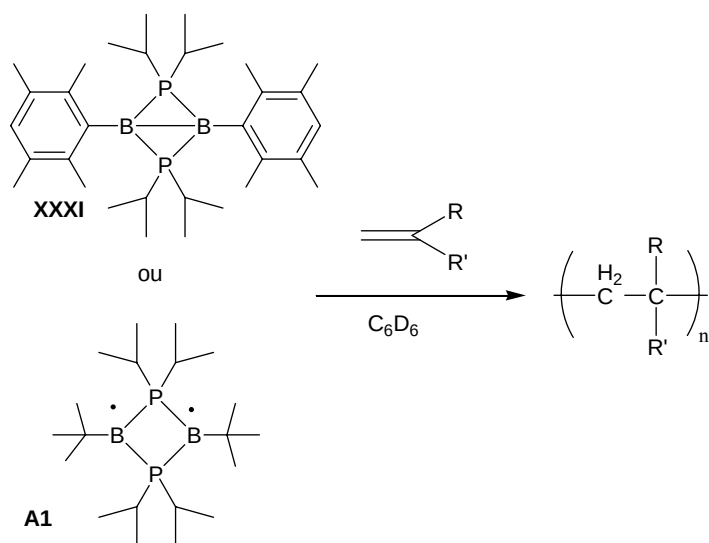


Figure IV-3 : Amorçage de polymérisations en solution avec **A1** et **XXXI**

Un tube RMN est chargé avec de l'amorceur et du monomère selon le rapport voulu, du benzène deutéré est ajouté. Le tube est alors placé dans un bain d'huile à une température donnée et un tube témoin sans amorceur y est également placé. Le lendemain, nous contrôlons par RMN si la polymérisation a eu lieu. S'il ne s'est rien passé, nous augmentons par palier de 10°C jusqu'à trouver la température où seul le tube avec l'amorceur polymérise. Nous le laissons alors à cette température le temps nécessaire pour voir disparaître les signaux des protons éthyléniques caractéristiques du monomère. Les résultats suivants ont été obtenus :

Tableau 1 : Polymérisation avec le diradical A1 en solution

Monomère	Monomère/amorceur	Temps	Température de polymérisation
Styrène	32	1 jour	80°C
Acrylate de méthyle	20	1 jour	25°C
Méthacrylate de méthyle	30	2 jours	50°C

Tableau 2 : Polymérisation avec le composé XXXI en solution

Monomère	Monomère/amorceur	Temps	Température de polymérisation
Styrène	32	1 jour	110°C
Acrylate de méthyle	20	4 jours	50°C
Méthacrylate de méthyle	30	1 semaine	70°C

Le styrène est de loin le monomère dont la réactivité vis-à-vis des composés étudiés est la moindre. Il faut chauffer à 80°C pour polymériser sélectivement du styrène avec **A1**. Avec **XXXI** il faut chauffer à 110°C, température à laquelle le styrène polymérise également tout seul donc **XXXI** n'est pas un amorceur très efficace pour la polymérisation du styrène. Les acrylates, plus électrophiles, sont plus réactifs vis-à-vis des composés **A1** et **XXXI** dont les radicaux sont plutôt nucléophiles car portés par un bore anionique. Ainsi, **A1** initie la polymérisation de l'acrylate de méthyle à température ambiante tandis que **XXXI** l'initie lui à 50°C. Dans le cas du méthacrylate de méthyle, il y a polymérisation sélective à 50°C avec **A1** et à 70°C avec **XXXI**. Il est intéressant de noter que le composé **XXXI**, bien que n'étant pas lui même un diradical possède une certaine réactivité radicalaire. Cette réactivité, certes plus faible que celle de **A1**, peut s'expliquer par l'inversion du papillon dont la barrière est faible et l'état de transition est diradicalaire⁷. Le composé **XXXI** est tout de même nettement moins réactif que le diradical **A1**. La forme fermée doit être beaucoup plus difficile d'accès pour les réactifs, l'encombrement stérique apporté par les groupements duryle étant assez important.

II Polymérisation en masse :

Nous nous sommes alors intéressés aux polymères obtenus. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur une publication récente qui décrivait l'utilisation de précurseurs de diradicaux pour initier des polymérisations⁸. Les expériences se font sans solvant, pendant 2h30 à 100°C. Dans ces conditions, le monomère seul ne polymérise quasiment pas (2%) sauf l'acrylate de méthyle (18%) alors que des conversions bien supérieures ont été obtenues quand les composés **A1** ou **XXXI** sont présents. Avec le composé **XXXI**, nous avons obtenu des polymères avec des chaînes assez courtes, des conversions plutôt moyennes mais avec des indices de polydispersité indiquant tout de même un certain contrôle de la polymérisation.

Tableau 3 : Polymérisation avec XXXI sans solvant

Monomère	Monomère/amorceur	Mn	Ip	Rendement
Acrylate de méthyle	140	28000 Da	1,7	65%
Méthacrylate de méthyle	400	52000 Da	1,7	65%

Le diradical **A1** est beaucoup plus réactif et dans de telles conditions, la polymérisation est très rapide et le solide obtenu est difficilement solubilisable dans le THF. Nous avons alors adouci les conditions en effectuant la polymérisation pendant une heure à 70°C, les résultats suivants ont été obtenus :

Tableau 4 : Polymérisation avec A1 sans solvant

Monomère	Monomère/amorceur	Mn	Ip	Rendement
Acrylate de méthyle	40	33000 Da	3,8	90%
Méthacrylate de méthyle	40	30000 Da	4,3	87%

Les résultats de polymérisation en masse confirment la plus grande activité du diradical **A1** en tant qu'amorceur. Avec un rapport monomère/amorceur faible, la conversion est quantitative et les chaînes sont assez longues. Nous observons aussi qu'avec l'initiateur le plus actif, il y a un moins bon contrôle de la polymérisation. Les indices de polydispersité élevés indiquent la difficulté à contrôler la taille des polymères formés, le mécanisme doit être assez anarchique avec notamment divers phénomènes de transfert de chaînes.

III Conclusion :

Ce travail nous a permis de vérifier en conditions non stoechiométriques la réactivité radicalaire du diradical **A1**. Même le composé **XXXI** dans lequel les deux bores sont reliés par une liaison σ étirée a permis d'initier des polymérisations d'acrylates. Les résultats obtenus en masse indiquent dans le cas du composé **XXXI** une polymérisation relativement contrôlée. Des tests en conditions favorables à la formation d'oligomères (faible rapport monomère/amorceur) ont été menés mais il a été impossible de conclure que la formation d'oligomères était favorisée. La réaction stoechiométrique entre une oléfine et un diradical a également été testée, malheureusement, il n'a pas été possible d'isoler un adduit.

C Additions 1,3 d'électrophiles sur les 1,3-diradicaloïdes :

Suite à la synthèse du diradical **A1**, Schoeller *et al.* ont mené des études théoriques pour mieux comprendre l'étonnante stabilité de **A1**. Dans cette étude, ils ont établi théoriquement le diagramme orbitalaire du diradical (Figure IV-4).

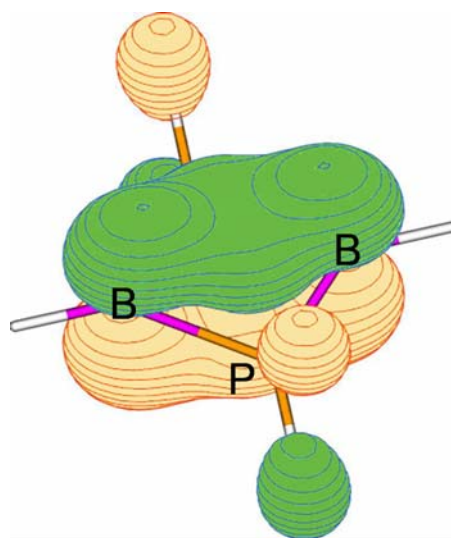


Figure IV-4 : Orbitale moléculaire la plus haute occupée (HO) de **A1**

Sur cette figure, apparaît très clairement une densité électronique dans l'espace entre les atomes de bore. Le recouvrement entre les deux orbitales 2p des atomes de bore serait de type π sans qu'il y ait de liaison σ entre eux. Les orbitales frontières de **A1** étant semblables à celles d'une oléfine, nous nous sommes demandés s'il n'était pas envisageable d'observer une réactivité analogue à celle des alcènes. Nous avons alors décidé d'étudier une réaction classique de la chimie des oléfines, l'addition d'acides de Brønsted⁹.

I Réactions avec le diradical **A1** :

I.1 Addition de HCl sur le diradical **A1**:

La réaction avec l'acide chlorhydrique s'effectue dans le toluène à basse température. L'addition stoechiométrique d'une solution de HCl dans l'éther à -78°C sur le diradical **A1** conduit à une décoloration rapide de la solution (Figure IV-5). Le produit est repris au pentane et des cristaux incolores sont obtenus en refroidissant une solution saturée à -30°C (Figure IV-6).

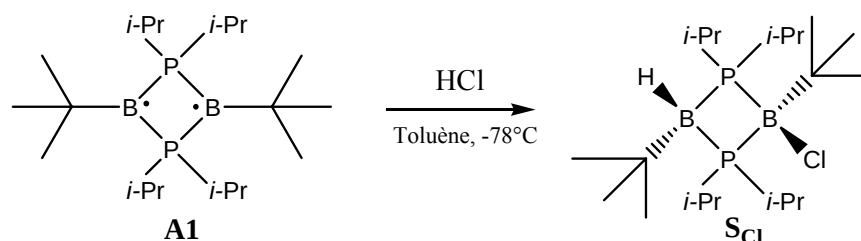


Figure IV-5 : Réaction de **A1** avec l'acide chlorhydrique

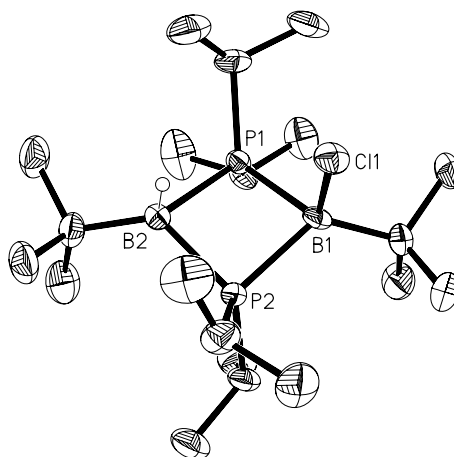


Figure IV-6 : Vue du composé **S_{Cl}** à l'état solide

Le composé **S_{Cl}** obtenu résonne en RMN du ^{31}P à 12 ppm et deux signaux dans la zone caractéristique de bores tétracoordinnés sont observés en RMN du ^{11}B ($\delta=5,6$ ppm pour le

bore portant le chlore et -15,0 ppm pour celui portant le proton). La structure RX est caractérisée par des liaisons P-B allongées (1,99 et 2,05 Å) par rapport au diradical. Le cycle PBPB est replié avec un angle entre les plans BPB de 26,4°. Seul le composé *cis* est obtenu indiquant que l'addition a très probablement lieu selon un mécanisme concerté. Notons également que S_{Cl} est stable à l'air alors que le produit de départ **A1** est très sensible à l'oxygène.

I.2 Addition d'acide trifluorométhanesulfonique sur **A1** :

Afin de pousser plus loin nos investigations sur la réactivité de **A1** vis-à-vis des électrophiles, nous avons testé la réaction avec HOTf en conditions stoechiométriques. La réaction est encore effectuée dans le toluène à -78°C. Après 1h d'agitation à cette température, la décoloration est complète indiquant que tout le produit de départ a été consommé. Deux résonances sont observées en RMN du ^{31}P , une majoritaire à 3,5 ppm et une minoritaire à 9 ppm. Une extraction au pentane permet de séparer les deux composés, seul celui résonant à 3,5 ppm (S_{OTf}) est soluble dans le pentane. La RMN du ^{11}B de ce composé est cohérente avec l'addition de H^+ et de TfO^- sur **A1** ($\delta=6,25$ ppm pour le bore portant le triflate et -17,93 ppm pour celui avec le proton) et l'analyse par spectrométrie de masse confirme cette hypothèse avec un pic à $m/z=520$ correspondant à l'addition de HOTf sur le diradical **A1**. En refroidissant la fraction de pentane préalablement concentrée, des monocristaux incolores de S_{OTf} ont été obtenus et ont permis une analyse par diffraction des rayons X. La structure RX correspond bien au produit d'addition de HOTf sur **A1** mais de manière surprenante, un réarrangement d'un groupe *tertio*-butyle en *iso*-butyle s'est produit sur le bore portant le triflate (Figure IV-7).

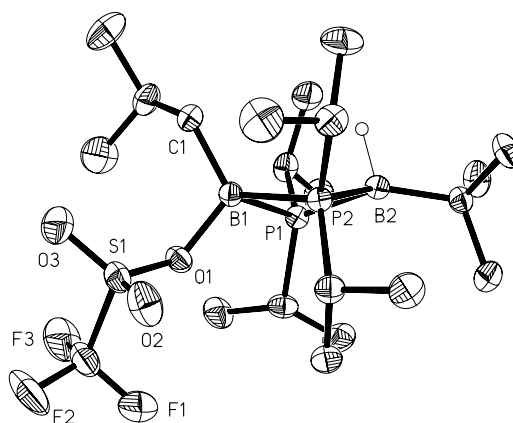


Figure IV-7 : Vue du composé S_{OTf} à l'état solide

Dans ce cas, seul l'adduit *trans* est observé ce qui laisse penser que la réaction a eu lieu selon un mécanisme par étapes. Le cycle PBPB est encore replié (angle entre les plans BPB de $27,5^\circ$) et les liaisons P-B sont étirées (2,03 Å). Notons que ce composé est instable et se décompose en 2 semaines à température ambiante pour mener au composé D_{OTf} qui résonne sous forme d'un doublet à 9 ppm en RMN du ^{31}P . Une analyse par diffraction des rayons X d'un cristal a permis de déterminer que ce produit de décomposition était le (bis(*diisopropyl*phosphonium)tertiobutylborate)triflate résultant du clivage de deux liaisons P-B (Figure IV-8).

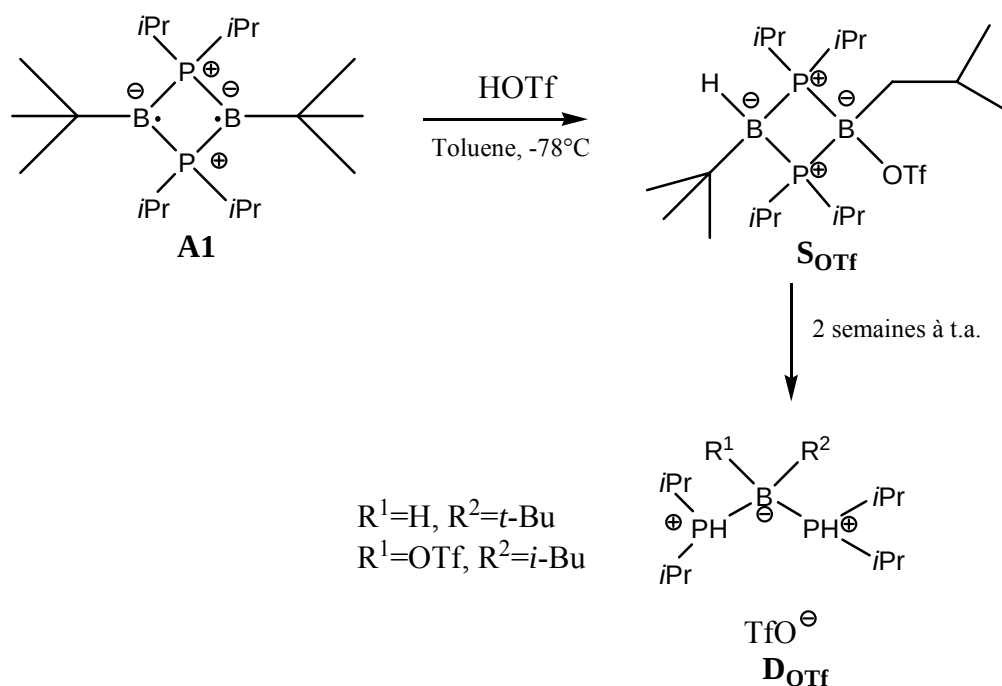


Figure IV-8 : Réaction de A1 avec l'acide trifluorométhanesulfonique

I.3 Etude du réarrangement observé :

Le réarrangement qui a eu lieu est similaire à celui observé par Hennion et *al.* en 1957 lors de tentatives de synthèse de tri(*tertio*-butyl)borane¹⁰. Ils ont trouvé en préparant du tri(*tertio*-butyl)borane que lors de la distillation à pression atmosphérique, le composé obtenu était systématiquement du tri(*iso*-butyl)borane. En 1966, ils ont mené des études sur la cinétique de ce réarrangement qui se produisait à des températures supérieures à 120°C¹¹. Il en est ressorti que ce réarrangement était un processus du premier ordre et ont proposé le mécanisme suivant (Figure IV-9).

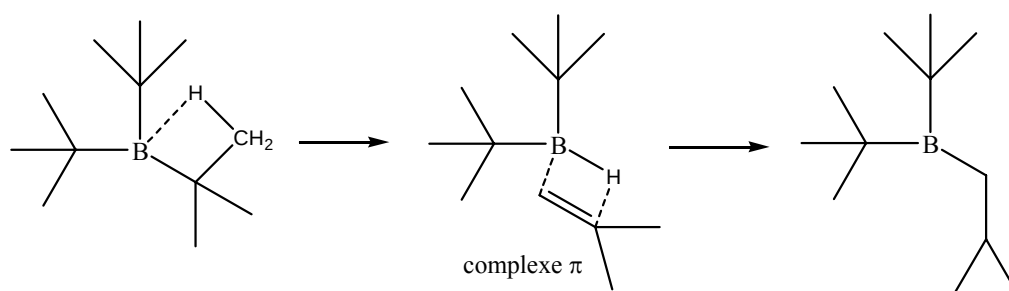


Figure IV-9 : Mécanisme d'isomérisation proposé par Hennion

Dans notre cas, ce réarrangement ne s'est pas produit quand l'anion utilisé était un chlorure. Ceci est probablement dû au fait qu'avec le chlorure plus petit que le triflate, il n'y a pas de gêne stérique pour l'addition du chlorure et donc le réarrangement n'a pas le temps de se produire, la réaction avec HCl peut alors s'effectuer selon un mécanisme concerté. Avec l'anion triflate, suffisamment gros pour ralentir la cinétique d'addition, le réarrangement s'est produit à -78°C alors que le réarrangement reporté par Hennion ne se produit qu'à partir de 120°C. Deux facteurs peuvent expliquer cela, un facteur stérique et un facteur électronique. Dans notre cas, l'encombrement stérique autour du bore est plus important que pour un tri(*tertio*-butyl)borane. Cet encombrement stérique favorise le processus d'isomérisation afin de diminuer la gêne stérique entre le groupe *tertio*-butyle et les groupes *iso*-propyle portés par les atomes de phosphore adjacents. La présence de deux sites cationiques phosphonium autour du bore augmente son électrophilie ce qui facilite l'abstraction d'hydrure de la première étape

de ce mécanisme. La formation de **S_{OTf}** pourrait s'expliquer par un mécanisme en plusieurs étapes (Figure IV-10).

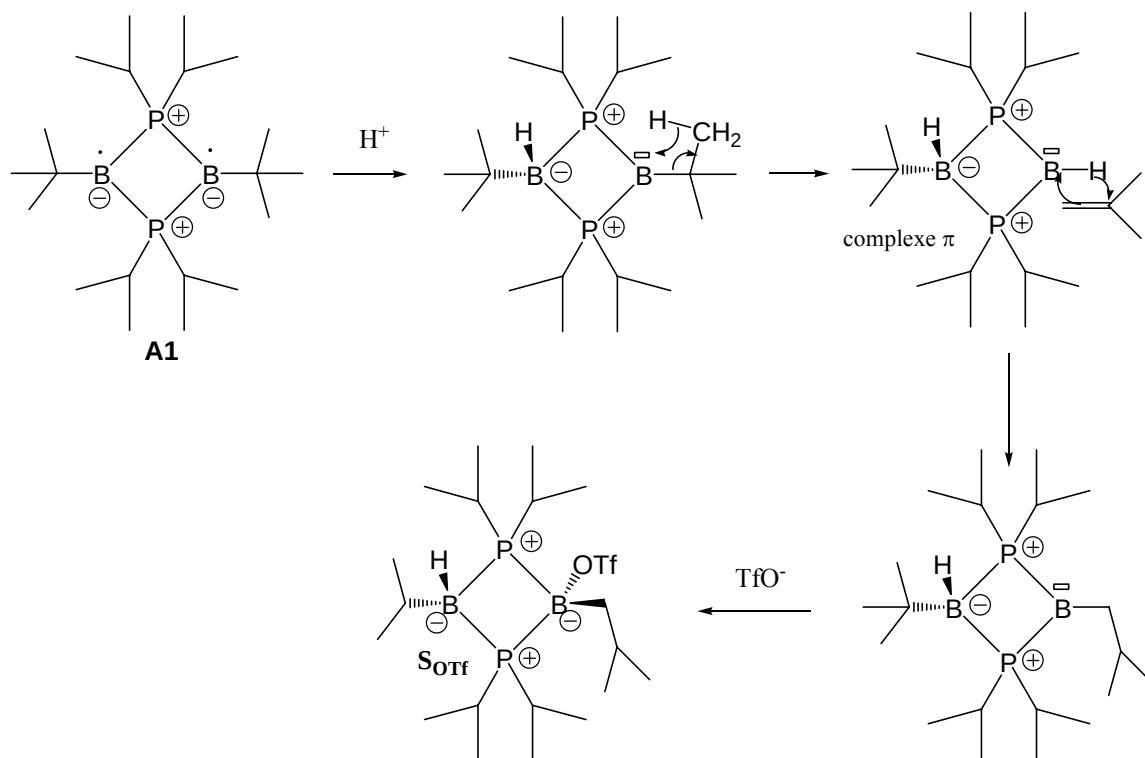


Figure IV-10 : Mécanisme postulé pour l'isomérisation menant à **S_{OTf}**

La première étape est l'addition de H^+ sur le diradical **A1** menant à un composé avec un borane et un borate. S'ensuit l'abstraction d'un hydruure du *tertio*-butyle adjacent par le borane menant ainsi à un complexe π entre le borane obtenu et l'isoprène. Cette abstraction d'hydruure est peut-être favorisée par une liaison agostique entre l'orbitale σ_{CH} et l'orbitale vide p_z du borane, en effet, il a été démontré que dans des composés de type $M(t-Bu)_3$, ($M=B, Ga, In$), ce type d'interaction était présent et favorisait l'isomérisation d'un groupement *tertio*-butyle¹². L'isoprène s'insère ensuite dans la liaison B-H et on obtient alors un borane portant un *iso*-butyle. Enfin, le triflate vient s'additionner sur le borane désormais plus accessible et le composé **S_{OTf}** est ainsi obtenu.

II Réactions sur le composé dissymétrique 4 :

Nous avons décrit dans le second chapitre la synthèse de composés dissymétriques au niveau des atomes de bore. Nous avons vu que le composé **4** avec un phényle sur un bore et un *tertio*-butyle sur l'autre était un bicycle en équilibre avec la forme diradicalaire en solution. Des bicycles « purs » tels **XXXI** possèdent une réactivité radicalaire dans le cas de l'amorçage de polymérisations, il semble donc raisonnable de penser qu'un bicycle en équilibre avec son isomère diradicalaire tel que **4** pourrait présenter une réactivité similaire à un diradical « pur » vis-à-vis des électrophiles. Le fait que le composé **4** soit dissymétrique nous permettra également de mieux comprendre le mécanisme d'addition électrophile grâce à la régiosélectivité qui pourrait être observée dans ce cas.

II.1 Réaction du composé **4** avec HCl

La réaction avec l'acide chlorhydrique s'effectue dans le pentane à basse température. L'addition stoechiométrique d'une solution de HCl dans l'éther à -78°C sur le bicycle **4** conduit à une décoloration rapide de la solution (Figure IV-11). La solution est concentrée et des cristaux incolores sont obtenus en refroidissant à -30°C (Figure IV-12).

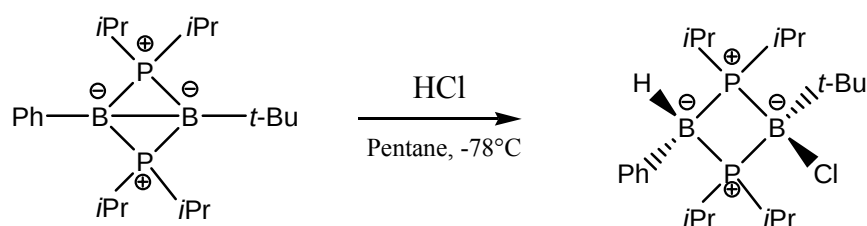


Figure IV-11 : Réaction de **4** avec l'acide chlorhydrique

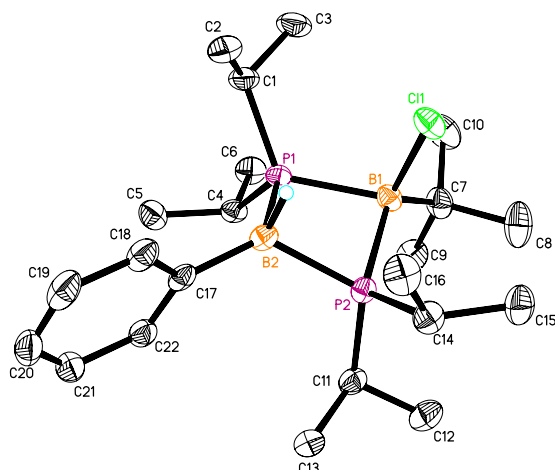


Figure IV-12 : Vue de A_{Cl} à l'état solide

Le composé A_{Cl} obtenu résonne en RMN du ^{31}P à 6 ppm et deux signaux dans la zone caractéristique de bores tétracoordinnés sont observés en RMN du ^{11}B ($\delta=6,7$ ppm pour le bore portant le chlore et $-18,7$ ppm pour celui avec le proton). Le cycle PBPB est replié avec un angle entre les plans BPB de $21,7^\circ$ et les distances P-B sont du même ordre de grandeur que dans S_{Cl} (1,98 et 2,04 Å). Comme dans le cas de S_{Cl} , le composé obtenu est stable à l'air alors que le produit de départ est très sensible aux traces d'oxygène. La structure RX nous permet d'observer la régiosélectivité de la réaction. Le proton se positionne sur le bore portant le phényle tandis que le chlorure va lui sur le bore plus encombré avec le groupement *tertio*-butyle. Seul le composé *cis* est obtenu indiquant que l'addition a certainement lieu selon un mécanisme concerté. La régiosélectivité observée est l'opposée de celle attendue dans le cas de l'addition d'acide chlorhydrique sur un alcène substitué par un phényle et un *tertio*-butyle. En effet, dans ce cas, selon la règle de Markovnikov, le produit majoritaire attendu serait celui où le proton se positionnerait sur le carbone portant l'alkyle et le chlorure sur celui portant le phényle.

II.2 Réaction du composé bicyclique **4** avec l'acide trifluorométhanesulfonique:

La régiosélectivité observée précédemment dans la réaction d'addition de HCl nous conduit à envisager deux résultats possibles pour la réaction avec HOTf. Dans le premier cas, la régiosélectivité est similaire, le proton se placerait sur le bore portant le phényle et le triflate sur celui portant le *tertio*-butyle. Dans ce cas là, le *tertio*-butyle pourrait se réarranger en *iso*-butyle comme dans le cas de **S_{OTf}** et une géométrie *trans* devrait être observée. L'autre possibilité est que la régiosélectivité change et que le proton se place sur le bore portant le *tertio*-butyle et le triflate sur celui portant le phényle. L'encombrement stérique dans ce cas ne poserait pas de problème et un composé à géométrie *cis* devrait être obtenu.

La réaction de **4** avec HOTf est effectuée dans le pentane à -78°C (Figure IV-13) à partir d'une solution de **4** contenant des impuretés non caractérisées.. Après 2 heures d'agitation à cette température, la décoloration est totale. La solution est filtrée puis concentrée et des monocristaux de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus en refroidissant la solution à -30°C (Figure IV-14). Le composé **A_{OTf}** obtenu résonne à 3,5 ppm en RMN du ³¹P et en RMN du ¹¹B, deux résonances sont observées dans la zone caractéristique de bores tétracoordinnés (4,9 et -18,3 ppm).

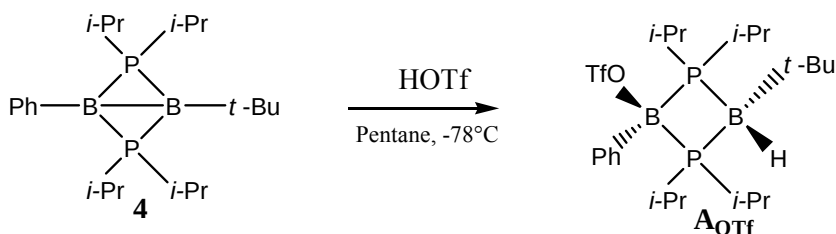


Figure IV-13 : Réaction de **4** avec l'acide trifluorométhanesulfonique

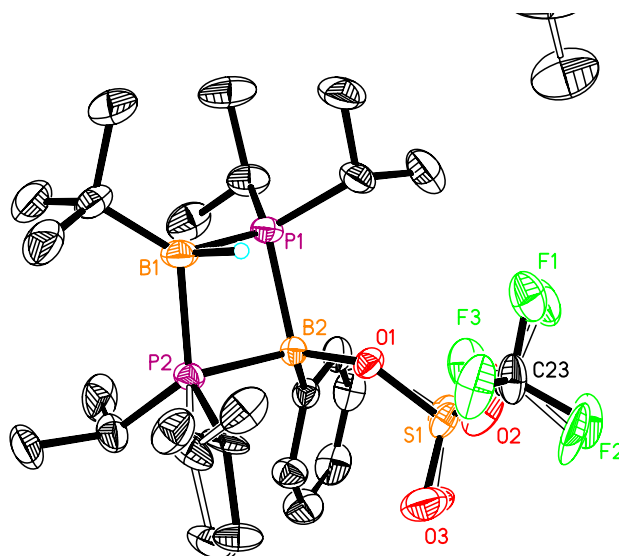


Figure IV-14 : Vue de A_{OTf} à l'état solide

La régiosélectivité a été inversée par rapport à la réaction avec HCl, le proton s'est placé sur le bore portant le *tertio*-butyle et le triflate sur celui portant le phényle. Seul le composé à géométrie *cis* est observé, le mécanisme est certainement concerté et régi par l'encombrement stérique dans ce cas. Ici aussi, le cycle PBPB est replié avec un angle entre les plans BPB de 12° et les distances P-B sont comprises entre 1,99 et 2,04 Å. Notons également que ce composé est instable et se décompose à température ambiante en solution en 2 jours (2 semaines sont nécessaires dans le cas de S_{OTf}) pour donner un produit caractérisé en RMN du ³¹P par un doublet (couplage avec un hydrogène) à +13 ppm.

Ces résultats nous ont conduit à mettre en place une collaboration avec le Dr. Laurent Maron du Laboratoire de Physique Quantique de l'Université Paul Sabatier. Les calculs en cours ont pour objectif de modéliser les orbitales moléculaires du composé dissymétrique **4**. Ceci nous permettra grâce à la représentation de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée de mieux cerner les raisons de cette régiosélectivité en examinant les coefficients des atomes de bore. Ils devraient également examiner le mécanisme d'addition dans les différents cas étudiés afin de comprendre la stéréosélectivité des réactions étudiées. Il faudra donc pour chaque exemple, examiner les mécanismes concertés ainsi que les mécanismes par étapes possibles en essayant à chaque fois de localiser l'état de transition le plus favorable afin de déterminer quel est le profil réactionnel le plus probable.

D CONCLUSION

Au début de ce chapitre, nous avons vu que malgré son étonnante stabilité, le diradicaloïde **A1** et même des analogues bicycliques conservent une réactivité de type radicalaire. En effet, il a été possible sans ajouter d'initiateur de radicaux de faire réagir **A1** avec des réactifs connus pour intervenir dans des mécanismes radicalaires tels que Me_3SnH , BrCCl_3 ... La possibilité d'amorcer des réactions de polymérisation d'oléfines a également été démontrée aussi bien pour **A1** que pour un système bicyclique tel que **XXXI**. De nombreuses voies restent à explorer concernant cette réactivité de type radicalaire. Tout d'abord, le mécanisme d'amorçage de la polymérisation reste à élucider ; se déroule-t-il par le biais d'un transfert électronique ou y a-t-il addition de l'amorceur sur l'alcène ? Vu l'encombrement stérique du diradical, on pense plutôt à un amorçage par transfert électronique mais cela reste à prouver.

Dans ce chapitre, nous avons également vu que l'analogie entre les orbitales frontières de **A1** et celles d'un alcène nous a conduit à étudier les réactions de **A1** mais aussi de **4** avec des acides de Brønsted. Nous avons montré que **A1** réagissait spontanément avec l'acide chlorhydrique et l'acide trifluorométhanesulfonique avec lequel un réarrangement inattendu se produisait. Le composé **4** dissymétrique a présenté la même réactivité que **A1** bien qu'il s'agisse d'un bicycle et non d'un diradical. Dans ce cas, la dissymétrie du réactif nous a permis d'observer la régiosélectivité de la réaction qui dans le cas de HCl est l'opposée de celle attendue pour l'addition d' HCl sur un alcène substitué par un phényle et un *tertio*-butyle. Avec HOTf , nous avons vu que le réarrangement du *tertio*-butyle n'avait pas lieu mais que la régiosélectivité était inversée par rapport à la réaction avec HCl . Une perspective intéressante de cette analogie orbitalaire serait d'utiliser **A1** comme ligand d'un complexe organométallique. En effet, les alcènes sont connus pour leur coordination aux métaux faisant intervenir de la donation σ et de la rétrodonation π . Si ce mode de coordination s'avérait possible avec **A1**, ce serait un exemple original de liaison bore-métal avec un bore donneur (Figure IV-15).

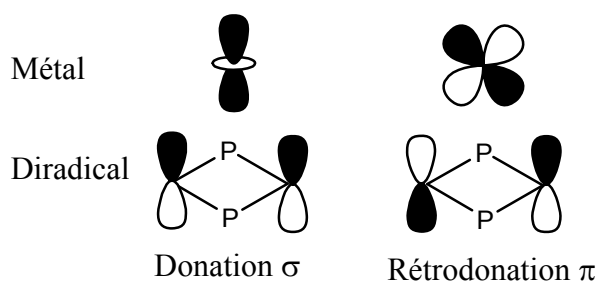


Figure IV-15 : Interaction entre les orbitales frontières de A1 et celles d'un métal riche en électrons

Des premiers tests on été effectués avec le dimère de chloroallylpalladium, ils ont mené à la formation d'un précipité noir de palladium métallique résultant de la réduction du complexe par le diradical. Nous ne désespérons pas qu'un choix judicieux de précurseur métallique puisse nous conduire à un complexe avec un diradical comme ligand.

PARTIE EXPERIMENTALE

Procédure de polymérisation en solution :

10 mg ($2,7 \cdot 10^{-2}$ mmol) de composé **A1** sont introduits sous argon dans un tube RMN. 500 μL de benzène deutéré distillé puis 50 μL ($5,8 \cdot 10^{-1}$ mmol) d'acrylate de méthyle y sont ajoutés à la seringue. Le tube est alors placé dans un bain d'huile à la température désirée et régulièrement contrôlé par RMN. Un tube témoin avec les mêmes conditions mais sans amorceur est systématiquement préparé.

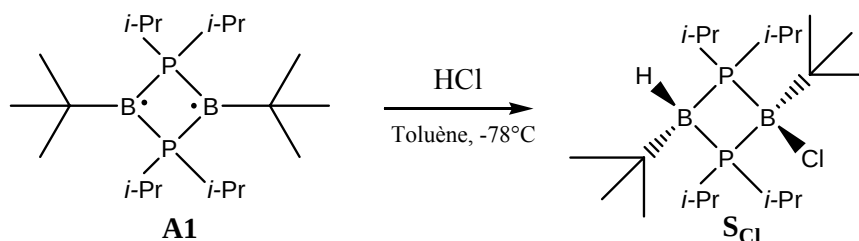
Procédure de polymérisation sans solvant :

30 mg ($5,7 \cdot 10^{-2}$ mmol) de composé **XXXI** sont pesés sous argon dans un tube de Schlenk. 2 mL (20 mmol) de méthacrylate de méthyle sont ajoutés à la seringue et le système est chauffé sous agitation pendant 2h30 à 100°C. Le monomère restant est évaporé, du THF est ajouté pour dissoudre le polymère et ce dernier précipite après ajout de méthanol, il ne reste plus qu'à filtrer et le polymère est obtenu sous forme solide, il est alors possible de déterminer le rendement par pesée. Le polymère est dissout dans du THF pour l'analyser en GPC.

Caractérisation des polymères :

polystyrène:	polyacrylate de méthyle:	polyméthylméthacrylate:
RMN ^1H (C_6D_6 , 250MHz)	RMN ^1H (C_6D_6 , 250MHz)	RMN ^1H C_6D_6 250MHz
7,1 – 6,6 ppm (m, 5 H_{aro})	3,44 ppm (m, 3H, OCH_3)	3,35 ppm (s, 3H, OCH_3)
2,4 ppm (m, 1H, Ph-CH)	2,62 ppm (m, 1H, CH-CO ₂ Me)	2,07 ppm (m, 3H, CH_3)
1,6 ppm (m, 1H)	2,27 ppm (m, 1H)	1,24 ppm (m, 1H)
0,9 ppm (m, 1H)	1,83 ppm (s, 1H)	1,03 ppm (m, 1H)

Réaction:



Une solution de **A1** dans le toluène (50 mg, 0,135 mmol dans 2 mL) est placée dans un bain à -78°C . 70 μL (0,140 mmol) de HCl (2M dans l'éther diéthylique) sont additionnés à l'aide d'une microsiringue. Après 5 minutes d'agitation, la décoloration est totale indiquant la fin de la réaction. La solution est alors concentrée à 0.5 mL et placée au congélateur. Des cristaux incolores de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X ont été obtenus (29 mg, 0,071 mmol, 54%).

Caractérisation :

RMN ^1H (C_6D_6 , 300 MHz)

2,19 (m, 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
1,47 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}}=^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz)
1,22 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}}=^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz)
1,16 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
1,13 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
1,09 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}}=^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz)
1,05 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^3J_{\text{PH}}=^3J_{\text{HH}}=6.9$ Hz)
HB non observé

RMN ^{31}P (C_6D_6 , 121 MHz)

12,2 (large)

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75,5 MHz)

35,2 (pseudo-t, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{CP}}=6,1$ Hz)
31,7 (pseudo-t, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $^3J_{\text{CP}}=4,1$ Hz)
26,7 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^1J_{\text{CP}}=23,5$ Hz)
22,1 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
22,0 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}}=6,9$ Hz)
21,8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
21,7 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}}=1,6$ Hz)
21,0 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $^2J_{\text{CP}}=2,0$ Hz)
B- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ non observés

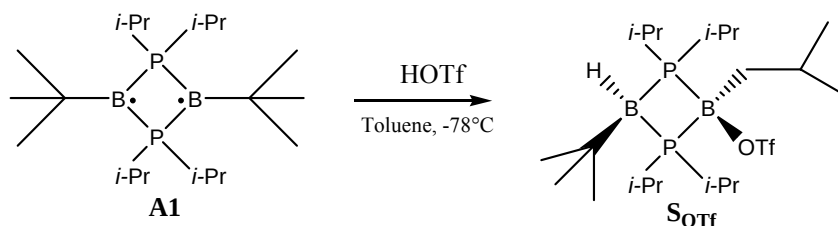
RMN ^{11}B (C_6D_6 , 96MHz)

5,6 (s, **B**Cl)
-15,0 (s, **B**H)

EIMS (70eV): m/z (%): 406 (8) [M^+], 349 (6) [$\text{M}-(t\text{-Bu})$], 315 (3) [$\text{M}-(t\text{-Bu})\text{-Cl}$]

Température de fusion: 98°C

Réaction :



Une solution de **A1** (175 mg, 0,473 mmol dans 4 mL de toluène) est placée dans un bain à -78°C . 42 μL (0,475 mmol) de HOTf sont ajoutés à l'aide d'une microsiringue. Après 1 heure à cette température, la décoloration est totale indiquant la fin de la réaction. Le toluène est évaporé, du pentane est ajouté et la solution est filtrée. La solution obtenue est alors concentrée à 1 mL et placée au congélateur. Des cristaux incolores de **SOTf** sont obtenus (112 mg, 0,215mmol, 45%).

Caractérisation :

RMN ^1H (C_6D_6 , 500MHz)

2,80 (m, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 2,57 (s, 1H, BH)
 2,25 (m, 3H, $\text{CH}_{(\text{iBu})}$ + $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 1,38 (m, 8H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$ + $\text{CH}_2(\text{iBu})$)
 1,32 (d, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iBu})$)
 1,26 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 1,24 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 1,22 (s, 9H, $\text{CH}_3(\text{tBu})$)
 1,21 (pseudo-q, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)

RMN ^{31}P (C_6D_6 , 201MHz)

3,2 (large)

RMN ^{19}F (C_6D_6 , 200MHz)

-0.86 (s)

EIMS (70eV): m/z (%): 520 (2) $[\text{M}^+]$, 463 (1) $[\text{M}-(\text{t-Bu})]$

Température de fusion: 105°C

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 125MHz)

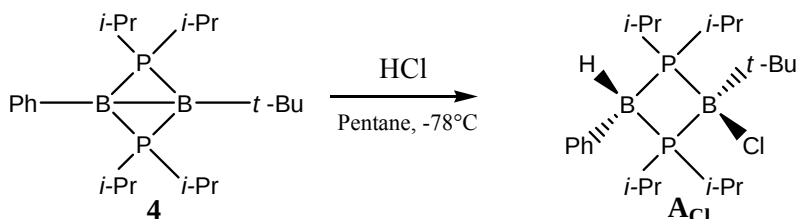
34,75 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 30,04 (s, $\text{CH}_2(\text{iBu})$)
 26,58 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=7\text{ Hz}$)
 25,69 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iBu})$)
 23,94 (pseudo-t, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=24\text{ Hz}$)
 20,87 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$ + $\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 19,97 (s, $2\text{CH}(\text{CH}_3)_2(\text{iPr})$)
 19,72 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3(\text{tBu})$)
 B-C(CH_3)₃ non observés

RMN ^{11}B (C_6D_6 , 160MHz)

6,2 (s, **B**(OTf)(iBu))

-17,9 (s, **B**(H)(tBu))

Réaction :



Une solution de **4** dans le pentane (90 mg, 0,231 mmol dans 2 mL) est refroidie à -78°C . 115 μL (0,231 mmol) de HCL (2M dans l'éther diéthylique) sont ajoutés à la microseringue. Après 10 minutes d'agitation, la décoloration est complète indiquant la fin de la réaction. La solution est alors concentrée à 0,5 mL puis placée au congélateur. Des cristaux incolores sont obtenus (37 mg, 0,087mmol, 37%).

Caractérisation :

RMN ^1H (CDCl_3 , 500MHz)

7,44 (d, 2H, H_{meta} , 7,8 Hz).
 7,19 (t, 2H, H_{ortho} , $J_{\text{HH}}=7,8$ Hz)
 7,13 (m, 1H, H_{para})
 3,39 (large, 1H, BH)
 2,71 (m, 4H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 1,49 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=6,9$ Hz)
 1,47 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=6,9$ Hz)
 1,40 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=6,9$ Hz)
 1,24 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=6,9$ Hz)
 1,14 (s, 9H, $\text{CH}_3(\text{tBu})$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 125 MHz)

135,63 (s, C_{meta})
 127,04 (s, C_{ortho})
 125,01 (s, C_{para})
 30,71 (s, $\text{CH}_3(\text{tBu})$)
 27,17 (pseudo-t, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=22,7$ Hz)
 23,30 (pseudo-t, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=7,2$ Hz)
 22,17 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 21,66 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 21,45 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 20,51 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 B-C(CH_3)₃ non observé

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 201 MHz)

6,3 (large)

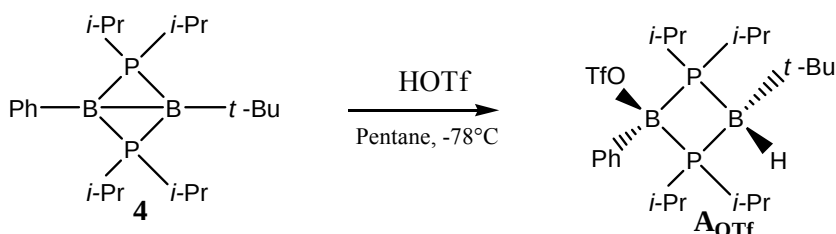
RMN ^{11}B (CDCl_3 , 160 MHz)

6.72 (s, $\text{B}(\text{Cl})(\text{tBu})$)
 -18.37 (s, $\text{B}(\text{H})(\text{Ph})$)

ESIMS: m/z (%) : 449,4 (50) [$\text{M}^+ \text{Na}$], 391,4 (100) [$\text{M}-\text{tBu}-\text{H}+\text{Na}$]

Température de fusion: $141,5^{\circ}\text{C}$

Réaction:



Une solution de composé **4** dans le pentane (90 mg, 0,231 mmol dans 2 mL) est refroidie à -78°C . 20 μL (0,226 mmol) d'acide trifluorométhanesulfonique sont ajoutés à la microsiringue. Après deux heures d'agitation à cette température, la décoloration est totale. La solution est alors filtrée à l'aide d'une cannule, le résidu est concentré puis placé au congélateur. Des cristaux incolores de qualité suffisante pour une analyse par diffraction des rayons X sont obtenus (25 mg, 0,046 mmol, 20%).

Caractérisation :

RMN ^1H (C_6D_6 , 300MHz)

7,49 (t, 2H, H_{ortho} , 7,5 Hz).
 7,25 (pseudo-t, 2H, H_{meta} , $J_{\text{HH}}=7,5$ Hz)
 7,18 (t, 1H, H_{para})
 3,85 (large, 1H, BH)
 2,76 (m, 4H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 2,37 (m, 4H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 1,43 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=7,5$ Hz)
 1,33 (s, 9H, $\text{CH}_3(\text{tBu})$)
 1,26 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=7,5$ Hz)
 1,24 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=7,5$ Hz)
 1,01 (pseudo-q, 6H, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^3J_{\text{HH}}=^3J_{\text{PH}}=7,5$ Hz)

RMN ^{31}P (C_6D_6 , 201 MHz)

3,9 (large)

RMN ^{19}F (C_6D_6 , 300 MHz)

-78,1

EI (70 eV): m/z (%) : 540 [M^+], 470 [M-H-CF_3^+], 391 [M-OTf^+]

RMN ^{13}C (C_6D_6 , 75,5 MHz)

136,2 (s, C_{ortho})
 127,5 (s, C_{meta})
 125,7 (s, C_{para})
 119,2 (q, $^1J_{\text{CF}}=317,5$, CF_3)
 31,6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)
 28,8 (pseudo-t, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=23,2$ Hz)
 23,7 (pseudo-t, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$, $^1J_{\text{CP}}=7,0$ Hz)
 22,7 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 22,3 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 21,7 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 21,5 (s, $\text{CHCH}_3(\text{iPr})$)
 B-C non observés

RMN ^{11}B (C_6D_6 , 160 MHz)

4,9 (s, B(OTf)(tBu))
 -18.3 (s, B(H)(Ph))

Température de fusion: 155°C

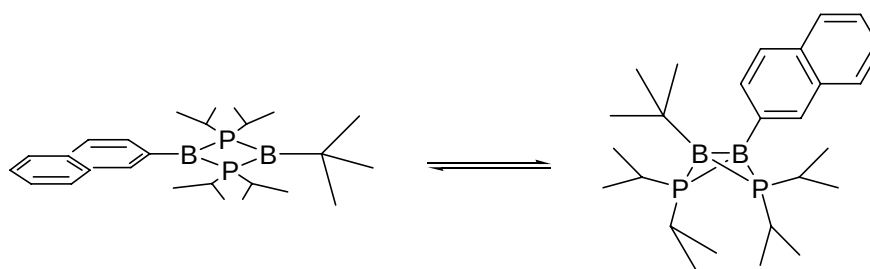
REFERENCES :

1. Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Science* **2002**, 295, 1880-1881.
2. Schoeller, W. W.; Rozhenko, A.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3611-3617.
3. (a) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, 4, 522-525; (b) Jung, Y. S.; Head-Gordon, M. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 7475-7481
4. Seierstad, M.; Kinsinger, C. R.; Cramer, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3894-3896
5. Cheng, M. J.; Hu, C. H. *Molecular Phys.* **2003**, 101, 1319-1323.
6. Amii, H.; Vranicar, L.; Gornitzka, H.; Bourissou, D.; Bertrand, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1344-1345.
7. Scheschkewitz, D.; Amii, H.; Gornitzka, H.; Schoeller, W.W.; Bourissou, D.; Bertrand, G., *Ang. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 585-587.
8. Rule, J. D.; Wilson, S. R.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12992-12993.
9. Baliga, B. T.; Whalley, E. *Can. J. Chem.* **1964**, 42, 1019.
10. Hennion, G. F.; McCusker, P. A.; Ashby, E. C.; Rutkowski, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5190-5191.
11. Rossi, F. M.; McCusker, P. A.; Hennion, G. F. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 450-452.
12. Cowley, A. R.; Downs, A. J.; Marchant, S.; Macrae, V. A.; Taylor, R.A. *Organometallics* **2005**, 24, 5702-5709.

CONCLUSION

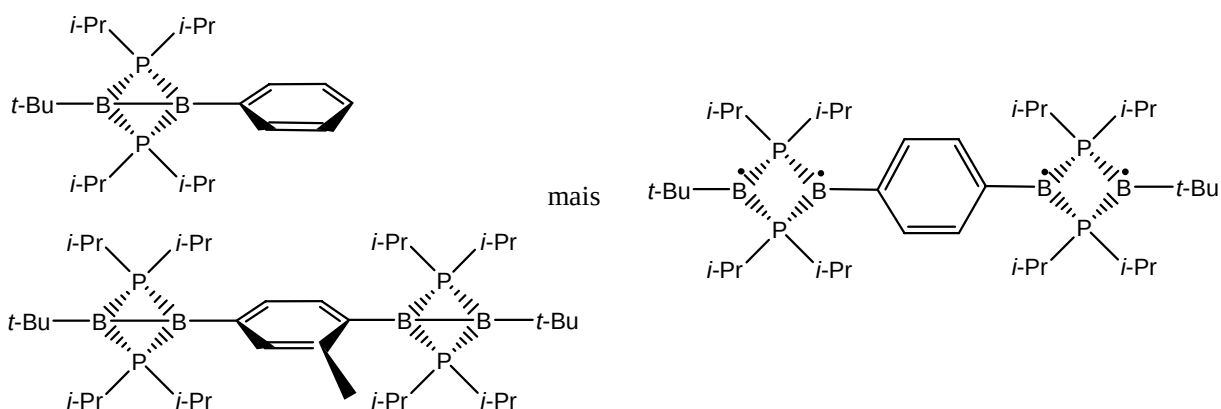
CONCLUSION GENERALE

L'objectif de travail était d'étudier différents aspects des diradicaux formés d'un squelette PBPB. Dans ce contexte, nous avons cherché à mieux cerner les effets induits par les substituants placés sur les atomes de bore et de phosphore. Nous avons synthétisé un modèle dissymétrique au niveau des atomes de bore (un groupement *tertio*-butyle et un groupement 2-naphthyle).

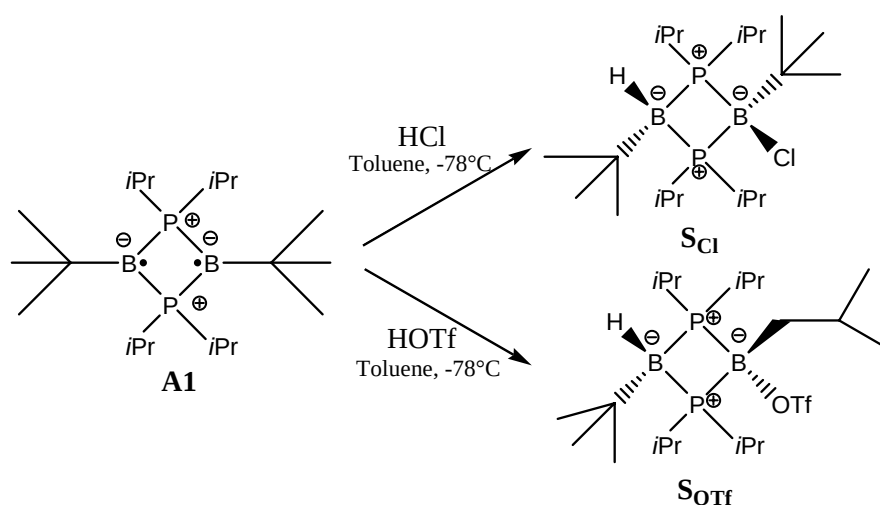


Nous avons vu que ce dernier adoptait une structure bicyclique à l'état solide, ceci nous indique que les effets des substituants *tertio*-butyle et phényle ne sont pas additifs. Des expériences de RMN du ^{31}P à basse température ont montré qu'en solution, ce composé est en équilibre avec son isomère diradicalaire plan.

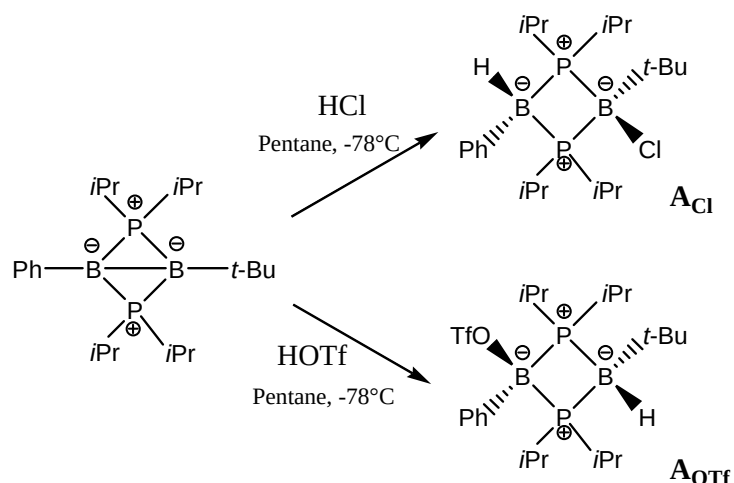
Puis, nous avons vu, comment à la lumière de ce comportement nouveau, il était possible d'expliquer les phénomènes observés lors des premières expériences de caténation de diradicaux. Afin de confirmer l'importance de la communication à travers un espaceur dans la stabilisation de la forme tétraradicalaire, nous avons entrepris la synthèse de nouveaux modèles de tétraradicaux. Ces expériences nous ont confirmé que pour obtenir un tétraradical, il était nécessaire d'utiliser un espaceur antiferromagnétique sans encombrement stérique afin de permettre une communication efficace entre les deux unités diradicalaires.



Enfin, nous avons examiné la réactivité des diradicaux PBPB. Nous avons vu que **A1** et même son analogue bicyclique **XXXI** pouvaient initier des réactions de polymérisation. Ensuite, nous nous sommes penchés sur la réactivité vis-à-vis des acides de Brønsted de **A1** et du composé dissymétrique portant un *tertio*-butyle et un phényle sur les atomes de bore. La réaction de **A1** avec HOTf nous a permis d'observer un réarrangement original d'un groupement *tertio*-butyle en *iso*-butyle.



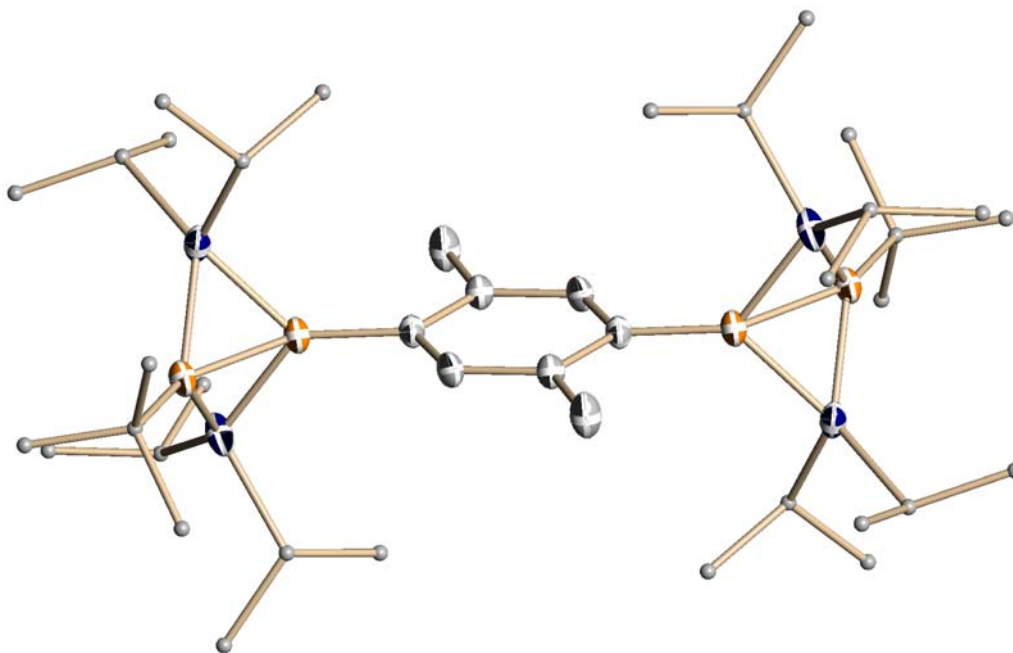
Les réactions avec le composé dissymétrique nous ont permis d'observer la régiosélectivité de l'addition d'acides de Brønsted. La réaction avec HCl a la régiosélectivité inverse de celle attendue dans le cas de l'addition d'HCl sur un alcène substitué par un *tertio*-butyle et un phényle. Avec HOTf, la régiosélectivité observée est l'inverse de celle avec HCl certainement pour des raisons d'encombrement stérique.



Tous ces résultats nous ont amené à mettre en place une collaboration avec le Docteur Laurent Maron pour expliciter ces phénomènes grâce à des calculs théoriques.

A la suite de ces travaux, il serait intéressant de chercher d'autres types de réactivité des diradicaux à squelette PBPB. La coordination à un centre métallique serait notamment un bel exemple. Les travaux sur la caténation devraient permettre de poursuivre les recherches sur la synthèse de polyradicaux singulets qui devraient avoir des propriétés de conduction métallique intéressantes.

ANNEXES



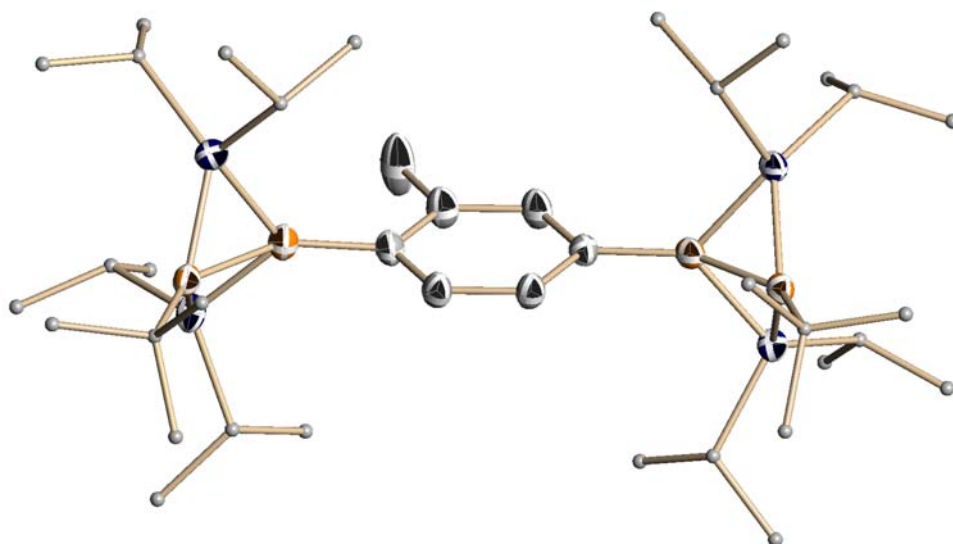
Empirical formula	C ₄₀ H ₈₂ B ₄ P ₄	
Formula weight	730.18	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.6416(14) Å	α = 99.409(2)°.
	b = 9.9192(15) Å	β = 99.848(2)°.
	c = 15.161(2) Å	γ = 117.657(2)°.
Volume	1215.4(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	0.998 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.179 mm ⁻¹	
F(000)	402	
Crystal size	0.51 x 0.43 x 0.24 mm ³	
Theta range for data collection	2.41 to 26.37°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	9909	
Independent reflections	4917 [R(int) = 0.0182]	
Completeness to theta = 26.37°	99.1 %	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.9583 and 0.9142	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4917 / 34 / 281	

Goodness-of-fit on F^2	1.026
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0391$, $wR_2 = 0.1122$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.1201$
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.165 e.Å ⁻³

B(1)-C(1)	1.613(2)	B(1)-B(2)	1.871(2)
B(1)-P(1)	1.8966(16)	B(1)-P(2)	1.8974(16)
B(2)-C(17)	1.5792(18)	B(2)-P(1)	1.8751(16)
B(2)-P(2)	1.8766(16)	P(1)-C(5)	1.8462(16)
P(1)-C(8D)	1.878(8)	P(1)-C(8)	1.880(3)
P(2)-C(11)	1.852(2)	P(2)-C(14)	1.871(3)
P(2)-C(14D)	1.872(8)	C(1)-C(3)	1.526(3)
C(1)-C(4)	1.530(2)	C(1)-C(2)	1.532(2)
C(5)-C(6)	1.530(2)	C(5)-C(7)	1.534(2)
C(8)-C(10)	1.529(5)	C(8)-C(9)	1.533(6)
C(8D)-C(10D)	1.523(8)	C(8D)-C(9D)	1.525(8)
C(11)-C(13)	1.536(3)	C(11)-C(12)	1.536(3)
C(14)-C(16)	1.524(5)	C(14)-C(15)	1.527(6)
C(14D)-C(16D)	1.526(8)	C(14D)-C(15D)	1.527(8)
C(17)-C(19)	1.3990(19)	C(17)-C(18)	1.4093(18)
C(18)-C(19)#1	1.3947(18)	C(18)-C(20)	1.5088(19)
C(19)-C(18)#1	1.3947(18)		
C(1)-B(1)-B(2)	147.67(12)	C(1)-B(1)-P(1)	130.75(11)
B(2)-B(1)-P(1)	59.70(7)	C(1)-B(1)-P(2)	130.74(11)
B(2)-B(1)-P(2)	59.73(7)	P(1)-B(1)-P(2)	97.62(7)
C(17)-B(2)-B(1)	139.21(12)	C(17)-B(2)-P(1)	131.02(10)
B(1)-B(2)-P(1)	60.84(7)	C(17)-B(2)-P(2)	129.87(10)
B(1)-B(2)-P(2)	60.84(7)	P(1)-B(2)-P(2)	99.11(7)
C(5)-P(1)-B(2)	108.42(7)	C(5)-P(1)-C(8D)	118.3(4)
B(2)-P(1)-C(8D)	120.5(4)	C(5)-P(1)-C(8)	101.70(17)
B(2)-P(1)-C(8)	133.51(15)	C(8D)-P(1)-C(8)	16.7(4)
C(5)-P(1)-B(1)	115.72(7)	B(2)-P(1)-B(1)	59.47(7)
C(8D)-P(1)-B(1)	120.4(4)	C(8)-P(1)-B(1)	133.48(16)
C(11)-P(2)-C(14)	113.2(2)	C(11)-P(2)-C(14D)	97.8(4)
C(14)-P(2)-C(14D)	15.4(5)	C(11)-P(2)-B(2)	108.78(8)
C(14)-P(2)-B(2)	125.9(2)	C(14D)-P(2)-B(2)	135.8(4)
C(11)-P(2)-B(1)	115.31(8)	C(14)-P(2)-B(1)	123.78(19)

C(14D)-P(2)-B(1)	136.8(4)	B(2)-P(2)-B(1)	59.43(6)
C(3)-C(1)-C(4)	109.31(17)	C(3)-C(1)-C(2)	107.87(16)
C(4)-C(1)-C(2)	106.45(16)	C(3)-C(1)-B(1)	109.74(14)
C(4)-C(1)-B(1)	111.49(13)	C(2)-C(1)-B(1)	111.84(13)
C(6)-C(5)-C(7)	110.43(15)	C(6)-C(5)-P(1)	110.66(13)
C(7)-C(5)-P(1)	115.71(14)	C(10)-C(8)-C(9)	112.6(5)
C(10)-C(8)-P(1)	111.6(3)	C(9)-C(8)-P(1)	110.1(3)
C(10D)-C(8D)-C(9D)	113.4(9)	C(10D)-C(8D)-P(1)	111.9(7)
C(9D)-C(8D)-P(1)	111.5(7)	C(13)-C(11)-C(12)	110.94(16)
C(13)-C(11)-P(2)	115.26(16)	C(12)-C(11)-P(2)	111.91(14)
C(16)-C(14)-C(15)	113.5(6)	C(16)-C(14)-P(2)	113.4(3)
C(15)-C(14)-P(2)	111.2(4)	C(16D)-C(14D)-C(15D)	113.4(9)
C(16D)-C(14D)-P(2)	112.0(7)	C(15D)-C(14D)-P(2)	112.0(7)
C(19)-C(17)-C(18)	117.12(11)	C(19)-C(17)-B(2)	119.02(11)
C(18)-C(17)-B(2)	123.85(12)	C(19)#1-C(18)-C(17)	119.19(12)
C(19)#1-C(18)-C(20)	119.97(12)	C(17)-C(18)-C(20)	120.84(12)
C(18)#1-C(19)-C(17)	123.69(12)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x,-y+1,-z



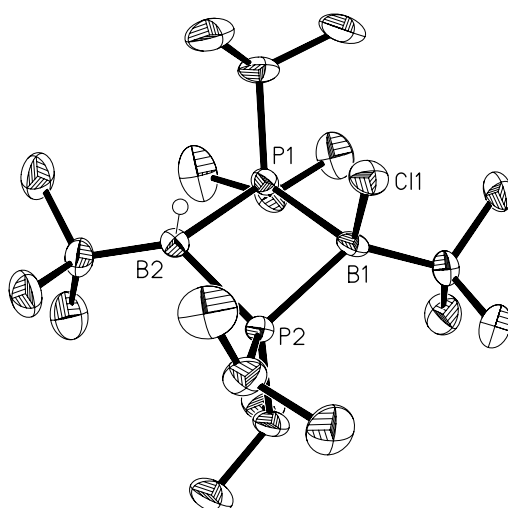
Identification code	gb231m	
Empirical formula	C ₃₉ H ₈₀ B ₄ P ₄	
Formula weight	716.15	
Temperature	218(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 17.184(2) Å	α = 90°.
	b = 9.8153(12) Å	β = 101.509(4)°.
	c = 28.413(3) Å	γ = 90°.
Volume	4696.0(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.013 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.184 mm ⁻¹	
F(000)	1576	
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	1.70 to 26.37°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -12 ≤ k ≤ 12, -35 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	41048	
Independent reflections	9606 [R(int) = 0.0548]	
Completeness to theta = 26.37°	99.9 %	
Absorption correction	SADABS	
Max. and min. transmission	0.9746 and 0.9383	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9606 / 106 / 518	

Goodness-of-fit on F^2	1.024
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0575$, $wR_2 = 0.1389$
R indices (all data)	$R_1 = 0.1011$, $wR_2 = 0.1708$
Largest diff. peak and hole	0.499 and -0.381 e.Å ⁻³

P(1)-C(5)	1.850(3)	P(1)-B(2)	1.869(4)
P(1)-C(8)	1.874(6)	P(1)-C(8D)	1.887(7)
P(1)-B(1)	1.905(3)	P(2)-C(11)	1.848(4)
P(2)-C(14D)	1.870(6)	P(2)-C(14)	1.877(7)
P(2)-B(2)	1.883(4)	P(2)-B(1)	1.898(3)
P(3)-C(31)	1.847(3)	P(3)-B(4)	1.872(3)
P(3)-C(28)	1.874(3)	P(3)-B(3)	1.903(3)
P(4)-C(37)	1.851(3)	P(4)-C(34)	1.856(3)
P(4)-B(4)	1.883(3)	P(4)-B(3)	1.903(3)
B(1)-C(1)	1.601(4)	B(1)-B(2)	1.876(5)
B(2)-C(17)	1.572(4)	B(3)-C(24)	1.601(4)
B(3)-B(4)	1.870(5)	B(4)-C(20)	1.570(4)
C(1)-C(2)	1.516(4)	C(1)-C(4)	1.527(4)
C(1)-C(3)	1.537(4)	C(5)-C(6)	1.528(5)
C(5)-C(7)	1.535(5)	C(8)-C(10)	1.521(8)
C(8)-C(9)	1.521(8)	C(8D)-C(9D)	1.518(9)
C(8D)-C(10D)	1.521(9)	C(11)-C(13)	1.517(6)
C(11)-C(12)	1.536(6)	C(14)-C(15)	1.507(8)
C(14)-C(16)	1.511(8)	C(14D)-C(16D)	1.490(7)
C(14D)-C(15D)	1.506(7)	C(17)-C(22)	1.391(4)
C(17)-C(18)	1.403(4)	C(18)-C(19)	1.391(4)
C(18)-C(23)	1.539(6)	C(19)-C(20)	1.387(4)
C(19)-C(23D)	1.505(7)	C(20)-C(21)	1.399(4)
C(21)-C(22)	1.379(4)	C(24)-C(27)	1.533(4)
C(24)-C(25)	1.536(4)	C(24)-C(26)	1.538(4)
C(28)-C(29)	1.521(5)	C(28)-C(30)	1.525(5)
C(31)-C(32)	1.529(5)	C(31)-C(33)	1.530(5)
C(34)-C(35)	1.519(5)	C(34)-C(36)	1.522(5)
C(37)-C(39)	1.534(5)	C(37)-C(38)	1.536(5)
		C(5)-P(1)-B(2)	110.35(15)
C(5)-P(1)-C(8)	115.6(4)	B(2)-P(1)-C(8)	121.7(4)
C(5)-P(1)-C(8D)	97.9(6)	B(2)-P(1)-C(8D)	136.6(6)

C(8)-P(1)-C(8D)	18.0(4)	C(5)-P(1)-B(1)	114.46(15)
B(2)-P(1)-B(1)	59.61(15)	C(8)-P(1)-B(1)	123.2(4)
C(8D)-P(1)-B(1)	135.5(5)	C(11)-P(2)-C(14D)	106.5(6)
C(11)-P(2)-C(14)	100.8(4)	C(14D)-P(2)-C(14)	10.6(8)
C(11)-P(2)-B(2)	108.32(17)	C(14D)-P(2)-B(2)	126.7(6)
C(14)-P(2)-B(2)	137.2(6)	C(11)-P(2)-B(1)	115.05(16)
C(14D)-P(2)-B(1)	132.6(5)	C(14)-P(2)-B(1)	132.3(4)
B(2)-P(2)-B(1)	59.50(15)	C(31)-P(3)-B(4)	110.04(14)
C(31)-P(3)-C(28)	103.37(14)	B(4)-P(3)-C(28)	131.18(15)
C(31)-P(3)-B(3)	114.52(14)	B(4)-P(3)-B(3)	59.37(14)
C(28)-P(3)-B(3)	133.08(14)	C(37)-P(4)-C(34)	110.68(15)
C(37)-P(4)-B(4)	109.46(15)	C(34)-P(4)-B(4)	127.17(15)
C(37)-P(4)-B(3)	115.38(14)	C(34)-P(4)-B(3)	125.88(14)
B(4)-P(4)-B(3)	59.19(14)	C(1)-B(1)-B(2)	147.6(2)
C(1)-B(1)-P(2)	130.5(2)	B(2)-B(1)-P(2)	59.86(15)
C(1)-B(1)-P(1)	131.1(2)	B(2)-B(1)-P(1)	59.25(15)
P(2)-B(1)-P(1)	97.54(16)	C(17)-B(2)-P(1)	133.1(3)
C(17)-B(2)-B(1)	139.2(3)	P(1)-B(2)-B(1)	61.14(15)
C(17)-B(2)-P(2)	127.5(3)	P(1)-B(2)-P(2)	99.31(16)
B(1)-B(2)-P(2)	60.63(15)	C(24)-B(3)-B(4)	147.5(2)
C(24)-B(3)-P(4)	131.4(2)	B(4)-B(3)-P(4)	59.87(14)
C(24)-B(3)-P(3)	130.5(2)	B(4)-B(3)-P(3)	59.49(14)
P(4)-B(3)-P(3)	97.14(15)	C(20)-B(4)-B(3)	139.5(2)
C(20)-B(4)-P(3)	130.9(2)	B(3)-B(4)-P(3)	61.14(14)
C(20)-B(4)-P(4)	130.2(2)	B(3)-B(4)-P(4)	60.94(14)
P(3)-B(4)-P(4)	98.93(15)	C(2)-C(1)-C(4)	108.8(3)
C(2)-C(1)-C(3)	106.1(3)	C(4)-C(1)-C(3)	107.8(3)
C(2)-C(1)-B(1)	112.9(3)	C(4)-C(1)-B(1)	109.1(3)
C(3)-C(1)-B(1)	112.0(2)	C(6)-C(5)-C(7)	111.0(3)
C(6)-C(5)-P(1)	111.8(3)	C(7)-C(5)-P(1)	114.8(3)
C(10)-C(8)-C(9)	112.8(12)	C(10)-C(8)-P(1)	112.3(12)
C(9)-C(8)-P(1)	112.5(13)	C(9D)-C(8D)-C(10D)	117.3(18)
C(9D)-C(8D)-P(1)	110.9(19)	C(10D)-C(8D)-P(1)	108.6(17)
C(13)-C(11)-C(12)	111.4(3)	C(13)-C(11)-P(2)	114.4(3)
C(12)-C(11)-P(2)	110.2(3)	C(15)-C(14)-C(16)	114.8(13)
C(15)-C(14)-P(2)	116.4(12)	C(16)-C(14)-P(2)	112.5(11)
C(16D)-C(14D)-C(15D)	120.0(9)	C(16D)-C(14D)-P(2)	113.6(8)

C(15D)-C(14D)-P(2)	113.5(7)	C(22)-C(17)-C(18)	116.8(3)
C(22)-C(17)-B(2)	119.9(3)	C(18)-C(17)-B(2)	123.3(3)
C(19)-C(18)-C(17)	120.5(3)	C(19)-C(18)-C(23)	118.2(3)
C(17)-C(18)-C(23)	121.2(3)	C(20)-C(19)-C(18)	122.7(3)
C(20)-C(19)-C(23D)	119.8(4)	C(18)-C(19)-C(23D)	117.2(4)
C(19)-C(20)-C(21)	116.2(3)	C(19)-C(20)-B(4)	124.0(3)
C(21)-C(20)-B(4)	119.8(3)	C(22)-C(21)-C(20)	121.7(3)
C(21)-C(22)-C(17)	122.1(3)	C(27)-C(24)-C(25)	108.6(3)
C(27)-C(24)-C(26)	107.9(3)	C(25)-C(24)-C(26)	106.2(3)
C(27)-C(24)-B(3)	109.8(3)	C(25)-C(24)-B(3)	112.2(3)
C(26)-C(24)-B(3)	112.1(2)	C(29)-C(28)-C(30)	113.4(3)
C(29)-C(28)-P(3)	112.8(2)	C(30)-C(28)-P(3)	111.6(2)
C(32)-C(31)-C(33)	111.7(3)	C(32)-C(31)-P(3)	111.0(2)
C(33)-C(31)-P(3)	113.8(2)	C(35)-C(34)-C(36)	113.6(3)
C(35)-C(34)-P(4)	114.7(2)	C(36)-C(34)-P(4)	113.2(2)
C(39)-C(37)-C(38)	110.6(3)	C(39)-C(37)-P(4)	115.2(2)
C(38)-C(37)-P(4)	112.8(2)		

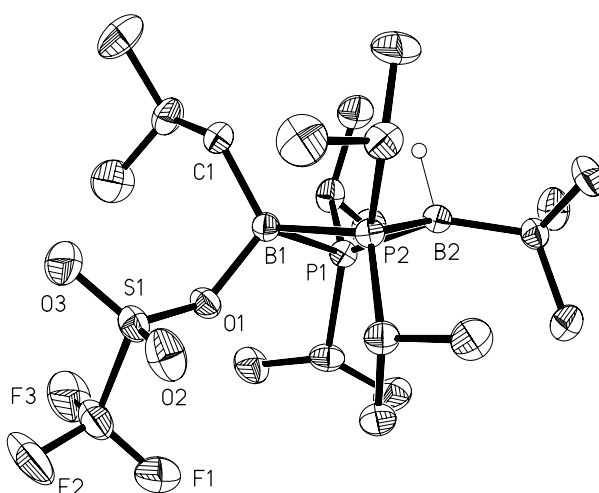


Identification code	gad1m	
Empirical formula	C ₂₀ H ₄₇ B ₂ Cl P ₂	
Formula weight	406.59	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.7254(9) Å	α = 92.369(2)°.
	b = 11.3862(11) Å	β = 96.916(2)°.
	c = 22.736(2) Å	γ = 97.929(2)°.
Volume	2471.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.093 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.287 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Crystal size	0.1 x 0.3 x 0.5 mm ³	
Theta range for data collection	5.10 to 23.26°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 12, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	11077	
Independent reflections	6983 [R(int) = 0.0416]	
Completeness to theta = 23.26°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.315995	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6983 / 1 / 505	

Goodness-of-fit on F ²		1.008	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0589, wR2 = 0.1283	
R indices (all data)		R1 = 0.1035, wR2 = 0.1462	
Largest diff. peak and hole		0.806 and -0.322 e.Å ⁻³	
P(1)-C(12)	1.854(4)	P(1)-C(9)	1.860(4)
P(1)-B(2)	1.994(5)	P(1)-B(1)	2.050(5)
P(2)-C(18)	1.858(4)	P(2)-C(15)	1.858(4)
P(2)-B(2)	1.989(5)	P(2)-B(1)	2.031(5)
B(1)-C(1)	1.637(6)	B(1)-Cl(1)	1.899(4)
B(2)-C(5)	1.606(6)	B(2)-Cl(1')	2.00(3)
C(1)-C(2)	1.531(6)	C(1)-C(3)	1.531(6)
C(1)-C(4)	1.560(6)	C(5)-C(7)	1.529(6)
C(5)-C(6)	1.542(6)	C(5)-C(8)	1.543(6)
C(9)-C(11)	1.523(6)	C(9)-C(10)	1.526(6)
C(12)-C(13)	1.519(6)	C(12)-C(14)	1.521(6)
C(15)-C(16)	1.518(6)	C(15)-C(17)	1.532(6)
C(18)-C(19)	1.496(6)	C(18)-C(20)	1.526(6)
P(3)-C(32)	1.858(4)	P(3)-C(29)	1.858(4)
P(3)-B(4)	1.987(5)	P(3)-B(3)	2.031(5)
P(4)-C(38)	1.864(4)	P(4)-C(35)	1.867(4)
P(4)-B(4)	1.999(5)	P(4)-B(3)	2.051(5)
B(3)-C(21)	1.627(6)	B(3)-Cl(2)	1.896(5)
B(4)-C(25)	1.619(7)	B(4)-Cl(2')	2.012(13)
C(21)-C(24)	1.530(6)	C(21)-C(23)	1.530(6)
C(21)-C(22)	1.552(6)	C(25)-C(27)	1.521(7)
C(25)-C(26)	1.534(7)	C(25)-C(28)	1.537(6)
C(29)-C(31)	1.516(6)	C(29)-C(30)	1.533(6)
C(32)-C(33)	1.472(7)	C(32)-C(34)	1.522(6)
C(35)-C(37)	1.469(7)	C(35)-C(36)	1.518(7)
C(38)-C(40)	1.512(6)	C(38)-C(39)	1.532(6)
		C(12)-P(1)-C(9)	103.2(2)
C(12)-P(1)-B(2)	113.7(2)	C(9)-P(1)-B(2)	117.7(2)
C(12)-P(1)-B(1)	117.75(19)	C(9)-P(1)-B(1)	116.52(19)
B(2)-P(1)-B(1)	88.43(19)	C(18)-P(2)-C(15)	102.0(2)
C(18)-P(2)-B(2)	113.5(2)	C(15)-P(2)-B(2)	121.1(2)
C(18)-P(2)-B(1)	118.7(2)	C(15)-P(2)-B(1)	113.48(19)
B(2)-P(2)-B(1)	89.09(19)	C(1)-B(1)-Cl(1)	107.5(3)

C(1)-B(1)-P(2)	124.4(3)	Cl(1)-B(1)-P(2)	104.6(2)
C(1)-B(1)-P(1)	126.1(3)	Cl(1)-B(1)-P(1)	103.9(2)
P(2)-B(1)-P(1)	86.84(18)	C(5)-B(2)-P(2)	127.5(3)
C(5)-B(2)-P(1)	131.5(3)	P(2)-B(2)-P(1)	89.52(19)
C(5)-B(2)-Cl(1')	103.0(12)	P(2)-B(2)-Cl(1')	95.6(10)
P(1)-B(2)-Cl(1')	103.1(11)	C(2)-C(1)-C(3)	108.5(4)
C(2)-C(1)-C(4)	106.9(4)	C(3)-C(1)-C(4)	105.2(4)
C(2)-C(1)-B(1)	110.9(3)	C(3)-C(1)-B(1)	109.7(3)
C(4)-C(1)-B(1)	115.4(3)	C(7)-C(5)-C(6)	106.5(4)
C(7)-C(5)-C(8)	109.2(4)	C(6)-C(5)-C(8)	105.8(4)
C(7)-C(5)-B(2)	115.8(4)	C(6)-C(5)-B(2)	108.2(3)
C(8)-C(5)-B(2)	110.8(4)	C(11)-C(9)-C(10)	107.1(4)
C(11)-C(9)-P(1)	112.7(3)	C(10)-C(9)-P(1)	116.4(3)
C(13)-C(12)-C(14)	109.4(4)	C(13)-C(12)-P(1)	114.9(3)
C(14)-C(12)-P(1)	113.2(3)	C(16)-C(15)-C(17)	109.1(4)
C(16)-C(15)-P(2)	113.1(3)	C(17)-C(15)-P(2)	114.2(3)
C(19)-C(18)-C(20)	112.0(4)	C(19)-C(18)-P(2)	116.3(3)
C(20)-C(18)-P(2)	112.6(3)	C(32)-P(3)-C(29)	103.1(2)
C(32)-P(3)-B(4)	113.3(2)	C(29)-P(3)-B(4)	122.0(2)
C(32)-P(3)-B(3)	116.1(2)	C(29)-P(3)-B(3)	113.5(2)
B(4)-P(3)-B(3)	89.4(2)	C(38)-P(4)-C(35)	102.8(2)
C(38)-P(4)-B(4)	117.8(2)	C(35)-P(4)-B(4)	114.4(2)
C(38)-P(4)-B(3)	117.04(19)	C(35)-P(4)-B(3)	116.9(2)
B(4)-P(4)-B(3)	88.5(2)	C(21)-B(3)-Cl(2)	107.6(3)
C(21)-B(3)-P(3)	124.5(3)	Cl(2)-B(3)-P(3)	105.0(2)
C(21)-B(3)-P(4)	125.7(3)	Cl(2)-B(3)-P(4)	103.6(2)
P(3)-B(3)-P(4)	87.07(19)	C(25)-B(4)-P(3)	126.1(4)
C(25)-B(4)-P(4)	131.2(3)	P(3)-B(4)-P(4)	89.7(2)
C(25)-B(4)-Cl(2')	92.4(6)	P(3)-B(4)-Cl(2')	102.1(5)
P(4)-B(4)-Cl(2')	113.0(5)	C(24)-C(21)-C(23)	108.0(4)
C(24)-C(21)-C(22)	106.2(4)	C(23)-C(21)-C(22)	104.6(4)
C(24)-C(21)-B(3)	111.3(4)	C(23)-C(21)-B(3)	110.2(4)
C(22)-C(21)-B(3)	116.0(4)	C(27)-C(25)-C(26)	107.3(5)
C(27)-C(25)-C(28)	107.1(4)	C(26)-C(25)-C(28)	107.9(4)
C(27)-C(25)-B(4)	109.4(4)	C(26)-C(25)-B(4)	114.3(4)
C(28)-C(25)-B(4)	110.5(4)	C(31)-C(29)-C(30)	108.9(4)
C(31)-C(29)-P(3)	114.7(3)	C(30)-C(29)-P(3)	112.8(3)

C(33)-C(32)-C(34)	112.0(5)	C(33)-C(32)-P(3)	116.4(4)
C(34)-C(32)-P(3)	112.5(3)	C(37)-C(35)-C(36)	111.7(4)
C(37)-C(35)-P(4)	115.8(4)	C(36)-C(35)-P(4)	114.7(3)
C(40)-C(38)-C(39)	108.9(4)	C(40)-C(38)-P(4)	112.5(3)
C(39)-C(38)-P(4)	115.4(3)		

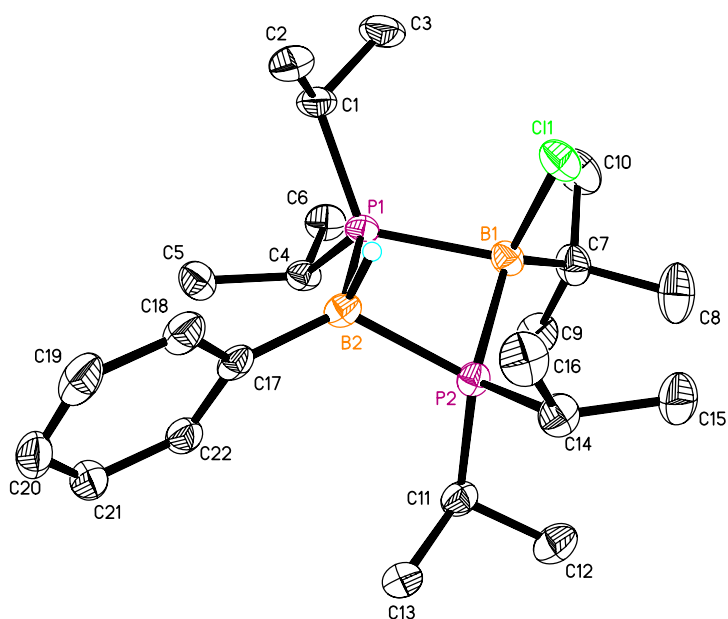


Identification code	gad2am	
Empirical formula	C ₂₁ H ₄₇ B ₂ F ₃ O ₃ P ₂ S	
Formula weight	520.21	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 11.5692(7) Å	α = 90°.
	b = 16.1596(10) Å	β = 108.8360(10)°.
	c = 15.8662(10) Å	γ = 90°.
Volume	2807.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.231 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.269 mm ⁻¹	
F(000)	1120	
Crystal size	0.1 x 0.4 x 0.6 mm ³	
Theta range for data collection	2.25 to 26.39°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	8203	
Independent reflections	4081 [R(int) = 0.0254]	
Completeness to theta = 26.39°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.673330	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4081 / 2 / 305	

Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0313$, $wR_2 = 0.0777$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0798$
Absolute structure parameter	-0.03(6)
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.200 e.Å ⁻³

B(1)-O(1)	1.550(3)	B(1)-C(1)	1.609(4)
B(1)-P(1)	2.032(2)	B(1)-P(2)	2.037(3)
C(1)-C(2)	1.552(4)	C(2)-C(3)	1.515(4)
C(2)-C(4)	1.527(4)	S(1)-O(3)	1.413(2)
S(1)-O(2)	1.423(2)	S(1)-O(1)	1.5161(16)
S(1)-C(5)	1.835(3)	C(5)-F(2)	1.314(3)
C(5)-F(1)	1.317(4)	C(5)-F(3)	1.328(4)
B(2)-C(6)	1.615(3)	B(2)-P(2)	1.974(2)
B(2)-P(1)	1.986(3)	C(6)-C(9)	1.534(4)
C(6)-C(7)	1.538(3)	C(6)-C(8)	1.544(3)
P(1)-C(13)	1.857(2)	P(1)-C(10)	1.865(3)
C(10)-C(11)	1.531(4)	C(10)-C(12)	1.531(4)
C(13)-C(15)	1.524(4)	C(13)-C(14)	1.537(4)
P(2)-C(19)	1.863(2)	P(2)-C(16)	1.865(2)
C(16)-C(18)	1.530(3)	C(16)-C(17)	1.533(4)
C(19)-C(21)	1.524(4)	C(19)-C(20)	1.529(4)
		O(1)-B(1)-C(1)	113.36(19)
O(1)-B(1)-P(1)	107.63(14)	C(1)-B(1)-P(1)	118.66(17)
O(1)-B(1)-P(2)	112.27(16)	C(1)-B(1)-P(2)	114.99(16)
P(1)-B(1)-P(2)	87.25(10)	C(2)-C(1)-B(1)	121.3(2)
C(3)-C(2)-C(4)	110.4(3)	C(3)-C(2)-C(1)	115.3(2)
C(4)-C(2)-C(1)	109.7(2)	O(3)-S(1)-O(2)	118.49(13)
O(3)-S(1)-O(1)	114.30(12)	O(2)-S(1)-O(1)	112.29(11)
O(3)-S(1)-C(5)	106.32(14)	O(2)-S(1)-C(5)	105.61(15)
O(1)-S(1)-C(5)	96.80(11)	S(1)-O(1)-B(1)	130.31(14)
F(2)-C(5)-F(1)	109.2(3)	F(2)-C(5)-F(3)	109.1(3)
F(1)-C(5)-F(3)	108.2(2)	F(2)-C(5)-S(1)	108.8(2)
F(1)-C(5)-S(1)	111.3(2)	F(3)-C(5)-S(1)	110.3(2)
C(6)-B(2)-P(2)	128.06(17)	C(6)-B(2)-P(1)	130.81(17)
P(2)-B(2)-P(1)	90.29(10)	C(9)-C(6)-C(7)	107.6(2)

C(9)-C(6)-C(8)	106.7(2)	C(7)-C(6)-C(8)	107.6(2)
C(9)-C(6)-B(2)	116.0(2)	C(7)-C(6)-B(2)	110.3(2)
C(8)-C(6)-B(2)	108.3(2)	C(13)-P(1)-C(10)	107.18(12)
C(13)-P(1)-B(2)	122.43(12)	C(10)-P(1)-B(2)	114.61(11)
C(13)-P(1)-B(1)	107.80(11)	C(10)-P(1)-B(1)	116.02(12)
B(2)-P(1)-B(1)	87.79(10)	C(11)-C(10)-C(12)	109.5(2)
C(11)-C(10)-P(1)	111.41(17)	C(12)-C(10)-P(1)	114.1(2)
C(15)-C(13)-C(14)	111.1(2)	C(15)-C(13)-P(1)	116.21(19)
C(14)-C(13)-P(1)	111.6(2)	C(19)-P(2)-C(16)	101.52(11)
C(19)-P(2)-B(2)	114.93(11)	C(16)-P(2)-B(2)	120.23(11)
C(19)-P(2)-B(1)	116.84(11)	C(16)-P(2)-B(1)	116.29(11)
B(2)-P(2)-B(1)	87.97(10)	C(18)-C(16)-C(17)	110.4(2)
C(18)-C(16)-P(2)	112.86(17)	C(17)-C(16)-P(2)	112.01(17)
C(21)-C(19)-C(20)	111.1(2)	C(21)-C(19)-P(2)	115.14(17)
C(20)-C(19)-P(2)	110.51(18)		



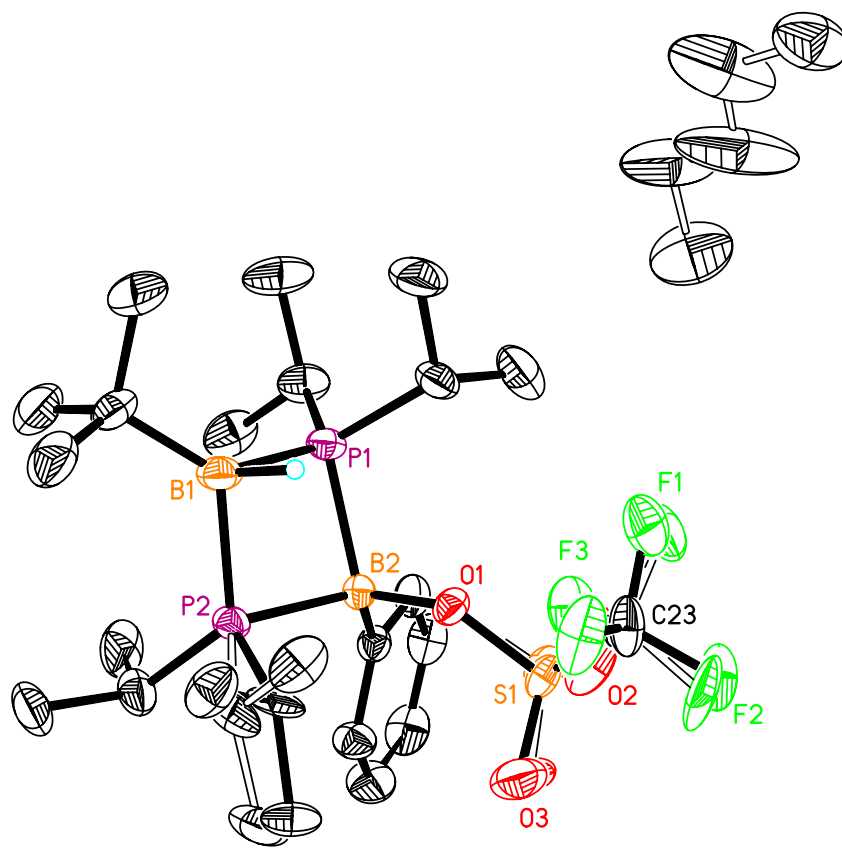
Identification code	gad03m	
Empirical formula	C ₄₄ H ₈₆ B ₄ Cl ₂ P ₄	
Formula weight	853.15	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.1771(10) Å	α = 67.4280(10)°.
	b = 14.2465(11) Å	β = 88.6680(10)°.
	c = 14.6210(11) Å	γ = 87.4890(10)°.
Volume	2532.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.119 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.283 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Crystal size	0.80 x 0.50 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	5.10 to 24.71°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	17763	
Independent reflections	8463 [R(int) = 0.0247]	
Completeness to theta = 24.71°	97.9 %	
Absorption correction	semi-empirical	

Max. and min. transmission	0.9916 and 0.8053
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8463 / 84 / 543
Goodness-of-fit on F ²	1.010
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0864
R indices (all data)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.0963
Largest diff. peak and hole	0.426 and -0.238 e.Å ⁻³

P(1)-C(4)	1.846(2)	P(1)-C(1)	1.859(2)
P(1)-B(2)	1.978(2)	P(1)-B(1)	2.036(2)
P(2)-C(11)	1.853(2)	P(2)-C(14)	1.862(2)
P(2)-B(2)	1.979(2)	P(2)-B(1)	2.047(2)
B(1)-C(7)	1.619(3)	B(1)-Cl(1)	1.901(3)
B(2)-C(17)	1.597(3)	C(1)-C(2)	1.517(3)
C(1)-C(3)	1.540(3)	C(4)-C(5)	1.534(3)
C(4)-C(6)	1.534(3)	C(7)-C(10)	1.537(3)
C(7)-C(9)	1.538(3)	C(7)-C(8)	1.543(3)
C(11)-C(12)	1.535(3)	C(11)-C(13)	1.536(3)
C(14)-C(16)	1.515(3)	C(14)-C(15)	1.526(3)
C(17)-C(18)	1.398(3)	C(17)-C(22)	1.400(3)
C(18)-C(19)	1.393(3)	C(19)-C(20)	1.374(4)
C(20)-C(21)	1.371(4)	C(21)-C(22)	1.386(3)
P(3)-C(26)	1.848(2)	P(3)-C(23)	1.864(8)
P(3)-C(23')	1.869(9)	P(3)-B(4)	1.981(2)
P(3)-B(3)	2.033(2)	C(23)-C(24)	1.509(9)
C(23)-C(25)	1.551(11)	C(23')-C(24')	1.529(11)
C(23')-C(25')	1.562(12)	P(4)-C(36)	1.852(2)
P(4)-C(33)	1.863(2)	P(4)-B(4)	1.986(2)
P(4)-B(3)	2.047(2)	B(3)-C(29)	1.618(3)
B(3)-Cl(2)	1.899(2)	B(4)-C(39)	1.589(3)
C(26)-C(27)	1.529(3)	C(26)-C(28)	1.534(3)
C(29)-C(30)	1.530(3)	C(29)-C(32)	1.539(3)
C(29)-C(31)	1.542(3)	C(33)-C(35)	1.509(3)
C(33)-C(34)	1.527(3)	C(36)-C(37)	1.530(3)
C(36)-C(38)	1.534(3)	C(39)-C(40)	1.396(3)
C(39)-C(44)	1.403(3)	C(40)-C(41)	1.387(3)

C(41)-C(42)	1.374(3)	C(42)-C(43)	1.373(4)
C(43)-C(44)	1.390(3)		
C(4)-P(1)-C(1)	103.63(10)	C(4)-P(1)-B(2)	115.81(10)
C(1)-P(1)-B(2)	113.45(10)	C(4)-P(1)-B(1)	116.05(10)
C(1)-P(1)-B(1)	120.19(10)	B(2)-P(1)-B(1)	87.98(10)
C(11)-P(2)-C(14)	102.92(10)	C(11)-P(2)-B(2)	114.93(10)
C(14)-P(2)-B(2)	114.08(10)	C(11)-P(2)-B(1)	118.29(10)
C(14)-P(2)-B(1)	119.27(10)	B(2)-P(2)-B(1)	87.67(10)
C(7)-B(1)-Cl(1)	110.74(15)	C(7)-B(1)-P(1)	125.40(16)
Cl(1)-B(1)-P(1)	103.00(12)	C(7)-B(1)-P(2)	124.03(17)
Cl(1)-B(1)-P(2)	102.90(11)	P(1)-B(1)-P(2)	86.36(9)
C(17)-B(2)-P(1)	126.55(15)	C(17)-B(2)-P(2)	127.16(16)
P(1)-B(2)-P(2)	89.86(10)	C(2)-C(1)-C(3)	111.08(19)
C(2)-C(1)-P(1)	112.53(15)	C(3)-C(1)-P(1)	113.71(16)
C(5)-C(4)-C(6)	108.30(17)	C(5)-C(4)-P(1)	112.14(15)
C(6)-C(4)-P(1)	114.51(15)	C(10)-C(7)-C(9)	107.9(2)
C(10)-C(7)-C(8)	107.0(2)	C(9)-C(7)-C(8)	107.8(2)
C(10)-C(7)-B(1)	110.8(2)	C(9)-C(7)-B(1)	113.22(18)
C(8)-C(7)-B(1)	109.81(19)	C(12)-C(11)-C(13)	108.26(18)
C(12)-C(11)-P(2)	114.84(16)	C(13)-C(11)-P(2)	111.00(16)
C(16)-C(14)-C(15)	110.99(19)	C(16)-C(14)-P(2)	112.16(15)
C(15)-C(14)-P(2)	114.41(16)	C(18)-C(17)-C(22)	115.6(2)
C(18)-C(17)-B(2)	119.4(2)	C(22)-C(17)-B(2)	124.99(19)
C(19)-C(18)-C(17)	122.0(2)	C(20)-C(19)-C(18)	120.4(2)
C(21)-C(20)-C(19)	119.2(2)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(2)
C(21)-C(22)-C(17)	122.4(2)	C(26)-P(3)-C(23)	100.5(3)
C(26)-P(3)-C(23')	115.8(3)	C(23)-P(3)-C(23')	15.8(4)
C(26)-P(3)-B(4)	115.42(11)	C(23)-P(3)-B(4)	114.2(3)
C(23')-P(3)-B(4)	108.0(4)	C(26)-P(3)-B(3)	116.34(10)
C(23)-P(3)-B(3)	123.0(3)	C(23')-P(3)-B(3)	109.6(3)
B(4)-P(3)-B(3)	88.34(10)	C(24)-C(23)-C(25)	107.5(9)
C(24)-C(23)-P(3)	112.1(5)	C(25)-C(23)-P(3)	114.1(8)
C(24')-C(23')-C(25')	106.7(12)	C(24')-C(23')-P(3)	109.0(6)
C(25')-C(23')-P(3)	112.5(10)	C(36)-P(4)-C(33)	102.60(10)
C(36)-P(4)-B(4)	114.90(10)	C(33)-P(4)-B(4)	114.23(10)
C(36)-P(4)-B(3)	118.66(10)	C(33)-P(4)-B(3)	119.05(10)
B(4)-P(4)-B(3)	87.80(10)	C(29)-B(3)-Cl(2)	110.41(15)

C(29)-B(3)-P(3)	124.89(16)	Cl(2)-B(3)-P(3)	103.25(11)
C(29)-B(3)-P(4)	124.64(15)	Cl(2)-B(3)-P(4)	102.74(11)
P(3)-B(3)-P(4)	86.61(9)	C(39)-B(4)-P(3)	125.57(16)
C(39)-B(4)-P(4)	127.20(16)	P(3)-B(4)-P(4)	89.74(10)
C(27)-C(26)-C(28)	108.45(18)	C(27)-C(26)-P(3)	113.52(16)
C(28)-C(26)-P(3)	115.16(16)	C(30)-C(29)-C(32)	108.05(18)
C(30)-C(29)-C(31)	108.01(19)	C(32)-C(29)-C(31)	106.67(19)
C(30)-C(29)-B(3)	112.95(18)	C(32)-C(29)-B(3)	110.81(18)
C(31)-C(29)-B(3)	110.11(18)	C(35)-C(33)-C(34)	111.5(2)
C(35)-C(33)-P(4)	112.31(16)	C(34)-C(33)-P(4)	114.59(15)
C(37)-C(36)-C(38)	108.24(17)	C(37)-C(36)-P(4)	114.78(15)
C(38)-C(36)-P(4)	110.96(15)	C(40)-C(39)-C(44)	115.4(2)
C(40)-C(39)-B(4)	124.92(19)	C(44)-C(39)-B(4)	119.6(2)
C(41)-C(40)-C(39)	122.8(2)	C(42)-C(41)-C(40)	119.9(2)
C(43)-C(42)-C(41)	119.3(2)	C(42)-C(43)-C(44)	120.6(2)
C(43)-C(44)-C(39)	121.9(2)		



Identification code	gad02m	
Empirical formula	C _{25.50} H ₄₉ B ₂ F ₃ O ₃ P ₂ S	
Formula weight	576.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 32.3223(10) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 11.0928(4) Å	$\beta = 114.759(2)^\circ$.
	c = 19.4956(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	6347.5(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.206 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.245 mm ⁻¹	
F(000)	2472	
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.03 mm ³	

Theta range for data collection	5.20 to 23.53°.
Index ranges	-36<=h<=36, -12<=k<=12, -21<=l<=21
Reflections collected	27869
Independent reflections	4657 [R(int) = 0.1323]
Completeness to theta = 23.53°	98.8 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4657 / 343 / 457
Goodness-of-fit on F ²	0.943
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.1060
R indices (all data)	R1 = 0.1118, wR2 = 0.1314
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.272 e.Å ⁻³

B(1)-C(1)	1.610(6)	B(1)-P(2)	1.995(4)
B(1)-P(1)	2.001(5)	B(2)-O(1)	1.541(4)
B(2)-C(17)	1.603(5)	B(2)-P(2)	2.031(4)
B(2)-P(1)	2.041(4)	C(1)-C(2)	1.532(6)
C(1)-C(4)	1.535(6)	C(1)-C(3)	1.558(6)
P(1)-C(5)	1.850(4)	P(1)-C(8)	1.853(4)
C(5)-C(6)	1.526(6)	C(5)-C(7)	1.545(5)
C(8)-C(10)	1.534(6)	C(8)-C(9)	1.537(6)
C(11)-C(12)	1.488(6)	C(11)-C(13)	1.544(5)
C(11)-P(2)	1.843(4)	P(2)-C(14')	1.854(10)
P(2)-C(14)	1.887(11)	C(14)-C(16)	1.511(12)
C(14)-C(15)	1.541(13)	C(14')-C(16')	1.504(12)
C(14')-C(15')	1.529(12)	C(17)-C(18)	1.393(5)
C(17)-C(22)	1.399(5)	C(18)-C(19)	1.385(5)
C(19)-C(20)	1.385(6)	C(20)-C(21)	1.372(6)
C(21)-C(22)	1.389(5)	O(1)-S(1')	1.511(9)
O(1)-S(1)	1.527(9)	S(1)-O(2)	1.404(10)
S(1)-O(3)	1.427(10)	S(1)-C(23)	1.806(11)
C(23)-F(2)	1.314(11)	C(23)-F(1)	1.323(12)
C(23)-F(3)	1.326(11)	S(1')-O(2')	1.404(10)
S(1')-O(3')	1.420(10)	S(1')-C(23')	1.822(10)
C(23')-F(2')	1.317(10)	C(23')-F(3')	1.326(11)
C(23')-F(1')	1.331(11)	C(24)-C(25)	1.515(17)
C(25)-C(26)	1.39(2)	C(26)-C(27)	1.41(3)
C(27)-C(28)	1.440(17)		

C(1)-B(1)-P(2)	127.0(3)	C(1)-B(1)-P(1)	130.1(3)
P(2)-B(1)-P(1)	90.35(19)	O(1)-B(2)-C(17)	112.3(3)
O(1)-B(2)-P(2)	107.0(2)	C(17)-B(2)-P(2)	119.7(3)
O(1)-B(2)-P(1)	103.6(2)	C(17)-B(2)-P(1)	122.6(3)
P(2)-B(2)-P(1)	88.19(16)	C(2)-C(1)-C(4)	108.1(4)
C(2)-C(1)-C(3)	106.7(3)	C(4)-C(1)-C(3)	106.6(4)
C(2)-C(1)-B(1)	111.4(4)	C(4)-C(1)-B(1)	110.1(3)
C(3)-C(1)-B(1)	113.7(3)	C(5)-P(1)-C(8)	106.66(19)
C(5)-P(1)-B(1)	125.2(2)	C(8)-P(1)-B(1)	110.0(2)
C(5)-P(1)-B(2)	117.20(18)	C(8)-P(1)-B(2)	106.74(17)
B(1)-P(1)-B(2)	89.23(17)	C(6)-C(5)-C(7)	110.5(4)
C(6)-C(5)-P(1)	113.4(3)	C(7)-C(5)-P(1)	112.7(3)
C(10)-C(8)-C(9)	112.3(4)	C(10)-C(8)-P(1)	111.9(3)
C(9)-C(8)-P(1)	116.5(3)	C(12)-C(11)-C(13)	110.1(4)
C(12)-C(11)-P(2)	114.6(3)	C(13)-C(11)-P(2)	112.8(3)
C(11)-P(2)-C(14')	97.4(4)	C(11)-P(2)-C(14)	111.5(6)
C(14')-P(2)-C(14)	16.9(7)	C(11)-P(2)-B(1)	124.1(2)
C(14')-P(2)-B(1)	113.3(4)	C(14)-P(2)-B(1)	109.5(5)
C(11)-P(2)-B(2)	114.11(18)	C(14')-P(2)-B(2)	120.4(5)
C(14)-P(2)-B(2)	104.7(5)	B(1)-P(2)-B(2)	89.67(18)
C(16)-C(14)-C(15)	109.7(11)	C(16)-C(14)-P(2)	114.1(10)
C(15)-C(14)-P(2)	117.5(9)	C(16')-C(14')-C(15')	117.4(12)
C(16')-C(14')-P(2)	112.6(11)	C(15')-C(14')-P(2)	110.7(8)
C(18)-C(17)-C(22)	116.4(3)	C(18)-C(17)-B(2)	120.9(3)
C(22)-C(17)-B(2)	122.6(3)	C(19)-C(18)-C(17)	121.8(4)
C(18)-C(19)-C(20)	119.9(4)	C(21)-C(20)-C(19)	120.1(4)
C(20)-C(21)-C(22)	119.3(4)	C(21)-C(22)-C(17)	122.4(4)
S(1')-O(1)-S(1)	5.9(11)	S(1')-O(1)-B(2)	128.6(6)
S(1)-O(1)-B(2)	131.5(5)	O(2)-S(1)-O(3)	118.8(12)
O(2)-S(1)-O(1)	113.6(11)	O(3)-S(1)-O(1)	109.9(12)
O(2)-S(1)-C(23)	108.5(11)	O(3)-S(1)-C(23)	104.3(12)
O(1)-S(1)-C(23)	99.4(7)	F(2)-C(23)-F(1)	108.4(14)
F(2)-C(23)-F(3)	108.8(13)	F(1)-C(23)-F(3)	106.7(14)
F(2)-C(23)-S(1)	110.7(11)	F(1)-C(23)-S(1)	111.9(12)
F(3)-C(23)-S(1)	110.2(11)	O(2')-S(1')-O(3')	120.6(12)
O(2')-S(1')-O(1)	113.8(11)	O(3')-S(1')-O(1)	112.6(12)
O(2')-S(1')-C(23')	103.8(9)	O(3')-S(1')-C(23')	105.4(11)

O(1)-S(1')-C(23')	96.9(7)	F(2')-C(23')-F(3')	109.5(12)
F(2')-C(23')-F(1')	109.4(13)	F(3')-C(23')-F(1')	105.5(12)
F(2')-C(23')-S(1')	109.0(10)	F(3')-C(23')-S(1')	114.0(10)
F(1')-C(23')-S(1')	109.3(11)	C(26)-C(25)-C(24)	107(2)
C(25)-C(26)-C(27)	115(3)	C(26)-C(27)-C(28)	113(2)