

Les acides boroniques et les boronates : des briques élémentaires pour la construction de matériaux

Danielle Laurencin

Résumé Les acides boroniques sont des molécules qui présentent de très nombreuses applications, allant de la synthèse organique à la chimie des matériaux. Dans cet article, différentes utilisations possibles de briques acide boronique pour la construction de matériaux moléculaires sont présentées. Après une brève revue bibliographique des matériaux formés à partir de la forme acide ($R-B(OH)_2$), la synthèse et la caractérisation des premiers matériaux à base de boronates ($R-B(OH)_3^-$) sont développées, en insistant sur les spécificités de ces anions pour la préparation de nouveaux matériaux.

Mots-clés Acide boronique, boronate, matériau moléculaire, covalent organic framework (COF), polymère de coordination, matériau hybride, caractérisation structurale, modélisation, RMN du solide.

Abstract **Boronic acids and boronates as building blocks for the construction of materials** Boronic acids are a family of molecules which find a very broad variety of applications, ranging from organic synthesis to materials chemistry. In this article, different ways of using boronic acids as building blocks for the construction of molecular materials are presented. A brief literature review of materials constructed on the acidic form $R-B(OH)_2$ is provided, and recent studies on the synthesis and characterization of the first materials constructed using the basic form ($R-B(OH)_3^-$) are presented, insisting on the specificities of these boronate anions for the elaboration of novel materials.

Keywords Boronic acid, boronate, molecular material, covalent organic framework (COF), coordination polymer, hybrid material, structural characterization, modeling, solid state NMR.

Les acides boroniques sont une famille de molécules de formule générale $R-B(OH)_2$, où R- représente une chaîne organique (figure 1) [1]. Bien que la synthèse du premier acide boronique ait été réalisée en 1860 par Frankland, ce n'est qu'un siècle plus tard que ces molécules ont refait surface en chimie organique, avec le développement de réactions de formation de liaisons carbone-carbone. La plus connue de ces réactions est le couplage de Suzuki, découvert en 1979 et couronné en 2010 par le prix Nobel de chimie, et qui a fait des

acides boroniques et de leurs dérivés des réactifs essentiels en synthèse organique. Cette réaction a par exemple permis de préparer des molécules d'intérêt thérapeutique comme la dragmacidine F (utilisée contre le virus de l'herpès) et le losartan (utilisé contre l'hypertension artérielle et les insuffisances cardiaques), ou encore des fongicides comme le Boscalid® commercialisé par BASF.

L'intérêt des acides boroniques ne se limite pas à la réaction de Suzuki. En effet, leur réactivité intrinsèque en fait des

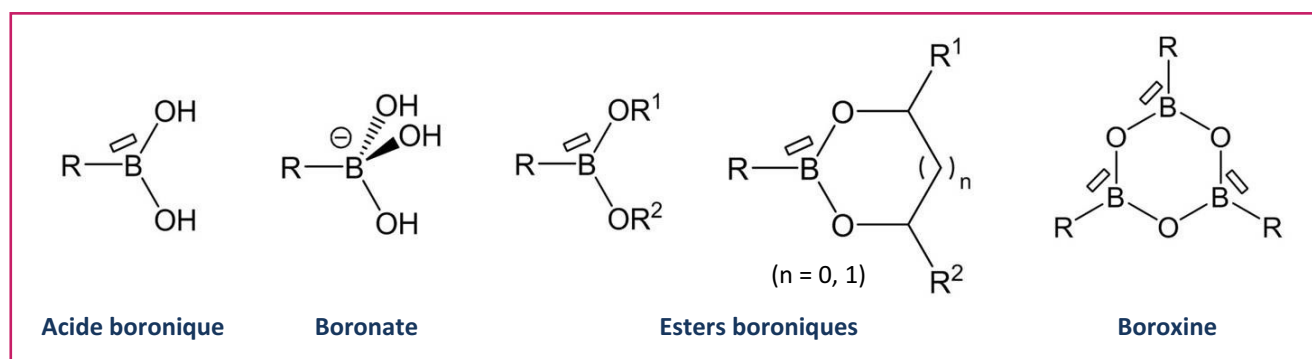


Figure 1 - Formules chimiques génériques d'un acide boronique, d'un ion boronate et de molécules organoborées apparentées, où R- représente une chaîne organique. Dans l'ensemble des figures de cet article, par souci de clarté, les doublets non liants sur les atomes d'oxygène ne sont pas indiqués.

molécules de choix pour de nombreuses autres applications. Ils peuvent être utilisés en catalyse, ou encore servir au développement de capteurs pour la détection de sucres, de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) ou d'anions fluorure (F⁻) [1-2]. Ils peuvent aussi jouer le rôle d'inhibiteurs d'enzymes, et des principes actifs organoborés ont ainsi été développés, potentiellement intéressants comme anticancéreux, antifongiques ou antiviraux, pour ne citer que quelques exemples [3]. Une molécule anticancéreuse contenant la fonction acide boronique, commercialisée sous le nom de Velcade[®], permet de traiter des myélomes multiples et a déjà été utilisée chez plus de 160 000 patients à travers le monde. Un nombre croissant d'applications sont aussi à mentionner en sciences des matériaux où, le plus souvent, c'est la réactivité de la fonction acide boronique qui est mise à profit pour conférer une propriété particulière au matériau. On peut citer en exemple le cas de polymères présentant des fonctions acide boronique pendantes et pouvant servir à la détection de dopamine [4], ou encore celui de nanomatériaux siliciques poreux, fonctionnalisés de telle sorte à exposer des fonctions acide boronique à leur surface et permettant la libération contrôlée d'insuline [5]. Une autre possibilité consiste à utiliser les acides boroniques eux-mêmes comme briques élémentaires pour la construction du matériau. C'est cette seconde voie, essentiellement développée au cours des dix dernières années, qui est présentée ici.

La première partie de cet article montre comment les acides boroniques, pris sous leur forme R-B(OH)₂, peuvent être utilisés pour l'élaboration de matériaux fonctionnels organoborés, en prenant pour exemples des résultats récemment parus dans la littérature. Dans la seconde partie, nous décrivons certaines des études que nous avons commencées il y a un peu plus de quatre ans, dans lesquelles les ions boronate R-B(OH)₃⁻ sont utilisés pour la préparation de matériaux. Dans chaque partie, différents aspects de la réactivité des acides boroniques et des boronates sont d'abord présentés, afin de souligner les réactions et les interactions mises en jeu pour l'élaboration de ces matériaux.

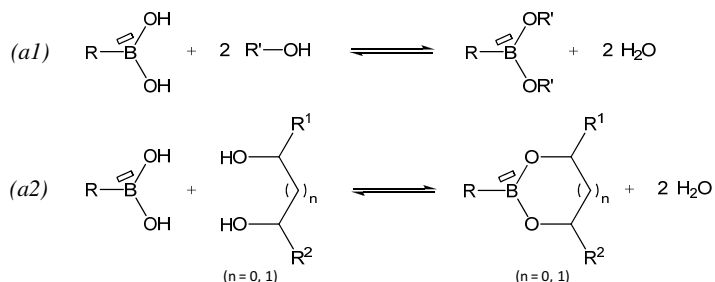
Élaboration de matériaux à partir de briques acide boronique

Aspects de réactivité des acides boroniques

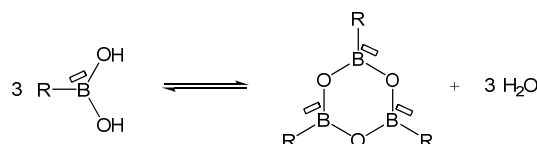
Dans les acides boroniques, le bore est dans un environnement trigonal plan (géométrie sp²) et possède une orbitale « p » vacante, représentée par une lacune électronique sur les formules de Lewis. Les principales réactions mettant en jeu des acides boroniques et utilisées à ce jour pour former des architectures supramoléculaires et préparer des matériaux organoborés sont représentées sur la *figure 2* [1-2, 6].

Les acides boroniques réagissent avec les alcools et les diols pour former des esters boroniques (*figure 2a*) [1-2, 6]. Cette réactivité a initialement été mise en évidence en 1954, par addition d'acide phénylboronique à une solution saturée de mannitol (1,2,3,4,5,6-hexanehexol). La réaction est réversible, mais peut être rendue quantitative en éliminant l'eau, en procédant par exemple à une distillation azéotropique du milieu réactionnel au moyen d'un montage de Dean-Stark. En contrepartie, les esters boroniques formés sont généralement sensibles à l'humidité. La formation d'esters boroniques est

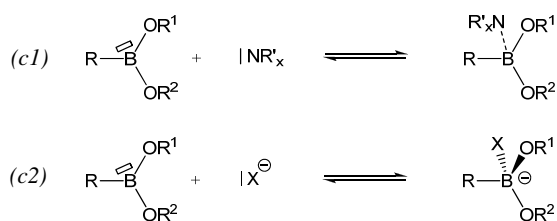
(a) Formation d'esters boroniques



(b) Formation de boroxines



(c) Formation d'adduits ou d'anions avec des bases de Lewis



(d) Association par liaison hydrogène

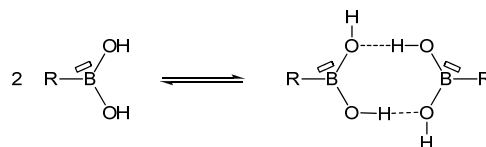


Figure 2 - Réactions impliquant les acides boroniques et utilisées pour construire/former des matériaux à base de ces molécules.

Les fragments R- représentent une chaîne organique. Pour une molécule/réaction donnée, ils peuvent être identiques ou différents.

plus favorable en présence de diols et cette réaction est largement exploitée à ce jour, notamment dans le domaine thérapeutique (libération contrôlée d'insuline), pour le développement de capteurs sensibles à la présence de sucres, ou encore dans des dispositifs pour la chromatographie. Une réaction apparentée à la formation d'esters boroniques consiste à faire réagir des acides boroniques avec des fonctions silanol (Si-OH) pour former des liaisons covalentes B-O-Si ; pour le moment, cette réactivité a surtout été exploitée pour la construction de matériaux organiques poreux.

La déshydratation d'acides boroniques conduit à des espèces cycliques, les boroxines (aussi appelées anhydrides boroniques) [7]. Elles se forment par condensation de trois acides boroniques (*figure 2b*), conduisant à un cycle plan B₃O₃ formé d'une alternance de liaisons covalentes B-O. Le cycle boroxine formé a une symétrie d'ordre 3 et conduit à un positionnement des trois chaînes organiques R- dans une direction bien particulière, ce qui a son importance pour des applications en chimie des matériaux. Comme pour les esters boroniques, la réaction étant réversible, les boroxines formées sont sensibles à l'humidité ; la présence de chaînes organiques

encombrées peut aider à diminuer leur sensibilité à l'eau. La formation de boroxines a été exploitée pour la préparation de polymères composites à propriété de retardation de flamme, et d'autres exemples de leur utilisation seront donnés dans la suite de cet article.

Les acides boroniques étant des acides de Lewis, ils peuvent réagir avec des bases de Lewis. Deux types de réactions sont couramment rencontrés et exploités (figure 2c) [1-2] :

- Celles avec des amines, qui de par leur doublet non liant, conduisent à la formation d'adduits dans lesquels le bore se retrouve dans une géométrie tétraédrique. De telles réactions ont été largement exploitées pour la construction d'assemblages moléculaires et macromoléculaires, ainsi que pour la préparation de matériaux. Il est à noter que la pyridine et ses dérivés font partie des amines les plus utilisées dans ce but.

- Celles avec de petits anions tels que les hydroxydes (HO⁻) et les fluorures (F⁻), conduisant à la formation de liaisons covalentes et au basculement du bore dans une géométrie tétraédrique. Cette réactivité a été utilisée pour le développement de capteurs fluorescents, capables de détecter la présence d'ions fluorure, et plus récemment pour la préparation de matériaux, comme cela sera décrit dans la deuxième partie de l'article.

Il est à noter que dans le cas des esters boroniques et des boroxines, le bore a également des propriétés d'acide de Lewis, et les réactions décrites ci-dessus ont donc aussi largement été utilisées pour ces deux familles de molécules. D'ailleurs, la formation de boroxines par trimérisation d'acides boroniques peut aussi s'effectuer soit par élimination d'eau du milieu réactionnel, soit en travaillant dans des solvants aprotiques non coordinants, et en présence d'une base de Lewis azotée telle que la pyridine : dans ce deuxième cas, le produit formé est en réalité un adduit 1:1 entre la boroxine et la base de Lewis, par interaction du doublet non liant de l'azote avec l'un des atomes de bore de la boroxine [7].

Enfin, d'autres interactions plus faibles ont également été mises à profit pour la construction de matériaux à base d'acides boroniques, telles que les liaisons hydrogène (figure 2d). Ces dernières sont en effet souvent observées à l'état solide entre des molécules d'acide boronique ayant cristallisé. Des réseaux de liaisons hydrogène ont aussi été observés dans des structures cristallines formées d'acides boroniques et d'autres espèces comme des ions carboxylate (liaison O-H...O) ou des dérivés de la pyridine (liaison O-H...N).

Avant de présenter des exemples de matériaux élaborés à partir des réactions qui viennent d'être présentées, il est important de souligner les points suivants :

- Certaines de ces réactions conduisent à la formation de liaisons covalentes (liaisons B-O-C dans le cas des esters boroniques, liaisons B-O-B dans le cas des boroxines, liaisons B-O-Si dans le cas des borosilicates), alors que d'autres reposent sur des interactions plus faibles (liaison « dative » B...N par interaction avec des amines, liaisons hydrogène).

- Toutes les réactions mentionnées sur la figure 2 correspondent à des équilibres, ce qui pourra conduire à des mécanismes de « correction d'erreur » (« self-repair capability ») lors de la formation des matériaux.

Matériaux fonctionnels construits à base d'unités acide boronique

L'un des intérêts principaux des briques acide boronique pour la construction de matériaux fonctionnels est apparu en 2005, avec la synthèse par l'équipe de Yaghi du premier « COF » (« covalent organic framework ») [8]. Les COF peuvent être vus comme des matériaux organiques poreux cristallisés, à structures bi- ou tridimensionnelles, et construits par assemblage de briques organiques *via* des liaisons covalentes. Le nombre de réactions effectivement utilisables pour obtenir une structure poreuse et cristalline, basée sur la formation de liaisons covalentes, est en réalité limité : à ce jour, seules six réactions principales, toutes réversibles, ont été identifiées pour la construction de COF [9]. Trois de ces réactions font intervenir des acides boroniques : la formation d'esters boroniques, de boroxines et de borosilicates.

Les deux premiers COF décrits ont été obtenus à partir de l'acide 1,4-phényldiboronique. La structure baptisée « COF-1 » résulte de la déshydratation de cette molécule pour constituer un réseau bidimensionnel autour de nœuds boroxine (figure 3a), alors que la structure « COF-5 » résulte

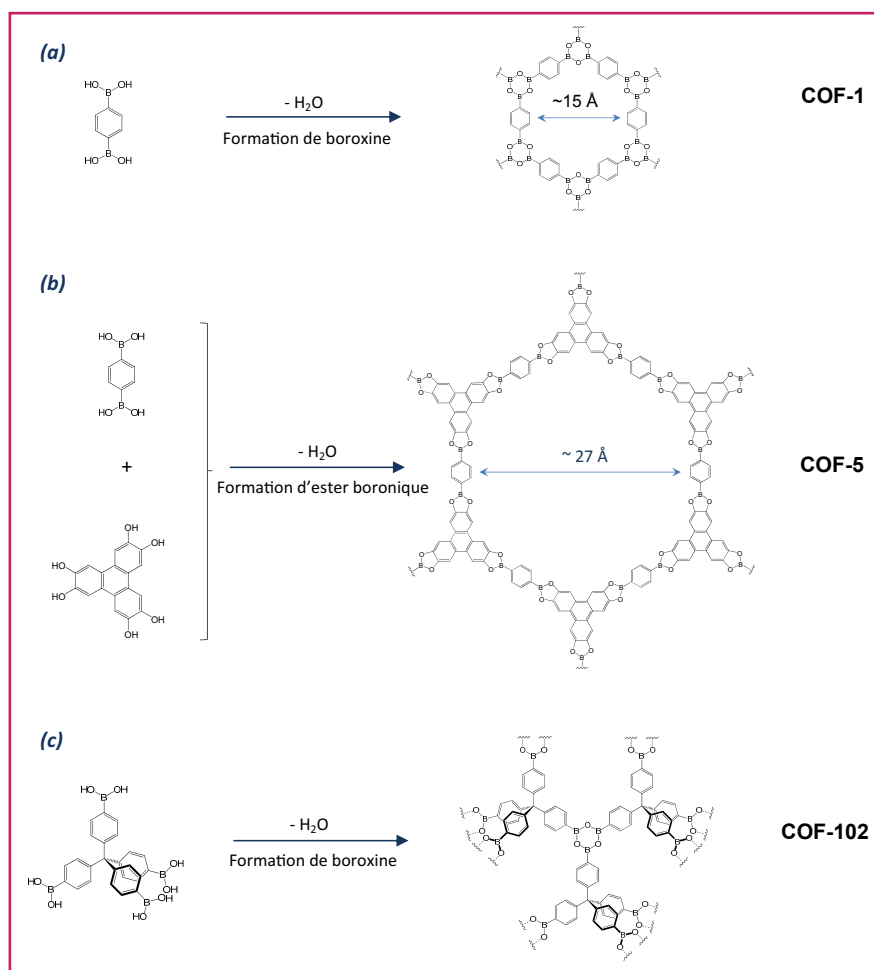


Figure 3 - Exemples d'acides boroniques conduisant à la formation de réseaux poreux covalents (ou COF, « covalent organic frameworks »).

Les structures formées peuvent avoir une organisation bidimensionnelle (cas (a) et (b)) ou tridimensionnelle (cas (c)) [8]. Par souci de clarté, les lacunes électroniques sur le bore ne sont pas représentées.

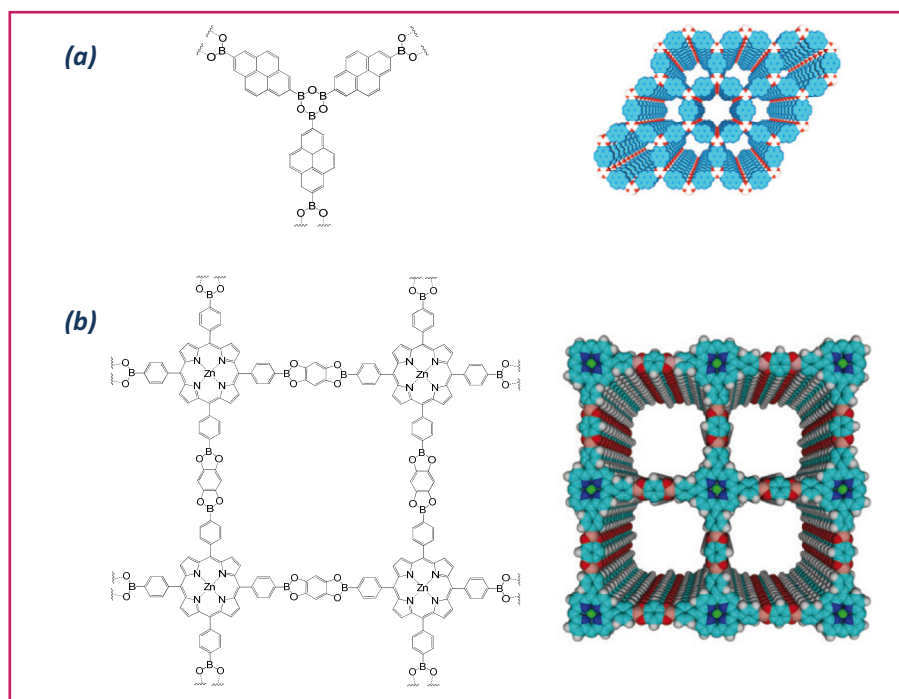


Figure 4 - Exemples de réseaux poreux covalents (COF) impliquant des précurseurs à base de pyrène (a) et de porphyrine (b) et présentant des propriétés semi-conductrices (a) et photoconductrices (b) [10].

La structure d'un feuillet est représentée sur la gauche et leur mode d'empilement schématisé à droite. Par souci de clarté, les lacunes électroniques sur le bore ne sont pas représentées. © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, reproduit avec permission.

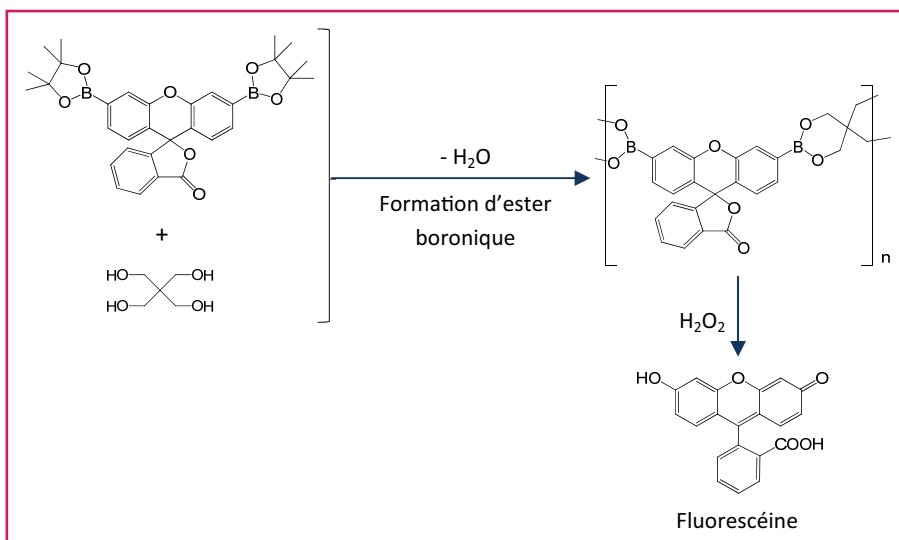


Figure 5 - Réseau poreux covalent (COF) devenant fluorescent en présence de H_2O_2 [11]. Par souci de clarté, les lacunes électroniques sur le bore ne sont pas représentées.

de la formation d'esters boroniques avec l'hexahydroxytriphénylène (figure 3b). Les premiers réseaux tridimensionnels sont apparus en 2007, avec l'utilisation de précurseurs à symétrie tétraédrique tels que le tétra(4-dihydroxyborylphényl)méthane (figure 3c) [8]. Depuis, plus de trente structures différentes ont été publiées, et de nombreuses voies de synthèse de ces matériaux ont été explorées (conditions solvothermales, chauffage micro-onde...).

Les principaux atouts des COF organoborés sont leur très faible densité (masse volumique inférieure à $0,2 \text{ g/cm}^3$ pour certaines des structures), leur porosité (diamètres de pores pouvant excéder 30 \AA , surface spécifique supérieure à

$4\,000 \text{ m}^2/\text{g}$ dans certains cas) et leur excellente stabilité thermique (parfois jusqu'à $600 \text{ }^\circ\text{C}$). En termes de propriétés, ils ont donc principalement été étudiés pour le stockage de gaz, tels que le dihydrogène, le méthane, le dioxyde de carbone et l'ammoniac. En particulier, un COF organoboré, baptisé « COF-10 », a révélé des capacités de stockage de NH_3 très importantes (15 mol/kg à 298 K , sous 1 bar), excédant les capacités de tous les autres matériaux poreux étudiés jusqu'alors (zéolites, résine Amberlyst...). Ceci a été attribué, en partie, à la capacité des esters boroniques à former des adduits avec des bases de Lewis telles que NH_3 . Néanmoins, bien que certains COF permettent d'atteindre des capacités de stockage de gaz très intéressantes, tout en répondant aux critères imposés par le DoE (Department of Energy des États-Unis), des efforts restent à faire pour diminuer leur coût de production [9]. Par ailleurs, il est important de souligner que ces matériaux présentent un inconvénient majeur, à savoir leur sensibilité à l'humidité, du fait de la réversibilité des réactions conduisant à la formation de boroxines et d'esters boroniques.

Outre leur capacité à stocker des gaz, certains COF ont aussi trouvé d'autres applications de par le choix des briques élémentaires les constituant. Par exemple, en partant de molécules π -conjuguées comme l'acide pyrène-2,7-diboronique ou de porphyrines portant quatre fonctions acide boronique, des matériaux ayant des propriétés luminescentes et/ou photoélectriques intéressantes ont été obtenus [10]. Ces propriétés découlent de la structure tridimensionnelle des matériaux, qui sont formés d'empilements ordonnés de feuillets bidimensionnels (figure 4).

En marge de la préparation de COF, les réactions de déshydratation d'acides boroniques mentionnées précédemment (figures 2a et 2b) ont aussi été mises à profit pour la construction de polymères ne présentant pas l'ordre et la porosité des COF [2]. Par exemple, des matériaux polymères monodimensionnels ont été préparés par condensation entre un acide bis-boronique et le pentaérythritol (figure 5) [11]. Ces polymères, qui peuvent être déposés sous forme de film, deviennent fluorescents en présence

de peroxyde d'hydrogène (suite à la coupure oxydante des liaisons B-C qui libère de la fluorescéine) et pourraient donc servir à la détection sélective de H_2O_2 . La possibilité d'utiliser la chimie des acides boroniques pour associer entre elles des chaînes de polymères portant des fonctions $-B(OH)_2$ a aussi été étudiée, les réactions mises en jeu pouvant être la formation de cycles boroxine [7], ou encore la formation d'adduits entre des esters boroniques et des bases de Lewis bifonctionnelles comme la bipyridine [6].

Pour ce qui est des interactions plus faibles, telles que la formation d'adduits avec des amines, ou encore de réseaux de liaisons hydrogène entre acides boroniques (figures 2c et 2d),

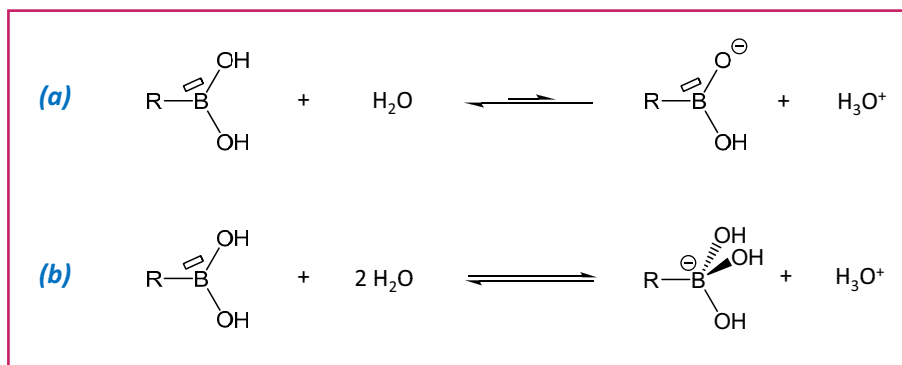


Figure 6 - Équilibres acido-basiques d'acides boroniques, traduisant le comportement comme acide de Brønsted (a) et de Lewis (b).

Dans l'eau, ce sont les propriétés d'acide de Lewis qui prédominent. Les fragments R- représentent une chaîne organique.

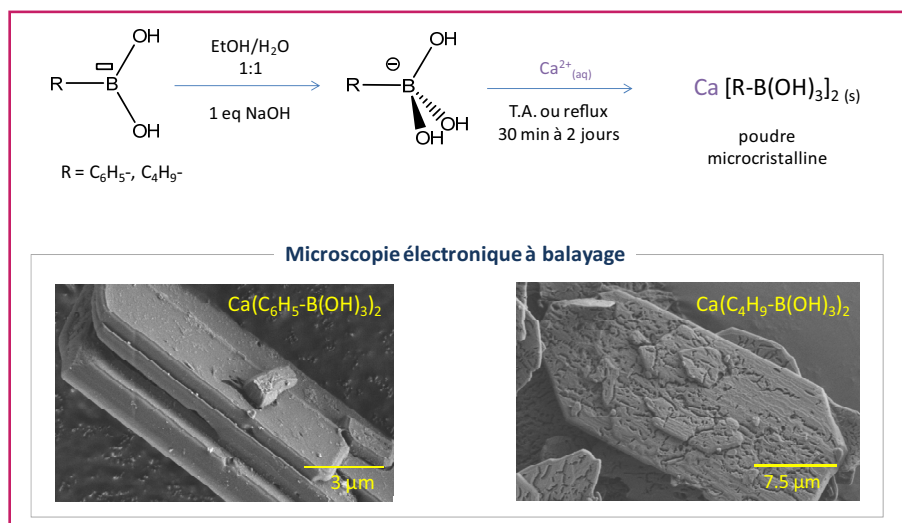


Figure 7 - Réaction de précipitation de boronates de calcium et clichés de microscopie électronique à balayage des poudres microcristallines formées [13-14].

Il est à noter que leur présence à l'état solide se manifeste surtout lors de la cristallisation des acides boroniques [1-2]. L'importance des réseaux de liaisons hydrogène et les moyens pouvant être mis en œuvre pour les caractériser seront davantage soulignés dans la section suivante.

Si l'intérêt d'utiliser des acides boroniques comme briques élémentaires pour la préparation de matériaux fonctionnels a largement été démontré (notamment *via* le développement des COF), certains aspects de leur réactivité n'avaient pas encore été exploités jusqu'à récemment. C'est le cas de la réaction représentée sur la *figure 2c2*, où l'acide boronique réagit avec un anion comme HO⁻ pour former une espèce anionique dans laquelle le bore se retrouve dans une géométrie tétraédrique. Dans la deuxième partie de l'article, nous montrons comment nous avons utilisé cette réactivité pour élaborer de nouveaux matériaux moléculaires.

Élaboration de matériaux à partir de briques boronate

Aspects de réactivité des ions boronate

Propriétés acido-basiques des acides boroniques

Malgré la présence de deux groupements OH, la plupart des acides boroniques ne possèdent pas de caractère acide

de Brønsted (*figure 6a*). En effet, dans l'eau, la base conjuguée des acides boroniques est l'ion boronate, formé par réaction d'ions HO⁻ sur le bore, du fait de son caractère acide de Lewis (*figure 6b*). La nature tétraédrique de l'anion boronate a été élucidée dès 1959, mais la première structure cristallographique d'un ion boronate, obtenu sous forme de sel de sodium, n'a été publiée qu'en 2006 [12].

Le pK_a des acides boroniques est généralement élevé (> 8) [1]. Il dépend fortement de la nature de la chaîne organique liée au bore : par exemple, l'acide phénylboronique (C₆H₅-B(OH)₂) a un pK_a ~ 8,9 (avoisinant donc celui de l'acide borique B(OH)₃, qui est ~ 9,0), alors que l'acide méthylboronique (CH₃-B(OH)₂) a un pK_a ~ 10,4. À ce titre, les acides boroniques se distinguent d'autres acides organiques comme les acides carboxyliques, phosphoniques et sulfoniques, qui ont des pK_a beaucoup plus faibles dans l'eau : par exemple, l'acide acétique (CH₃-COOH) a un pK_a ~ 4,8, l'acide méthylphosphonique (CH₃-PO(OH)₂) des valeurs de pK_a ~ 2,2 et 7,5, et pour l'acide méthylsulfonique (CH₃-SO₂(OH)), le pK_a a été estimé à ~ -2.

Propriétés de coordination des boronates

La charge négative de l'anion boronate est délocalisée sur les atomes d'oxygène, le signe négatif apparaissant sur la formule de Lewis n'étant qu'une charge formelle. De ce fait, il est envisageable d'utiliser les ions boronate comme ligands, potentiellement tridentates, et capables de se lier à des cations métalliques. Cependant, jusqu'à il y

a trois ans, aucune étude des propriétés de coordination des anions boronate n'avait été publiée. Ceci peut paraître surprenant au vu de l'étendue et de la diversité de matériaux fonctionnels déjà préparés avec des ligands carboxylate, phosphonate et sulfonate, et appartenant notamment à la famille des polymères de coordination et des MOF (« metal organic frameworks »).

Afin d'appréhender la chimie de coordination des anions boronate, en vue de les utiliser pour la construction de nouveaux matériaux moléculaires, nous nous sommes penchés sur la préparation de polymères de coordination entre anions boronate et cations alcalino-terreux. Ceux-ci ont été élaborés par simple précipitation d'une solution de boronate, par addition d'une solution aqueuse de cation métallique, comme illustré *figure 7* dans le cas du calcium [13-14]. La précipitation est quantitative et les matériaux formés sont parfaitement stables à l'air et dans des conditions humides. La structure des matériaux, obtenus pour la plupart sous forme de poudres microcristallines, a été résolue par diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse des structures obtenues montre qu'une grande variété de modes de coordination existe pour les ligands boronate selon la nature du groupement R- lié au bore et du cation métallique impliqué. La *figure 8* présente les modes de coordination observés à ce jour dans les structures cristallographiques obtenues avec le Ca²⁺, en partant d'anions butyl- et

phénylboronate. Dans tous les cas, les boronates jouent le rôle de ligands pontants entre différents cations métalliques. De tels modes de coordination se prêtent bien à la construction de polymères de coordination.

Afin de démontrer l'intérêt qu'il peut y avoir à utiliser les ligands boronate pour préparer de nouveaux matériaux moléculaires, des phases phosphonate de calcium portant les mêmes chaînes organiques phényl- et butyl- ont été synthé-

tisées et caractérisées par diffraction des rayons X [15]. Les phosphonates apparaissent en effet comme un bon point de comparaison car ils possèdent aussi trois atomes d'oxygène pouvant se lier à des cations métalliques et que leurs propriétés de coordination ont été largement étudiées. Comme cela apparaît sur la *figure 8*, pour une chaîne organique donnée, les modes de coordination des ligands boronate vis-à-vis du Ca^{2+} diffèrent de ceux des phosphonates, et ce quel que soit le degré de protonation de l'anion phosphonate. Des conclusions similaires découlent de la comparaison des phases phénylboronate et phénylphosphonate de strontium [13]. Globalement, ces comparaisons soulignent donc la différence et la complémentarité des ligands boronate par rapport à d'autres familles de ligands utilisés en chimie des matériaux (comme les phosphonates), et montrent *a fortiori* que les boronates devraient permettre d'accéder à une nouvelle variété de polymères de coordination. Une description plus détaillée des premières structures boronate obtenues et des outils spectroscopiques disponibles pour les caractériser est proposée ci-après.

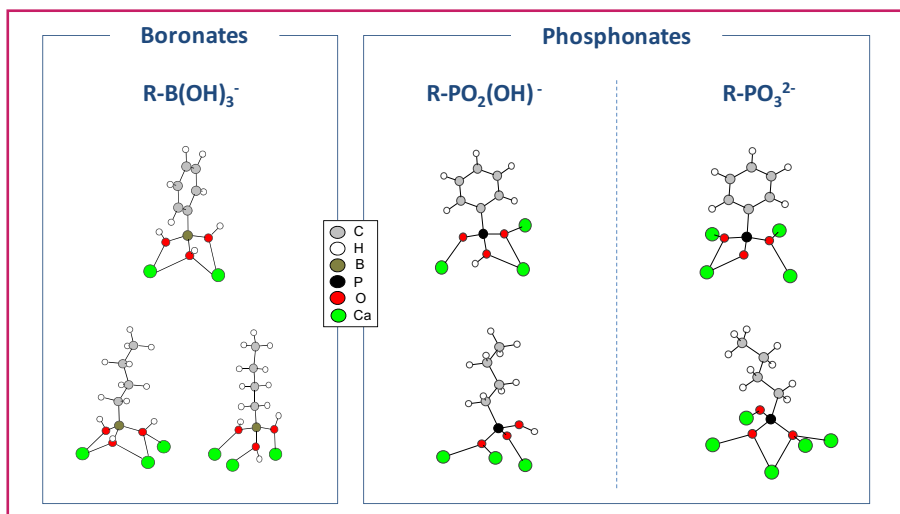


Figure 8 - Modes de coordination des ligands boronate (R-B(OH)_3^-) et phosphonate (R-PO_3^{2-} et $\text{R-PO}_2(\text{OH})^-$) vis-à-vis du calcium, à l'état solide [13-15]. Les groupements organiques R- sont soit des chaînes phényl- (C_6H_5-), soit des chaînes butyl- (C_4H_9-).

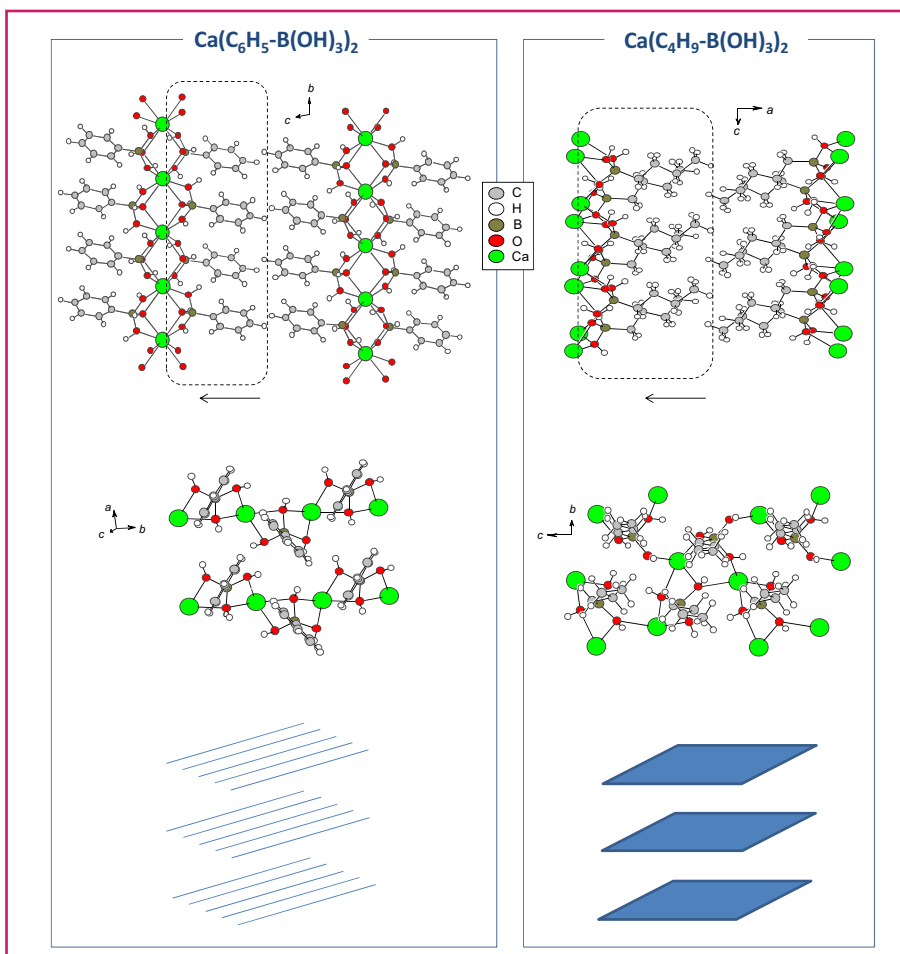


Figure 9 - **Haut** : représentation des structures cristallines des phases phényl- et butylboronate de calcium [13-14]. **Milieu** : représentation de la connectivité entre les ions boronate et calcium au sein d'un feuillet (visualisation, dans le sens de la flèche, de la partie entourée en pointillés). **Bas** : schématisation de l'organisation tridimensionnelle des deux structures. Sur ces structures, les atomes d'hydrogène ont été positionnés grâce à la modélisation.

Polymères de coordination à base de boronates

Structure des polymères de coordination

Les structures des phases phényl et butylboronate de calcium ont toutes deux été résolues à partir de diffractogrammes sur poudre, enregistrés sur synchrotron [13-14]. La représentation de ces structures apparaît sur la *figure 9*. Dans les deux cas, les matériaux sont formés de plans de cations Ca^{2+} , interconnectés par des ligands boronate, les chaînes organiques se faisant face dans l'espace interfeuillet.

Une analyse plus précise de la structure au sein des feuillet révèle cependant des différences. Dans la phase butylboronate de calcium, tous les cations sont connectés entre eux, alors que pour la phase phénylboronate, le mode de coordination des ligands boronate conduit à la formation de chaînes de boronate de calcium, associées entre elles au sein d'un feuillet par des liaisons hydrogène. Une schématisation de ces deux modes d'organisation tridimensionnelle est proposée au bas de la *figure 9*. Il est à noter que la phase phénylboronate de strontium ($\text{Sr(C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) présente un mode d'organisation semblable à $\text{Ca(C}_6\text{H}_5\text{-B(OH)}_3)_2$ [13], malgré la présence d'une molécule d'eau dans la structure, celle-ci venant ponter les cations strontium au sein d'une même chaîne.

Caractérisation spectroscopique et modélisation des matériaux

Au vu des structures présentées précédemment, il est clair que différentes interactions jouent un rôle dans la formation de matériaux à base de boronates : d'une part les interactions métal-ligand, entre anions boronate et cations métalliques, et d'autre part des interactions plus faibles, telles que les liaisons hydrogène. Or les données cristallographiques obtenues, issues pour la plupart d'enregistrements de diffractogrammes sur poudre, ne permettaient pas de positionner avec précision les atomes d'hydrogène. Une série de caractérisations supplémentaires couplées à de la modélisation ont donc été réalisées sur ces matériaux, dans le but de :

- positionner les atomes d'hydrogène, et ainsi mieux décrire le réseau de liaisons hydrogène au sein de ces structures ;
- développer des outils pour caractériser les anions boronate dans des matériaux, en vue de pouvoir étudier par la suite des phases faiblement cristallisées et/ou amorphes, pour lesquelles la diffraction des rayons X peut s'avérer peu informative. Ce deuxième point était important du fait qu'aucune étude systématique portant sur les signatures spectroscopiques d'anions boronate à l'état solide n'avait été publiée jusqu'alors.

Dans un premier temps, l'objectif a donc été de déterminer le positionnement des atomes d'hydrogène au sein des structures. Les protons des ligands organiques (qui ne sont pas impliqués dans les liaisons hydrogène) peuvent être positionnés sans ambiguïté. Par contre, pour ce qui est des protons des OH, plusieurs orientations des hydroxyles pouvaient *a priori* être proposées. La démarche adoptée pour les positionner a été la suivante :

- Les différents types d'OH présents dans les structures ont d'abord été mis en évidence par spectroscopie infrarouge (IR) et le nombre de liaisons hydrogène O-H...O « fortes » quantifié par résonance magnétique nucléaire (RMN) ^1H à l'état solide.
- Les H impliqués des liaisons hydrogène « fortes » ont alors été positionnés dans les structures, là où les distances O...O entre anions boronate étaient les plus courtes ; pour les autres OH, des orientations raisonnables, mais ne mettant pas en jeu de liaison hydrogène, ont été adoptées ; à ce stade, il était parfois possible de proposer plusieurs configurations de départ.
- Les structures ont alors été relaxées au moyen de calculs *ab initio*, par des méthodes de fonctionnelle de la densité (DFT, « density functional theory »), adaptées à l'étude de systèmes périodiques (comme c'est le cas pour des structures cristallines). Après optimisation de géométrie, la structure obtenue a été analysée en détail pour vérifier qu'il n'y avait pas d'aberration.
- À partir de la géométrie optimisée, les paramètres RMN ont été calculés au moyen de la méthode GIPAW (« gauge including projector augmented wave ») [16]. Une simulation des spectres RMN solide ^1H , ^{13}C , ^{11}B et ^{43}Ca a alors été effectuée pour chaque modèle structural obtenu.
- Le modèle le plus représentatif de la structure expérimentale (à savoir celui pour lequel l'orientation des OH est la plus proche de la réalité) a été choisi par comparaison des données RMN solide [17] expérimentales et calculées, et en tenant compte aussi de l'énergie relative de chaque modèle.

Pour les phases phényl- et butylboronate de calcium, les spectres IR montrent clairement qu'il y a différents types de OH dans les structures, et en particulier des OH engagés dans des liaisons hydrogène assez fortes (zone rosée sur la

figure 10). Les spectres RMN ^1H solide ont été obtenus avec une résolution suffisante pour pouvoir déduire, par intégration, le nombre de liaisons hydrogène « fortes » dans chaque structure, et ce, malgré la superposition de signaux ^1H appartenant aux chaînes organiques. Ainsi, il a pu être établi que deux liaisons hydrogène O-H...O fortes sont présentes dans la structure phénylboronate de calcium, et une dans la structure butylboronate [13-14].

Au vu de ces informations, différents modèles ont été proposés pour ces deux phases, et pour chaque modèle, après optimisation de géométrie, les paramètres RMN ont été calculés. Concernant $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{OH})_3)_2$ [13], des quatre structures proposées pour l'orientation des OH, celle présentant la meilleure adéquation avec les données expérimentales est le modèle M1 (figure 11). Il est à souligner que la RMN ^{43}Ca apparaît particulièrement utile ici pour déterminer le meilleur modèle, car les données RMN ^1H , ^{13}C et ^{11}B n'auraient pas permis à elles seules de choisir entre les structures M1, M3 et M4. Ceci souligne l'intérêt de recourir à cette technique d'analyse, malgré les difficultés liées à l'enregistrement de spectres RMN ^{43}Ca à l'état solide (le calcium-43 étant un isotope de très faible abondance naturelle et de basse fréquence de résonance) [18]. L'analyse

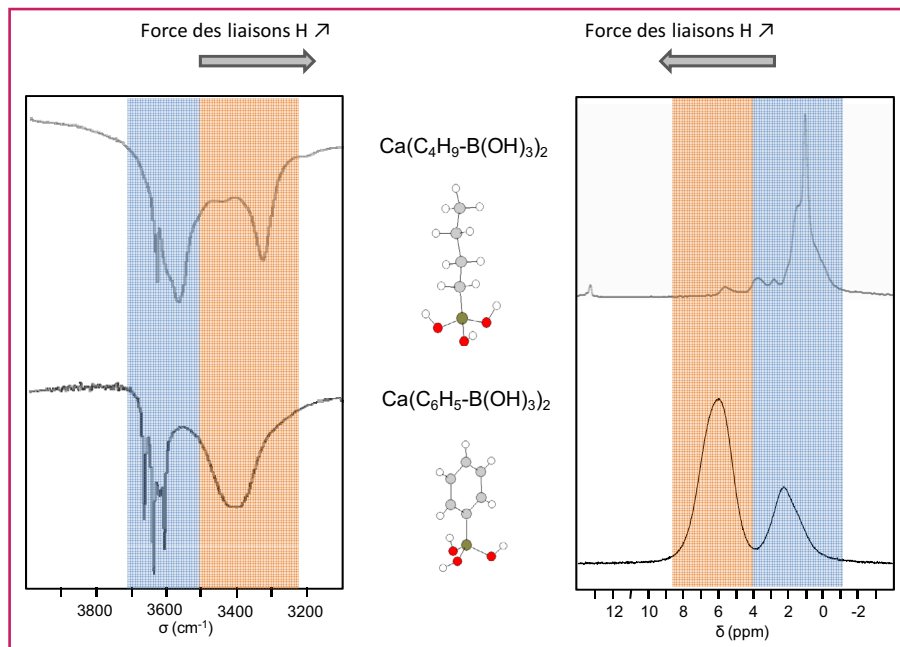


Figure 10 - Caractérisation des phases phényl- et butylboronate de calcium par spectroscopies IR et RMN ^1H à l'état solide [13-14], avec mise en évidence de la région où apparaissent les liaisons hydrogène O-H...O les plus fortes (en rosé).

À gauche : spectres IR représentés dans la région des vibrations d'élongation O-H seulement. À droite : spectres RMN ^1H solide haute résolution, enregistrés en rotation à l'angle magique. Pour la phase butylboronate, le spectre a été enregistré sur un spectromètre RMN 600 MHz, à 10 kHz de vitesse de rotation et en utilisant une séquence de découplage homonucléaire ^1H - ^1H ; dans ce cas, il y a superposition de certains signaux ^1H des hydroxyles et des butyles entre -1 et 4 ppm. Pour la phase phénylboronate, le spectre a été enregistré sur un spectromètre RMN 700 MHz, à 60 kHz de vitesse de rotation ; dans ce cas, il y a superposition de certains signaux ^1H des hydroxyles et des phényles entre 4 et 9 ppm.

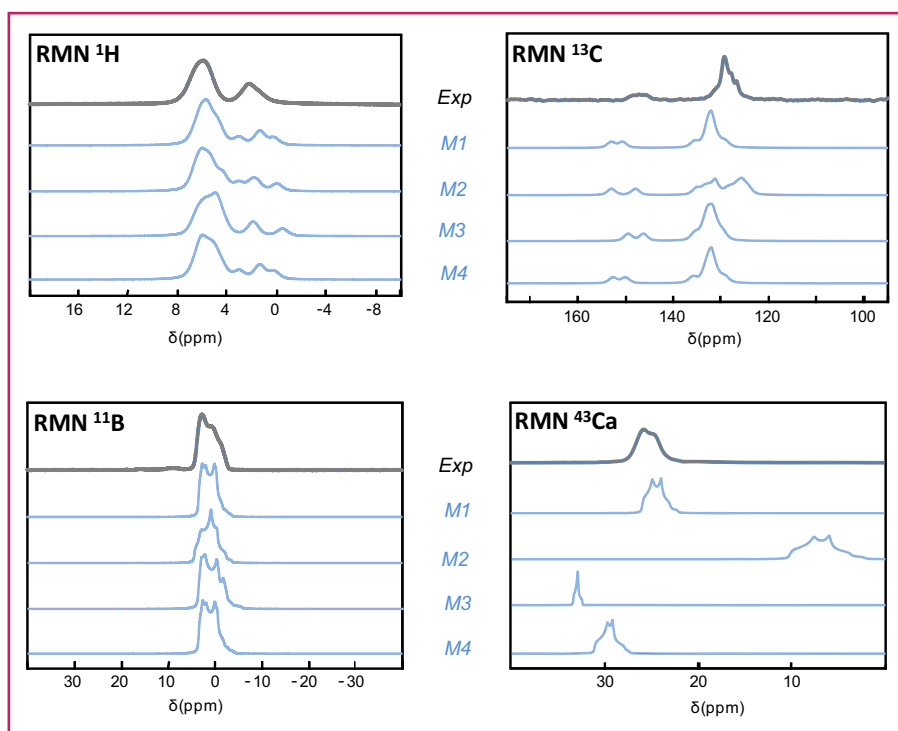


Figure 11 - Comparaison entre les spectres RMN solide ^1H , ^{13}C , ^{11}B et ^{43}Ca expérimentaux de la phase phénylboronate de calcium et ceux simulés à partir des calculs GIPAW réalisés sur quatre modèles structuraux (M1 à M4) de ce composé [13].

détaillée de la position des hydroxyles dans le modèle M1 confirme que des liaisons hydrogène assez fortes participent à la formation de la structure, en connectant entre elles les chaînes phénylboronate/ Ca^{2+} , pour former les feuillets.

Dans le cas de la phase $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}(\text{OH})_3)_2$, une démarche analogue a été adoptée pour positionner les OH [14]. Pour ce composé, c'est le RMN ^{13}C qui s'est avérée la plus sensible. Cependant, même pour le meilleur modèle obtenu, l'adéquation entre données calculées et données expérimentales était médiocre. En particulier, l'ordre relatif des déplacements chimiques calculés pour les atomes de carbone au milieu de la chaîne butyle n'était pas en accord avec celui observé expérimentalement. L'hypothèse avancée a été que des effets de température étaient peut-être à prendre en compte : en effet, les expériences RMN avaient été effectuées à température ambiante, alors que les calculs de paramètres RMN, par la méthode GIPAW, sont faits à 0 K. Les spectres RMN ^{13}C ont donc été enregistrés à basse température, et il a pu alors être démontré, par extrapolation, qu'une inversion de la position relative des signaux ^{13}C des atomes de milieu de chaîne devait s'opérer à très basse température. Ceci a permis non seulement de réconcilier valeurs expérimentales et calculées, mais aussi de souligner la prudence à conserver dans la comparaison de données expérimentales et de celles issues de calculs.

Une fois les « meilleurs » modèles des phases phényl- et butylboronate de calcium établis, les fréquences de vibration O-H de chaque hydroxyle ont été calculées, montrant une assez bonne adéquation avec les données expérimentales. Des corrélations ont alors été établies entre les déplacements chimiques ^1H , les fréquences de vibration O-H et la distance O-H...O (distance entre l'atome d'hydrogène et l'oxygène « accepteur » de liaison hydrogène). De telles relations pourront s'avérer utiles pour proposer des modèles structuraux de

phases boronate de structure inconnue. Plus généralement, il est à noter que par delà la mise en évidence des réseaux de liaisons hydrogène, la méthodologie de caractérisation utilisée ici, mettant en jeu non seulement la spectroscopie IR, mais aussi la RMN solide multinucléaire, a permis d'établir les signatures spectroscopiques des ions boronate à l'état solide. Bien que l'ensemble des spectres ne sont pas commentés en détail ici, leur interprétation complète a été effectuée, notamment pour évaluer quels noyaux sont les plus pertinents/pratiques à analyser pour accéder à des informations structurales précises sur ces matériaux. De plus, une étude complète a également été menée sur les phases apparentées au strontium, qui a permis aussi d'avoir recours à des caractérisations encore « exotiques » en RMN du solide, avec des études RMN ^{87}Sr [19-20].

Conclusion

Les acides boroniques sont une famille de molécules présentant une très large gamme d'applications, en chimie moléculaire comme en chimie des matériaux. Jusqu'à récemment, les matériaux à base de briques acide boronique utilisaient surtout ces espèces sous leur forme acide

($\text{R-B}(\text{OH})_2$), et les matériaux étaient formés par des réactions de déshydratation (formation d'esters boroniques ou de boroxines). Récemment, nous avons montré que les ions boronate ($\text{R-B}(\text{OH})_3^-$) pouvaient tout aussi bien être utilisés comme briques élémentaires pour la construction de maté-

Si le nombre de matériaux impliquant des boronates est à ce jour encore limité, les études fondamentales décrites ici sur la préparation de polymères de coordination à base de ces anions marquent le point de départ de leur utilisation en chimie des matériaux. En effet, leur complémentarité à d'autres ligands plus couramment utilisés, les phosphonates, a été clairement établie, et leurs signatures spectroscopiques à l'état solide sont désormais connues. Il est à noter cependant que l'une des principales limitations qu'on peut prévoir pour cette nouvelle classe de ligands est leur pK_a élevé, qui va limiter le nombre de cations susceptibles de réagir (du moins dans l'eau) sans conduire à la formation préférentielle d'hydroxydes métalliques. Néanmoins, par delà la préparation de matériaux cristallisés tels que les polymères de coordination ou les MOF, on peut aussi s'attendre à ce que les boronates fassent leur entrée, plus généralement, dans la chimie des matériaux hybrides organique-inorganique, et nous avons commencé à faire des études dans ce sens.

L'auteur remercie chaleureusement les différentes personnes qui ont été impliquées dans l'étude de ces premières phases boronate, et plus particulièrement Marc Reinholdt, Saad Sene, Christel Gervais, Guillaume Renaudin, Dorothee Berthomieu, Christian Bonhomme, Philippe Gaveau et Arie Van der Lee. L'ensemble de l'étude a aussi été rendu possible grâce aux soutiens financiers obtenus aux niveaux européen (projet Marie Curie ERG 239206) et national (projet ANR JCJC « BOROMAT »), ainsi qu'à l'accès à différents centres de calcul du CINES (projets C2012076866 et C2013076866) et de l'IDRIS (projet 091461).

Références

- [1] *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials*, 2d ed., D.G. Hall (ed.), Wiley-VCH, 2011.
- [2] a) Nishiyabu R., Kubo Y., James T.D., Fossey J.S., Boronic acid building blocks: tools for sensing and separation, *Chem. Commun.*, 2011, 47, p. 1106; b) Nishiyabu R., Kubo Y., James T.D., Fossey J.S., Boronic acid building blocks: tools for self-assembly, *Chem. Commun.*, 2011, 47, p. 1124.
- [3] a) Smoum R., Rubinstein A., Dembitsky V.M., Srebnik M., Boron containing compounds as protease inhibitors, *Chem. Rev.*, 2012, 112, p. 4156; b) Baker S.J., Tomsho J.W., Benkovic S.J., Boron-containing inhibitors of synthetases, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, p. 4279.
- [4] Cambre J.N., Sumerlin B.S., Biomedical applications of boronic acid polymers, *Polymer*, 2011, 52, p. 4631.
- [5] Zhao Y., Trewyn B.G., Slowing I.I., Lin V.S.-Y., Mesoporous silica nanoparticle-based double drug delivery system for glucose-responsive controlled release of insulin and cyclic AMP, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, p. 8398.
- [6] Severin K., Boronic acids as building blocks for molecular nanostructures and polymeric materials, *Dalton Trans.*, 2009, p. 5254.
- [7] Korich A.L., Iovine P.M., Boroxine chemistry and applications: a perspective, *Dalton Trans.*, 2010, 39, p. 1423.
- [8] a) Côté A.P., Benin A.I., Ockwig N.W., O'Keeffe M., Matzger A.J., Yaghi O.M., Porous, crystalline, covalent organic frameworks, *Science*, 2005, 310, p. 1166; b) El-Kaderi H.M., Hunt J.R., Mendoza-Cortés J.L., Côté A.P., Taylor R.E., O'Keeffe M., Yaghi O.M., Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks, *Science*, 2007, 316, p. 268.
- [9] Ding S.-Y., Wang W., Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, p. 548.
- [10] a) Wan S., Guo J., Kim J., Ihee H., Jiang D., A photoconductive covalent organic framework: self-condensed arene cubes composed of eclipsed 2D polypyrene sheets for photocurrent generation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48, p. 5439; b) Feng X., Liu L., Honsho Y., Saeki A., Seki S., Irie S., Dong Y., Nagai A., Jiang D., High-rate charge-carrier transport in porphyrin covalent organic frameworks: switching from hole to electron to ambipolar conduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, p. 2618.
- [11] Sanchez J.C., Troglor W.C., Polymerization of a boronate-functionalized fluorophore by double transesterification: applications to fluorescence detection of hydrogen peroxide vapor, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, p. 5134.
- [12] a) Lorand J.P., Edwards J.O., Polyol complexes and structure of the benzenboronate ion, *J. Org. Chem.*, 1959, 24, p. 769; b) Cammidge A.N., Goddard V.H.M., Gopee H., Harrison N.L., Hughes D.L., Schubert C.J., Sutton B.M., Watts G.L., Whitehead A.J., Aryl trihydroxyborates: easily isolated discrete species convenient for direct application in coupling reactions, *Org. Lett.*, 2006, 8, p. 4071.
- [13] Reinholdt M., Croissant J., Di Carlo L., Granier D., Gaveau P., Bégu S., Devoisselle J.-M., Mutin H., Smith M.E., Bonhomme C., Gervais C., van der Lee A., Laurencin D., Synthesis and characterization of crystalline structures based on phenylboronate ligands bound to alkaline earth cations, *Inorg. Chem.*, 2011, 50, p. 7802.
- [14] Sene S., Reinholdt M., Renaudin G., Berthomieu D., Zicovich-Wilson C.M., Gervais C., Gaveau P., Bonhomme C., Filinchuk Y., Smith M.E., Nedelec J.-M., Bégu S., Mutin P.H., Laurencin D., Boronate ligands in materials: determining their local environment by using a combination of IR/solid-state NMR spectroscopies and DFT calculations, *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, p. 880.
- [15] Sene S., Bouchevreau B., Martineau C., Gervais C., Bonhomme C., Gaveau P., Mauri F., Bégu S., Mutin P.H., Smith M.E., Laurencin D., Structural study of calcium phosphonates: a combined synchrotron powder diffraction, solid-state NMR and first-principle calculations approach, *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15, p. 8763.
- [16] a) Bonhomme C., Gervais C., Babonneau F., Coelho C., Pourpoint F., Azaïs T., Ashbrook S.E., Griffin J.M., Yates J.R., Mauri F., Pickard C.J., First-principles calculation of NMR parameters using the gauge including projector augmented wave method: a chemist's point of view, *Chem. Rev.*, 2012, 112, p. 5733; b) Charpentier T., The PAW/GIPAW approach for computing NMR parameters: a new dimension added to NMR study of solids, *Solid St. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2011, 40, p. 1.
- [17] Babonneau F., Bonhomme C., Gervais C., Azaïs T., Laurent G., Lafon O., Montagne L., Trebosc J., Delevoye L., Tricot G., Amoureux J.-P., Charpentier T., Angeli F., Fayon F., Deschamps M., Cadars S., Florian P., Massiot D., Les spins nucléaires : des espions pour explorer la structure des matériaux, *L'Act. Chim.*, 2012, 364-365, p. 73.
- [18] Laurencin D., Smith M.E., Development of ⁴³Ca solid state NMR spectroscopy as a probe of local structure in inorganic and molecular materials, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2013, 68, p. 1.

- [19] Bonhomme C., Gervais C., Folliet N., Pourpoint F., Coelho Diogo C., Lao J., Jallot E., Lacroix J., Nedelec J.-M., Iuga D., Hanna J.V., Smith M.E., Xiang Y., Du J., Laurencin D., ⁸⁷Sr solid-state NMR as a structurally sensitive tool for the investigation of materials: antiosteoporotic pharmaceuticals and bioactive glasses, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134, p. 12611.
- [20] Berthomieu D., Gervais C., Renaudin G., Reinholdt M., Sene S., Smith M.E., Bonhomme C., Laurencin D., Coordination polymers based on alkylboronate ligands: synthesis, characterization, and computational modeling, *Eur. J. Inorg. Chem.*, doi: 10.1002/ejic.201402561, sous presse.



Danielle Laurencin

est chargée de recherche au CNRS et membre de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier*.

Elle a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2013.

* Institut Charles Gerhardt de Montpellier, UMR 5253, Université de Montpellier 2, Place E. Bataillon, CC1701, F-34095 Montpellier Cedex 05.
Courriel : danielle.laurencin@univ-montp2.fr

depuis 1988,
l'expérience
au service
de l'édition.

nous organisons
votre communication

- éditeur conseil
- régie publicitaire
- événements professionnels
- ...

la gratuité de
vos ouvrages

un studio de
design intégré

maquette, mise en page,
fabrication, impression,
édition, routage...

RÉGISSEUR
DE
L'ACTUALITÉ
CHIMIQUE

edif
les éditions d'ile de france

edif 102 av Georges Clemenceau 94700 Maisons-Alfort
TEL : 01 43 53 64 00 - FAX : 01 43 53 48 00
edition@edif.fr - www.edif.fr