

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

2005

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

par

Philippe Grosshans

**TECTONIQUE MOLECULAIRE: CORRELATION ENTRE
FLEXIBILITE DES TECTONS ET TOPOLOGIE DES
RESEAUX**

UMR N°7140 Tectonique moléculaire du solide

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique

Soutenue le 22 juillet 2005

devant la commission d'examen composée de:

Pr. E. C. Constable (Université de Bâle)

Rapporteur externe

Pr. F. Secheresse (Institut Lavoisier, Université de Versailles)

Rapporteur externe

Dr. R. Ziessel (ULP, Strasbourg)

Rapporteur interne

Pr. M.W. Hosseini (IUF, ULP, Strasbourg)

Directeur de thèse

Dr. A. Jouaiti (ULP, Strasbourg)

Co-directeur de thèse

Remerciements

Remerciements

Je tiens à remercier le professeur E. C. Constable (Département de chimie, Université de Bâle), le professeur F. Secheresse (Institut Lavoisier, Université de Versailles), le docteur R. Ziessel (ULP, Strasbourg) pour avoir accepté de juger ce travail.

Je voudrais remercier le professeur Mir Wais Hosseini pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je souhaite adresser les meilleurs remerciements au docteur Abdelaziz Jouaiti pour m'avoir enseigné les secrets de la synthèse et pour m'avoir supporté tous les jours depuis mon arrivée au laboratoire.

Je tiens à remercier spécialement l'équipe de cristallographe. A tout seigneur tout honneur, le premier sur la liste est le docteur A. De Cian dont l'immense savoir faire m'impressionnera toujours. Un merci tout particulier à N. Kyritsakas pour sa disponibilité et la bonne humeur qu'elle apporte au laboratoire, quelques grammes de finesse dans un monde de brut. De même, je remercie le docteur V. Bulach pour la joie qu'elle apporte dans le laboratoire. Je termine par le professeur J-M. Planeix, toujours de bons conseils et près à plaisanter quand on arrive à le trouver.

Je remercie tous les autres permanents du laboratoire, le docteur M. Kurmo pour ces conseils avisés, le docteur S. Baudron pour avoir eu la patience de relire ma thèse, le docteur S. Ferlay pour les microanalyses et le docteur E. Graf pour sa gentillesse et sa disponibilité.

J'adresse un grand merci à Françoise Rothhut, notre secrétaire, pour m'avoir guidé à travers les méandres de l'administration et pour sa bonne humeur si communicative.

Je remercie tout les étudiants qui ont du me supporté au laboratoire, en premier lieu David Pocic pour les aventures dans l'empire d'émeraude, Julien Bourlier pour ses gueulantes du matin sur tout et n'importe quoi, et tout les autres dont la liste est bien trop longue pour être mentionné ici, dont Nasser Kardouch pour son aide durant son stage de maîtrise.

Remerciements

Je tiens à remercier G. Brenner du bunker pour sa bonne humeur et son professionnalisme dans son travail. De même, je remercie l'équipe du service de RMN, et plus particulièrement J-D. Sauer et M. Coppe pour leur dévouement et pour leur efficacité malgré les caprices de "George".

Un merci à la bande des joyeux drilles (ils se reconnaîtront!!!) pour les moments de détente quotidien à la cafette et en dehors de la fac.

A Farhana...

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale	3
I) Synthèse d'architectures de grande taille:	3
II) La tectonique moléculaire:	4
III) Principe de la tectonique moléculaire:	4
a) Les facteurs géométriques.	5
b) Les facteurs énergétiques:	7
IV) Conception de réseaux moléculaire de coordination métallo-organique:	8
V) Les architectures auto-assemblées:	10
a) Les interactions de van der Waals:	10
b) Les interactions π - π :	11
c) La liaison hydrogène:	12
d) La liaison de coordination:	13
<u>A) Les assemblages moléculaires finis</u>	14
<u>B) Les assemblages moléculaires infinis:</u>	20
<u>a) Les réseaux moléculaires 1-D:</u>	21
<u>b) Les réseaux moléculaires 2-D:</u>	25
<u>c) Les réseaux moléculaires 3-D:</u>	26
e) Les réseaux présentant plusieurs modes de liaisons:	27
VI) Projet de recherche:	28
VII) Bibliographie:	29

Première partie: Conception et étude de tectons organiques possédant un squelette flexible

I) Objectifs et stratégie:	37
II) Synthèse générale des tectons organiques:	39
A) Synthèse des tectons possédant des entités pyrazoles:	39

B) synthèse des tectons possédant des entités pyridines:	40
III) Analyse structurale des résultats obtenus:	41
A) Etude de la complexation de ligands bidendates utilisant des groupes pyrazolyles comme unité de coordination:	41
1) Résultats obtenus avec le ligand 3 et AgSbF ₆ :	41
2) Résultats obtenus avec le ligand 4 et AgPF ₆ :	43
3) Résultat obtenu avec le ligand 5 et AgSbF ₆ :	44
B) Etude de l'assemblage des ligands bidendates utilisant des groupes pyridine comme unité de coordination:	45
1) Résultats obtenus avec le ligand 7 :	46
a) Complexation du ligand 7 avec ZnI ₂ :	46
b) Complexation du ligand 7 avec ZnCl ₂ :	47
c) Complexation du ligand 7 avec HgCl ₂ :	47
d) Complexation du ligand 7 avec CoCl ₂ :	48
2) Résultats obtenus avec le ligand 12 :	49
IV) conclusion:	50
V) Références bibliographiques:	52

Deuxième partie: Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide.

I) Objectif:	55
II) Stratégie:	55
III) Synthèse, cristallisation et analyse structurale des résultats obtenus avec des tectons basés sur un cycle aromatique:	57
A) Synthèse des tectons:	57
B) Analyses structurales des réseaux obtenus avec les tectons 13 , 14 et 15 :	58
C) Réseaux moléculaires 1D:	59
a) Réseau formé avec 15 et Cu(OAc) ₂ :	59

b) Réseau formé avec 15 et AgBF_4 :	59
c) Réseau formé avec 14 et HgCl_2 :	60
d) Réseau formé avec 14 et CoCl_2 :	61
D) Réseaux moléculaires 2D et 3D:	62
a) Réseau formé avec 14 et AgPF_6 :	62
b) Réseau 3D formé avec 13 et AgSbF_6 :	64
E) Résumé des résultats obtenus:	65
IV) Synthèse et analyse structurale des réseaux formés avec des tectons basés sur un squelette fluorène:	66
A) Synthèse des tectons:	66
B) Analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons 19 à 24 :	68
1) Architectures de dimensions finies:	68
a) Macrocycle formé avec 19 et AgClO_4 :	68
2) Architectures de dimensions infinies:	69
a) Réseau formé avec 19 et HgCl_2 :	69
b) Réseau formé avec 23 et HgCl_2 :	69
c) Réseau formé avec 21 et HgCl_2 :	70
d) Réseau formé avec 22 et HgCl_2 :	71
e) Réseau formé avec 22 et CoCl_2 :	73
f) Réseau formé avec 24 et HgCl_2 :	74
g) Réseau formé avec 24 et CoCl_2 :	75
h) Réseau formé avec 20 et CoCl_2 :	77
C) Résumé des résultats obtenus:	79
III) Synthèse, cristallisation et analyse structurale des réseaux des tectons basés sur le pentaerythritol:	80
A) Synthèse des tectons:	80
B) Analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons 25 et 26 :	80
a) Réseau formé avec 25 et HgCl_2 :	80
b) Réseau formé avec 26 et HgCl_2 :	81
c) Réseau formé avec 25 et CoCl_2 :	82
d) Réseau formé avec 26 et CoCl_2 :	82
C) Résumé des résultats obtenus:	84
IV) Conclusion:	84

V) Bibliographie:	86
-------------------	----

Troisième partie: Conception et assemblage de tectons énantimériquement pure

I) Introduction:	89
A) Généralité sur les hélices:	89
B) Objectif:	89
II) Synthèse des tectons organiques bidendates et analyse structurale des réseaux obtenus:	91
A) Synthèse des tectons bidendates:	91
B) analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basé sur le cyclohexanediol:	92
1) Analyse structurale des réseaux obtenus avec le (1R,2R)-trans-cyclohexanediol:	93
a) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 24 et Cu(OAc) ₂ :	93
b) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 25 et Cu(OAc) ₂ :	95
c) Analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 24 et CuNO ₃ :	96
d) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 24 et ZnI ₂ :	96
e) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 24 et HgCl ₂ :	96
f) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 25 et CoCl ₂ :	97
2) Analyse structurale des réseaux obtenus avec le (1S,2S)-trans-cyclohexanediol:	98
a) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton 26 et HgCl ₂ :	98
3) Analyse structurale des réseaux obtenus avec des mélange de (1R,2R)-trans-cyclohexanediol et (1S,2S)-trans-cyclohexanediol:	99
a) Analyse structurale du réseau obtenus avec un mélange de tecton 26 , de tecton 24 et HgCl ₂ :	99

b) analyse structurale du réseau obtenus avec un mélange de 50% de tecton 24 et 50% de tecton 26 et CoCl_2 :	100
C) analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basé sur le cis-5-cyclopentene-1,3-diol:	101
a) analyse structurale du réseau obtenu avec 32 et AgAsF_6 :	101
D) analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basés sur l'isomannide et l'isosorbide:	102
a) Analyse structurale des tectons 28 , 29 , 30 et 31 à l'état cristallin:	103
b) Analyse structurale du réseau obtenus avec 28 et AgPF_6 :	103
c) Analyse structurale du réseau obtenus avec 28 et HgCl_2 :	104
d) Analyse structurale du réseau obtenus avec 30 et AgBF_4 :	106
e) Analyse structurale du réseau obtenus avec 29 et HgCl_2 :	107
E) Synthèse de tectons organiques monofonctionnalisés basés sur l'isomannide et analyse structurale des réseaux obtenus:	108
a) <u>synthèse des tectons organiques monodendates basés sur l'isomannide:</u>	108
b) <u>Analyse structurale des réseaux obtenus avec 37 et 38:</u>	110
c) <u>interprétation des résultats:</u>	110
III Conclusion:	111
IV) Bibliographie:	113

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives	117
----------------------------	-----

Solvant et appareillages

A) Solvants:	120
a) analytiques:	120

b) techniques:	120
B) Solvant anhydre:	120
C) Supports chromatographiques:	120
1) Chromatographie préparative sur colonne	120
2) Chromatographie sur couche mince (CCM)	120
D) Cristallisation:	120
1) Verrerie	120
2) Techniques de cristallisation	121
E) Appareils et services	121
1) RMN	121
2) Analyse élémentaire	121
3) Point de fusion	121
4) Radiocristallographie	121

Partie Expérimentale

Synthèse des tectons	127
Paramètres Radiocristallographiques	157

Publications

Publications	207
--------------	-----

Abréviations

Abréviations

Å: angström
Ag: argent
AgAsF₆: hexafluoroarsenate d'argent
AgBF₄: hexafluoroborate d'argent
AgClO₄: perchlorate d'argent
AgPF₆: hexafluorophosphate d'argent
AgSbF₆: hexafluoroantimonate d'argent
C₂H₂Cl₄: tetrachloroethane
CHCl₃: chloroforme
Co: cobalt
CoCl₂: chlorure de cobalt
Cu: cuivre
Cu(OAc)₂: acétate de cuivre
CuNO₃: nitrate de cuivre
DMAP: diméthylaminopyridine
DMF: diméthylformamide
Et₃N: triéthylamine
EtOH: éthanol
Hg: mercure
HgCl₂: chlorure de mercure
J: joule
ML: métal-ligand
mol: mole
N: azote
NaH: hydruure de sodium
O: oxygène
RMN: résonance magnétique nucléaire
THF: tétrahydrofurane
TMTAA: tétraméthyltétraazaannulène
TsCl: chlorure de tosylé
Zn: zinc
ZnCl₂: chlorure de zinc
ZnI₂: iodure de zinc

Introduction générale

Depuis toujours, l'Homme a, sans cesse, cherché à élaborer de nouveaux matériaux pour améliorer ses conditions de vie. Par la synthèse de nouvelles molécules¹, depuis 1828, la chimie s'inscrit dans ce cadre. Tout d'abord de petite taille dans un premier temps, et en un siècle et demi, la synthèse de molécules de grande taille devint possible². En 1978, une nouvelle approche fut envisagée par Jean-Marie Lehn: la chimie supramoléculaire³. Depuis, l'intérêt pour cette branche n'a cessé d'augmenter⁴.

I) Synthèse d'architectures de grande taille:

Le chimiste dispose de quatre stratégies différentes pour la synthèse d'architectures de grande taille ($10^{-6} \sim 10^{-3}$ m)^{2, 5}:

- *La synthèse moléculaire covalente séquentielle*, c'est-à-dire la méthode traditionnelle en chimie organique. Elle possède plusieurs limitations: d'une part, le temps requis pour la synthèse de macromolécules et d'assemblages moléculaires composées de plusieurs millions d'unités, d'autre part la décroissance du rendement global de la réaction au fur et à mesure des nombreuses étapes synthétiques.

- *La polymérisation covalente*, ou la méthode la plus couramment employée pour la synthèse de macromolécules, qui consiste en une réaction répétitive de connexions des monomères entre eux, *via* des liaisons covalentes. Très utilisée dans l'industrie pour la préparation de caoutchouc, de résines polyesters, de polyéthylène et autres plastiques, elle n'octroie cependant pas le contrôle précis de la distribution des masses moléculaires des polymères obtenus.

- *L'auto-organisation*, qui consiste en l'association spontanée d'ions ou de molécules par l'intermédiaire de liaisons non covalentes. Les composants s'organisent seuls de manière à ce que l'ensemble des interactions moléculaires dans leur environnement soit optimisé, conduisant le système à un minimum thermodynamique (exemples : micelles, vésicules, liposomes).

- *L'auto-assemblage moléculaire*⁶, né de la chimie supramoléculaire, correspond à l'association spontanée de molécules à l'équilibre en agrégats stables, bien définis et liés par des interactions non covalentes. Cette dernière stratégie repose sur le regroupement des trois

techniques précédentes : la synthèse covalente d'une molécule définie, l'utilisation de motifs répétitifs d'une même molécule et la formation de solides ordonnés à structure programmée. Cette stratégie est basée sur l'utilisation d'interactions faibles potentiellement réversibles, afin de permettre l'élimination de défauts structuraux pouvant intervenir lors de l'assemblage suivant un processus d'autoréparation.

La branche de la chimie supramoléculaire qui a pour objectif la maîtrise des interactions inter-motifs à l'état solide est appelée la **tectonique moléculaire**.

II) La tectonique moléculaire:

La **tectonique moléculaire**, terme employé pour la première fois par Mann en 1993⁷, traite de la construction d'architectures moléculaires organisées de grande taille par un processus d'auto-assemblage de briques moléculaires ou tectons⁸ (du grec Tektos : élément de construction) par le biais d'interactions non covalentes. Elle est fondée sur deux concepts :

- la **reconnaissance moléculaire** qui repose sur les interactions entre les modules de construction complémentaire.
- **l'itération de ce processus de reconnaissance** qui aboutit à une translation du motif d'interaction, encore appelé noeud d'assemblage, selon une, deux ou trois directions de l'espace.

III) Principe de la tectonique moléculaire⁹:

En principe, les réseaux moléculaires peuvent être obtenus en solution, en gel ou à l'état solide. L'état cristallin a été pleinement utilisé en raison de la facilité d'analyse *via* des méthodes de diffraction des rayons X.

Les cristaux moléculaires sont des entités périodiques à l'état solide. Ils sont définis par la nature des molécules qui les composent et les interactions qu'il y a entre elles. Contrairement aux molécules discrètes, les réseaux moléculaires possèdent des symétries de translation. Ils peuvent être appréhendés comme des assemblages moléculaires infinis où des motifs d'interactions spécifiques sont répétés dans l'espace. En d'autres termes, la reconnaissance entre les constituants du cristal forme les noeuds d'assemblage du réseau. Le

nombre de translations possibles de ces noeuds d'assemblage dans l'espace définit la dimension du réseau.

Chaque tecton renferme au sein de sa structure un programme spécifique d'assemblage (informations géométriques et énergétiques) indispensable à la construction d'un réseau moléculaire organisé de structure donnée⁹.

a) Les facteurs géométriques.

La conception géométrique de tectons repose sur la localisation et l'orientation des sites d'interactions. Deux possibilités sont envisageables: les **endo-récepteurs** et les **exo-récepteurs**.

Les **endo-récepteurs** présentent, par construction, une orientation convergente des sites d'interactions. Nous observerons, en présence d'un substrat adéquat, la formation d'un complexe substrat-récepteur discret, ou complexe d'inclusion¹⁰, grâce à une reconnaissance moléculaire au niveau des noeuds d'assemblage (figure 1).

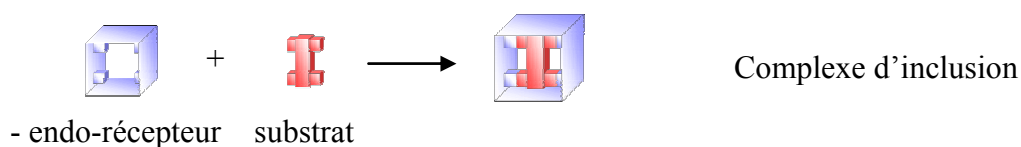


Figure 1: Représentation schématique d'un complexe d'inclusion formé par l'association d'un endo-récepteur avec un substrat adéquat.

Les **exo-récepteurs** présentent des sites d'interactions orientés de façon divergente. Suivant le type de substrat auquel il sera associé, il peut former deux types d'édifices auto-assemblés. Si le substrat, par l'orientation spatiale de ses sites d'interactions, ne permet pas l'itération du processus d'auto-assemblage, il formera une entité discrète appelée complexe bouchon (figure 2).

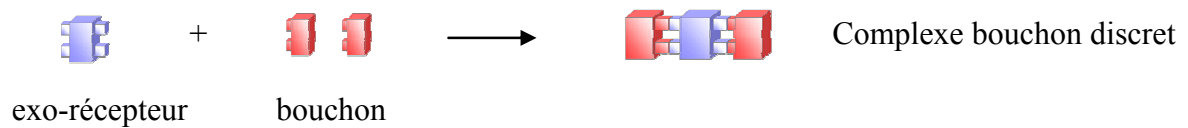


Figure 2: Représentation schématique d'un complexe bouchon.

Contrairement, si le substrat ou connecteur possède des sites d'interactions dirigés de façon divergente, il permettra l'itération du processus d'assemblage et conduira ainsi à la formation d'entités infinies de taille micro- voire milli-métrique (figure 3).

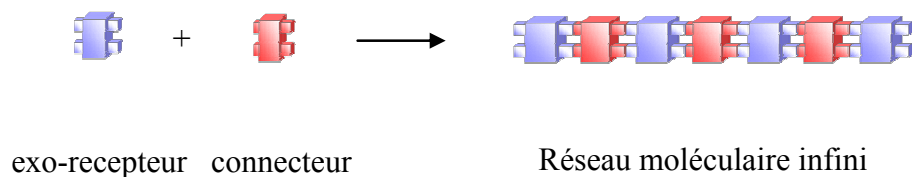


Figure 3: Représentation schématique d'un réseau 1D.

Plusieurs types d'assemblages en résultent. Un endo-récepteur, de par sa conception, ne peut former qu'un complexe discret appelé complexe d'inclusion. Un exo-récepteur, quant à lui, peut former un complexe bouchon si le substrat ne permet pas l'itération du processus d'assemblage, ou un réseau dans le cas contraire. Les agrégats résultants peuvent être uni-, bi- ou tri-dimensionnels¹¹ selon le nombre de sites d'interactions et leurs orientations. Un tecton possédant des sites divergents orientés à 180° formeront un réseau monodimensionnel ou réseau α . D'une orientation de 90° coplanaire résultera un réseau bidimensionnel ou réseau β . Enfin, une orientation divergente dans les trois dimensions de l'espace donnera un réseau tridimensionnel ou réseau γ (figure 4).

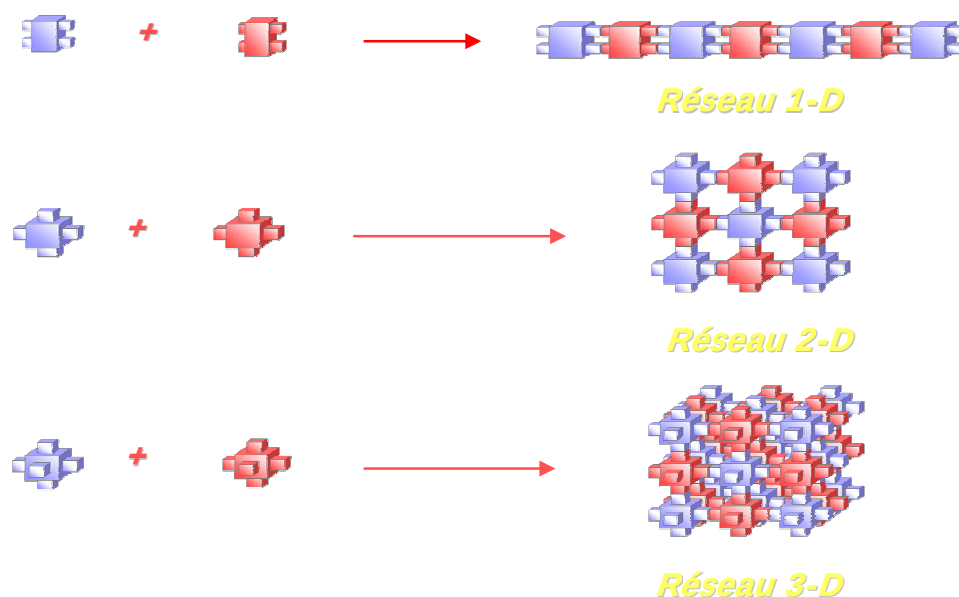


Figure 4: Représentation schématique de réseaux 1D, 2D et 3D.

En résumé, l'information géométrique contenue au sein même des tectons est un facteur primordial quant à la topologie et la dimension des réseaux moléculaires résultants.

Toutefois, de telles architectures hautement ordonnées (uni-, bi- ou tri-dimensionnel) ne peuvent être réalisées que si les interactions entre tectons présentent une réversibilité. Ce phénomène, appelé **auto-réparation**, est un principe essentiel de la tectonique moléculaire. C'est un processus dynamique d'association et de dissociation pouvant permettre l'élimination des défauts structuraux intervenant lors de l'assemblage.

b) Les facteurs énergétiques:

Outre les facteurs géométriques, le facteur énergétique est important dans la formation de réseaux moléculaires de grande taille. Plusieurs types d'interactions sont possibles¹², par ordre d'énergie croissante, nous pouvons distinguer: les *interactions de van der Waals* (<8kJ/mol), les *interactions π - π* (de l'ordre de 10 kJ/mol), les *liaisons hydrogène* (entre 10 et 50 kJ/mol), les *interactions électrostatiques* (> 200 kJ/mol), les *interactions aurophiliques* (> 200 kJ/mol) et la *liaison de coordination* (60 à 350 kJ/mol). Seule cette dernière a été utilisée au cours des travaux présentés ici. Elle présente plusieurs intérêts:

- l'énergie mise en jeu (de l'ordre de 300 kJ), permet une éventuelle autoréparation des défauts apparaissant lors du processus d'auto-assemblage de par son énergie relativement basse.

- étant plus fort que toutes autres interactions faibles envisageables, ce type de liaison apporte une certaine stabilité aux structures.

IV) Conception de réseaux moléculaires de coordination métallo-organiques:

Pour obtenir une entité métallo-organique auto-assemblée discrète ou infinie possédant des propriétés structurales désirées, il est possible d'agir sur la symétrie de la *composante organique* et sur la symétrie de la *composante métallique*.

La composante organique peut aisément être organisée par synthèse, en utilisant des espaceurs qui fixent l'orientation des sites de coordination dans l'espace.

La composante métallique quant à elle, présente une grande variété de symétrie tout au long du tableau périodique à travers les différents métaux de transition. Elle présente plusieurs intérêt:

- l'utilisation de métaux permet l'introduction de diverses propriétés dans les réseaux (magnétique, électrique, électronique, optique, photochimique...)

- les métaux offrent une grande variété de géométries de coordination, ce qui permet de jouer sur la topologie des réseaux et leur dimensionalité (figure 5). La nature de l'ion métallique, ses propriétés électroniques, le nombre d'interactions possibles et les angles présents entre ces dernières nous donnent accès à des géométries linéaires, coudées, triangulaires, tétraédriques, carrées plan, pyramides à base carrée, bipyramides trigonales, octaédriques, etc.... De plus, en introduisant dans la sphère de coordination du métal des ligands fortement liés, on peut interdire l'accès à certains sites d'interaction, ce qui permet d'obtenir plusieurs géométries avec un seul métal (figure 5).

Par exemple, une géométrie coudée peut être obtenue soit avec un métal de géométrie triangulaire ayant un site bloqué, soit avec un cation métallique tétraédrique ayant deux sites

bloqués, soit avec un centre métallique de géométrie carré plan ayant deux sites bloqués ou encore un métal de géométrie octaédrique avec quatre sites bloqués. Toutes ces possibilités aboutissent à une seule géométrie, coudée, mais l'angle du coude est variable.

Suivant ce principe, il est possible d'obtenir, d'une part, des architectures isotopologiques possédant des propriétés diverses selon la nature du cation métallique utilisé et, d'autre part, de jouer sur les géométries en faisant varier les angles entre les sites d'interactions.

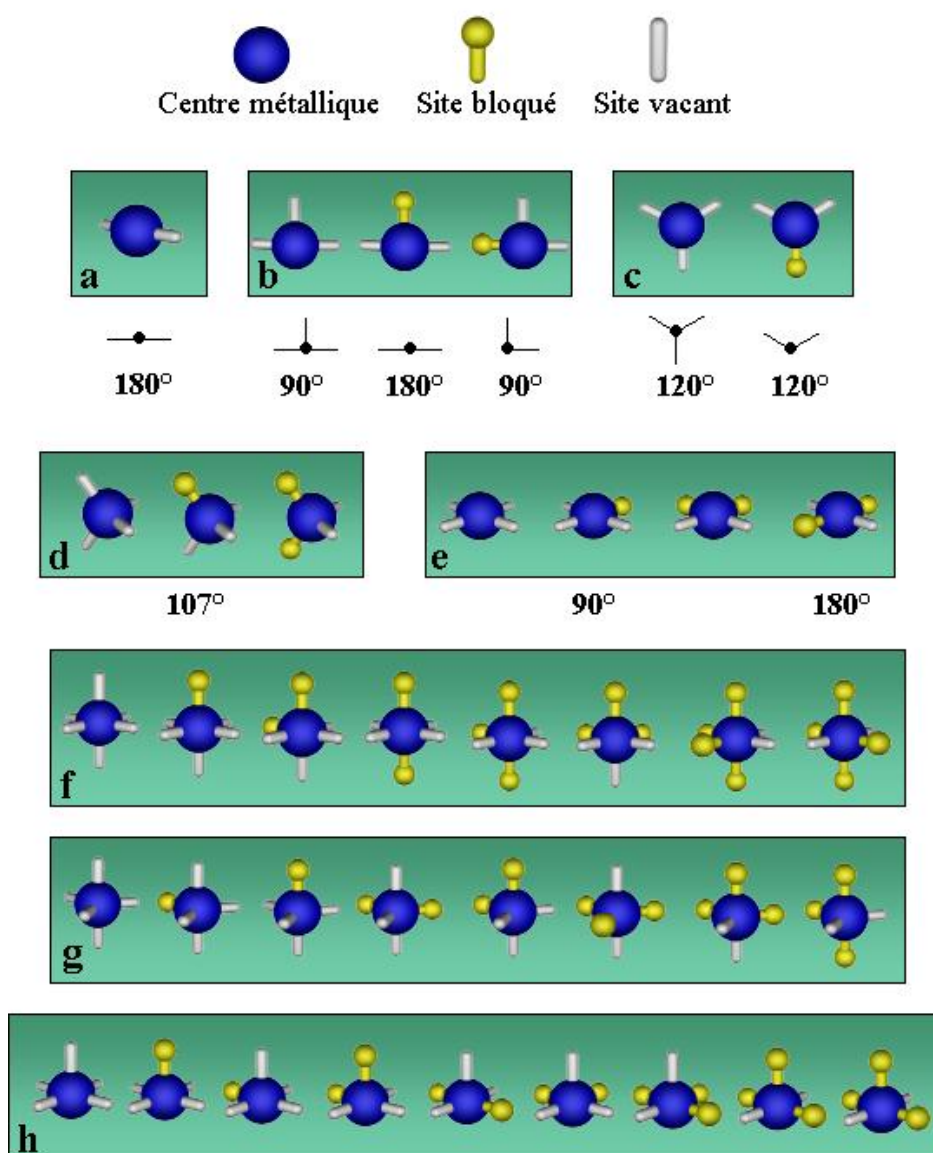


Figure 5: Représentation schématique de différentes symétries accessibles par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'espèce métallique.

V) Les architectures auto-assemblées:

Nous allons aborder la conception d'architectures auto-assemblées de topologie variée à travers la littérature, par le biais d'interactions non covalentes, suivant un ordre d'énergie croissante.

a) Les interactions de van der Waals:

Ces interactions englobent trois types distincts de forces: les interactions entre deux dipôles permanents (*forces de Keesom*), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (*forces de Debye*) et les forces de dispersion (*forces de London*). Ce sont des forces faibles ($<8\text{kJ/mol}$) et globalement non directionnelles, ce qui les rendent d'un intérêt restreint quant à leur utilisation dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Il est toutefois possible de les utiliser afin de former des complexes discrets¹³ ou des réseaux moléculaires¹⁴, et ceci par un choix judicieux de tectons géométriquement complémentaires qui s'associent grâce aux forces de van der Waals.

Par exemple, un récepteur comportant deux cavités divergentes et pouvant accepter un substrat ou connecteur, peut aboutir à la formation d'un réseau moléculaire par inclusion (figure 6).

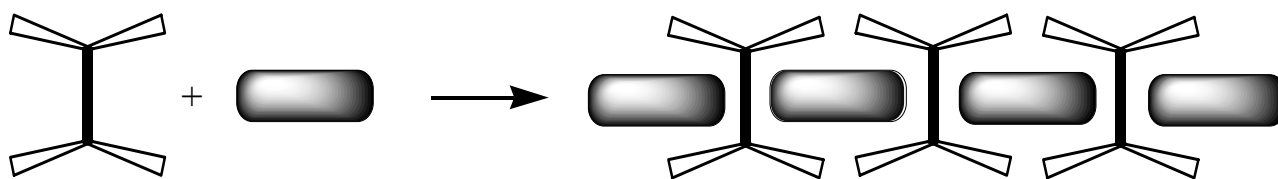


Figure 6: Représentation schématique de la formation d'un réseau 1D par inclusion.

Le récepteur, encore appelé koiland (du grec koilas: brique creuse), peut être obtenu, par exemple, par connexion de deux unités *t*-butyl-calix[4]arène en conformation cône *via* deux atomes de silicium(IV) adoptant une géométrie tétraédrique. Il a été démontré qu'un tel koiland était capable de former un réseau moléculaire monodimensionnel *via* des forces de van der Waals (figure 7).

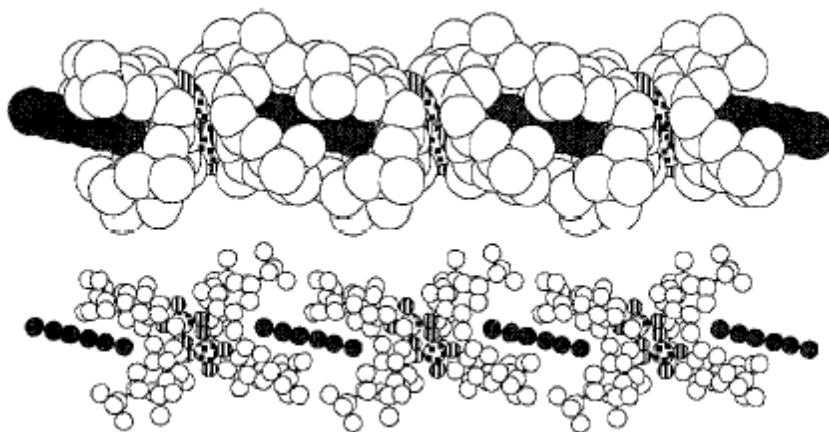


Figure 7: Structure RX du réseau obtenu par inclusion de l'hexadiyne dans les cavités d'un dimère de t-butyl-calix[4]arène.

Nous pouvons toutefois souligner que ces forces sont très souvent les interactions les plus nombreuses existant entre molécules à l'état cristallin. Cette présence dans les solides est une conséquence directe des phénomènes de compactages tendant généralement à réduire les espaces interstitiels vides au sein d'un solide.

b) Les interactions π - π :

Aussi appelées interactions par π -stacking, ce sont des interactions entre molécules possédant des liaisons π . A peine plus fortes que les interactions de van der Waals, elles sont de l'ordre de 10 kJ/mol. Un modèle, pour décrire la nature des interactions π - π , a été développé par Hunter & coll.¹⁵. Il est basé sur la distribution de charges dans les systèmes π . Il considère séparément le squelette σ de la molécule (ensemble de liaisons globalement δ^+) et le nuage électronique π (globalement δ^-). Ces interactions sont alors la somme des interactions électrostatiques entre les systèmes σ et π de deux noyaux aromatiques. Trois types d'interactions sont observables: le recouvrement parallèle décalé, les interactions en T et le recouvrement parallèle face à face. Les deux premiers sont attractifs par interactions σ - π alors que le troisième est répulsif. En effet, il ne permet pas d'interactions σ - π , seule une interaction π - π répulsive est possible, il est donc rarement observé.

Ces interactions sont toutefois utilisables pour former des réseaux par auto-assemblage. Par exemple, A. Morsali & coll.¹⁶ ont décrit la structure de tels réseaux où le tecton de base, $[\text{Pb}_2(2\text{-aminométhylpyridine})_2(\mu\text{-X})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{I}$ ou Br), conduit à la formation d'un réseau moléculaire (figure 8).

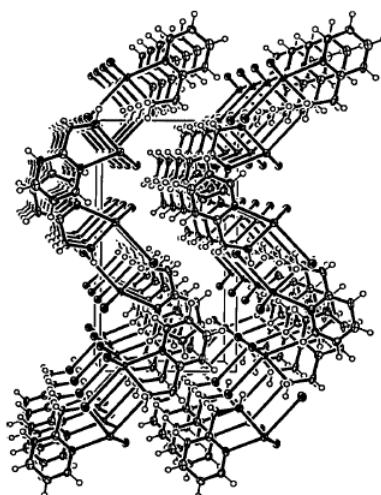


Figure 8: Réseau monodimensionnel obtenu par assemblage de $[\text{Pb}_2(2\text{-aminométhylpyridine})_2(\mu\text{-I})_2\text{I}_2]$ via des interactions de types π -stacking.

De nombreux autres résultats utilisant ce type d'interactions sont présents dans la littérature. J.F. Stoddart¹⁷ les a utilisées pour former des entités supramoléculaires de type rotaxane et caténane. Ces interactions ont également été utilisées pour former des pinces moléculaires¹⁸ qui sont composées par des ensembles aromatiques reliés par un espaceur rigide. Ces pinces moléculaires ont formé des entités discrètes¹⁹ et des réseaux infinis²⁰.

c) La liaison hydrogène:

D'énergie comprise entre 10 et 65 kJ/mol, elles résultent des interactions entre un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor...) et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électronégatif que lui. De force variable, selon les électronégativités des atomes mis en jeu, elles présentent également une directionnalité variable, l'angle variant de 120° à 180° . De même, la distance entre les atomes électronégatifs peut varier entre 2,5 et 3,2 Å.

La liaison hydrogène est un élément de choix pour la construction de réseaux 1D, 2D ou 3D comme le démontre l'abondante littérature à propos de ce sujet²¹. De telles liaisons forment d'étonnantes architectures comme, par exemple, la nanostructure tubulaire mise en évidence par M. R. Ghardiri & coll²². Plusieurs résultats ont été obtenus au laboratoire, nous ne montrerons que cette quintuple hélice chirale obtenue par W. Jaunky²³ en associant un calix[4]arène en conformation 1,3 alterné et portant quatre groupements pyridine et le 4,4'-biphénol (figure 9).

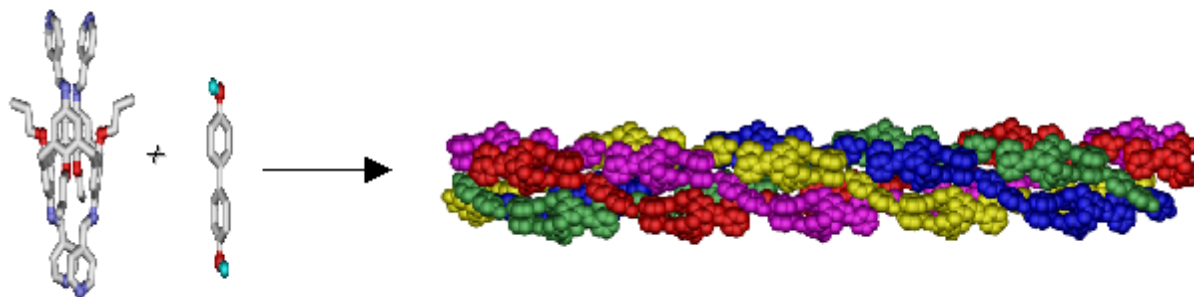


Figure 9: Structure RX d'un réseau formé *via* des liaisons hydrogènes.

d) La liaison de coordination:

Les réseaux moléculaires de coordination sont des architectures métallo-organiques résultant de l'assemblage entre un tecton organique et un tecton métallique. Cette liaison présente une énergie inférieure à 350 kJ/mol et découle de l'interaction entre un ion métallique et un atome portant un ou plusieurs doublets libres, généralement portés par des hétéroatomes tels que O, N, S, ou P. Le premier concept de la liaison de coordination a été énoncé par A. Werner en 1892 et s'est développé depuis lors. Aujourd'hui il est expliqué selon deux modèles:

Le modèle ionique, basé sur la théorie du champ cristallin, qui repose sur l'existence d'interactions électrostatiques entre le cation métallique et les doublets libres de l'atome électro-donneur. Le champ cristallin généré par les ligands sur l'espèce métallique provoque un éclatement des orbitales du métal. Cet éclatement orbitalaire varie selon la nature de l'atome donneur ainsi que de la géométrie de coordination qu'adopte le cation métallique.

Le modèle covalent, basé sur la théorie des orbitales moléculaires, et qui considère la liaison de coordination comme une liaison covalente au sens d'une mise en commun d'électrons. On considère ainsi l'établissement d'orbitales moléculaires liantes et anti-liantes. Tout comme la théorie du champ cristallin, le modèle covalent tient compte de la géométrie de coordination qu'adopte le cation métallique et est expliqué par une hybridation des orbitales atomiques de ce dernier.

La réalité est située à mi-chemin entre les deux, on parlera plus de pourcentage de caractères ioniques ou covalents.

La formation de réseaux moléculaires de coordination est un sujet d'étude très prisé parce que le centre métallique permet d'y introduire de nombreuses propriétés physiques (optique, redox, magnétique...). Ainsi, de nombreuses structures, finies ou infinies, ont été décrites dans la littérature de ces dernières décennies²⁴.

A) Les assemblages moléculaires finis²⁵:

Ce sont des entités moléculaires métallo-organiques discrètes qui peuvent se présenter sous la forme de metallamacrocycles²⁶, de cages²⁷, de métallo-dendrimères²⁸, de caténanes²⁹, de rotaxanes³⁰, d'hélicates³¹, de grilles³² ou de cylindres³³.

Les metallamacrocycles sont des entités finies composées d'un fragment organique et d'un centre métallique. La conception de telles entités par auto-assemblage a été largement développée par Fujita³⁴ et systématisée par Stang³⁵. Cette approche est basée sur l'utilisation de tectons multidendates rigides hautement directionnels et qui relient un ou plusieurs métaux de transition *via* des liaisons datives. Ainsi, un système macrocyclique peut être schématisé par une association de deux angles où la géométrie ne dépend plus que de ces contraintes angulaires. Les cas les plus généraux sont rassemblés dans le tableau de la figure 10.

Ditopic Subunit Ditopic Subunit	 60°	 90°	 109.5°	 120°	 180°
60°					
90°					
109.5°					
120°					
180°					

Figure 10: Tableau récapitulatif des géométries générales pouvant être adoptées par des entités macrocycliques.

Il apparaît que la formation d'un macrocycle repose sur la géométrie des tectons organiques et métalliques qui doivent empêcher le processus d'assemblage à travers l'espace.

L'utilisation de tectons rigides semble une bonne stratégie pour obtenir de telles entités. L'utilisation de tectons flexibles permet également la formation de métallamacrocycles mais la prédiction de la structure est alors plus ou moins aisée³⁷.

La plupart des architectures de type carré sont formées par auto-assemblage d'un tecton ditopique (1,1) avec un ion métallique de géométrie de coordination plan-carré dont la sphère de coordination possède deux positions occupées par un ligand chélatant non labile. Selon ce principe, Fujita et coll.³⁶ ont mis en évidence la formation d'un métallamacrocycle, de topologie carrée, basé sur des tectons rigides par complexation de $\text{Pd(en)(NO}_3)_2$ par la 4,4'-pyridine (figure 11). Ainsi, l'association d'un tecton organique linéaire avec un centre métallique présentant deux sites de coordination vacants orientés à 90° permet la formation d'un métallamacrocycle.

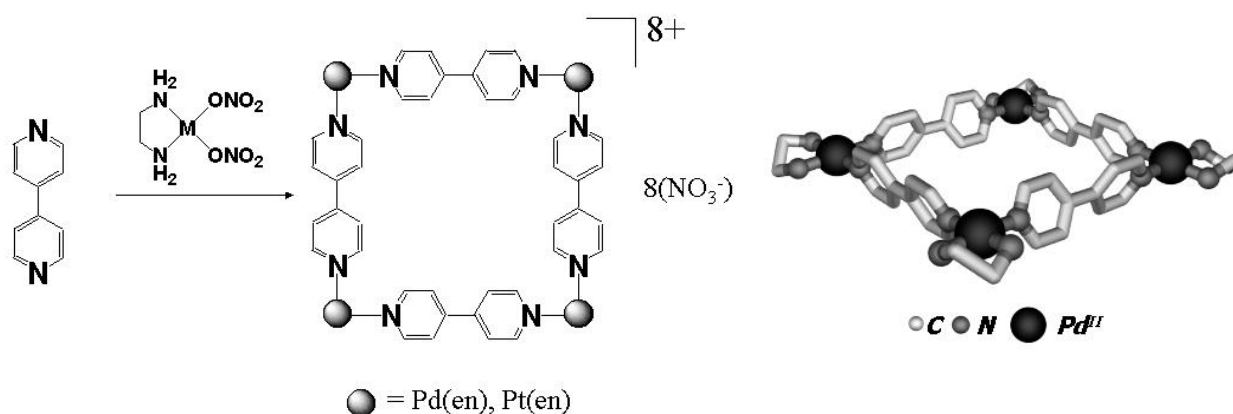


Figure 11: Conception d'un métallamacrocycle de topologie carrée et sa structure RX.

Des architectures macrocycliques rectangulaires³⁸ ou triangulaires³⁹ ou plus complexes⁴⁰, c'est-à-dire résultant de l'assemblage de plusieurs ligands ou de deux ligands différents, sont présentes dans la littérature. Par exemple, ce macrocyclique hexanucléaire (figure 12) formé par l'assemblage de six ligands organiques et six centres métalliques.



Figure 12: Macrocycliques hexanucléaires de topologie hexagonale.

Les métallacages sont des multi-macrocycles en trois dimensions. Les contraintes restent les mêmes. Toutefois, la géométrie des composants doit permettre une formation en 3D. De nombreuses publications relatent la conception et la caractérisation de telles entités⁴¹. L'intérêt de ces entités réside dans leurs possibles propriétés d'inclusion.

En particulier, Fujita et coll.⁴² ont montré des propriétés de reconnaissance moléculaire de métallacages dépendant du pH. En effet, quatre molécules de N,N-diméthylaniline peuvent être sorties de la cage par protonation (figure 13). Ce processus étant réversible, la déprotonation de la N,N-diméthylaniline permet de la réintroduire dans la cage.

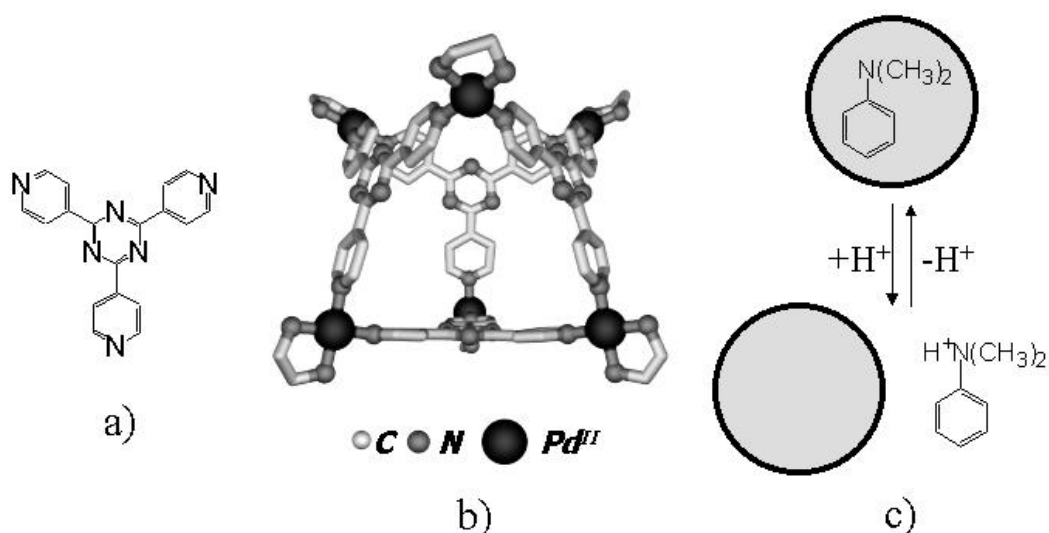


Figure 13: a) Représentation du ligand, b) Cage formée par complexation de ce ligand avec du $\text{Pd}^{\text{II}}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$, c) Représentation du phénomène d'inclusion-désinclusion de la N,N-diméthylaniline.

Les hélicates sont des complexes hélicoïdaux discrets dont les plus répandues sont la double et la triple hélice⁴³. De nombreuses structures en double hélice ont été décrites, dans la plupart des cas, elles sont formées par des ligands de type oligopyridine. Des exemples de double hélice di et trinucléaire ont été rapportés par J-M. Lehn⁴⁴, avec le cuivre(II), et E.C. Constable⁴⁵, avec le cobalt(II). Des doubles hélices ont été obtenues par J-M. Lehn avec des d'autres métaux pouvant adopter des géométries de coordination tétraédrique comme l'argent(I) ou le cuivre(I)⁴⁶ (figure 14).

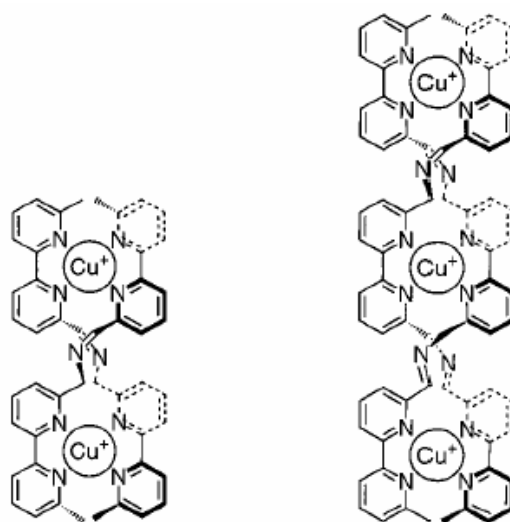


Figure 14: Doubles hélices di et trinucléaires.

J. M. Lehn et coll. ont décrit une série de ligands de type oligo-bipyridine flexibles (figure 15) qui s'auto-assemblent spontanément autour d'un nombre approprié de métaux de transition pour former des édifices hélicoïdaux.

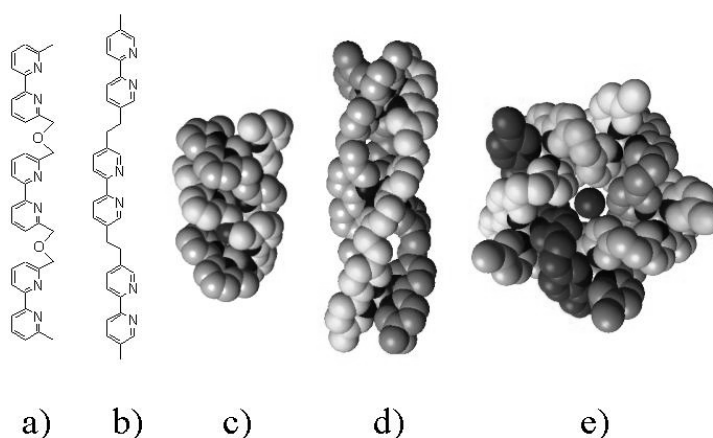


Figure 15: a et b) Représentation schématique des deux ligands, c) Structure RX d'une double hélice trinucléaire d'Ag(I), d'une triple hélice trinucléaire de Ni(II), d) et d'un hélicate circulaire pentanucléaire de Fe^{II} e).

D'autres complexes en forme de triples hélices, basés sur des ligands bis-cathécol reliés entre eux par des chaînes de différentes longueurs, ont été décrits par Albrecht et Raymond en utilisant des métaux tel que le titane(IV)⁴⁷, le gallium(III)⁴⁸ et le fer(II)⁴⁹. Des architectures analogues ont été obtenues par auto-assemblage de ligands de type poly-pyridine par le groupe de Bünzli et Piguet⁵⁰.

Les cylindres moléculaires, quant à eux, sont des structures de type "cage" composées de deux ligands différents (figure 16). Des chaînes polypyridines servent de montants et des plateaux sont constitués de ligands tritopiques, c'est à dire présentant trois pôles de coordination, les métaux servant de liens entre les ligands.

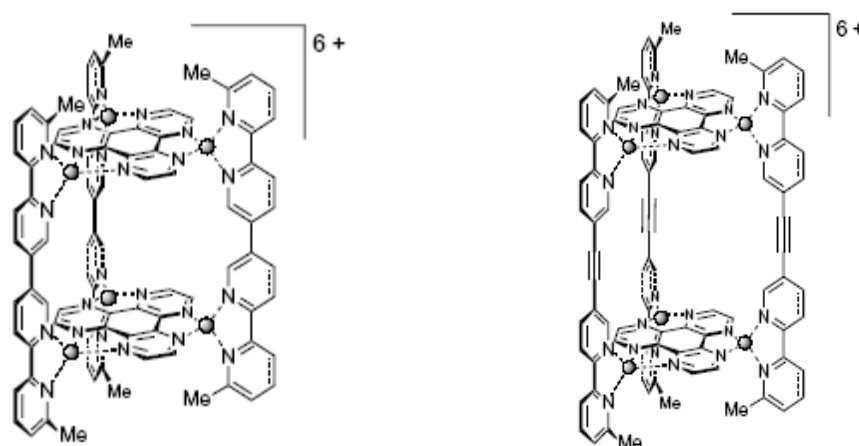


Figure 16: Représentation de cylindres moléculaires de différente taille.

De telles architectures ont été décrites avec des métaux octaédriques tels que le Pb(II) ou tétraédriques tels que Ag(I)⁵¹ ou Cu(I)⁵². Ces architectures possèdent des cavités pouvant éventuellement accueillir des substrats.

Les ligands polypyridines ont également été utilisés pour former des complexes de type "**grille moléculaire**". Dans ces entités, l'auto-assemblage de ligands rigides et linéaires conduit à la formation de grilles supramoléculaires métallo-organiques où le métal sert de connecteur entre les ligands (Figure 17)⁵³. La géométrie de coordination du cation métallique est alors déterminante, en effet, un ligand présentant des sites de coordination tridendate nécessitera une géométrie de coordination six⁵⁴ de la part du métal alors qu'un ligand bidendate se contentera d'une géométrie de coordination tétraédrique⁵⁵.

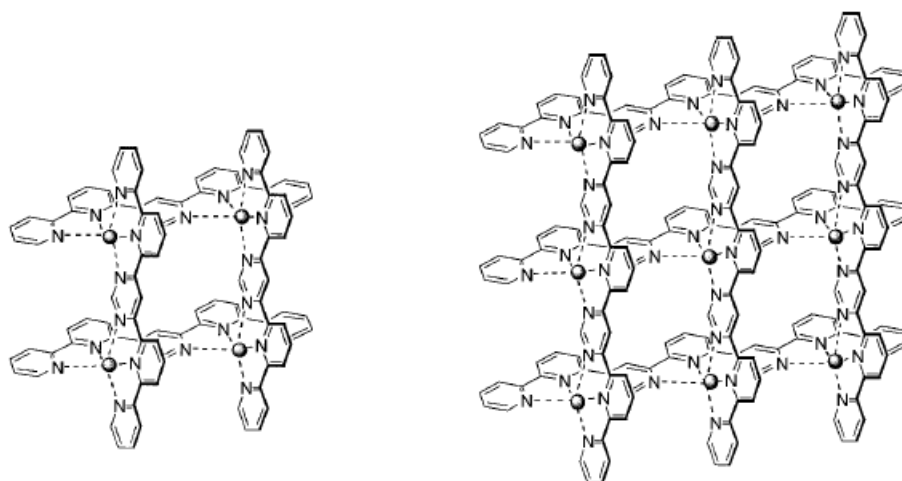


Figure 17: Complexes de type "grille moléculaire".

Nous terminerons cette revue sur les entités discrètes métallo-organiques en parlant des édifices comportant des anneaux moléculaires. En effet, la liaison de coordination permet d'obtenir des entités comme les caténanes ou les rotaxanes.

Les caténanes étudiés par Sauvage et coll.⁵⁶, sont formés de deux macrocycles interconnectés (figure 18). Par assemblage, en utilisant deux centres métalliques différents, il est possible d'obtenir les anneaux interconnectés par liaisons de coordination⁵⁷.

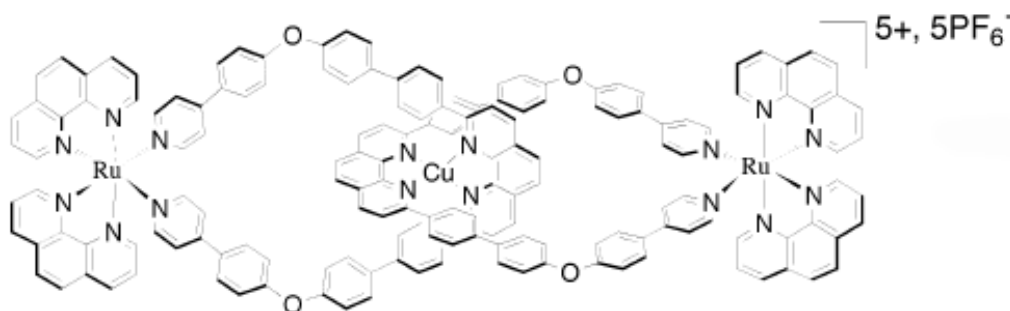


Figure 18: Caténane formé par des liaisons de coordination.

La même équipe travaille sur d'autres architectures qui peuvent servir de précurseur à des moteurs moléculaires: les [n]rotaxanes. Ils résultent de l'enfilage d'une chaîne moléculaire possédant au moins deux pôles à travers un ou plusieurs macrocycles. Le macrocycle peut alors occuper un des deux pôles de la chaîne et a la possibilité de glisser de l'un à l'autre (figure 19). Dans cet exemple, le mouvement du macrocycle⁵⁸ est provoqué électrochimiquement en jouant sur le degré d'oxidation du métal.

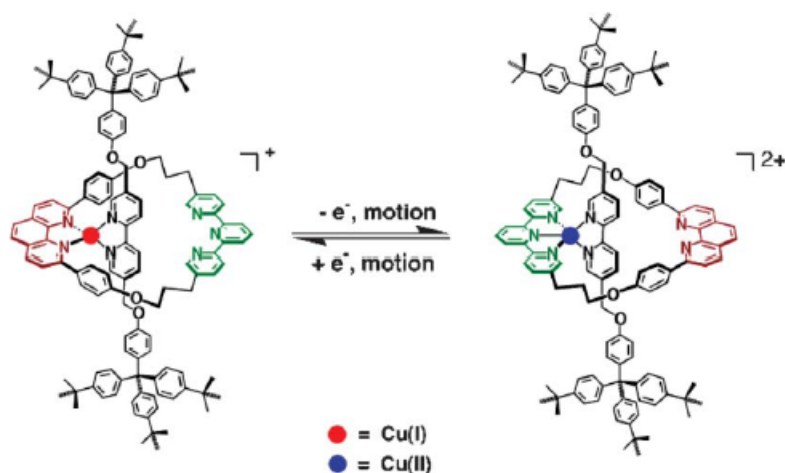


Figure 19: Rotaxane formé par liaisons de coordination entre des unités bi et tripyridine et un atome de cuivre.

B) Les assemblages moléculaires infinis:

La formation d'un réseau moléculaire métallo-organique infini de coordination par auto-assemblage nécessite un processus itératif de complexation faisant intervenir un ligand organique et un ion métallique. Un tel réseau peut alors être perçu comme une association de ligands reliés entre eux par des ions métalliques qui jouent alors le rôle de connecteur.

Le ligand, de par sa géométrie, joue alors le rôle d'un agent structurant, c'est-à-dire qu'il détermine la topologie du réseau résultant de l'assemblage. Le métal, quant à lui, doit avoir une géométrie de coordination adaptée au ligand. Il permet l'introduction de propriétés physiques qui peuvent être amplifiées par un "effet coopératif" au sein du réseau obtenu.

L'intérêt pour ce type d'architectures supramoléculaires a grandement augmenté ces dix dernières années. Les propriétés possibles de ces réseaux en sont la raison majeure. Mais le défi reste le contrôle de la topologie et la dimension de ces structures.

a) Les réseaux moléculaires 1-D:

Ces réseaux peuvent être classés en deux grandes catégories: **les fils simples**, ayant une topologie linéaire⁵⁹, ondulée⁶⁰, en zig-zag⁶¹, en créneau⁶² ou encore en hélice⁶³, et **les fils multiples**, composés de au moins deux brins, ils peuvent présenter des topologies en forme d'échelle, de brins entrelacés ou d'hélices multiples. Les exemples cités ici ont été sélectionnés pour leur topologie.

Les fils simples de topologie linéaire sont, en général, formés par des ligands bidendates, le métal ne servant que de pont entre deux ligands consécutifs. Les ligands peuvent être symétriques⁶⁴ ou dissymétriques⁶⁵. Ces derniers permettent d'obtenir des fils orientés à l'état solide.

Un exemple simple, d'un point de vu topologique, est le fil linéaire⁶⁶ constitué de 4,4'-bipyridine et de cobalt (figure 20). Les ligands sont reliés entre eux par les ions métalliques de façon linéaire, la sphère de coordination du métal étant complétée par deux molécules de DMSO et deux atomes de chlore.

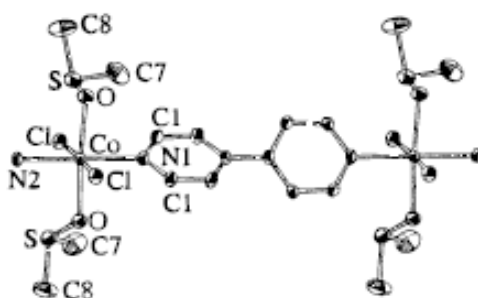


Figure 20: Réseau 1-D formé de 4,4'-bipyridine et de cobalt.

Les fils directionnels nécessitent l'utilisation de ligands bidendates dissymétriques qui présentent deux sites de coordination de connectivité différente. Par exemple, H.-L. Gao et al.⁶⁷ ont décrit une telle entité où les ligands sont reliés par des atomes de cobalt (figure 21) *via* des sites pyridines et carboxylates. La sphère de coordination du métal est complétée par deux molécules d'eau.

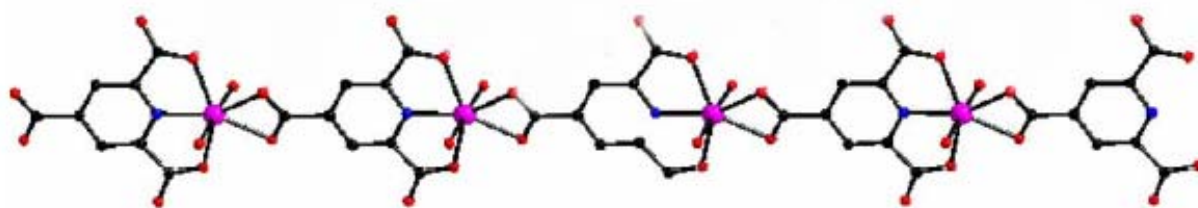


Figure 21: Fils linéaires directionnels formé via des interactions azote-cobalt et carboxylate-cobalt .

Cronin⁶⁸ a décrit, en 2004, une structure uni-dimensionnelle en forme de "U" ou de "créneaux" avec un ligand diamine et un centre métallique d'argent(I) qui adoptent une géométrie de coordination linéaire. Des contre-ions perchlorates se placent entre les réseaux, assurant ainsi la neutralité de l'ensemble (figure 22).

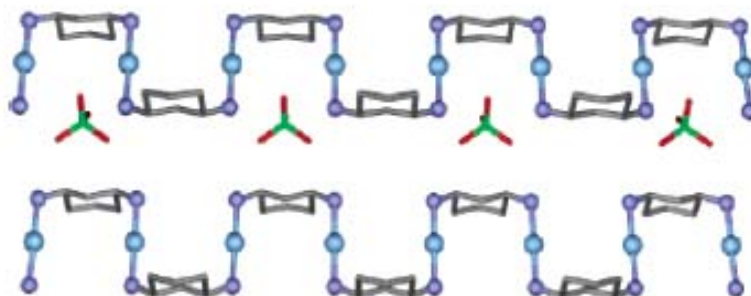


Figure 22: Structure RX de polymères de coordination en forme de "créneau" à base d'argent.

Les hélices représentent un arrangement 1-D très répandu. Parmi les hélices simples, nous pouvons observer des structures où le ligand et le métal participent à la formation hélicoïdale. Par exemple, Cheng et coll.⁶⁹ ont décrit une simple hélice où le ligand et le métal (Zinc) sont coudés de façon à induire une structure en hélice (figure 23).

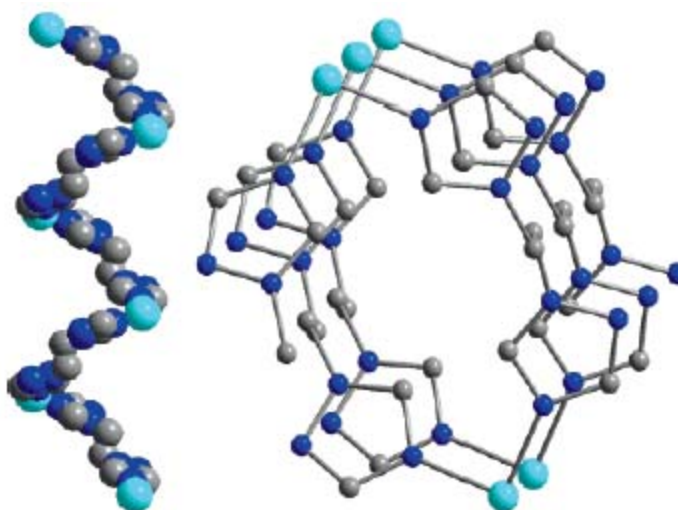


Figure 23: Structure en hélice simple.

Certains réseaux en hélice, comme ceux obtenus par C. Kaes au laboratoire⁷⁰, sont dus à la structure du ligand qui adopte une forme coudée, le métal jouant alors uniquement le rôle de connecteur entre les tectons organiques (figure 24). Cette structure résulte de la complexation d'un sel d'argent(I) qui adopte dans ce cas une géométrie de coordination tétraédrique, par un macrocycle de type bis(2,2'-bipyridine).

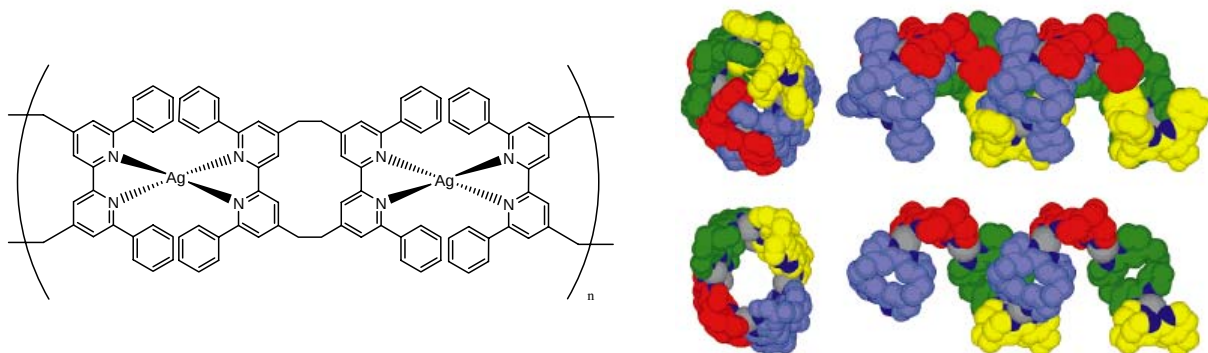


Figure 24: Vue perpendiculaire et parallèle d'une simple hélice résultant de la complexation d'un sel d'argent(I) par un macrocycle de type bis(2,2'-bipyridine).

Les structures hélicoïdales peuvent être multiples, c'est-à-dire composées de plusieurs brins. Nous pouvons alors observer deux types de structures. Par exemple, pour une hélice double, nous pouvons, soit avoir une vraie double hélice où les brins sont entrelacés sans interactions particulières entre eux⁷¹, soit deux hélices simples interconnectées entre elles⁷².

De manière plus générale, des structures 1-D constituées de fils multiples ont été décrites. Les réseaux de type "échelle" en sont un exemple. Ils peuvent être constitués d'un seul ligand ou de plusieurs ligands différents pour une même architecture (figure 25)⁷³.

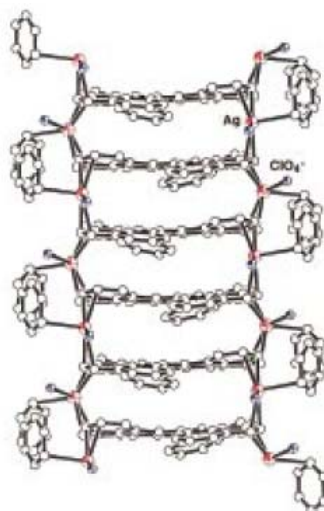


Figure 25: Structure RX d'un réseau en échelle.

Souvent, la stabilité en doubles brins est due aux interactions métal-métal de type $M(d^{10})-M(d^{10})$ ⁷⁴. Celles-ci sont très souvent rencontrées avec les ions métalliques tels que Ag(I), Cu(I) et Au(I).

Un fascinant exemple de structure 1-D où deux brins sont interpénétrés a été décrit par Stang et coll.⁷⁵. Chaque brin comprend une chaîne 1-D où alternent un anneau et une tige, la tige d'un brin passant à travers l'anneau de l'autre (figure 26).

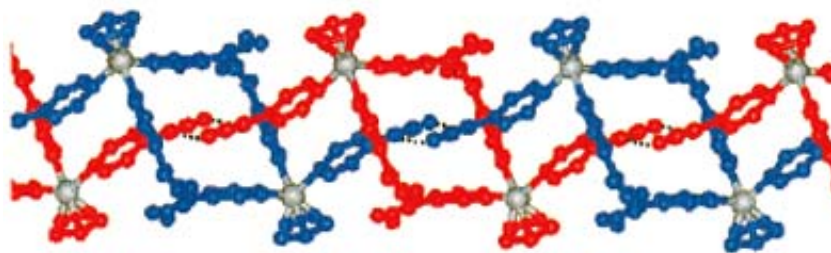


Figure 26: Structure RX d'un réseau 1-D interpénétré.

b) Les réseaux moléculaires 2-D:

Les réseaux moléculaires 2-D peuvent adopter différentes topologies. Les plus couramment rencontrés sont ceux en forme de grilles^{12, 76}. Le motif de ces grilles peut être en losange, carré ou alors en rectangle. Il est également fréquent de rencontrer des réseaux adoptant une topologie en forme de nid d'abeille⁷⁷.

Un réseau de coordination 2-D adoptant une topologie en forme de "grille" a été récemment décrit par Qiu et coll.⁷⁸ utilisant un ligand 4,4'-biphenyldicarboxylate et du terbium comme centre métallique. La sphère de coordination du métal est composée de quatre ligands carboxylates et est complétée par deux molécules d'eau et une molécule de DMF (figure 27).

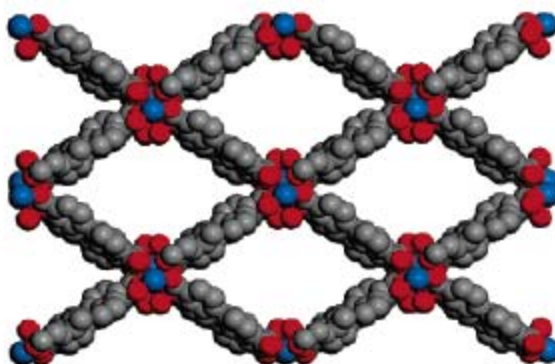


Figure 27: Structure RX d'un réseau 2-D formé de 4,4'-biphenyldicarboxylate et de terbium.

La dénomination de la forme de ce type de réseaux, à savoir si les espaces sont des carrés, des losanges, des rectangles ou des nids d'abeille (hexagone) est très subjective. Par

exemple, le réseau décrit par Zhang⁷⁹ (figure 28) peut être vu comme une grille en rectangle ou en nid d'abeille. Cette structure est basée sur un ligand 2-pyrazinecarboxylate et du cuivre. Il est plus précis de parler de réseau (6,3) dans ce cas.

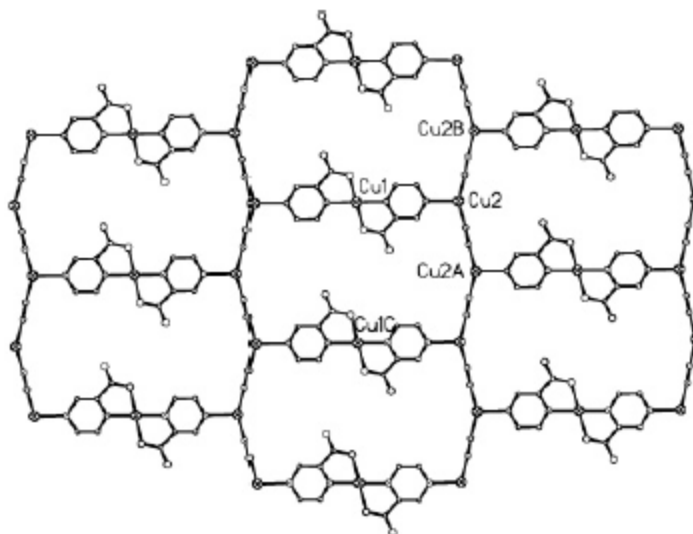


Figure 28: Structure RX d'un réseau 2-D (6,3).

De nombreux réseaux 2-D présentant une interpénétration ont été décrits. Leur mode d'interpénétration a également été sujet à discussion⁸⁰. Proserpio et coll.⁸¹ ont proposé de les décrire d'abord par la topologie du motif du réseau, puis par leur mode d'interpénétration et enfin par leur degré d'interpénétration.

c) Les réseaux moléculaires 3-D:

Les réseaux moléculaires tridimensionnels sont les édifices présentant le plus grand degré de complexité. Ils sont aussi les plus difficiles à concevoir, à prédire et à analyser, du fait qu'ils se présentent généralement sous forme de réseaux interpénétrés^{82, 83, 84}. Cependant, dans certaines conditions bien particulières, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels non interpénétrés présentant des propriétés nouvelles et remarquables.

O.M. Yaghi⁸⁵ a mis en évidence la possibilité de former des réseaux 3-D de forme "**cubique**" où il a joué sur la taille et la fonctionnalité. Ainsi, des réseaux poreux ont été obtenus dont un présente des cavités capables de stocker du méthane (figure 29). Ces réseaux 3-D sont simplement obtenus par chauffage d'une solution contenant de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et 1,4-benzenedicarboxylate dans de la $\text{N,N}'$ -diéthylformamide.

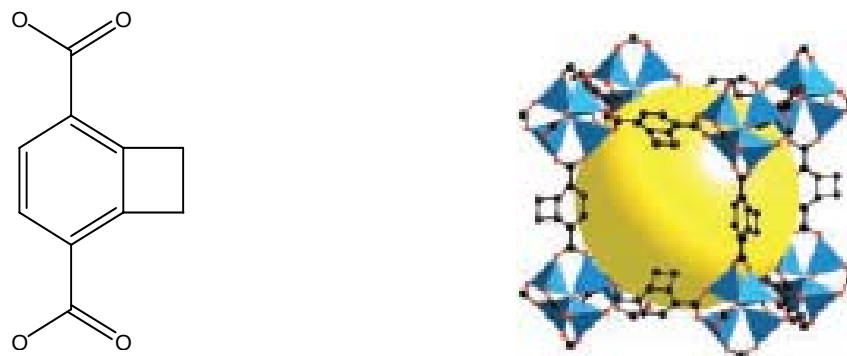


Figure 29: Schéma du ligand (gauche) utilisé pour former un réseau 3-D poreux de topologie cubique et structure RX du motif du réseau obtenu (droite).

5) Les réseaux présentant plusieurs modes de liaisons:

Nous nous sommes attachés jusqu'ici à décrire des réseaux utilisant un mode de liaison. De nombreux réseaux 1-D ou 2-D résultent d'un mode de liaisons et nous pouvons observer un deuxième type de liaison qui conduit finalement le réseau à être en deux ou trois dimensions.

Par exemple, Mostafa et coll.86 ont décrit un réseau de coordination 1-D utilisant des ligands dicyanamide et 4-picoline qui complexent du manganèse. Une deuxième dimension apparaît dans le réseau par des liaisons de type π -stacking (figure 30).

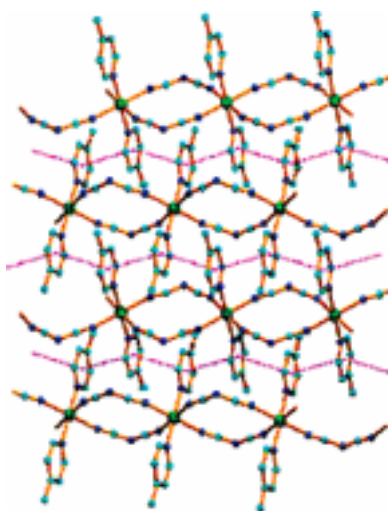


Figure 30: Structure RX d'un réseau 2-D formé par des liaisons de coordination et de type π -stacking.

VII) Projet de recherche:

Le but de ce travail est de synthétiser des réseaux moléculaires de coordination infinis à l'état solide tout en contrôlant la topologie et en nous basant sur les principes de la chimie supramoléculaire et plus particulièrement ceux de la tectonique moléculaire. L'interaction privilégiée tout au long de ce travail a été la liaison de coordination. L'analyse préconisée étant la diffraction par rayon X, les réseaux seront formés sous la forme de mono-cristaux dans des conditions d'auto-assemblage. Notre ambition est de rechercher les lois régissant la tectonique moléculaire en phase cristalline.

Dans la continuité des études effectuées précédemment au laboratoire⁸⁷, nous nous sommes intéressés à des tectons organiques flexibles basés sur des chaînes polyéthylène glycol. Nous souhaitons étudier l'influence de la longueur de chaîne polyéthylène glycol sur l'architecture formée.

Par la suite, la synthèse de tectons organiques plus "rigides", c'est à dire laissant une faible liberté de conformation, a été abordée. Nous essayerons de montrer, en jouant sur le squelette des tectons organiques, que le nombre de sites de coordination, leur orientation ainsi que leur taille influencent la topologie et la dimensionnalité des réseaux formés.

Pour finir, nous décrirons la synthèse de tectons organiques chiraux, le premier but étant de former des réseaux moléculaires hélicoïdaux et par la suite d'en contrôler l'hélicité pour obtenir des réseaux énantiomériquement purs.

V) Bibliographie:

1. F. Wöhler, *Poggendorff ann. Physik*, **1928**, 12, 253.
2. G. M. Whiteside, J. P. Seto, *Science*, **1991**, 254, 1312.
3. J. M. Lehn, *Pure Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
4. M. Eddaoudi, D. C. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 319; K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7150; M. Fujita, S. Nagao, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 1649 ; Y. Cui, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Chem. Comm.*, **2003**, 994; N. G. Pschirer, D. M. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 583.
5. J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire – concept et perspective*, Deboeck Université, **1997**, 262.
6. J.S. Lindsey, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 153; D.S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229.
7. S. Mann, *Nature*, **1993**, 365, 499.
8. D. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
9. J.D. Cram, J.M. Cram, *Container molecules and their guest*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1994**.
10. S.R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, 37, 2455.
11. M.W. Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6, 318; M.W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
12. K. Biradha, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5(66).
13. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1409.
14. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1401.
15. C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, *J. AM. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.
16. M. Payheghader, A. Morsali, I. Hertle, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 943.
17. A.R. Pease, J.O. Jeppesen, J.F. Stodart, Y. Luo, C.P. Collier, J.R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 433.
18. C. W. Chen, J.R. Withlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 4921.
19. S.C. Zimmerman, *Bioorganic. Chemistry frontiers*, Ed. Dugas, H. Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, **1991**.
20. J. Otsuki, T. Oya, S.H. Lee, K. Akari, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1995**, 2193.
21. M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120; C. B. Aakero, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 397; S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 357; G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311; D. S. Lawrence, T. Jiang, M.

- Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229; J. F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154; J. P. Sauvage, M. W. Hosseini, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9; J. L. Atwood, J. E. Davis, D. D. Macnico, F. Vögtle, Eds., *Elsevier: Oxford, U.K.*, **1996**, 565; D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601.
22. H. Rapaport, H.S. Kim, K. Kjaer, P.B. Howes, S. Cohen, J. Als-Nielsen, M.R. Ghadiri, L. Leiserowitz, M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 1186.
23. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J. M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
24. A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117; M. W. Hosseini, in NATO ASI Series, eds. D. Braga, F. Grepioni, G. Orpen, Ser. C, Kluwer Dordrecht, Netherlands, **1999**, 538, 181; B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629; C. Janiak, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781; S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276; R. Batten and K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 103; S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-I. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, 116, 2388; D. Maspoch, D. Ruiz-Molina and J. Veciana, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2713; O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, N.W. Ockwig, H.K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 23, 705.
25. M. Fujita, M. Tominaga, A. Hori, B. Therrien, *Acc. of Chem. Res.*, **2005**, 38, 369; S. Leininger, B. Olenyuk, P.J. Stang, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 853; G.F. Swiegers, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483.
26. C. Su, A.M. Goforth, M.D. Smith, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5685; M. Fujita, J. Yasaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645; M. Fujita, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1996**, 54, 953; P.J. Stang, K. Chen, A.M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8793; M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 1535.
27. X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. of the Am. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 2752; W.I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Comm.*, **2001**, 18, 1764; U. Radhakrishnan, M. Schweiger, P. J. Stang, *Organic Letters*, **2001**, 3, 3141; A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4296; S. J. Park, J. I. Hong, *Chem. Comm.*, **2001**, 1554; A. Ikeda, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3872; O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7111; P. Jacopozi, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 613; F. Fochi, P. Jacopozi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fiscaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcanale, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 7539; P. J. Stang, B. Olenyuk, *Organometallics*, **1997**, 16, 3094; M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378,

- 469; T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3142; F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8561; S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10239; K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7150; M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Comm.*, **2001**, 509; Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 980; D. K. Chand, K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Comm.*, **2001**, 1652.
28. L.C. F. Ken, F. Arico, Cantrill, J. Stuart, J. F. Stoddart, (2005), *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5808; E. Alonso, C. Valeiro, J. Ruiz, D. Astruc, *New J.Chem.*, **1997**, 21, 1139; E. C. Constable, P. Harverson, *Inorg.Chim.Acta*, **1996**, 252, 9; G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1993**, 925; G. R. Newkome, E. He, L. A. Godinez, G. R. Baker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 27; W. T. S. Huck, F. C. J. M. vanVeggel, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1213; W. T. S. Huck, B. H. M. Snellink-Ruël, J. W. T. Lichtenbelt, F. C. J. M. vanVeggel, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 9.
29. W.W.H. Wong, J. Cookson, E.A.L. Evans, E.J.L. McInnes, J. Wolowska, J.P. Maher, P. Bishop, P.D. Beer, *Chem. Comm.*, **2005**, 17, 2214; C. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J. P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2001**, 1182; F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11014; A. Livoreil, J. P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12114; M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 53.
30. J. P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2005**, 12, 1507; D. J. Cardenas, P. Gavina, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2656-2664.
31. J-M. Senegas, S. Koeller, G. Bernardinelli, C. Piguet, *Chem. Comm.*, **2005**, 17, 2235; T.K. Ronson, H. Adams, M.D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1943.
32. P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2284.
33. P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 69; P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem.Eur.J.*, **1999**, 5, 113.
34. M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 148, 249-264 ; M. Fujita, *Chem.Soc.Rev.*, **1998**, 27, 417.
35. P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502; B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 1707.

36. M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5645; M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Chem.Lett.*, **1991**, 1031.
37. M. Fujita, S. Nagao, M. Iida, K. Ogata, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 1574; M. Fujita, J. Yazaki, K. Ogura, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **1993**, *66*, 1837; R. Schneider, M. W. Hosseini, J. M. Planeix, A. De Cian, J. Fisher, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 1625
38. E.C. Constable, E. Schoefield, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 403.
39. R.D. Schnebeck, L. Randaccio, E. Zangrando, B. Lippert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 117.
40. P.L. Jones, K.J. Byrom, J.C. Jeffery, J.A. McCleverty, M.D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 1361.
41. S. Mann, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed...Engl.*, **1996**, *35*, 2808; X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 2752; B. Beagley, G. Dyer, C. A. McAuliffe, P. P. Mac Rory, R. G. Pritchard, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 965; W. I. Cross, S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Chem. Comm.*, **2001**, 1764; U. Radhakrishnan, M. Schweiger, P. J. Stang, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 3141; P. J. Stang, B. Olenyuk, D. C. Muddiman, R. D. Smith, *Organometallics*, **1997**, *16*, 3094; A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 4296; A. Ikeda, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 3872; S. J. Park, J. I. Hong, *Chem. Comm.*, **2001**, 1554; P. Jacopozzi, E. Dalcaneale, *Angew. Chem. Int. Ed...Engl.*, **1997**, *36*, 613; F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fisicaro, P. Manini, R. Fokkens, E. Dalcaneale, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7539; R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed...Engl.*, **1988**, *27*, 851; R. W. Saalfrank, A. Stark, M. Bremer, H. U. Hummel, *Angew. Chem. Int. Ed...Engl.*, **1990**, *29*, 311; S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 10239; Y. Yamanoi, Y. Sakamoto, T. Kusukawa, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 980; K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7150; M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Biradha, *Chem. Comm.*, **2001**, 509.
42. M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378, 469; F. Ibukuro, T. Kusukawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8561; T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3142.
43. E.C. Constable, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1450.
44. B. Hasenkopf, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1996**, *93*, 1397.
45. E.C. Constable, A.J. Edwards, P.R. Raithby, J.V. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1465.

46. R. Stiller, J-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 977.
47. M. Albrecht, *Synlett.*, **1996**, 565; M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1264.
48. M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1656.
49. M. Meyer, B. Kersting, R.E. Powers, K.N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5179.
50. M. ElHabiri, R. Scopelliti, J.C.G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 2347.
51. P.N.W. Baxter, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 102.
52. P.N.W. Baxter, J-M. Lehn, B.O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5 113.
53. A.M. Garcia, F.J. Romero-Salguero, D.M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1803.
54. D.M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.. Engl.*, **1998**, 37, 2364; R. Rojo, J.M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 517.
55. P.N.W. Baxter, J-M. Lehn, B.O. Kneisel, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 2231.
56. B.X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1895; J. F. Nierengarten, C.O. Dietrich-Buchrker, J.P. Sauvage, *New. J. Chem.*, **1996**, 20, 685; D.B. Amabilino, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1996**, 2441; F. Bauman, A. Livoreil, W. Kaim, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 35. C. Dietrich-Bucheker, J.P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 615; B. Mohr, M. Weck, J.P. Sauvage, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.. Engl.*, **1997**, 36, 1308.
57. M. Weck, B. Mohr, J-P. Sauvage, R.H. Grubbs, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 5463.
58. J-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2005**, 12, 1507.
59. J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4637.
60. M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 109.
61. A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1947.
62. M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 13101.
63. D. Whang, J. Heo, C. A. Kim, K. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 2631.

64. S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, M. Katada, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4449; M. Ferigo, P. Bonhôte, W. Marty, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 1549.
65. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2000**, 1863.
66. J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A.J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1996**, 8, 2030.
67. H. Gao, B. Ding, L. Yi, P. Cheng, D. Liao, Shi-Ping Yan, Zong-Hui Jiang, *Inorg. Chem.*, **2005**, 151.
68. A.L. Pickering, D. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4953.
69. L. Yi, X. Yang, T. Lu, P. Cheng, *Crystal Growth & Design*, **2005**, 5, 1215.
70. C. Kaes, M.W. Hosseini, E. F. Clifton, C.E.F. Rickard, B.W. Skelton, A.H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 920.
71. R.F. Carina, Bernardinelli, A.F. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 622; K.A. Hirsch, S.R. Wilson, J.S. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 13.
72. O.J. Gelling, F. van Bolhuis, B.L. Beringa, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1991**, 917.
73. M. Munakata, L.P. Wu, G.L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4968.
74. L. Carlucci, G. Ciani, D. W. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3812.
75. P. Pyykko, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597; M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2327
76. C.J. Kuehl, F.M. Tabellion, A.M. Arif, P.J. Stang, *Organometallics*, **2001**, 20, 1956.
77. K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 3843; A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1946; A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3440; R. D. Bayley, L. L. Hook, W. T. Pennington, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 1181.
78. G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, 374, 792; M. L. Tong, S. L. Zheng, X. M. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 561; E. Colacio, J. M. Dimonguez, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1999**, 987.
79. X. Guo, G. Zhu, Q. Fang, M. Xue, G. Tian, J. Sun, X. Li, S. Qiu, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3850.
80. X. Zhang, R. Fang, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 3955.
81. S.R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5385.
82. L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 247.

83. R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, *Supramolecular Architecture*, ACS, Washington, DC, **1992**, 19; S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. De Cian, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.*, **2002**, 218; J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8239.
84. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M O'Keeffe, O.M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 18.
85. D. Ghoshal, A. K. Ghosh, J. Ribas, E. Zangrando, G. Mostafa, T. K. Maji, N. Ray Chaudhuri, *Crystal Growth & Design*, 2005, 5, 941.
86. B. Schmaltz, A. Jouaiti, M.W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm*, **2001**, 1242 ; A. Jouaiti, M.W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Comm*, **2003**, 423.

Première partie:

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur flexible

I) Objectifs et stratégie:

Un tecton est constitué de pôles possédant une ou plusieurs sites d'interactions reliés entre eux par un espaceur. Trois aspects sont à considérer dans la conception d'un tecton organique:

- Le type d'interaction utilisé, qui peut être des interactions de van der Waals, π - π , liaison hydrogène ou liaison de coordination.
- Le nombre de pôles d'interactions, les tectons étant appelés mono-, di-, tri-, tetra-dendate etc. suivant ce nombre. Par exemple, un ligand bidendate coordonnant de connectivité (1, 3) possède deux pôles de coordination, l'un avec un seul atome coordinant et l'autre avec trois.
- La nature de l'espaceur, c'est à dire sa géométrie, les atomes qui le constituent et ses éventuelles propriétés.

Depuis la découverte des éthers couronne par Pedersen dans les années soixante¹, de nombreux dérivés de cette classe de molécule ont été synthétisés². Nous nous sommes appliqués à la conception et la synthèse d'entités métallo-organiques de type pseudo-éther couronne. En effet, l'utilisation de chaîne polyéthylène glycol comme fragments flexibles connectant deux pôles de coordination, peut conduire en présence de sel métallique, à la formation de complexe discret (métallamacrocycle) par un processus d'obturation, ou à un réseau moléculaire par itération³⁻⁴ (figure 1). De plus cette chaîne éthylène glycol peut jouer un rôle structural et fonctionnel par interaction des doublets libres des atomes d'oxygène avec les centres métalliques.

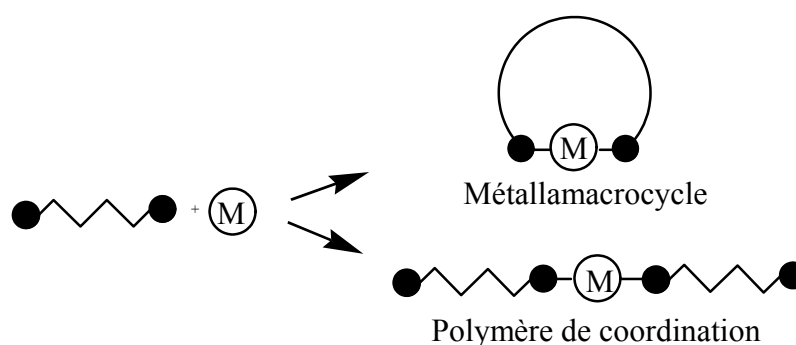


Figure 1: Représentation schématique des possibilités d'assemblage entre tectons organiques flexibles et un centre métallique.

Depuis une dizaine d'années de nombreux efforts ont également été portés à la synthèse de structures macrocycliques de type métallamacrocycle⁵⁻⁶. Ce sont des entités dans lesquelles il y a au

moins un constituant endocyclique, atomique ou groupe d'atome, qui est un métal. En d'autres termes un métallamacrocycle est une association entre au moins un métal et un ligand organique possédant au moins deux sites coordinants. La majorité des métallamacrocycles décrits dans la littérature sont basés sur des ligands rigides comprenant des pyridines comme entités coordinantes (figure 2)⁷⁻⁸.

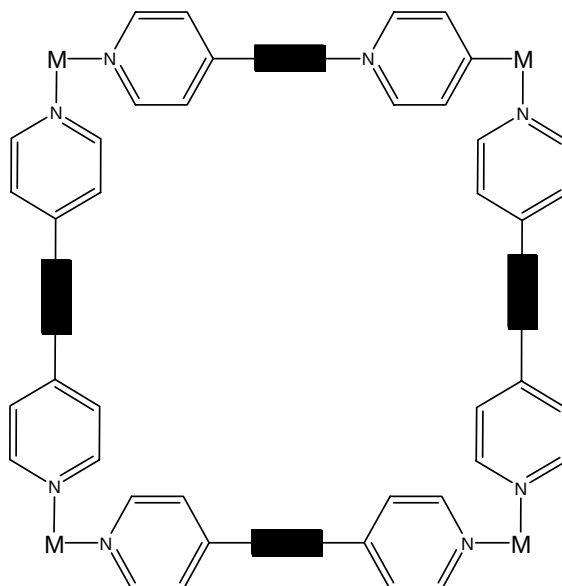


Figure 2: représentation schématique d'un métallamacrocycle

Récemment, au laboratoire, nous nous sommes intéressés à des tectons possédant des chaînes polyéthylène glycol comme espaceurs. Nous avons démontré que de tels tectons bidendates de connectivité (1,1), utilisant des pyridines comme groupes coordinants, pouvaient former un réseau moléculaire de coordination en association avec un sel d'argent³⁻⁴. Nous avons obtenu par exemple, au laboratoire, un réseau moléculaire unidimensionnel formé d'un double brin entrelacé (figure 3)³.

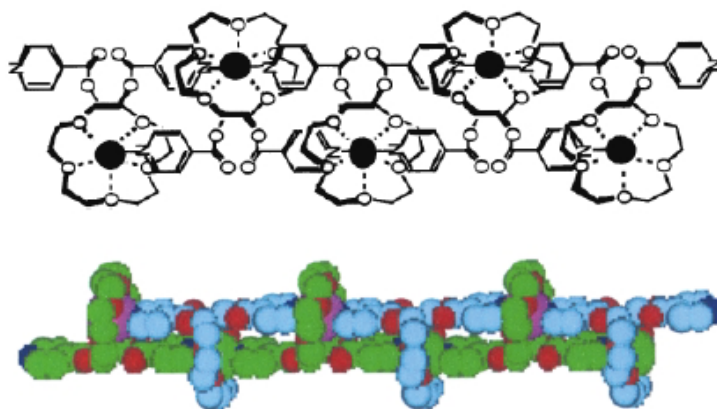


Figure 3: Réseau moléculaire de coordination obtenu en associant des tectons organiques bidendates de connectivité (1, 1) avec un sel d'argent.

En jouant sur la longueur de l'espaceur, c'est à dire en utilisant le tétraéthylène glycol à la place de l'hexaéthylène glycol, un réseau moléculaire mono dimensionnel sous la forme d'une double hélice (Figure 4) a été obtenu⁴.



Figure 4: Réseau moléculaire de coordination en forme de double hélice

Pour compléter ces études, nous nous sommes appliqués à synthétiser des ligands avec des espaceurs éthylène glycol plus courts. Deux unités coordinantes différentes ont été utilisées, d'une part une entité pyrazolyle et d'autre part pyridine.

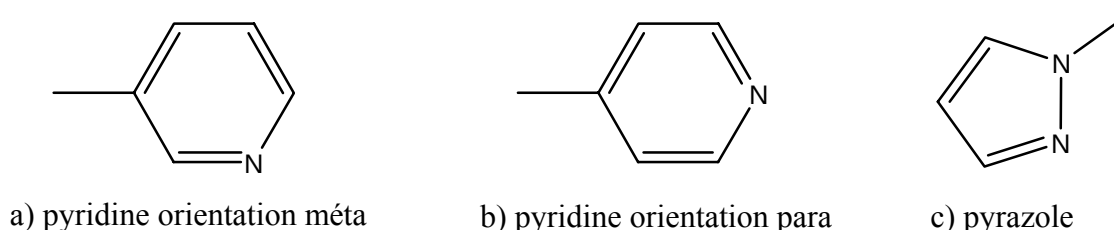


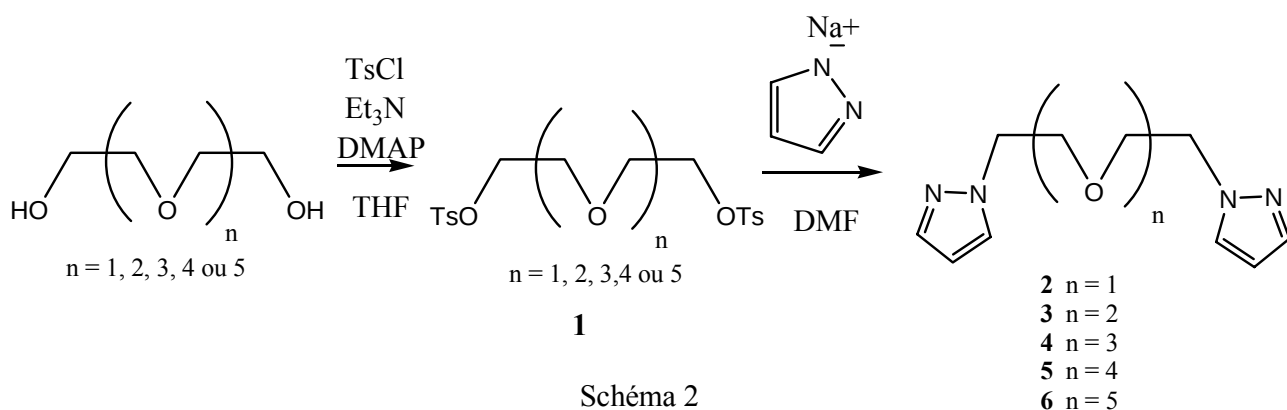
Schéma 1: représentation des unités de coordinations utilisées

Le choix de ces deux entités coordinantes est basé sur leur capacité à se coordonner à un centre métallique (l'atome d'azote est un atome donneur vis à vis des métaux de transition).

II) Synthèse générale des tectons organiques:

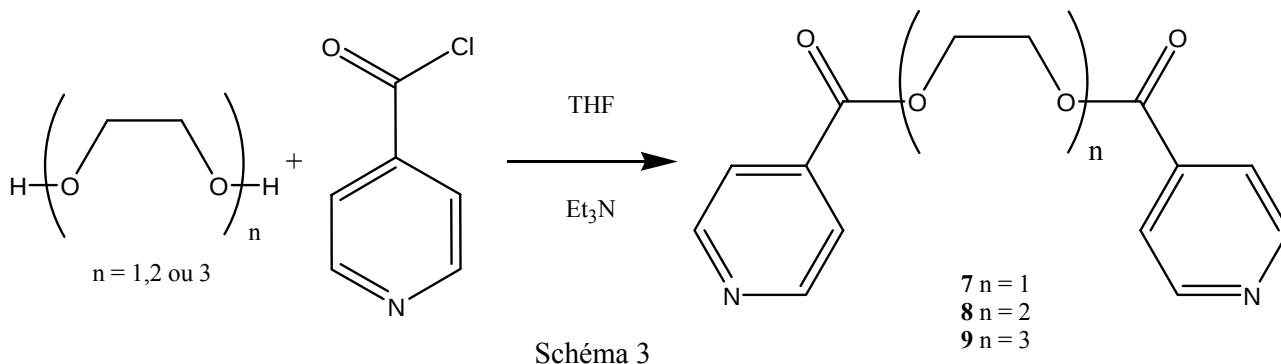
A) Synthèse des tectons possédant des entités pyrazolyles:

L'introduction de pyrazolyle sur des chaînes de type polyéthylène glycol, nécessite dans un premier temps la préparation d'un bon groupe partant au niveau de la chaîne polyéthylène glycol. Au cours de ce travail, nous avons utilisé des groupes partants de type tosylate. Par la suite, nous avons traité ces groupes partants par le pyrazolate de sodium (schéma 1). Ce dernier a été formé *in situ* par réaction entre le pyrrazol et NaH. Nous obtenons alors les tectons **2**, **3**, **4**, **5** et **6** avec un rendement global proche de 60%.



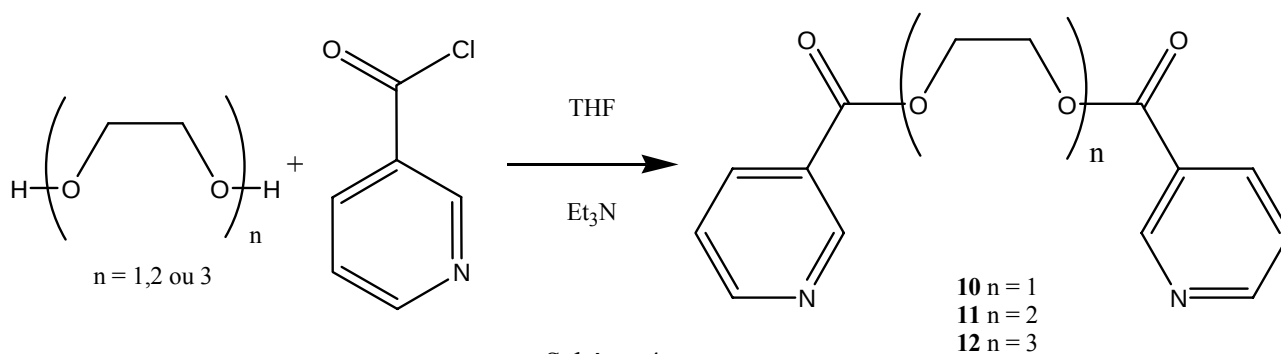
Les ligands bis-monodendate **2**, **3**, **4**, **5**, et **6** associés à un cation métallique adoptant une géométrie de coordination linéaire, par exemple, peuvent générer des macrocycles présentant différentes nucléarités ou des réseaux moléculaires infinis. En principe cela dépend de la nature de l'espaceur, de sa flexibilité et de la nature des hétéro atomes le composant, connectant les deux sites de coordination.

B) synthèse des tectons possédant des entités pyridines:



Cette série de ligands a été synthétisée par une réaction d'estérification entre une chaîne polyéthylène glycol (mono-, di- et tri-éthylène glycol) et un chlorure d'acide, les chlorures isonicotinoïque (schéma 2) et nicotinoïque (schéma 3), dans le THF en présence de Et_3N . Nous obtenons ainsi les ligands **7**, **8** et **9** pour lesquels l'atome d'azote de la pyridine est en position para par rapport à la fonction ester et les ligands **10**, **11** et **12** pour lesquels l'atome d'azote de la pyridine est en position méta par rapport à la fonction ester.

Nous nous sommes limités à une chaîne polyéthylène glycol relativement courte, maximum trois ponts éthylène glycol, car les chaînes plus longues ont déjà été étudiées précédemment au laboratoire^{3,4}.



III) Analyse structurale des résultats obtenus:

A) Etude de la complexation de ligands bidendates utilisant des groupes pyrazolyles comme unité de coordination:

Les cristallisations ont été menées avec différents sels métalliques pouvant présenter différentes géométries de coordination telle que linéaire ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), coudée (HgCl_2), carré plan (CoCl_2) et tétraédrique (AgX ou X peut être BF_4 , PF_6 ou SbF_6). Les sels métalliques proposés entre parenthèse le sont à titre d'exemple, en effet ils adoptent généralement cette géométrie, mais d'autres géométries sont également possibles. Ainsi, HgCl_2 , par exemple, peut avoir une géométrie de coordination coudé, mais aussi linéaire ou carré plane. Les résultats obtenus sont décrits ci-dessous.

1) Résultats obtenus avec le ligand 3 et AgSbF_6 :

Par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant AgSbF_6 dans une solution de CHCl_3 contenant le ligand **3**, des monocristaux incolores ont été obtenus. La diffraction des rayons X sur ces monocristaux a révélé la présence d'entités discrètes de type ML. Le crystal, de système monoclinique et de groupe d'espace $P 2_1/c$, est composées d'un ligand **3** et d'un atome d'argent (figure 5). La partie éthylène glycol du ligand **3** s'enroule autour du centre métallique, les angles dièdres OCCO et NCCO sont respectivement de $68,3^\circ$ et $66,2^\circ$, $74,4^\circ$. La sphère de coordination autour du cation Ag^+ est composée de deux atomes d'azote diamétralement opposés ($d_{\text{Ag-N}}=2.1$ et $2.1 \text{ \AA}$), l'angle N-Ag-N étant de $171,2^\circ$, et d'un atome d'oxygène appartenant au ligand concerné ($d_{\text{Ag-O}}=2,6 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination autour du métal peut être assimilé à un "T" légèrement déformé. Une des raisons possibles de n'observer qu'un complexe (figure 5) vient d'une part de la faible longueur du ligand **3** et d'autre part de l'orientation du doublet de l'azote du groupe pyrazol.

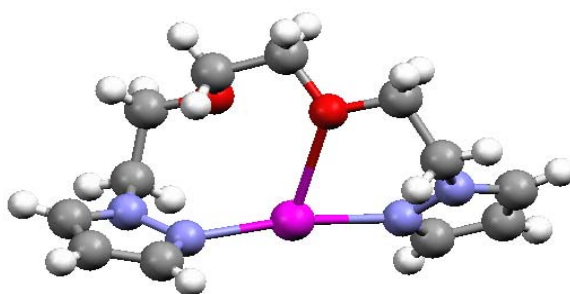


Figure 5: entité discrète formée du ligand **3** et de Ag^+ .

Nous pouvons également observer une interaction π - π entre les doubles liaisons de deux pyrazoles appartenant à deux complexes différents (Figure 6). L'interaction π - π se fait seulement entre deux complexes consécutifs. La structure obtenue peut finalement être vue comme un dimère connecté par interaction π - π (Figure 6).

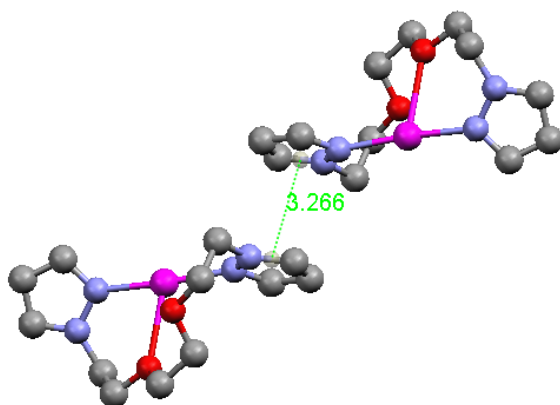


Figure 6: Interaction π - π entre les complexes.

Les contre-anions SbF_6^- occupent les espaces libres entre les complexes cationiques et assurent ainsi la neutralité mais aucune interaction particulière n'est observée (Figure 7).

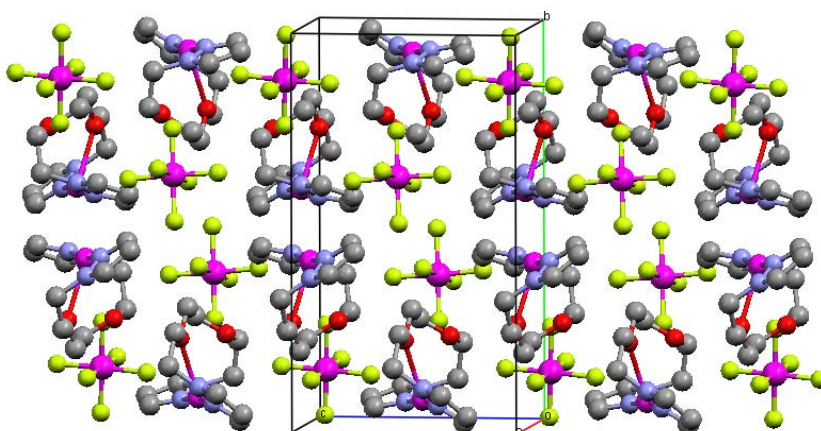


Figure 7: Disposition des complexes et contre-anions dans la structure.

2) Résultats obtenus avec le ligand **4** et AgPF₆:

Par diffusion lente d'une solution d'isopropanol contenant AgPF₆ dans une solution de CHCl₃ contenant le ligand **4**, des monocristaux incolores ont été obtenus. La diffraction des rayons X sur ces monocristaux (de système triclinique et de groupe d'espace P -1) a révélé la présence de complexe mono-cationique d'argent (figure 8). Le complexe mononucléaire de type ML est formé d'un cation d'argent Ag⁺ autour duquel s'enroule le tecton organique ($d_{\text{Ag-N}} = 2.1 \text{ \AA}$). La partie éthylène glycol du ligand **4** adopte une conformation hélicoïdale dont les angles dièdres OCCO et NCCO sont respectivement de $-75,9^\circ$, $70,7^\circ$ et $69,6^\circ$, $63,0^\circ$. La sphère de coordination autour du cation Ag⁺ est composée de deux atomes d'azote diamétralement opposés, l'angle N-Ag-N étant de $175,9^\circ$, et d'un atome d'oxygène appartenant au ligand ($d_{\text{Ag-O}} = 2,75 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination autour du métal peut être assimilée à un "T" légèrement déformé. De par la conformation hélicoïdale de l'espaceur CH₂-(CH₂-O-CH₂)₃-CH₂, le complexe est chiral. Dans le cristal, deux énantiomères se font face conduisant ainsi à un racémate (figure 8). Cet arrangement est certainement dû à une faible interaction métal-métal ($d_{\text{Ag-Ag}} = 3,6 \text{ \AA}$) de type aurophilique. En effet, alors qu'en principe plusieurs métallamacrocycles de type M_nL_n ($n=1, 2, 3...$) pourraient être formés, nous n'en observons qu'un. Ceci est également dû à la faible longueur du ligand **4** et à l'orientation du doublet libre de l'azote du groupe pyrrazol qui est orienté de façon endo. Une interaction π - π ($d=3,4 \text{ \AA}$) est observée entre les entités pyrazol, la structure peut donc être considérée comme un dimère (figure 8).

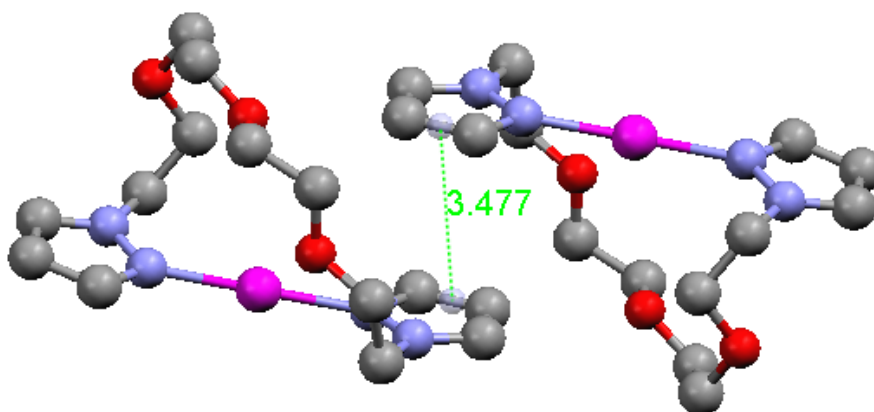


Figure 8: Dimère formé par deux tectons **4** et deux atomes d'argent (par soucis de clarté les atomes d'hydrogènes ne sont pas représentés).

Les anions PF₆⁻ occupent les espaces libres entre les complexes cationiques et assurent ainsi la neutralité mais aucune interaction n'est observée avec les complexes (Figure 9).

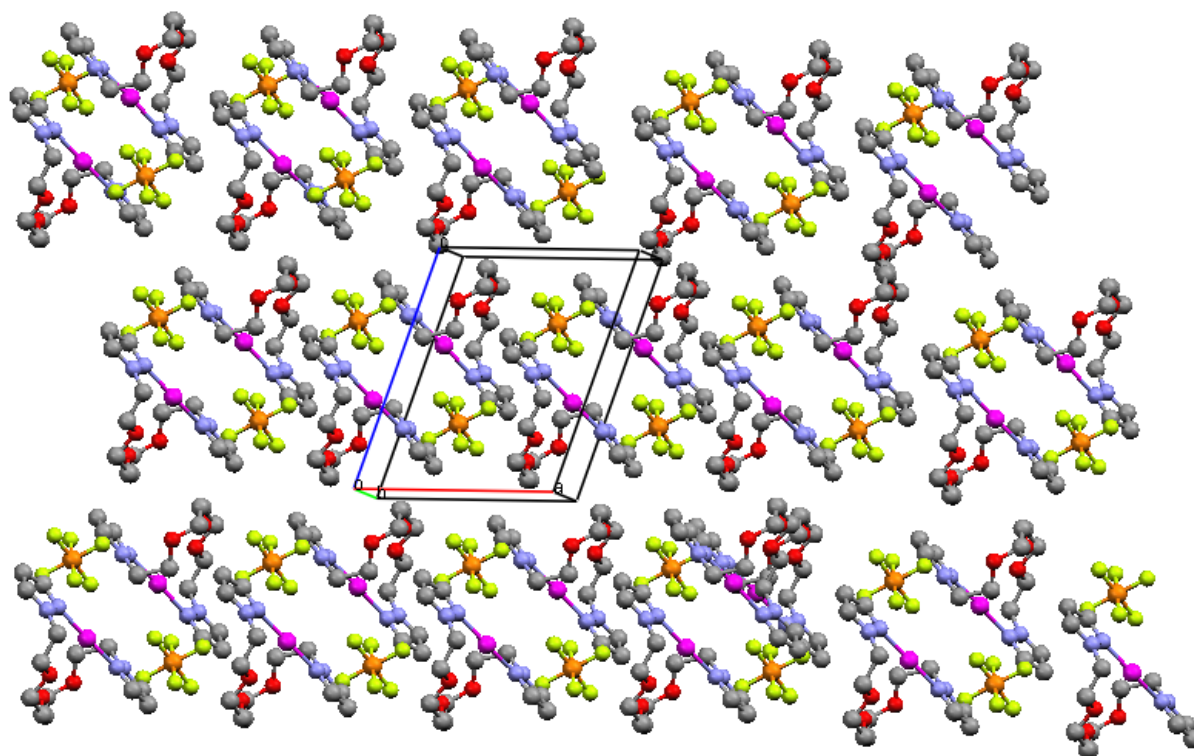


Figure 9: Disposition des complexes et des contre-ions dans l'espace.

3) Résultat obtenu avec le ligand 5 et AgSbF₆:

Par diffusion lente d'une solution d'isopropanol contenant AgSbF₆ dans une solution de CHCl₃ contenant le ligand **5**, des monocristaux incolores ont été obtenus. La diffraction des rayons X sur ces monocristaux (système monoclinique, groupe d'espace P 2₁/c) révèle une stœchiométrie de type [M₂L₂](SbF₆)₂ (figure 10). Ce macrocycle présente un centre de symétrie et est formé de deux ligands pontés par deux cations Ag⁺ ($d_{\text{Ag-N}} = 2,1 \text{ \AA}$). Les deux fragments éthylènes glycols adoptent également une conformation hélicoïdale avec une opposition de chiralité interne au macrocycle. La sphère de coordination autour du centre métallique est composée de deux atomes d'azote diamétralement opposés (l'angle N-Ag-N est de 168,0°) et de deux atomes d'oxygène du même ligand ($d_{\text{Ag-O}} = 2,7 \text{ et } 2,9 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination autour du métal peut être présentée comme un tétraèdre sévèrement déformé, l'angle N-Ag-N est de 168,0° et les angles O-Ag-N sont de 96,0°. Les anions SbF₆⁻ occupent les espaces libres entre les macrocycles sans interactions spécifiques.

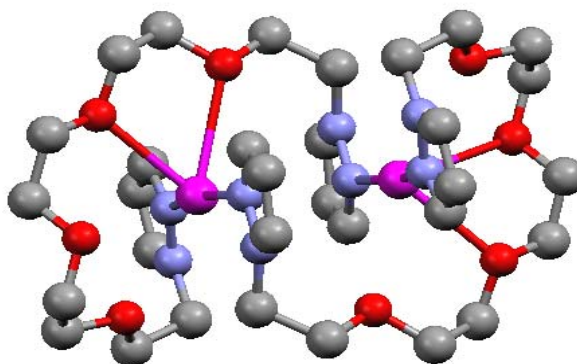


Figure 10: métallamacrocycle de type M_2L_2 formé de **5** et Ag.

Aucun cristal n'a été obtenu en associant les ligands **2** et **6** avec des sels de métaux de transition tel que AgX ($X = SbF_6, PF_6, ASF_6$ ou BF_4), $HgCl_2$, $Cu(OAc)_2$ ou $CoCl_2$. Des travaux sont actuellement en cours au laboratoire pour remédier à cette lacune.

B) Etude de l'assemblage des ligands bidendates utilisant des groupes pyridine comme unité de coordination:

1) Résultats obtenus avec le ligand 7:

Plusieurs résultats ont été obtenus en associant le ligand **7** avec différents sels métalliques tels que ZnI_2 , $ZnCl_2$, $CoCl_2$ et $HgCl_2$ (schéma 5).

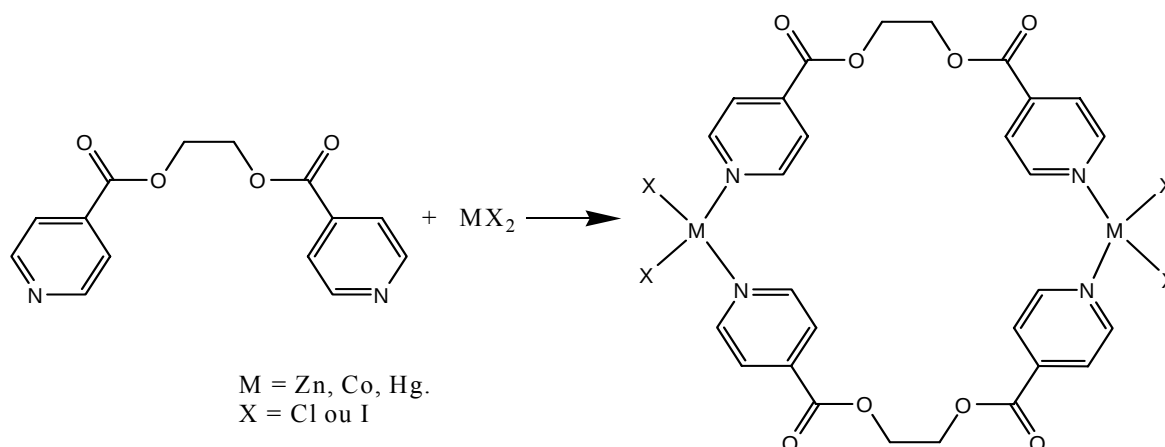


Schéma 5: représentation schématique des macrocycles synthétisés.

a) Complexation du ligand 7 avec ZnI_2 :

Le traitement du ligand **7** par ZnI_2 a produit des monocristaux légèrement jaunes par diffusion d'une solution éthanolique de ZnI_2 dans une solution de $CHCl_3$ contenant le ligand **7**.

L'étude par diffraction des rayons X des monocristaux révèle qu'ils sont composés de complexes dinucléaires [2,2] (figure 11) et d'une molécule de chloroforme désordonnée. Cette dernière est localisée dans la cavité du macrocycle.

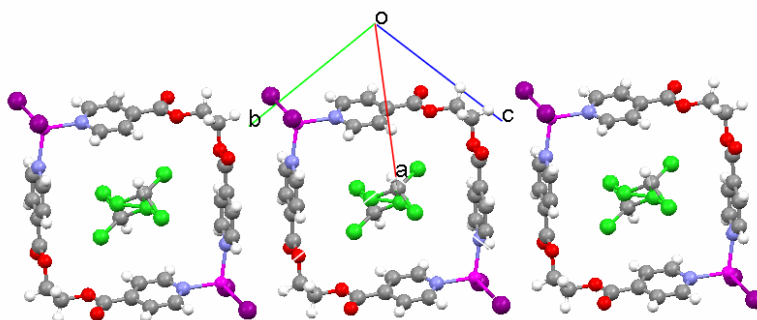


Figure 11: structure du métallamacrocycle obtenu par assemblage entre ZnI_2 et le ligand **7** et leurs dispositions relatives.

Le système adopté est triclinique et le groupe d'espace P-1. La structure du macrocycle est un carré légèrement distordu ($8,65 \times 8,72 \text{ \AA}$) avec deux unités ZnI_2 occupant deux coins opposés ($d_{\text{Zn-Zn}} = 12,25 \text{ \AA}$). Le ligand quant à lui adopte une conformation gauche avec des angles diédraux O-C-C-O de $-80,2^\circ$ et $80,3^\circ$. La sphère de coordination autour du cation Zn^{2+} est composée de deux anions I⁻ et deux atomes d'azote provenant des pyridines de deux ligands différents. Les distances Zn-I et Zn-N étant approximativement de $2,06 \text{ \AA}$ et $2,54 \text{ \AA}$ respectivement. Les centres métalliques adoptent des géométries de coordination tétraédrique, légèrement déformée, avec des angles N-Zn-N et I-Zn-I de $102,8^\circ$ et $121,0^\circ$ respectivement. L'angle N-Zn-I variant de $106,4^\circ$ à $107,4^\circ$. Les macrocycles sont empilés parallèlement ce qui génère des canaux occupés par des molécules de solvant. Dans une direction de l'espace, les macrocycles présentent des interactions faibles de type π -stacking entre les deux unités pyridines disposées anti-parallèlement, la distance entre deux atomes de carbone étant de l'ordre de $3,8 \text{ \AA}$.

b) Complexation du ligand **7** avec ZnCl_2 :

Le fait de remplacer ZnI_2 par ZnCl_2 dans les mêmes conditions, a révélé la formation d'un métallamacrocycle semblable. La structure cristalline (monoclinique, $\text{P}2_1/\text{c}$) est composée à nouveau d'un complexe dinucléaire et d'une molécule de solvant localisée dans la cavité du macrocycle (figure 12). Le macrocycle adopte la même conformation en carré plan légèrement déformé et présente des dimensions similaires ($8,64 \times 8,73 \text{ \AA}$, $d_{\text{Zn-Zn}} = 12,3 \text{ \AA}$). De même le ligand adopte une conformation gauche avec des angles diédraux O-C-C-O de $-77,2^\circ$. La sphère de coordination autour des métaux comporte deux anions Cl⁻ et deux atomes d'azote provenant de deux ligands différents avec des distances Zn-Cl et Zn-N approximativement de $2,1 \text{ \AA}$ et $2,2 \text{ \AA}$.

respectivement. Le métal adopte une géométrie tétraédrique distordue avec des angles N-Zn-N et I-Zn-I de $101,6^\circ$ et $121,5^\circ$ respectivement. L'angle N-Zn-Cl varie de $105,9^\circ$ à $111,4^\circ$. A nouveau, les macrocycles sont empilés parallèlement ce qui génère des canaux occupés par des molécules de chloroforme désordonnées et dans une direction de l'espace, les macrocycles présentent probablement une interaction de type π -stacking faible entre les deux unités pyridines disposées anti-parallèlement, la distance entre deux atomes de carbone étant de l'ordre de $3,6 \text{ \AA}$.

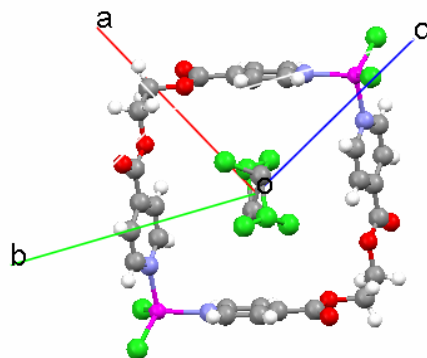


Figure 12: structure du métallamacrocycle obtenue par réaction entre ZnCl_2 et le ligand **7** et leurs dispositions relatives.

c) Complexation du ligand **7** avec HgCl_2 :

Pour augmenter les dimensions du macrocycle et par conséquent la taille de la cavité de ce dernier, nous avons fait des essais avec un cation métallique dont le rayon atomique est supérieur. Pour cela, les expériences précédentes ont été reconduites avec HgCl_2 . Par diffusion lente d'une solution d'EtOH contenant HgCl_2 dans une solution de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ contenant le ligand **5**, des monocristaux incolores ont pu être obtenus. La structure cristalline (monoclinique, $P2_1/c$) est composée d'un complexe neutre et d'une molécule de solvant localisée dans la cavité du macrocycle (figure 13). Le macrocycle adopte la même conformation en carré légèrement déformé et présente une cavité de plus grandes dimensions ($8,98 \times 9,05 \text{ \AA}$, $d_{\text{Hg-Hg}} = 13,3 \text{ \AA}$). De même le ligand adopte une conformation gauche avec des angles diédraux O-C-C-O de $81,8^\circ$. La sphère de coordination autour des métaux comporte deux anions Cl^- et deux atomes d'azote provenant de deux ligands différents, les distances Hg-Cl et Hg-N étant respectivement de $2,3 \text{ \AA}$ et $2,4 \text{ \AA}$. Le métal adopte une géométrie tétraédrique distordue avec des angles N-Hg-N et Cl-Hg-Cl de $97,0^\circ$ et $141,7^\circ$ respectivement. L'angle N-Hg-Cl variant de $97,0^\circ$ à $104,7^\circ$. A nouveau, les macrocycles sont empilés parallèlement ce qui génère des canaux occupés par des molécules de solvant ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$) et dans une direction de l'espace, les macrocycles présentent probablement des interactions de type π -stacking faibles entre deux unités pyridines disposées antiparallèlement, la distance entre deux atomes de carbone étant de l'ordre de $3,6 \text{ \AA}$.

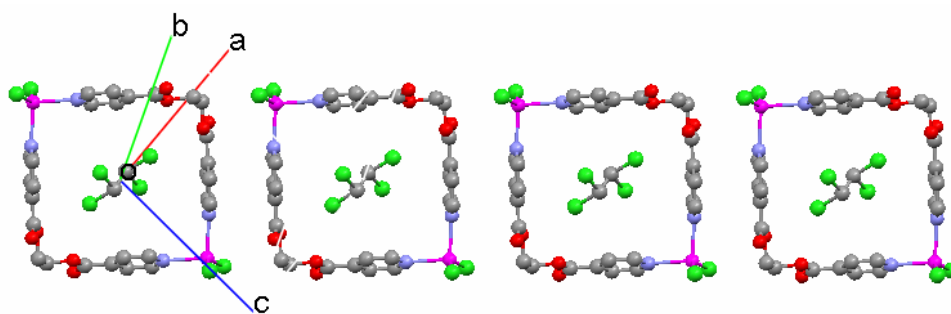


Figure 13: structure du métallamacrocycle obtenue par réaction entre HgCl_2 et le ligand **5** et leurs dispositions relatives.

d) Complexation du ligand **7** avec CoCl_2 :

Par diffusion lente d'une solution d'EtOH contenant CoCl_2 dans une solution de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ contenant le ligand **7**, des monocristaux bleus ont pu être obtenus. La structure cristalline (monoclinique, $P2_1/c$) est composée d'un complexe dinucléaire, de deux CoCl_2 et de deux ligands **7**, et d'une molécule de solvant localisée dans la cavité du macrocycle (figure 14). Le macrocycle adopte la même conformation en carré plan légèrement distordu ($8,63 \times 8,71 \text{ \AA}$, $d_{\text{Co-Co}} = 12,2 \text{ \AA}$). De même le ligand adopte une conformation gauche avec des angles dièdres O-C-C-O de $77,8^\circ$. Par contre la sphère de coordination autour des métaux comporte deux anions Cl^- et deux atomes d'azote provenant de deux ligands différents avec des distances Co-Cl et Co-N approximativement de $2,2 \text{ \AA}$ et $2,0 \text{ \AA}$ respectivement. Le métal adopte une géométrie tétraédrique distordue avec des angles N-Co-N et Cl-Co-Cl de $105,7^\circ$ et $120,4^\circ$ respectivement. L'angle N-Co-Cl variant de $105,4^\circ$ à $110,2^\circ$. A nouveau, les macrocycles sont empilés parallèlement ce qui génère des canaux occupés par des molécules de solvant et dans une direction de l'espace, les macrocycles présentent probablement des interactions de type π -stacking faible entre deux unités pyridines disposées antiparallèlement, la distance entre deux atomes de carbone étant de l'ordre de $3,6 \text{ \AA}$.

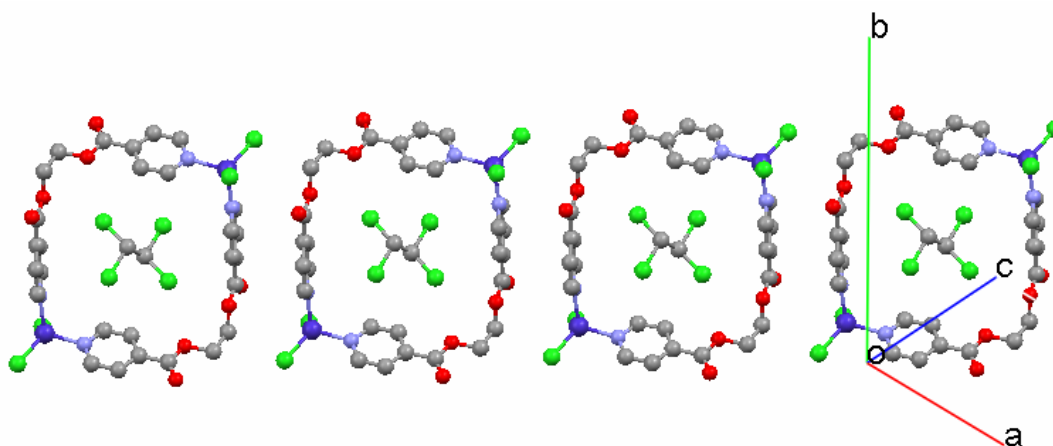


Figure 14: structure du métallamacrocycle obtenue par réaction entre CoCl_2 et le ligand **5** et leurs dispositions relatives.

2) Résultats obtenus avec le ligand 12:

Finalement, la réaction entre le ligand **12** et ZnI_2 par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant ZnI_2 dans une solution de CHCl_3 contenant le ligand **12** a donné des monocristaux légèrement jaunes (monoclinique, $P2_1/c$). La diffraction des rayons X sur ces monocristaux a révélé la présence de macrocycle (figure 15). Le métallamacrocycle mononucléaire de type ML, formé d'un ligand **12** et d'un atome de zinc ($d_{\text{Zn-N}}=2.0$ et $2.1\text{\AA}$), est similaire au premier macrocycle décrit dans ce chapitre. La partie éthylène glycol du ligand **12** adopte une conformation hélicoïdale dont les angles dièdres OCCO et $(\text{C}=\text{O})\text{OCC}$ sont respectivement de $-71,3^\circ$, $-27,9^\circ$ et $-171,9^\circ$, $173,3^\circ$. La sphère de coordination autour du cation Zn^{2+} est composée de deux atomes d'azote mais aucune interaction avec un atome d'oxygène appartenant au ligand n'est observée. La géométrie de coordination autour du métal peut être assimilée à un tétraèdre légèrement déformé, les angles N-Zn-N et I-Zn-I étant de $102,6^\circ$ et $120,9^\circ$ respectivement. L'angle N-Zn-I variant de $104,5^\circ$ à $111,4^\circ$. Il est intéressant de souligner que, dans le cristal, deux ligands sont placés face à face (figure 14). La raison probable est que les macrocycles présentent probablement de faibles interactions de type π -stacking entre les liaisons π des pyridines et la double liaison $\text{C}=\text{O}$ de la fonction ester du complexe voisin, la distance observée étant de l'ordre de $3,7\text{ \AA}$. Une des raisons possibles de n'observer que le complexe mononucléaire vient probablement de la géométrie du ligand qui se présente plutôt comme un endo-récepteur qu'un exo-récepteur. D'autre part, la longueur de l'espaceur du ligand **9** est sans doute insuffisante pour former un réseau infini avec ZnI_2 .

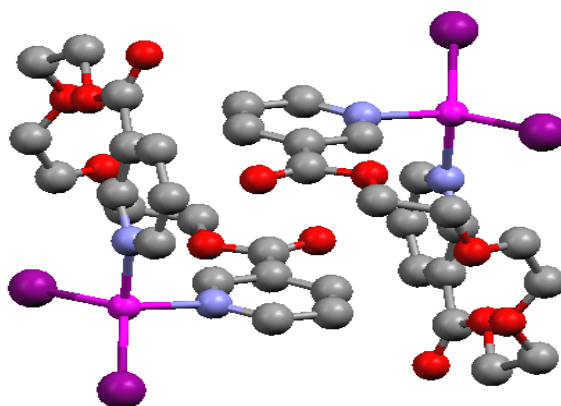


Figure 15: structure du métallamacrocycle obtenus par réaction entre ZnI_2 et le ligand **12**.

Des études sont en cours au laboratoire pour compléter ce travail, c'est-à-dire obtenir des structures cristallines avec tous les ligands synthétisés en les associant à d'autres métaux de transition et les étudier par diffraction des rayons X.

IV) conclusion:

La synthèse de ligands organiques, que nous pouvons classer en deux familles, basés sur des squelettes de type éthylène glycol a été réalisée. La première famille comprend les ligands **2** à **6** possédant des entités pyrazol comme groupe coordinant. La deuxième comprend les ligands **7** à **12**, possédants des entités pyridines comme groupe coordinant. Dans cette dernière famille, nous avons d'une part les ligands ou l'atome d'azote est en para par rapport à la fonction ester et d'autre part les ligands pour lesquels l'atome d'azote est en méta par rapport à la fonction ester. Tous ces tectons organiques ont été caractérisés par RMN ^1H et ^{13}C . Puis l'assemblage de ces tectons avec différents sels métalliques a été étudié, plusieurs cristaux ont été obtenus et analysés par diffraction des rayons X.

La première famille de ligand nous a permis d'obtenir des entités discrètes avec des sels d'argent (AgPF_6 et AgSbF_6). Nous observons une participation de la chaîne éthylène glycol à la structure des complexes. Les tectons **3** et **4** forment des entités mono-nucléaires par coordination et des dimères par interaction π -stacking. En ajoutant un pont éthylène glycol (ligand **5**) nous obtenons un dimère. Tous les résultats obtenus montrent que les ligands organiques s'enroulent autour des centres métalliques. Plus la chaîne éthylène glycol est longue plus la dimension de l'architecture est étendue. Des études complémentaires sont en cours au laboratoire pour obtenir des structures avec les ligands possédant des chaînes polyéthylènes glycols plus longues qui pourraient conduire à la formation de réseaux moléculaires de coordination infinis.

La deuxième famille, ligand **7** à **12**, a former des entités discrètes avec des sels métallique tel que CoCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 et ZnI_2 . Le ligand **7** a formé des dimères de forme carrée avec CoCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 et ZnI_2 . Nous observons que la taille du carré est proportionnelle au rayon atomique du centre métallique utilisé.

En utilisant des chaînes éthylène glycol comme espaceur entre deux entités coordinantes, nous souhaitons obtenir des ligands possédant une grande liberté de conformation. La présence des atomes d'oxygènes sur ces chaînes qui peuvent se coordiner au centre métallique diminue cette liberté lorsque le métal le permet. En effet, ces ligands, en présence de sel d'argent, s'enroulent autour du métal. La présence de site de coordination bloqué par des ligands fortement liés, tel que des atomes de chlore, empêche les interactions entre l'espaceur éthylèneglycol et le centre métallique.

D'après les résultats obtenus, nous observons, pour la première famille (ligand **2** à **6**), qu'il semble nécessaire d'utiliser un tecton organique avec une chaîne polyéthylèneglycol comportant plus de cinq pont éthylèneglycol pour former un réseau infini. Par contre, devant le manque de résultat avec de tels tectons nous ne pouvons dire quelle est la longueur de chaîne polyéthylèneglycol nécessaire pour former un réseau infini. De même, dans le cas de la deuxième famille synthétisée (ligand **7** à **12**), les résultats précédents^{3,4} ont démontré qu'un tecton organique comportant quatre, ou plus, pont éthylèneglycol conduisait par auto-assemblage à un réseau infini. Il semblerait qu'un espaceur éthylèneglycol plus court conduise à des entités discrètes mais il nous faudrait plus de résultats pour répondre à cette question.

Des travaux sont actuellement en cours au laboratoire pour obtenir des résultats combinant ces ligands avec d'autres sels métalliques tels que $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, HgCl_2 , CoCl_2 . En effet nous pourrions obtenir des réseaux moléculaires de topologies et/ou de dimensions différentes de celles observées avec l'argent.

En parallèle de cette étude, nous nous sommes appliqués à la synthèse de ligands organiques possédant des squelettes rigides. C'est l'objet de la prochaine partie de ce manuscrit.

V) Références bibliographiques:

1. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
2. J.S. Bradshaw, M.R. Izatt, A.V. Bordunov, C. Y. Zhu, J. K. Hathaway, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Vol. 1 (Eds. Gokel G. W.), Elsevier, **1996**, 35.
3. B. Schmaltz, A. Jouaiti, M.W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2001**, 1242.
4. A. Jouaiti, M.W. Hosseini, N. Kiritsakas, *Chem. Commun.*, **2003**, 472.
5. R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1988**, 27, 851; M. Fujita in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Vol. 9 (Eds. J. P. Sauvage, M. W. Hosseini), Elsevier, **1996**, 253; M. Fujita, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 53; P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502; D. W. Johnson, J. Xu, R. W. Saalfrank, K. N Raymond, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2882; J. K. M. Sanders, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, Vol. 9 (Eds. J. P. Sauvage, M. W. Hosseini), Elsevier, 1996, 131; C. M. Drain, J.-M. Lehn, *Chem. Comm.*, **1994**, 2313.
6. R. Schneider, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1998**, 1625; A. Jouaiti, M. Loï, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2000**, 2085; M. Loï, M. W. Hosseini, A. Jouaiti, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1981; V. Jullien, J.-M Planeix, M. W. Hosseini, A. De Cian, *J. Org. Met. Chem.*, **2002**, 643, 376.
7. P.J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 502 ; G.F. Swieger, T.J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483.
8. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kiritsakas-Gruber, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1299; M. Loï, E. Graf, M. W. Hosseini, A. Jouaiti, A. De Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1999**, 603.

Deuxième partie:

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide.

I) Objectif:

Pour concevoir des réseaux moléculaires de coordination, nous devons considérer d'une part la demande stéréochimique du métal (degré d'oxydation, le nombre, la disposition et la géométrie des sites de coordination possibles) et d'autre part les caractéristiques de coordination du tecton organique (le nombre, la disposition et la géométrie des sites coordinant). En d'autres termes, la conception de réseaux moléculaires nécessite la confrontation des caractéristiques du cation métallique avec celles du tecton organique.

Dans cette optique, nous nous sommes appliqués à la synthèse de tectons possédant un espaceur "rigide" c'est à dire des tectons possédant un minimum de liberté conformationnelle. Ceci engendre une direction relativement fixe des sites de coordination, ce qui devrait permettre de prédire plus facilement leur conformation.

Par simplification topologique, le tecton peut être alors assimilé à une figure géométrique simple comme une ligne droite ou un coude (géométrie en "V"). En réalisant la même opération avec les sels métalliques, nous pouvons assimiler, par exemple, HgCl_2 à une géométrie en "V" (coudée). En effet, le mercure peut présenter une géométrie tétraédrique mais, dans ce sel métallique, deux positions sont occupées par des anions chlorure. Les deux sites de coordination restant forment alors un coude. Donc par simplification topologique, la conception de réseaux moléculaires revient à confronter des géométries simples entre elles, facilitant la prédiction de la topologie des réseaux.

II) Stratégie:

Nous avons choisi, dans un premier temps, une unité organique de base rigide. Nous nous sommes concentrés sur des briques élémentaires possédants deux sites de coordination (tecton bidendate) disposés de façon divergente les uns par rapport aux autres. Les unités de coordination que nous avons choisi sont de type pyridine, connues pour leur capacité à coordonner des cations métalliques.

Des ligands basés sur un cycle aromatique, sur lequel des pyridines ont été greffées *via* des fonctions amides, ont été décrits^{1, 2} ainsi que leurs propension à former des métallamacrocycles avec des sels de platine ou de palladium. J. Pansanel a étendu ces travaux au laboratoire et a obtenu plusieurs réseaux moléculaires avec des sels métalliques tels que HgCl_2 et $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ ³. Nous avons poursuivi l'exploration de cette voie. Nous avons utilisé un

Deuxième partie

cycle aromatique comme base sur lequel nous avons fixé deux pyridines *via* des fonctions ester. Ceci nous permet d'obtenir trois géométries différentes pour le tecton organique (Schéma 1). Une d'entre elles présente une géométrie linéaire (Schéma 1, c), les deux autres étant coudées. Ces deux dernières possèdent un angle différent entre les sites de coordination (Schéma 1a et 1b), ce qui pourrait conduire à différentes topologies de réseaux.

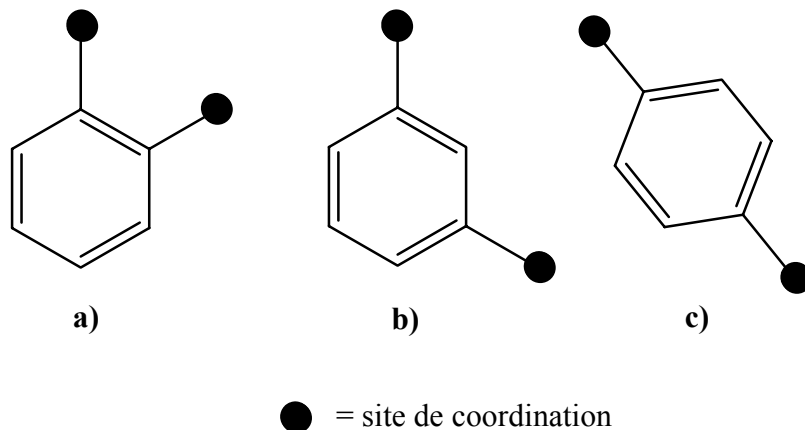


Schéma 1: représentation schématique des tectons

Par la suite, dans le même esprit, nous avons envisagé l'utilisation d'un tecton à base d'un squelette de type fluorène. Ce squelette a été fonctionnalisé⁴ par des pyridines en position 2 et 7 (Schéma 2a), pour former des réseaux de coordination. L'intérêt de ce squelette est, d'une part, sa rigidité et, d'autre part la possibilité d'introduire une symétrie dans les réseaux formés (Schéma 2). Pour notre étude, nous l'avons fonctionnalisé en position 9 (schéma 2b), nous nous retrouvons à nouveau avec une géométrie coudée où nous pouvons jouer sur la longueur de l'entité coordinante pour obtenir différentes topologies de réseau.

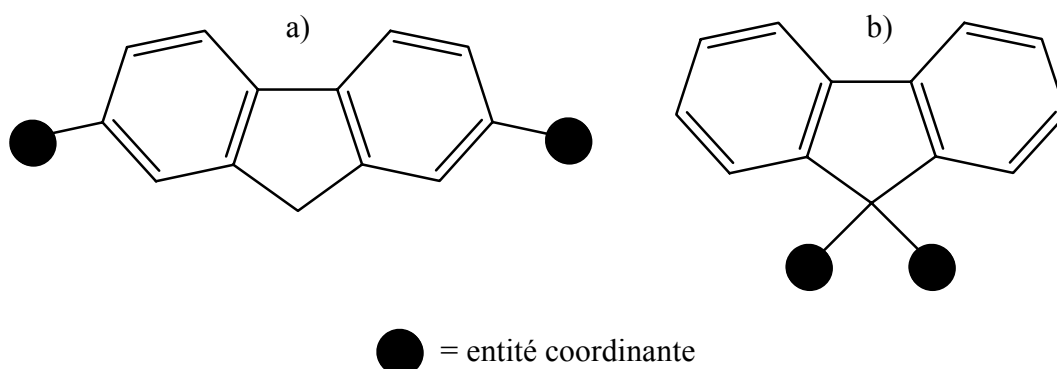


Schéma 2: représentation schématique des tectons à base de squelette fluorène.

Pour clore cette partie, nous nous sommes intéressés à des ligands tétradendates. Basés sur un squelette de pentaerythritol (schéma 3) qui peut être assimilé à deux tectons de type fluorène placés dos à dos, ces tectons organiques s'inscrivent ainsi dans la suite logique de notre travail.

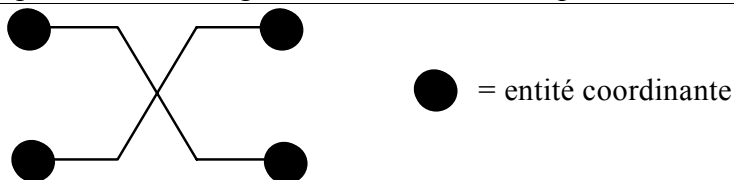


Schéma 3: représentation schématique des tectons à base de squelette pentaerythritol

L'association de ces tectons avec différents sels métalliques ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$, HgCl_2 , CoCl_2 ...) pourrait conduire à des réseaux dont nous contrôlons la topologie. De plus, nous allons essayer de démontrer que le choix du couple de tectons (organique-métallique) peut permettre le contrôle de la dimension du réseau.

III) Synthèse, cristallisation et analyse structurale des résultats obtenus avec des tectons basés sur un cycle aromatique:

A) Synthèse des tectons:

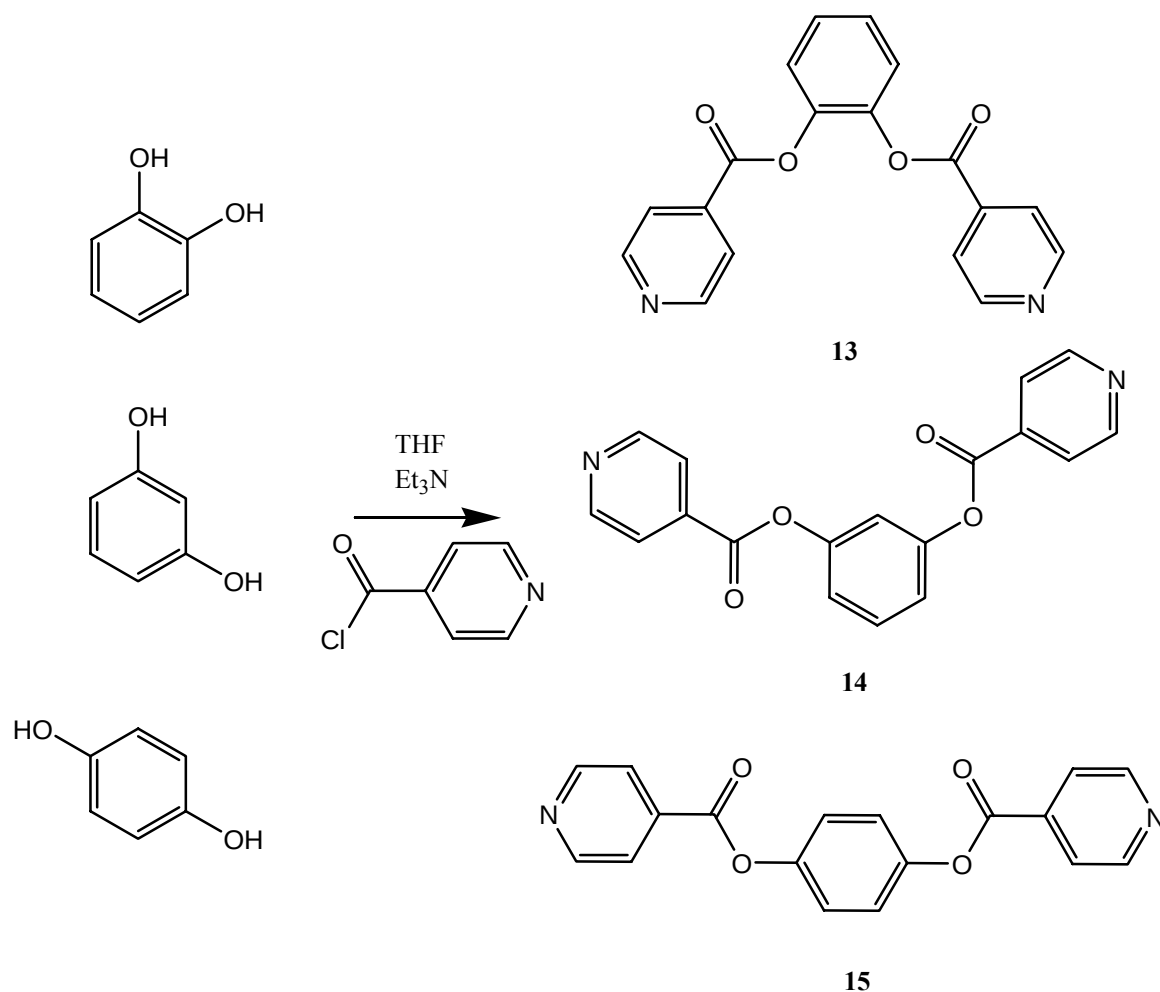


Schéma 4: Synthèse des ligands basés sur un cycle aromatique.

Tous les tectons présentés ont été synthétisés par des méthodes similaires. Nous avons greffé les entités coordinantes, c'est à dire des pyridines, par estérification sur les différents squelettes décrits ci-dessus.

Ainsi, la première série utilisant un cycle aromatique possédant deux fonctions diols (catéchol, résorcinol et hydroquinone) a été synthétisée par estérification avec le chlorure d'acide isonicotinoïque dans le tétrahydrofurane en présence de triéthylamine (schéma 4). Ce qui conduit aux ligands **13**, **14** et **15** avec de bons rendements.

B) Analyses structurales des réseaux obtenus avec les tectons 13, 14 et 15:

La combinaison des tectons **13**, **14** et **15** avec différents sels métalliques tels que $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, HgCl_2 , CoCl_2 , AgBF_4 et AgSbF_6 nous a permis d'obtenir plusieurs réseaux moléculaires de coordination. Nous avons choisi ces sels métalliques pour leur géométrie de coordination. En effet, ces sels privilégient respectivement une géométrie de coordination linéaire ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), coudée (HgCl_2), carré plane (CoCl_2) et tétraédrique (AgBF_4 et AgSbF_6) (Schéma 5).

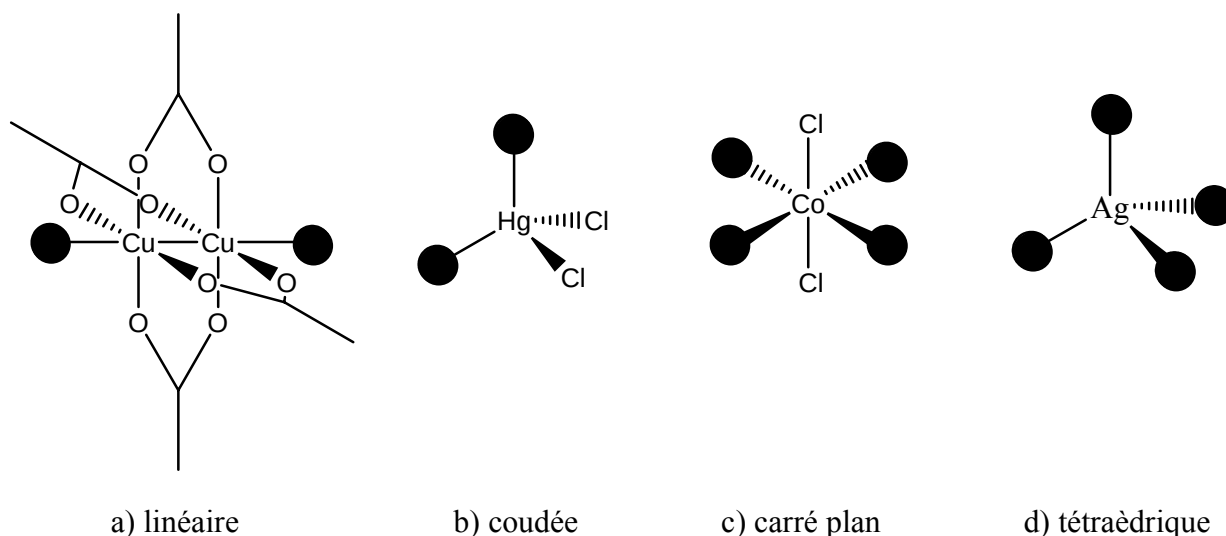


Schéma 5: Représentation schématique des géométries de coordination usuelles des sels métalliques utilisés.

Ces géométries de coordination (Schéma 5) sont les plus fréquentes pour ces métaux, c'est donc celles que nous attendons, mais nous pouvons en observer d'autres. HgCl_2 peut également adopter une géométrie de coordination linéaire ou octaédrique par exemple. Tout comme CoCl_2 peut en avoir une coudée et le cation Ag^+ une linéaire.

Nous allons essayer de démontrer que l'association de ces centres métalliques avec les tectons **13**, **14** et **15** peut conduire à des réseaux de dimension croissante.

C) Réseaux moléculaires 1D:

a) Réseau formé avec **15 et Cu(OAc)₂:**

Nous débutons par le cas le plus simple, un tecton organique linéaire, **15**, avec un sel métallique de géométrie linéaire. A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique Cu(OAc)₂ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **15**, des monocristaux bleus ont été obtenus en 72 heures. La combinaison de **15** offrant deux sites de coordination opposés à 180° et Cu(OAc)₂ possédant une géométrie de coordination linéaire conduit à la formation d'un réseau moléculaire de coordination 1D (figure 1). La structure cristalline (système triclinique, groupe d'espace P-1) est composée d'un réseau neutre. Des molécules de chloroforme sont présentes entre les réseaux mais ne présente pas d'interaction particulière avec les réseaux. Le sel métallique Cu(OAc)₂ offre deux sites d'interactions où deux pyridines viennent se coordonner. Ainsi l'alternance d'un tecton puis d'un centre métallique forme le réseau. Deux distances N-Cu sont observées, 2,9 et 2,2 Å, certainement dues aux différents angles entre le plan de la pyridine et Cu(OAc)₂. Les réseaux sont agencés dans l'espace de façon parallèle avec un léger décalage.

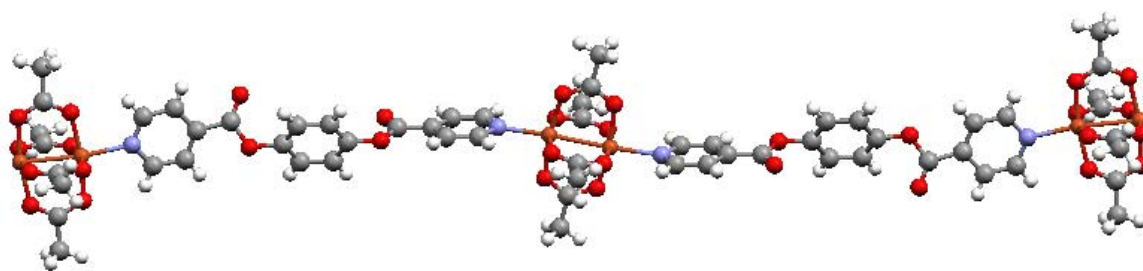


Figure 1: Réseau 1D formé par l'association du tecton **13** et de Cu(OAc)₂.

Nous observons donc que deux géométries linéaires associées entre elles, forment un réseau 1D, étudions maintenant les cas plus complexes.

b) Réseau formé avec **15 et AgBF₄:**

Par diffusion, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant AgBF₄ dans une solution de DMSO contenant le tecton **15**, des monocristaux incolores sont obtenus en 24

heures. La diffraction des rayons X révèle un réseau moléculaire 1D composé de deux fils moléculaires, alternant un tecton et un centre métallique, et reliés entre eux par une interaction Ag-Ag ($d=3,2 \text{ \AA}$) (figure 2). La sphère de coordination autour du métal est composée de deux atomes d'azote ($d_{\text{Ag-N}}= 2,2 \text{ \AA}$) provenant des pyridines, d'un atome d'argent et d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule de DMSO. La géométrie de coordination est un pseudo-tétraèdre avec des angles N-Ag-N de $170,0^\circ$ et N-Ag-O de $88,0^\circ$ et $94,0^\circ$ et Ag-Ag-N de $111,0^\circ$ et $77,0^\circ$ et Ag-Ag-O de $55,6^\circ$.

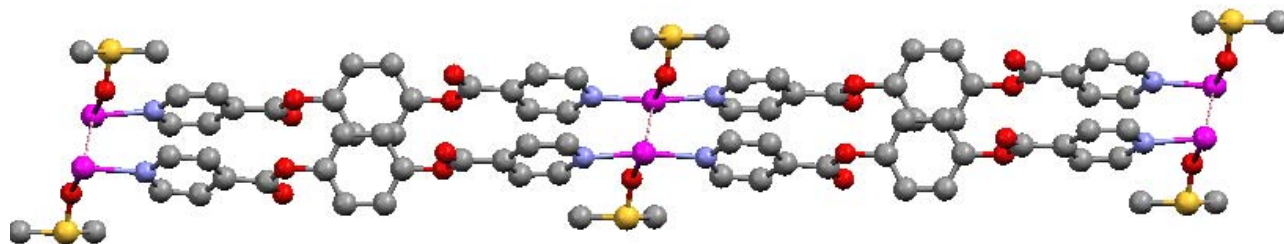


Figure 2: Réseau 1D associant le tecton **15** et AgBF_4 .

Nous observons donc un réseau 1D bien que le centre métallique ait une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique. Ceci est certainement dû à la stabilisation apportée par l'interaction métal-métal de type aurophilique⁶ ($d_{\text{Ag-Ag}}= 3,2 \text{ \AA}$). L'énergie de cette stabilisation est de l'ordre de 30 kJ/mol ⁷, c'est à dire du même ordre de grandeur qu'une liaison hydrogène.

c) Réseau formé avec **14** et HgCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **14** a conduit à des monocristaux incolores (monoclinique, $P 2_1/c$). Le ligand et le métal ayant chacun une géométrie de coordination coudée, leur association donne un réseau 1D de type fil moléculaire où alterne un tecton et un centre métallique (figure 3).

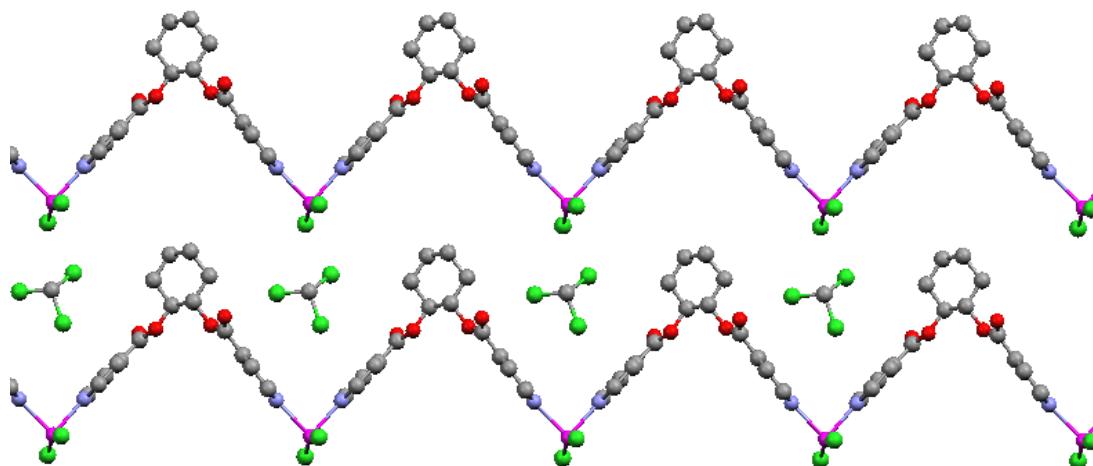


Figure 3: Réseau 1D associant le tecton **14** et HgCl_2 .

La sphère de coordination autour du métal est composée de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,4 \text{ \AA}$) provenant des pyridines de deux tectons organiques différents et deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,3 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du métal est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-Cl et N-Hg-N de $152,0^\circ$ et $117,0^\circ$ respectivement. Les réseaux sont assemblés en plans successifs avec les pyridines placées parallèlement mais sans interaction particulière entre elles (Figure 4).

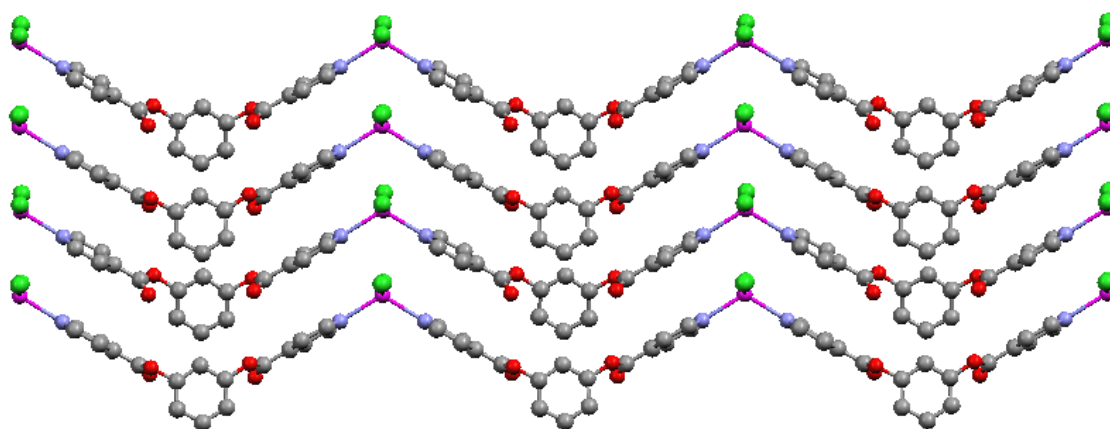


Figure 4: Réseau 1D formé avec le tecton **14** et HgCl_2 .

Nous observons que deux coudes mis bout à bout forment un réseau 1D, ce qui représente la conformation la plus simple envisageable.

d) Réseau formé avec **14** et CoCl_2 :

Nous nous intéressons ici à l'association d'une géométrie coudée, le tecton organique

14, et d'un octaèdre dont deux positions sont bloquées, le sel métallique $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol, contenant le sel métallique $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dans une solution de chloroforme, contenant le tecton **14**, des monocristaux roses ont été obtenus. La diffraction des rayons X nous montre un réseau moléculaire 1D (monoclinique, $P 2_1/n$) où deux tectons **14** pontent deux centres métalliques (Figure 5). La sphère de coordination autour du métal est composée de quatre atomes d'azote ($d_{\text{Co-N}} = 2,1$ et $2,2$ Å) provenant des pyridines de quatre tectons organiques différents, et deux atomes de chlore ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,1$ Å). La géométrie de coordination du métal est octaédrique avec des angles d'environ 90° ($d_{\text{Co-N}} = 2,1$ Å). Les réseaux sont arrangés de façon parallèle sur des plans successifs.

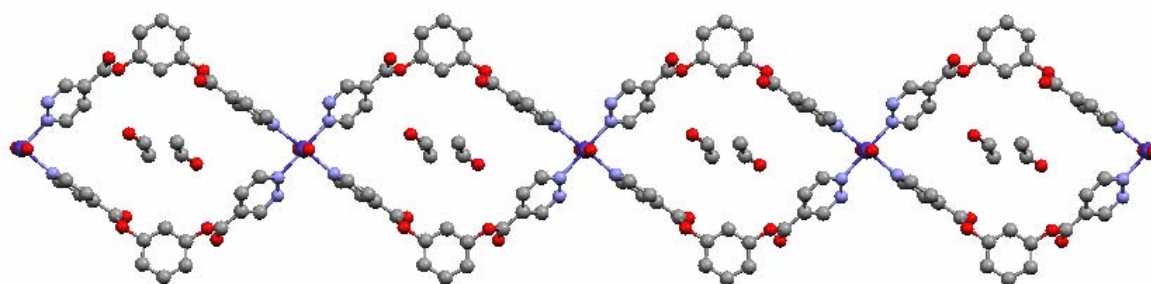


Figure 5: Réseau 1D formé avec le tecton **14** et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

L'orientation, en forme de coude, des sites de coordination du tecton organique **14** conduit par "obturation" des sites de coordination du centre métallique à un réseau monodimensionnel. Pour former un réseau en deux ou trois dimensions, il faudrait utiliser un sel métallique dont les sites de coordination ne sont pas tous dans un même plan.

D) Réseaux moléculaires 2D et 3D:

a) Réseau formé avec **14 et AgPF_6 :**

Après avoir formé des réseaux monodimensionnels, nous essayons maintenant de former des réseaux en deux ou trois dimensions en confrontant une géométrie de coordination coudée, pour le tecton organique, avec une tétraédrique, pour le sel métallique.

Dans les mêmes conditions que précédemment, le tecton **14** a formé des monocristaux incolores avec AgPF_6 en 48 heures. L'analyse par diffraction des rayons X montre un réseau 2D (orthorhombique, $C 2/2/2_1$) de type grille ou réseau (4, 4) (Figure 6). La géométrie de

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide. coordination de l'atome d'argent est un tétraèdre déformé, qui peut être assimilé à deux coudes associés dos à dos dans deux plans perpendiculaires.

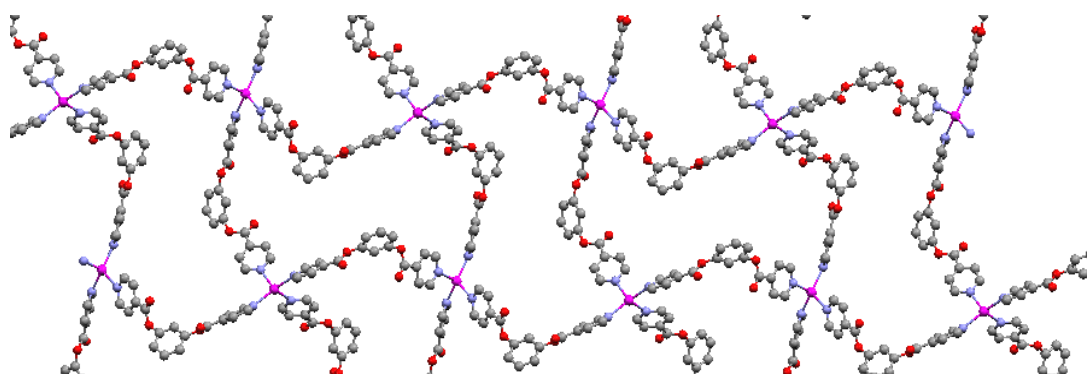


Figure 6: Réseau formé avec **14** et AgPF_6 . (Le solvant a été omis pour des raisons de clarté).

La sphère de coordination autour du centre métallique est composée de quatre pyridines avec des distances Ag-N comprises entre 2,3 et 2,5 Å, ce qui forme un tétraèdre déformé, les angles N-Ag-N étant compris entre 95,0° et 142,0°.

Cette architecture permet une double homo-interpénétration des réseaux (figure 7). Cette interpénétration est parallèle c'est à dire que les deux réseaux restent dans le même plan. Les espaces libres sont occupés par des molécules de dichlorobenzène, et des contre-ions PF_6^- .

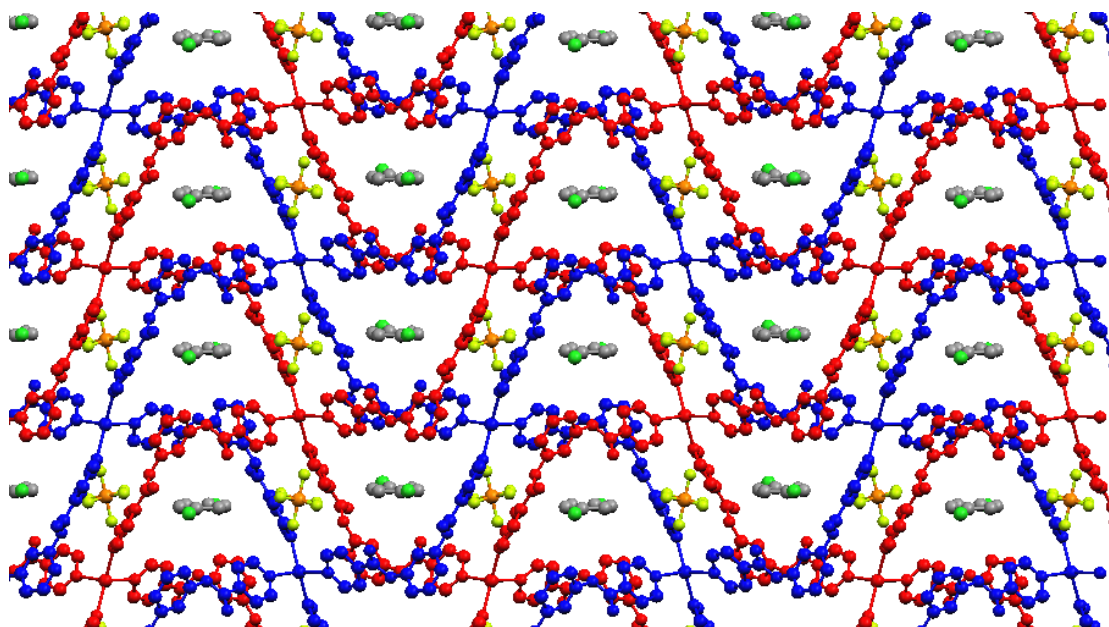


Figure 7: Réseaux 2D interpénétré formé de **14** et AgPF_6 .

L'association d'un coude et d'un tétraèdre, qui peut être assimilé à deux coudes imbriqués, conduit à un réseau 2D (figure 6) qui peut être observé comme l'association de deux réseaux 1D quasiment perpendiculaire l'un à l'autre.

b) Réseau 3D formé avec **13 et AgSbF_6 :**

Dans ce paragraphe, nous étudions la même association que précédemment, mais cette fois le tecton organique présente un angle inférieur entre ses sites de coordination.

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique AgSbF_6 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **13**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 96 heures et étudiés par diffraction des rayons X. Le réseau [6,4] 3D révélé est de type diamant avec une légère distorsion. Le tecton **13** présente deux conformations différentes. L'angle dièdre entre le plan du cycle aromatique central et les plans des pyridines sont de $7,7^\circ$ et $9,1^\circ$, ce qui donne deux distances entre les deux atomes d'azote d'un ligand de $7,8 \text{ \AA}$ et $8,1 \text{ \AA}$ respectivement. La combinaison de **13**, offrant une géométrie de coordination coudée, avec un cation Ag^+ , adoptant généralement une géométrie tétraédrique, conduit à un réseau (6, 4) 3D (orthorhombique, $P bca$) avec la présence de SbF_6^- mais sans interaction particulière avec le réseau. Deux distances Ag-Ag sont observées: $10,4 \text{ \AA}$ et $11,0 \text{ \AA}$. Ces distances génèrent de grands espaces qui conduisent le réseau à être doublement homo-interpénétré. Le réseau est composé d'une "sinusoïde" où deux tectons forment la partie arrondie (figure 8) et qui sont reliés par deux atomes d'argent et un tecton.

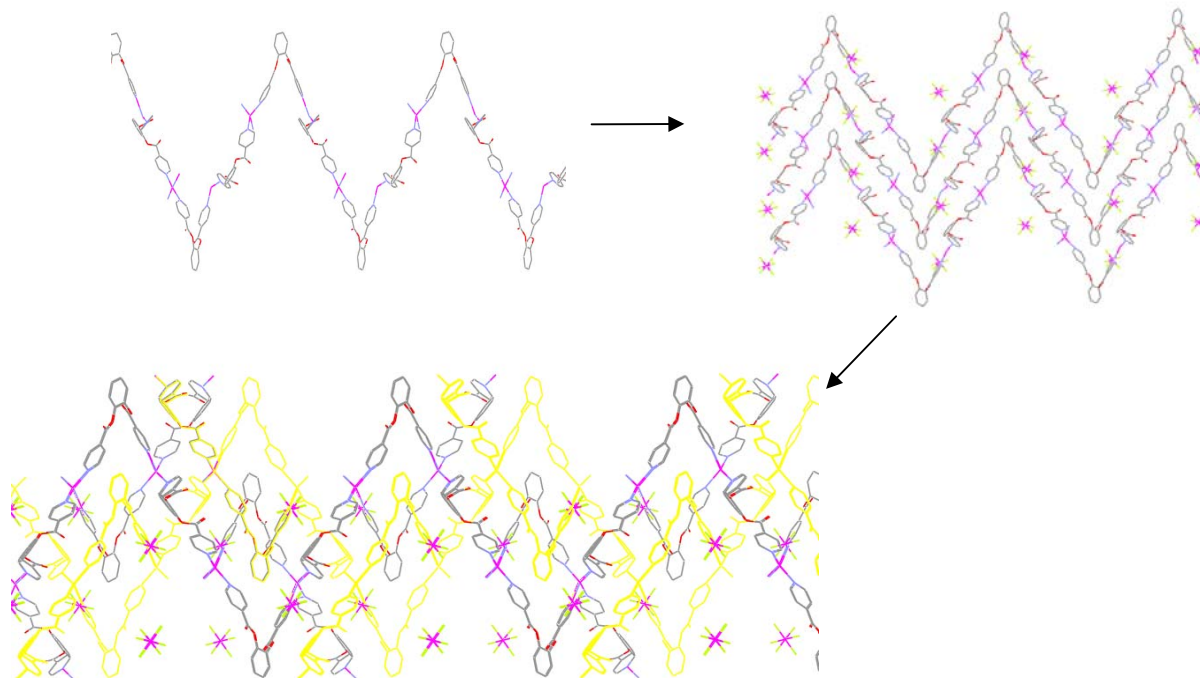


Figure 8: Réseau 3D interpénétré formé avec **13** et AgSbF_6 .

Cette architecture n'utilise que deux sites de coordination du centre métallique, les deux autres étant utilisés de façon similaire dans un plan adjacent. Les "sinusoïdes" sont agencées parallèlement dans un même plan et reliées au plan adjacent par les centres métalliques. La sphère de coordination autour du métal est composée de quatre atomes d'azote ($d_{\text{Ag-N}} = 2,3 \text{ \AA}$) provenant des pyridines de quatre tectons organiques différents. La géométrie de coordination du centre métallique est un pseudo tétraèdre, les angles N-Ag-N étant entre $95,0^\circ$ et $137,0^\circ$.

E) Résumé des résultats obtenus:

Résultats	Tecton (géométrie)	Sel métallique (géométrie de coordination)	Dimension du réseau obtenu
1	15 (linéaire)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (linéaire)	1D
2	15 (linéaire)	AgBF_4 (linéaire)	1D
3	13 (coudée)	HgCl_2 (coudée)	1D
4	14 (coudée)	HgCl_2 (coudée)	1D
5	14 (coudée)	CoCl_2 (plan carré)	1D
6	14 (coudée)	AgBF_4 (tétraédrique)	2D
7	13 (coudée)	AgSbF_6 (tétraédrique)	3D

Tableau 1: Récapitulatif des résultats obtenus avec les tectons **13**, **14** et **15**.

Nous observons qu'un tecton organique bidendate, de géométrie linéaire ou coudée, est un bon candidat pour former des réseaux moléculaires de coordination monodimensionnels par auto-assemblage avec un sel métallique possédant deux sites de coordination libres. Par contre, pour obtenir des réseaux de dimensions supérieures, il semble nécessaire d'employer des sels métalliques possédant plus de deux sites de coordination où le tecton organique ne peut empêcher l'itération du processus d'assemblage par pseudo-obturation.

IV) Synthèse et analyse structurale des réseaux formés avec des tectons basés sur un squelette fluorène:

A) Synthèse des tectons:

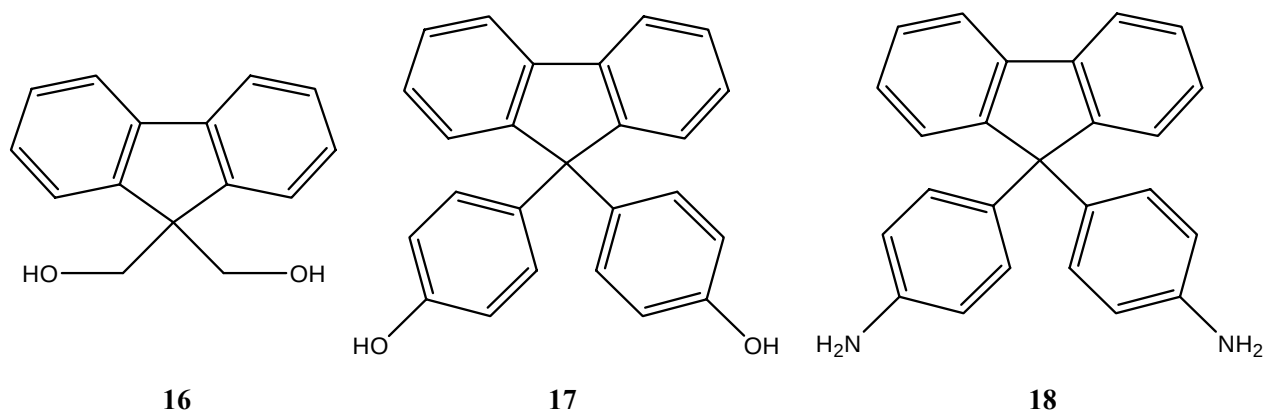


Schéma 6: les différents squelettes fluorènes utilisés.

Cette deuxième série de tectons est basée sur des squelettes de type fluorène, et peut être divisée en deux parties. D'une part, les tectons à base de 9H-fluorène-9,9-diméthanol et, d'autre part, les tectons à base de (4,4')-(9-fluorenylidène)-diphénol et (4,4')-(9-fluorenylidène)-dianiline (schéma 6). Ces trois réactifs étant commerciaux, la synthèse des tectons a pu être réalisée par condensation avec les chlorures d'acide nicotinoïque et isonicotinoïque⁵. L'estérification entre les dérivés **16** et **17** du fluorène et le chlorure d'acide isonicotinoïque a été réalisée, comme précédemment, dans le THF en présence de triéthylamine. Nous obtenons ainsi les deux tectons présentés sur le schéma 7.

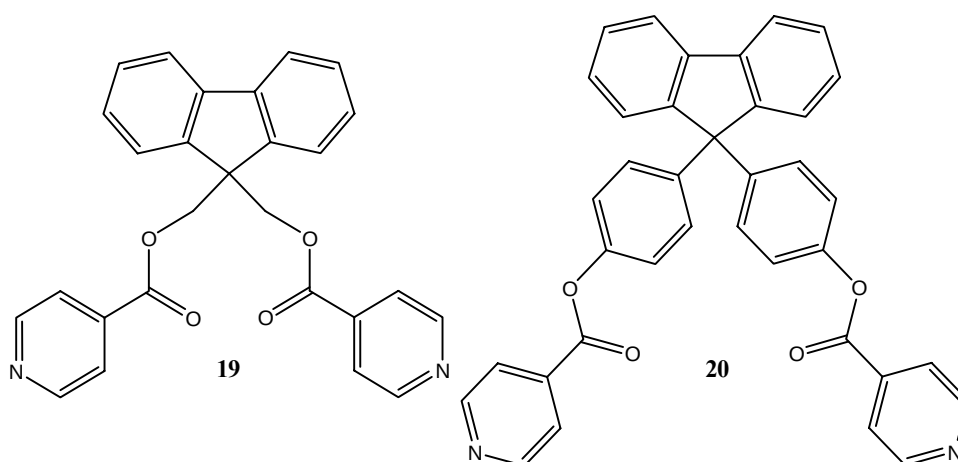


Schéma 7: Tectons organiques synthétisés à partir du chlorure d'acide isonicotinoïque et, de 9H-fluorène-9,9-diméthanol (**19**) et (4,4')-(9-fluorenylidène)-diphénol (**20**).

L'estérification entre les dérivés **16** et **17** du fluorène et le chlorure d'acide nicotinoïque a été réalisée, quant à elle, dans la pyridine en chauffant à reflux pendant trois heures. Nous obtenons les deux tectons **21** et **22** représentés sur le schéma 8.

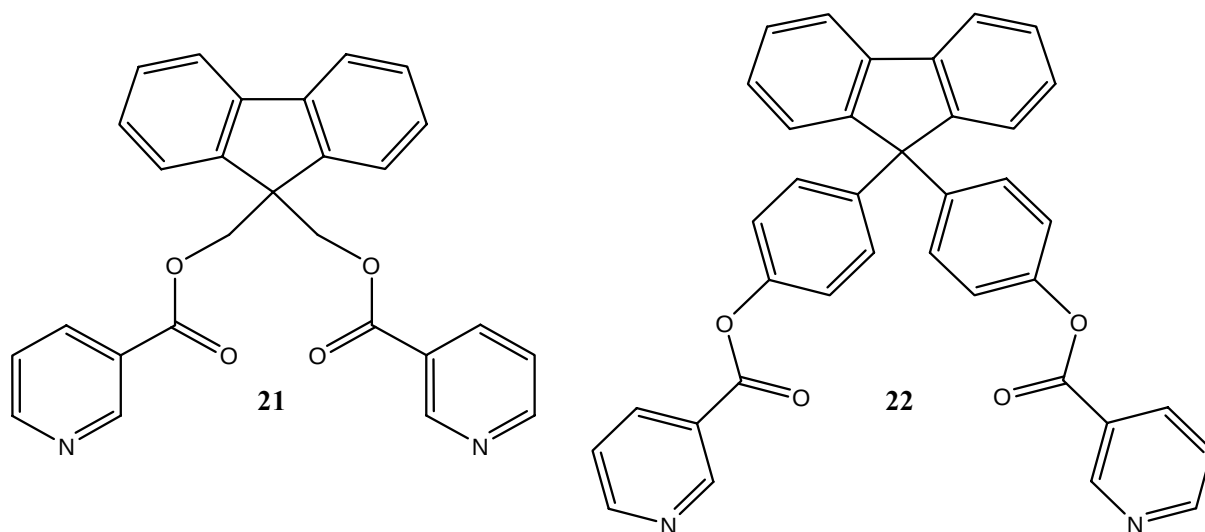


Schéma 8: Tectons organiques synthétisés à partir du chlorure d'acide nicotinoïque et, de 9H-fluorène-9,9-diméthanol (**21**) et (4,4')-(9-fluorenylidene)-diphénol (**22**).

Le dérivé **18**, quant à lui, nous a permis d'obtenir les tectons **23** et **24** par condensation avec, respectivement, les chlorures d'acides nicotinoïque et isonicotinoïque dans le THF en présence de triéthylamine (schéma 9).

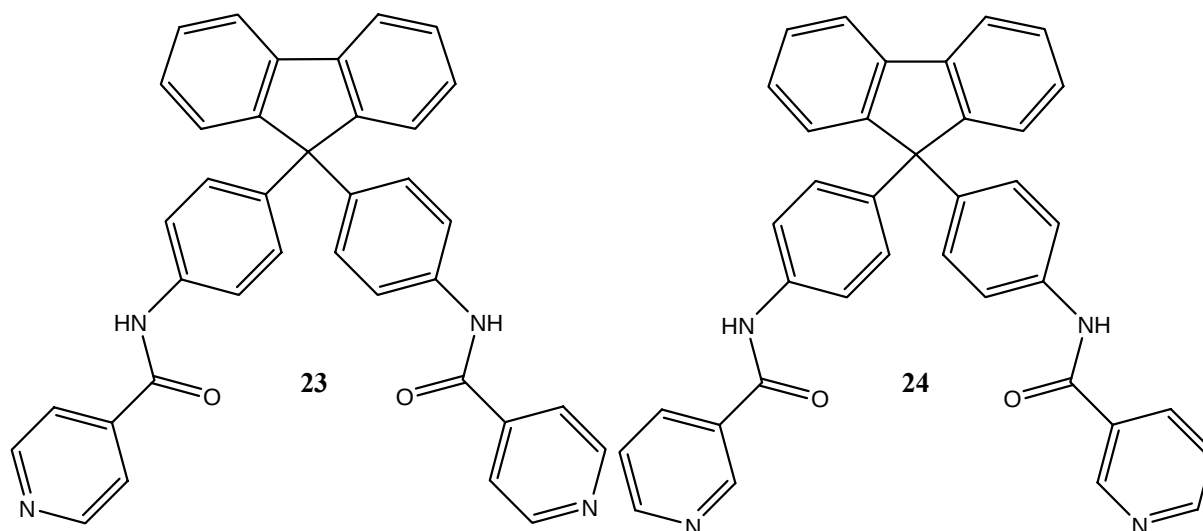


Schéma 9: Tectons organiques synthétisés à partir du chlorure d'acide isonicotinoïque (**23**) et nicotinoïque (**24**) et (4,4')-(9-fluorenylidene)-dianiline.

B) Analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons 19 à 24:

Les tectons synthétisés ont été mis en présence de différents sels métalliques (HgCl_2 , CoCl_2 , AgClO_4 ,...) dans des conditions d'auto-assemblage. Plusieurs structures cristallines ont ainsi été obtenues et analysées par diffraction des rayons X.

1) Architectures de dimensions finies:**a) Macrocycle formé avec 19 et AgClO_4 :**

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique AgClO_4 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **19**, nous avons obtenu des monocristaux dont l'analyse par diffraction des rayons X a montré une entité discrète (figure 9) formée de deux atomes d'argent liés entre eux ($d_{\text{Ag-Ag}} = 3,24 \text{ \AA}$) par deux tectons, chacun offrant une pyridine à un métal ($d_{\text{N-Ag}} = 2,2$ et $2,2 \text{ \AA}$). Un contre-ion ClO_4^- vient compléter la sphère de coordination du centre métallique qui présente une géométrie pseudo-tétraédrique avec des angles N-Ag-N, N-Ag-Ag et N-Ag-O de $172,2^\circ$, $94,1^\circ$ et $92,4^\circ$. Les pyridines d'un même tecton organique sont disposées de façon éclipée mais aucune interaction n'est observée entre elles.

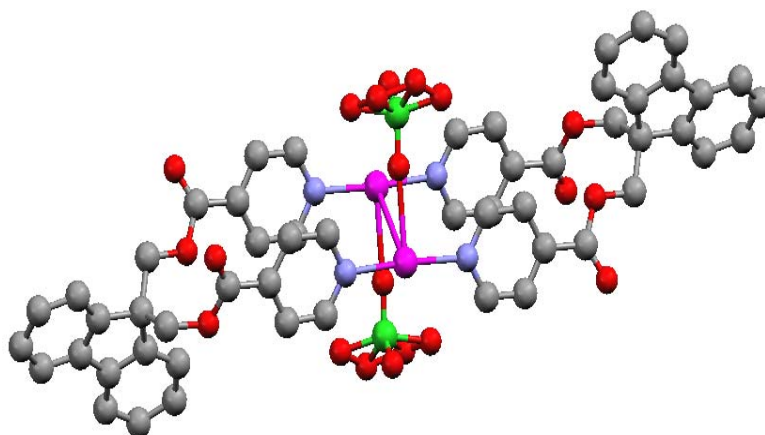


Figure 9: Macrocycle formé avec **19** et AgClO_4 .

Ce métallamacrocycle peut être observé grâce à la stabilisation apportée par la liaison Ag-Ag ($d_{\text{Ag-Ag}} = 3,2 \text{ \AA}$) connue sous le nom d'interaction aurophilique⁶, et qui est du même ordre de grandeur, énergétiquement parlant, qu'une liaison hydrogène⁷.

2) Architectures de dimensions infinies:

a) Réseau formé avec **19 et HgCl_2 :**

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **19**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 48 heures. La combinaison du tecton organique **19** et de HgCl_2 , présentant tous les deux des géométries coudées, conduit à la formation d'un réseau 1D de type fil moléculaire en "zig-zag" (figure 10). Le cristal est composé d'un réseau neutre (triclinique, P-1) et de molécules de CHCl_3 . Le plan de la fonction ester ($d_{\text{C-O}} = 1,3$ et $1,4$ Å, $d_{\text{C=O}} = 1,1$ et $1,2$ Å) des tectons organiques est incliné par rapport au plan des pyridines, les angles dièdre sont de $15,2^\circ$ et $16,5^\circ$. La sphère de coordination autour du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,3$ et $2,4$ Å) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,4$ et $2,5$ Å). La géométrie de coordination du métal est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-Cl et N-Hg-N de $153,5^\circ$ et $98,9^\circ$ respectivement. La distance entre deux atomes de mercure au sein d'un fil moléculaire est de $14,0$ Å. Les fils moléculaires sont disposés parallèlement dans un même plan. Deux plans successifs sont, quant à eux, disposés anti-parallèlement. Des molécules de chloroforme se placent dans les espaces libres entre les plans sans aucune interaction notable.

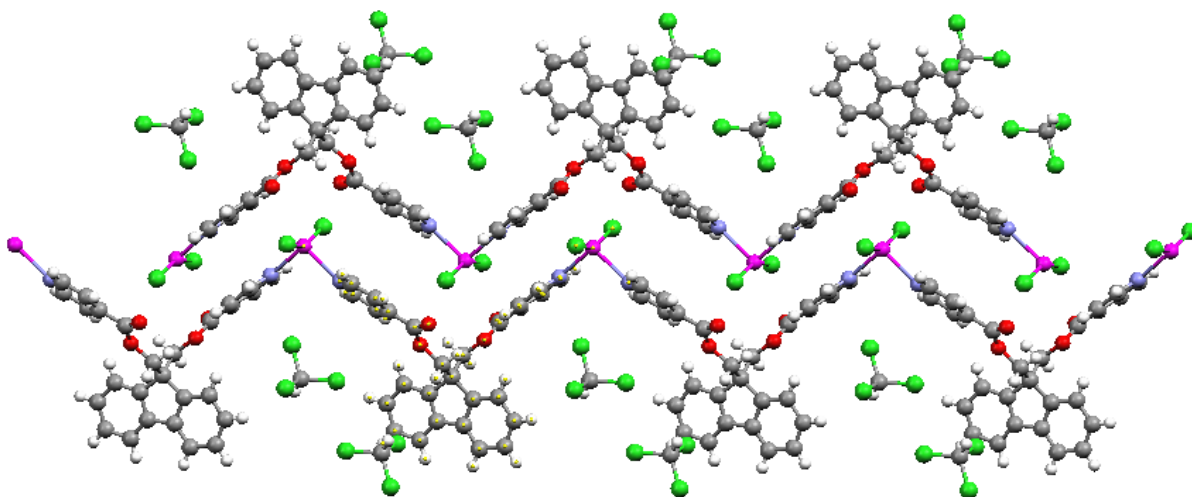


Figure 10: Réseau 1D formé par **19** et HgCl_2 .

b) Réseau formé avec **23 et HgCl_2 :**

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **23**, nous avons obtenu

des monocristaux incolores en 48 heures. L'analyse des cristaux par diffraction des rayons X montre un réseau 1D (figure 11) où les tectons organiques **23** pontent les centres métalliques. La sphère de coordination du cation Hg^{2+} est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,5 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du centre métallique est un tétraèdre légèrement déformé avec des angles N-Hg-Cl de 95° environ et N-Hg-N de $94,4^\circ$. Les réseaux sont alignés parallèlement dans l'espace sans interaction particulière entre eux, les interstices libres étant occupées par des molécules de solvant.

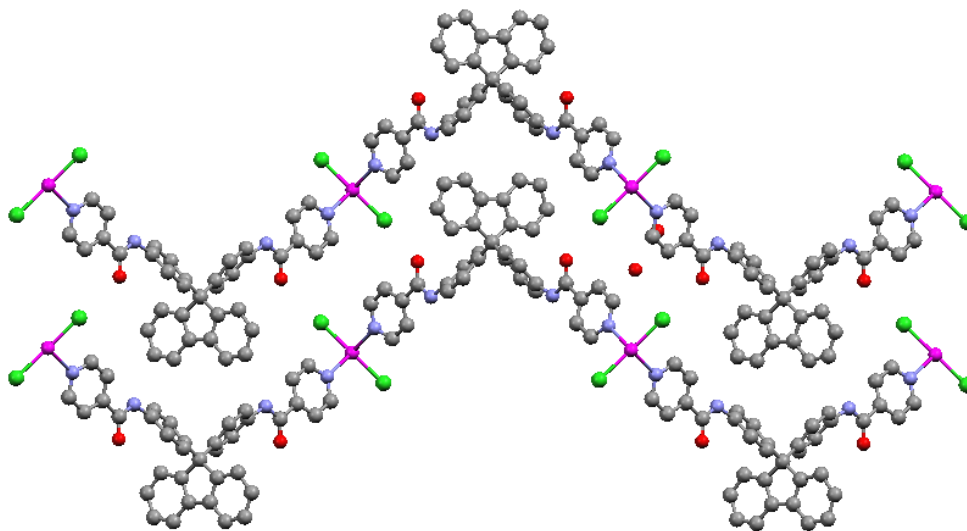


Figure 11: Réseau 1D formé avec **23** et HgCl_2 .

c) Réseau formé avec **21** et HgCl_2 :

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **21**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 72 heures. L'analyse de la structure (système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$) montre un réseau 1D où deux tectons organiques **21** disposés face à face pontent deux centres métalliques (figure 12). Deux distances N-Hg sont observées 2,5 et 2,5 $\text{\AA}$, certainement dues à la légère différence de torsion entre les plans contenant les parties fluorène et les plans contenant les pyridines dans un même tecton organique ($122,0^\circ$ et $115,0^\circ$ respectivement). La sphère de coordination du métal est composée de deux atomes de chlore et de quatre atomes d'azote provenant des pyridines des tectons organiques. La géométrie de coordination du métal est un octaèdre légèrement déformé avec des angles N-Hg-N de $81,6^\circ$ et $86,4^\circ$ et des angles N-Hg-Cl d'environ $90,0^\circ$. Les réseaux 1D sont alignés parallèlement sans interaction entre eux.

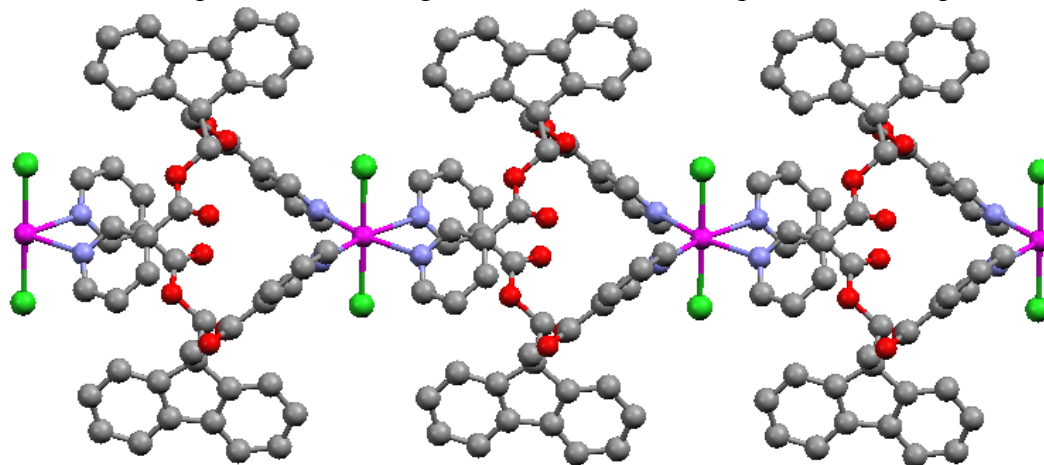


Figure 12: Réseau moléculaire 1D formé par **21** et HgCl_2 .

d) Réseau formé avec **22** et HgCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **22**, nous avons obtenu des monocristaux incolores en 48 heures. Les cristaux (système triclinique, groupe d'espace $P-1$) sont composés de tectons **22** pontant le HgCl_2 et de molécules d'eau (figure 13). Pour le tecton organique, le plan contenant la fonction ester ($d_{\text{C-O}} = 1,3$ à $1,4$ Å et $d_{\text{C=O}} = 1,2$ Å) est incliné par rapport au plan contenant les pyridines de $-7,4^\circ$ et $16,8^\circ$. Dans un premier temps, nous observons la formation d'un macrocycle [2,2] (figure 11). La sphère de coordination autour du métal est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,3$ et $2,4$ Å) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,4$ et $2,5$ Å) appartenant à deux tectons différents. La géométrie de coordination autour du métal est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-Cl et N-Hg-N de 160° et $100,7^\circ$ respectivement. La distance entre deux atomes de mercure dans un même macrocycle est de $16,7$ Å. Cette structure génère des canaux qui sont occupés par des molécules d'eau désordonnées.

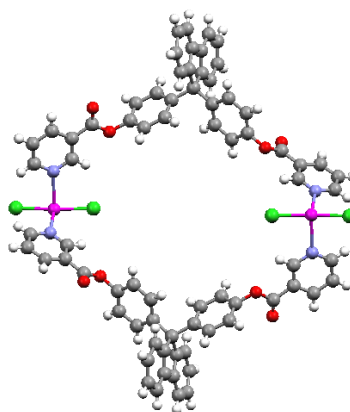


Figure 13: Macrocycle formé par **22** et HgCl_2 .

Une analyse plus poussée nous révèle que les macrocycles sont interconnectés par des ponts di- μ_2 -chloro, avec une distance Hg...Cl de 3,9 Å et un angle Cl-Hg...Cl de 92,5° (figure 14). Ce pont di- μ_2 -chloro ajoute un troisième atome de chlore dans la sphère de coordination du métal. La géométrie de coordination du centre métallique est donc une pyramide à base carrée déformée. Les réseaux 1D sont d'une part alignés parallèlement dans un plan et, d'autre part, alignés dans des plans successifs, cette organisation est certainement due aux interactions de type π -stacking entre les cycles aromatiques des tectons organiques. Il en résulte, en considérant d'une part les interactions μ_2 -chloro et π -stacking d'autre part, que le réseau peut être considéré comme ayant deux dimensions, chacune étant générée par une de ces interactions.

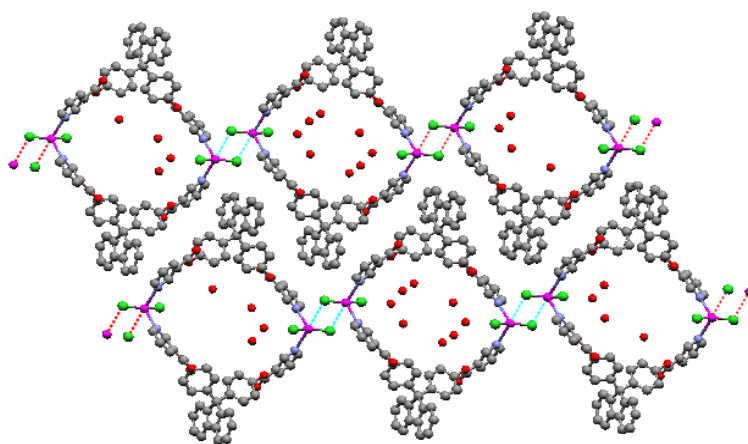


Figure 14: Réseau 1D formé par **22** et HgCl₂.

Cette analyse est basée sur la géométrie de l'architecture formée. M. Henry propose d'analyser les structures supramoléculaires d'un point de vue énergétique⁸ basé sur un algorithme PACHA⁹ qu'il a développé.

Analysant tout d'abord le métallamacrocycle formé de deux tectons **22** et deux HgCl₂ et contenant huit molécules d'eau désordonnées, PACHA nous indique que le métallamacrocycle est formé par des liaisons hydrogènes (53%) entre les molécules d'eau qui forment des tétramères, des liaisons de coordination (42%) Hg...N, des interactions de van der Waals (5%). Nous apprenons également que la liaison de coordination est l'interaction qui joue le plus grand rôle, d'un point de vue énergétique, dans la formation du macrocycle, puis ce sont les liaisons hydrogènes et enfin les interactions de van der Waals. Le réseau quant à lui, est formé d'interaction de type π -stacking entre les noyaux fluorènes d'une part (60%), des interactions de van der Waals entre les noyaux fluorènes et les noyaux aromatiques des pyridines (12%), de pont di- μ_2 -chloro (21%) et des interactions de van der Waals

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide. (polarisation $\text{Hg}^{\text{III}}\text{Cl}$) (7%). D'un point de vue de la contribution énergétique, les interactions de type π -stacking sont trois fois plus grande que les ponts di- μ_2 -chloro. Donc, par une analyse énergétique, la structure sera décrite comme étant l'interconnection par ponts di- μ_2 -chloro entre des nano-tubes métallo-organique assemblé par liaison π - π au sein desquels se placent des tétramères de molécule d'eau assemblés par liaison hydrogène.

e) Réseau formé avec **22** et CoCl_2 :

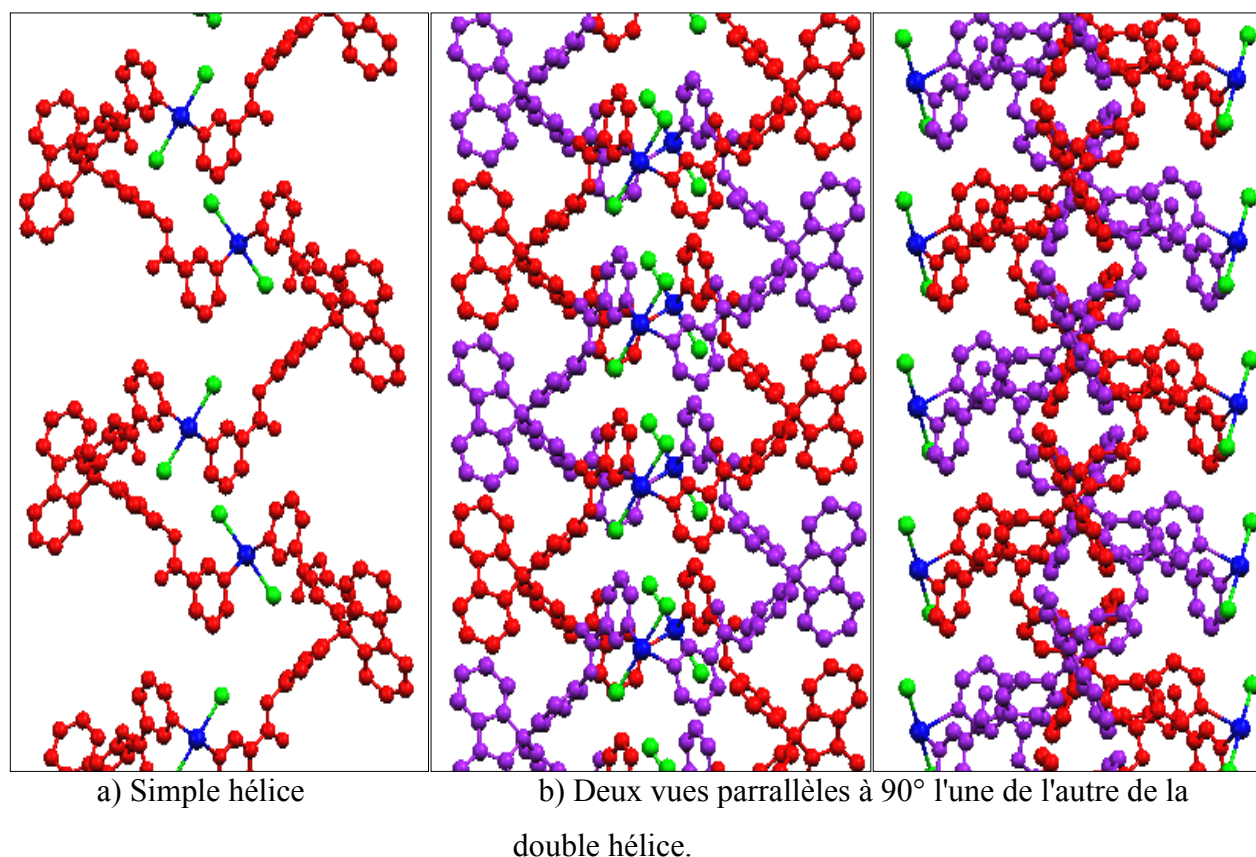


Figure 15: Vue parallèle du réseau formé par **22** et CoCl_2 .

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **22**, des monocristaux roses ont été obtenus en 48 heures. Les cristaux (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$), sont composés de tectons **22** pontant deux centres métalliques $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de façon à former une double hélice dans une direction de l'espace (figure 15).

La sphère de coordination du cobalt est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et de quatre atomes d'azote provenant de quatre tectons **22** différents ($d_{\text{Co-N}} = 2,2$ et $2,3 \text{ \AA}$). Deux de ces atomes d'azote participent à une hélice, avec un angle N-Co-N de $87,9^\circ$, les

deux autres participant à une hélice parallèle (figure 15), l'angle N-Co-N entre les azotes de deux hélices différentes étant de $92,2^\circ$. Ces quatre liaisons N - Co sont disposées dans un plan, les deux atomes de chlore occupant des positions axiales. Il en résulte une géométrie de coordination octaédrique pour le métal. Les hélices étant reliées entre elles par des atomes de cobalt, le réseau est donc en deux dimensions. La distance entre deux centres métalliques se faisant face dans une hélice est de $17,9 \text{ \AA}$ alors que cette distance le long de l'hélice est de $14,3 \text{ \AA}$. Les réseaux sont empilés sans interaction particulière entre eux. Cette structure hélicoïdale génère des canaux qui sont occupés par des molécules de CHCl_3 et H_2O désordonnées (figure 16).

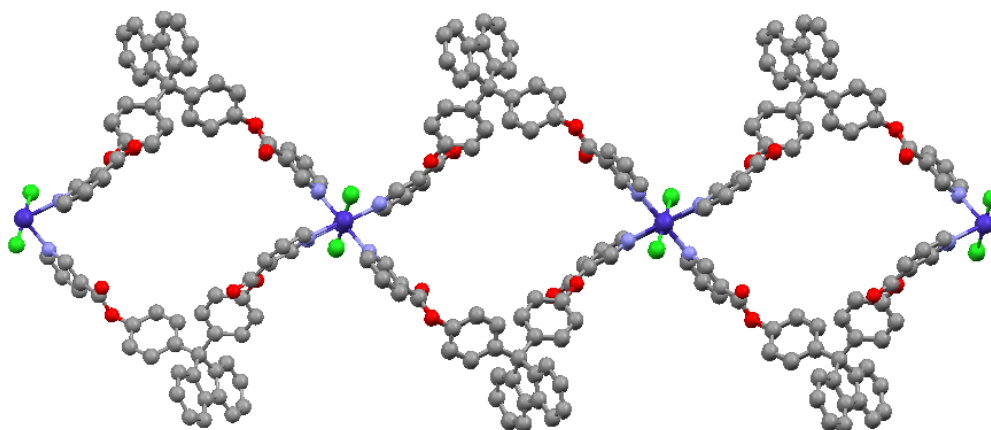
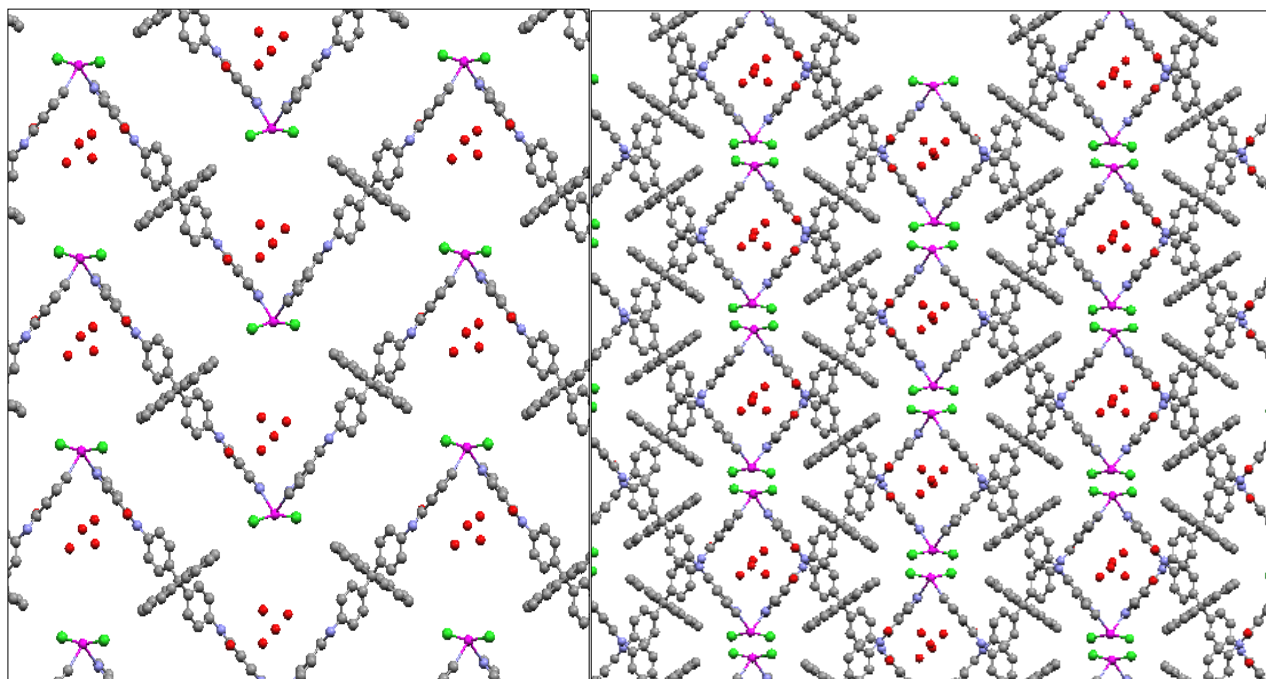


Figure 16: Réseau 2D entre **22** et $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

f) Réseau formé avec **24** et HgCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **24**, nous avons obtenu des monocristaux incolores en une semaine. Les cristaux (système orthorhombique, groupe d'espace Pmma) sont composés de tectons **24** pontant deux centres métalliques HgCl_2 de façon à former un réseau 1D (figure 17). La sphère de coordination du métal est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et de deux atomes d'azote provenant des pyridines des tectons organiques ($d_{\text{N-Hg}} = 2,5 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du métal est un tétraèdre légèrement déformé avec des angles N-Hg-N de 94° et des angles N-Hg-Cl d'environ $94,2^\circ$ et $97,7^\circ$.


 Figure 17: Réseau formé avec **24** et HgCl_2 .

Une analyse plus poussée révèle des liaisons hydrogène entre l'atome d'azote de la fonction amide et l'atome d'oxygène du $\text{C}=\text{O}$ ($d_{\text{N-O}} = 2,9 \text{ \AA}$). Chaque réseau de coordination est relié ainsi à deux autres par liaison H (figure 17), de fait nous obtenons alors un réseau en trois dimensions. Cette organisation génère des canaux qui sont occupés par des molécules d'eau désordonnées sans qu'aucune interaction particulière ne soit observée avec le réseau.

g) Réseau formé avec **24** et CoCl_2 :

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'isopropanol contenant le sel métallique $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de tétrachloroethane contenant le tecton **24**, des monocristaux roses ont été obtenus en 96 heures. Les cristaux (système monoclinique, groupe d'espace P2/c) présentent une structure 2D (4,4) dont le motif est représenté sur la figure 18. Le centre métallique a, dans sa sphère de coordination, deux atomes de chlore ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et quatre atomes d'azote provenant de quatre tectons différents ($d_{\text{Co-N}} = 2,1$ et $2,2 \text{ \AA}$) dont deux participent au motif de base (figure 18), les deux autres permettant l'itération de ce processus dans deux dimensions (figure 19). La géométrie de coordination du centre métallique est un octaèdre légèrement déformé avec des angles N-Co-N de $86,1^\circ$ et $93,9^\circ$ et N-Co-Cl d'environ $90,0^\circ$. La distance entre deux centres métalliques dans le réseau est de $14,4 \text{ \AA}$ dans la largeur du motif de base et de $34,1 \text{ \AA}$ dans la longueur de ce même motif.

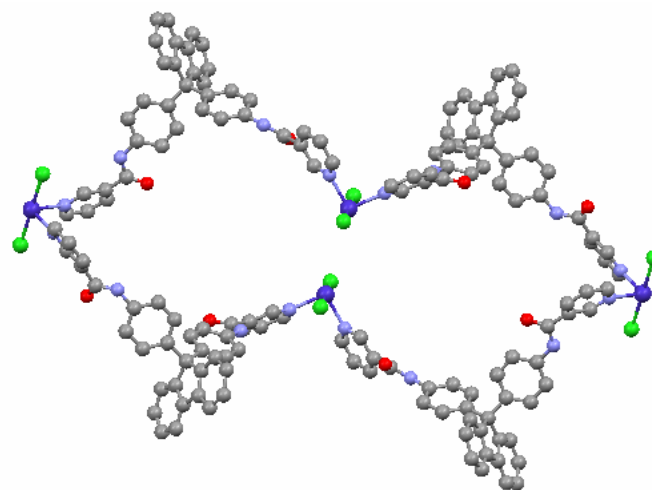


Figure 18: Motif de base du réseau avec **24** et CoCl_2 .

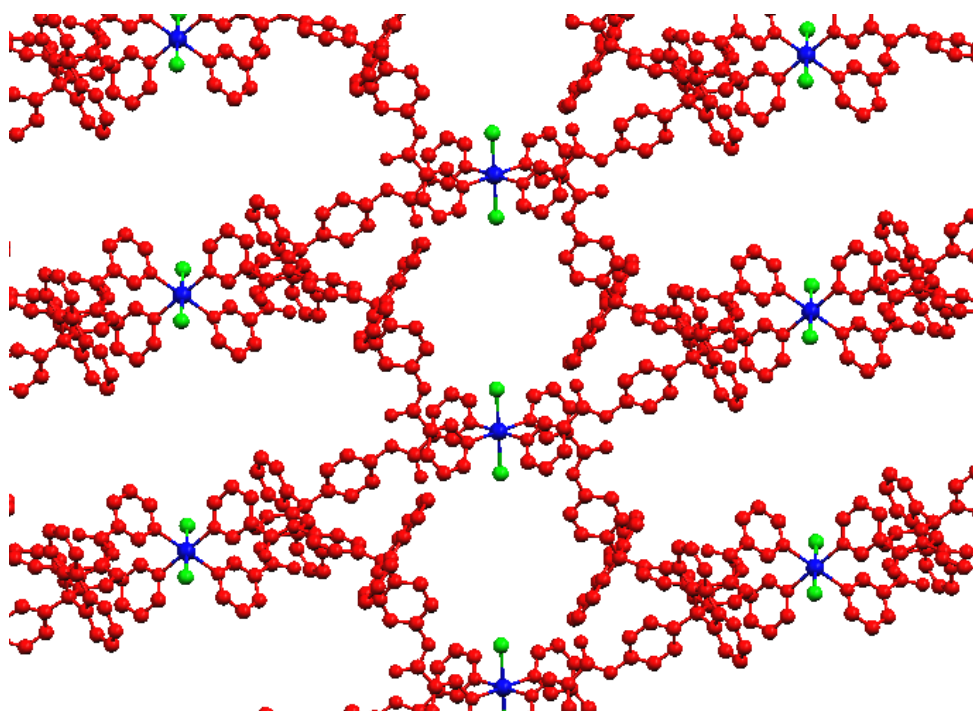


Figure 19: Réseau moléculaire 2D formé par **24** et CoCl_2 .

Cette conformation, avec des distances Co-Co entre deux métaux reliés par un ligand **24** de 18,5 Å, laisse des espaces libres qui sont occupés par un second réseau identique, la structure est donc doublement homo-interpénétré (figure 20).

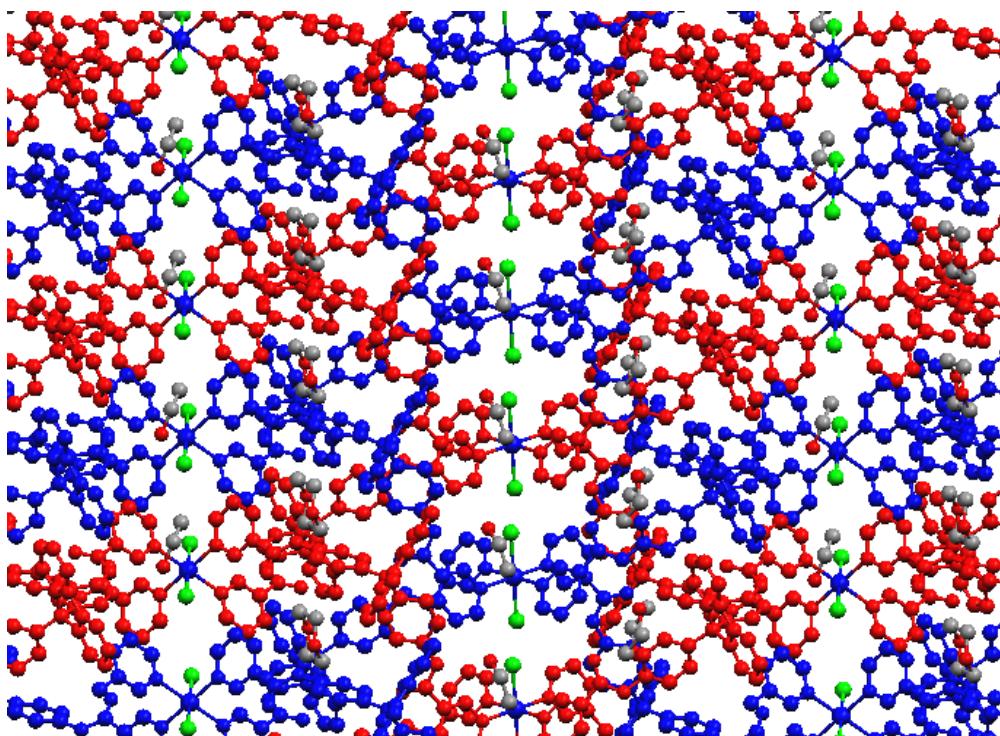


Figure 20: Réseaux 2D doublements homo-interpénétrés formés par **24** et CoCl_2 .

h) Réseau formé avec **20** et CoCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique CoCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **20**, des monocristaux violets ont été obtenus en 36 heures. La structure (système monoclinique, groupe d'espace $P2/n$) est bidimensionnels, de type grille (Figure 21) où les tectons **20** pontent les centres métallique $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

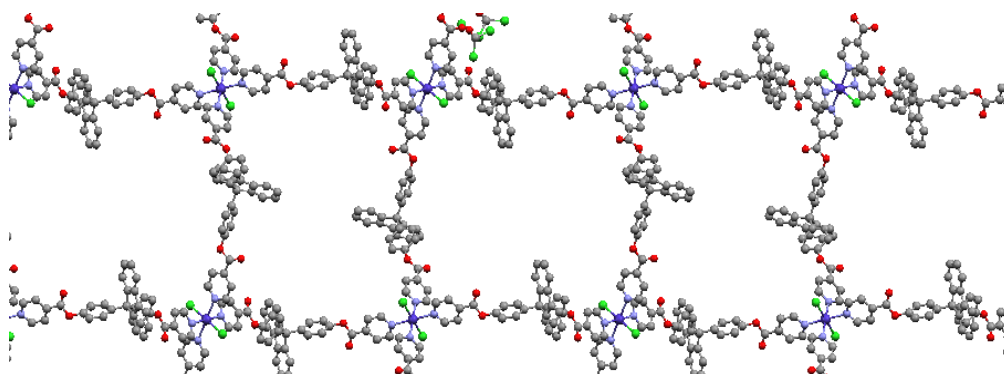


Figure 21: Réseau 2D formé de **20** et CoCl_2 .

La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et quatre atomes d'azote provenant de quatre tectons différents ($d_{\text{Co-N}} = 2,2 \text{ et } 2,3 \text{ \AA}$). La structure en grille laisse des espaces libres ($d_{\text{Co-Co}} = 21,3 \text{ \AA}$) et pour cette raison, nous observons des réseaux quadruplement homo-interpénétrés (Figure 22) de façon parallèle c'est-à-dire qu'ils sont tous dans le même plan.

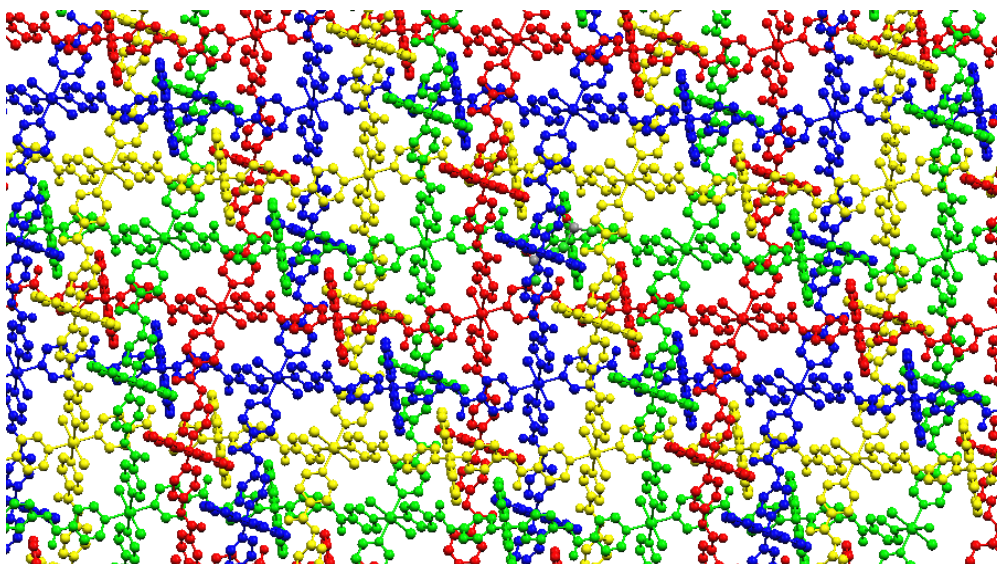


Figure 22: Réseaux 2D quadruplement homo-interpénétrés.

La géométrie de coordination du cation métallique est un octaèdre déformé avec des angles Cl-Co-N de $88,5^\circ$ et $91,5^\circ$ et N-Co-N de $88,8^\circ$ et $91,2^\circ$.

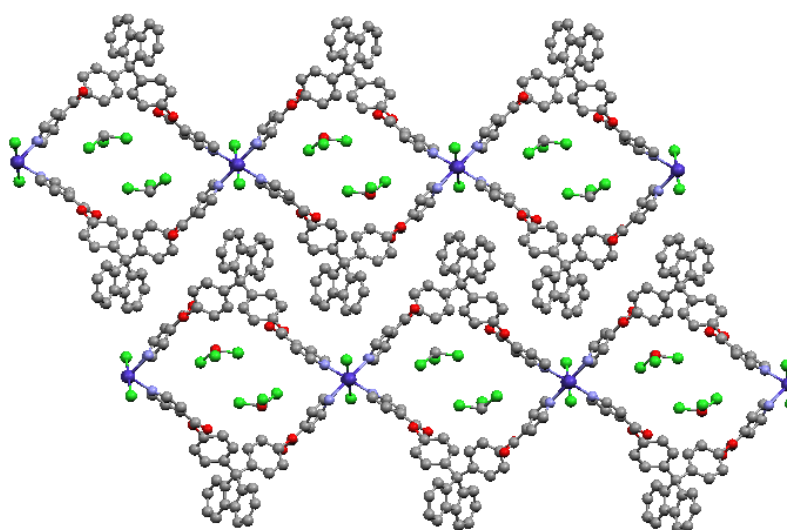


Figure 23: Empilement des réseaux 2D formés de **20** et CoCl_2 .

Les réseaux sont empilés successivement dans l'espace sans interaction particulière entre eux. Cette organisation laisse des canaux dans le plan qui sont occupés par des molécules désordonnées de CHCl_3 et H_2O (figure 23).

C) Résumé des résultats obtenus:

Résultats	Tecton (géométrie)	Entité coordinante*	Sel métallique (géométrie de coordination)	Résultat obtenu
8	19 (coudée)	1)	AgClO_4 (pseudo-tétraédrique)	macrocycle
9	19 (coudée)	1)	HgCl_2 (coudé)	1D
10	23 (coudée)	2)	HgCl_2 (coudée)	1D
11	21 (coudée)	1)	HgCl_2 (coudée)	1D
12	22 (coudée)	2)	HgCl_2 (coudée)	1D
13	22 (coudée)	2)	CoCl_2 (plan carré)	2D
14	24 (coudée)	1)	HgCl_2 (coudée)	3D
15	24 (coudée)	2)	CoCl_2 (plan carré)	2D interpénétré
16	21 (coudée)	2)	CoCl_2 (plan carré)	2D interpénétré

Tableau 2: Récapitulatif des résultats obtenus avec les tectons **8** à **16**.

* Le squelette fluorène est le même pour tout les tectons organiques, mais l'entité coordinante peut être de trois tailles différentes: 1) CH_2 + fonction ester + pyridine 2) benzène + fonction ester + pyridine 3) benzène + amide + pyridine.

Le premier résultat du tableau ci-dessus (résultat 8) est particulier dans la mesure où la structure observée est stabilisée par une interaction métal-métal de type aurophilique⁶, qui

conduit à un métallamacrocycle. De même, le résultat 14 est atypique dans la mesure où c'est une liaison hydrogène qui permet d'obtenir un réseau 3D.

Par ailleurs, nous observons à nouveau que les tectons coudés, confrontés entre eux, sont de bons candidats à la formation de réseaux 1D et cela indépendamment de la longueur de l'entité coordinante (résultats 9 à 13).

Enfin, nous observons qu'un sel métallique de géométrie carrée plane permet la formation de réseaux 2D. Et dans ce cas, une longueur supérieure de l'entité coordinante crée des espaces libres dans le réseau, qui permettent une interpénétration.

III) Synthèse, cristallisation et analyse structurale des réseaux des tectons basés sur le pentaerythritol:

A) Synthèse des tectons:

Cette dernière série de tectons basés sur un squelette de pentaerythritol a été obtenue également par estérification. Les synthèses, avec dans un premier temps le chlorure d'acide nicotinoïque et par la suite le chlorure d'acide isonicotinoïque, ont été conduites dans la pyridine à reflux pendant cinq heures, ce qui nous a permis d'obtenir respectivement les tectons **25** et **26** (schéma 10)¹⁰.

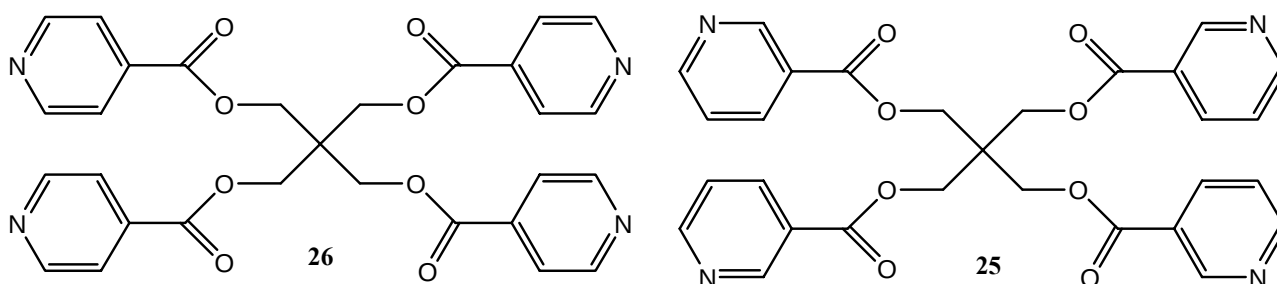


Schéma 10: Les tectons organiques synthétisés à partir du pentaerythritol.

B) Analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons 25 et 26:

a) Réseau formé avec **25** et HgCl₂:

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'isopropanol contenant le sel métallique HgCl₂ dans une solution de tétrachloréthane contenant **25**, des cristaux

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide. incolores ont été obtenus en 48 heures et étudiés par diffraction de rayon X. La combinaison de **25** offrant quatre sites de coordination, occupant les coins d'un carré et de HgCl_2 possédant deux sites de coordination libre conduit à la formation d'un réseau moléculaire de coordination (figure 24). Le cristal (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$) est composé du réseau neutre et de molécules de solvant $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et H_2O occupant des espaces libres entre les réseaux sans interaction spécifique. La sphère de coordination autour du cation Hg^{2+} est composée de deux anions Cl^- ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,3 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination autour du métal est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-Cl et N-Hg-N de $152,0^\circ$ et $101,0^\circ$ respectivement. Les réseaux 1D sont alignés parallèlement dans l'espace.

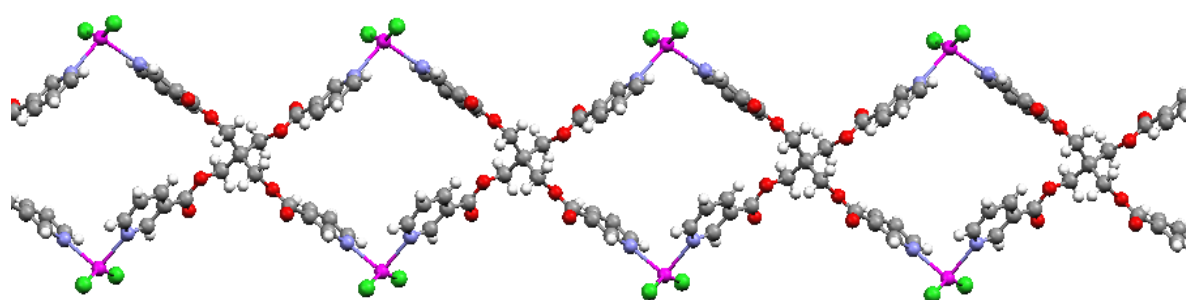


Figure 24: Réseau 1D formé avec **25** et HgCl_2 .

b) Réseau formé avec **26** et HgCl_2 :

Par diffusion lente d'une solution d'isopropanol contenant le sel métallique HgCl_2 dans une solution de tétrachloréthane contenant **26**, des cristaux incolores ont été obtenus en 48 heures et analysés. La combinaison de **26** offrant quatre sites de coordination occupant les sommets d'un pseudo-tétraèdre avec HgCl_2 conduit à un réseau en deux dimensions où **26** pontre les centres métalliques (figure 25).

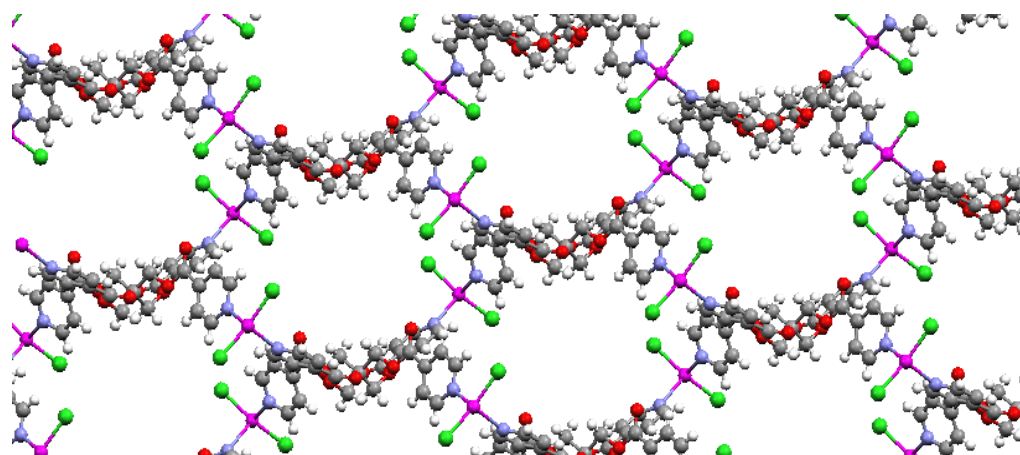


Figure 25: Réseau 2D formé avec **26** et HgCl_2 .

Le cristal (système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$) est composé de réseaux et de molécules de solvant $C_2H_2Cl_4$ sans interaction spécifique entre eux. La sphère de coordination autour du cation Hg^{2+} est composée de deux anions Cl^- ($d_{Hg-Cl} = 2,3 \text{ \AA}$) et de deux atomes d'azote ($d_{Hg-N} = 2,4 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du centre métallique est un tétraèdre déformé avec des angles $Cl-Hg-Cl$ et $N-Hg-N$ de $154,0^\circ$ et $92,0^\circ$ respectivement. Les réseaux 2D sont alignés parallèlement dans l'espace générant des canaux qui sont occupés par des molécules de solvant.

c) Réseau formé avec **25** et $CoCl_2$:

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ dans une solution de chloroforme contenant **25**, des cristaux roses ont été obtenus en 48 heures et analysés. La combinaison de **25** avec $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ génère un réseau en deux dimensions où le ligand **23** pontre les centres métalliques (figure 26). Le cristal (système orthorhombique, groupe d'espace $Pccn$) est composé de réseaux et de molécules de $CHCl_3$ sans interaction spécifique entre eux. La sphère de coordination autour du cation Co^{2+} est composée de deux anions Cl^- ($d_{Co-Cl} = 2,4 \text{ \AA}$) et de quatre atomes d'azote ($d_{Co-N} = 2,2 \text{ \AA}$) appartenant à quatre tectons différents. La géométrie de coordination du centre métallique est un octaèdre déformé avec des angles $Cl-Co-Cl$ de $175,0^\circ$ et $N-Hg-N$ entre $85,0^\circ$ et $93,0^\circ$. La disposition des réseaux 2D génère des canaux qui sont occupés par des molécules de solvant.

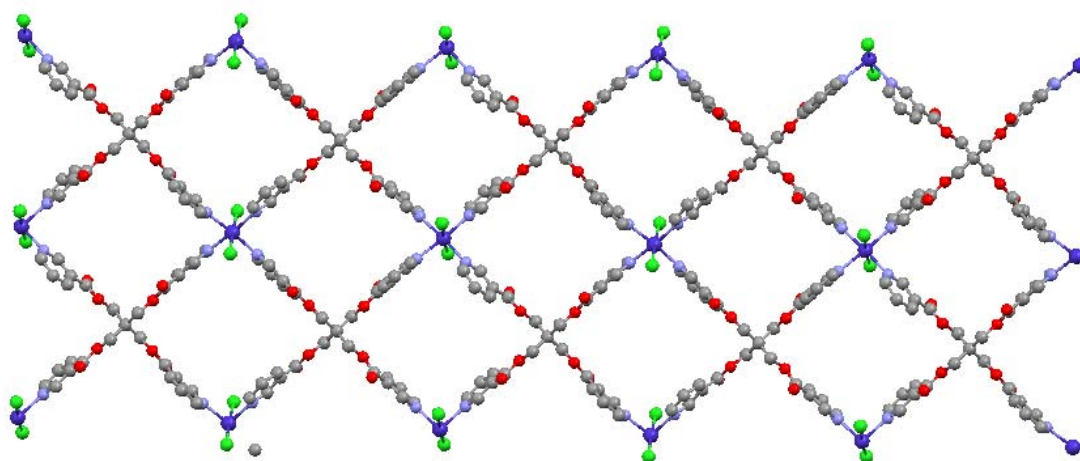


Figure 26: réseau 2D formé avec **25** et $CoCl_2$.

d) Réseau formé avec **26** et $CoCl_2$:

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ dans une solution de chloroforme contenant **26**, des cristaux roses

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide. ont été obtenus en 48 heures et analysés. Le tecton **26** en présence de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ génère un réseau en trois dimensions où **26** ponte les centres métalliques (figure 27). Le cristal (système tétragonal, groupe d'espace $P4_2/n$) est composé de réseaux 3D et de molécules de solvant CHCl_3 et H_2O . Les molécules de solvant, occupant les espaces libres, sont désordonnées, ce qui explique le fort facteur R_1 (0,143) obtenu.

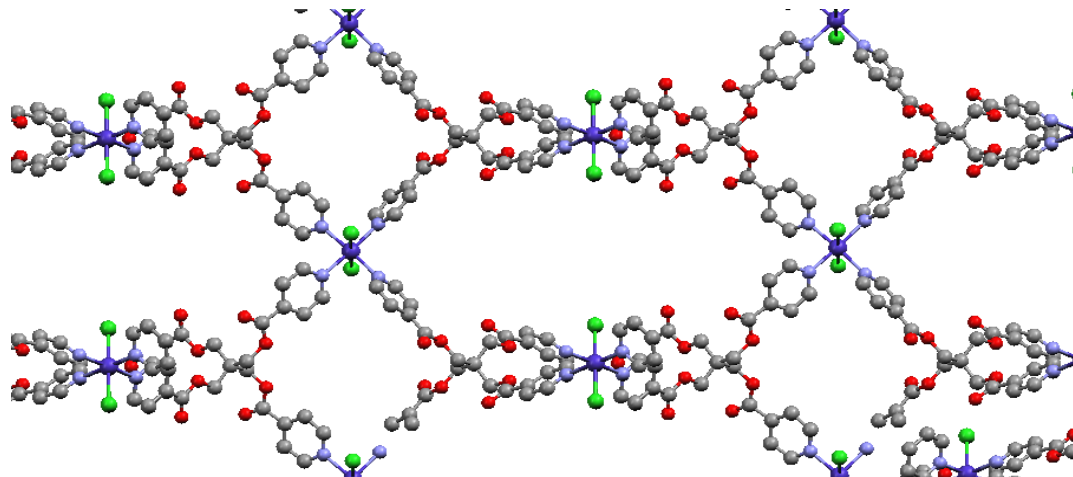


Figure 27: réseau 2D formé avec **26** et CoCl_2 .

La sphère de coordination autour du cation Co^{2+} est composée de deux anions Cl^- ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,4 \text{ \AA}$) et de quatre atomes d'azote ($d_{\text{Co-N}} = 2,2 \text{ \AA}$) appartenant à quatre tectons différents. La géométrie de coordination du centre métallique est un octaèdre déformé avec des angles Cl-Co-Cl de $179,0^\circ$ et N-Co-N trans-angle de $175,0^\circ$ et N-Co-N cis-angle entre $86,0^\circ$ et $89,0^\circ$. Probablement pour des raisons de non occupation de l'espace, une architecture homo-interpénétrée est observée (figure 28).

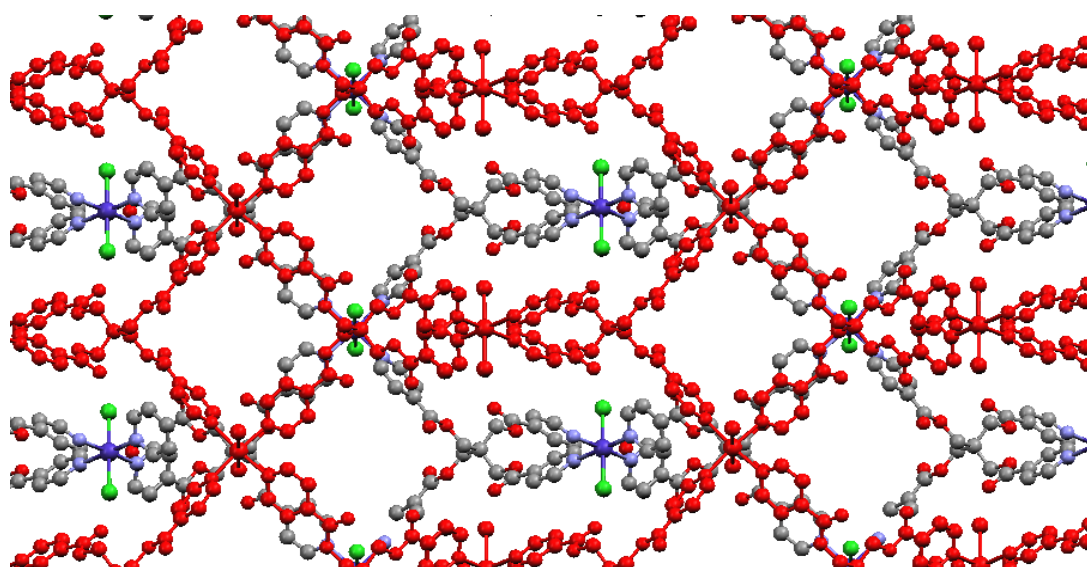


Figure 28: Réseaux 3D homo-interpénétrés formés de **26** et CoCl_2 .

C) Résumé des résultats obtenus:

Résultats	Tecton (géométrie)	Sel métallique (géométrie de coordination)	Résultat obtenu
17	23 (plan carré)	HgCl ₂ (coudée)	1D
18	24 (tétraédrique)	HgCl ₂ (coudée)	2D
19	23 (plan carré)	CoCl ₂ (plan carré)	2D
20	24 (tétraédrique)	CoCl ₂ (plan carré)	3D

Tableau 3: Récapitulatif des résultats obtenus avec les tectons **17**, **18**, **19** et **20**.

Nous observons particulièrement ici que nous pouvons contrôler la dimension du réseau en choisissant judicieusement le couple de tectons.

IV) Conclusion:

Trois séries de tectons organiques ont été synthétisées, basées respectivement sur des squelettes de type noyaux aromatiques, fluorène et pentaerythritol. Tous ces produits ont été caractérisés par RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C, ainsi que par microanalyse.

L'auto-assemblage de ces tectons organiques, présentant des géométries de coordination linéaire (**15**), coudées (**13**, **14**, **19**, **20**, **21**, **22**, **23** et **24**), carrées planes (**25**) et tétraédriques (**26**), a été étudié avec différents sels métalliques, ce qui a généré des monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X. Ainsi, selon le couple choisi (tecton organique-sel métallique), nous avons obtenu des entités discrètes ou des réseaux moléculaires de coordination infinis en une, deux et trois dimensions (tableaux 1,2 et 3).

A la suite de ces résultats, nous avons constaté que l'utilisation de tels tectons organiques "rigides" peut conduire à la formation de réseaux infinis dont nous pouvons contrôler la dimensionalité en choisissant judicieusement le sel métallique. De plus, la prévision de la topologie résultant de l'auto-assemblage est plus fiable grâce à cette rigidité

Conception et assemblage de tectons bidendates possédant un espaceur rigide.
des tectons organiques. Il est intéressant de souligner que bien que nous ayons utilisé la liaison de coordination pour former des réseaux, d'autres interactions, tel que des ponts μ_2 , des interactions π - π ou des interactions de type aurophilique, conduisent à des résultats inattendus d'un point de vue topologique et dimensionnel de part la stabilisation qu'il apportent.

Sur la base de ces résultats, poursuivant notre intention de concevoir des réseaux moléculaires infinis de topologie désirée, nous avons introduit une nouvelle information dans les tectons organiques, la chiralité.

V) Bibliographie:

1. Q. Zengquan, C. M. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2003**, 1956.
2. L. S. N. Yue, M. C. Jennings and R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2005**, 1125.
3. J. Pansanel, Thèse de l'université Louis Pasteur, **2003**, 105.
4. N. G. Ciurtin, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 583; K.R.J. Thomas, J.T. Lin, Y.-Y. Lin, C. Tsai, S.-S. Sun, *Organometallics*, **2001**, 20, 2262.
5. P. Grosshans, A. Jouaiti, N. Kardouch, M.W. Hosseini, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 1806.
6. P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 4412.
7. M. Jansen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1987**, 26, 1098.
8. P. Grosshans, A. Jouaiti, M.W. Hosseini, N. Kyritsakas, *New J. of Chem.*, **2003**, 27, 5, 793.

Troisième partie:

Conception et assemblage de tectons énantiomériquement purs

I) Introduction:

a) Généralité sur les hélices:

Une hélice est, par définition, une courbe s'enroulant régulièrement sur un cylindre. Elle se caractérise par son diamètre, son pas et son sens d'hélicité (Figure 1). Le pas de l'hélice représente la distance entre deux spires consécutives selon l'axe de l'hélice. Le sens de l'hélicité se définit comme le sens de torsion observé lorsque nous suivons l'axe de l'hélice. Si la torsion tourne à droite, nous dirons que l'hélice est droite (P), dans le cas contraire elle est gauche (M) (figure 1).

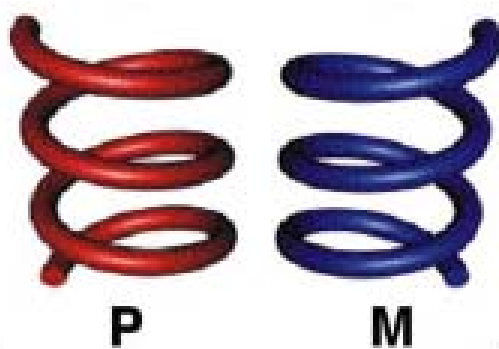


Figure 1: Représentation schématique d'hélice gauche (P) et droite (M).

L'hélice est très utilisée dans la nature pour former des architectures de grande taille. La première biomolécule naturelle pour laquelle une structure en hélice a été proposée est l' α -amylose¹, il s'agit d'un polysaccharide. De nombreux autres édifices naturels adoptent cette géométrie, tels que des polypeptides², des protéines comme le virus de la mosaïque du tabac, ou encore l'ADN.

b) Objectif:

Le contrôle de l'hélicité à l'échelle moléculaire est un domaine de recherche fascinant. Les architectures hélicoïdales peuvent être des entités discrètes³ ou des réseaux infinis⁴. Ces derniers sont des réseaux mono-dimensionnels. La majorité des réseaux hélicoïdaux auto-assemblés décrits à l'état cristallin sont basés sur des tectons achiraux. Dans ce cas, deux possibilités sont observables. D'une part, les cristaux peuvent être composés d'hélice P et M (groupe d'espace centré), nous observons alors un racémate interne. D'autre part, chaque cristal peut être d'une seule hélicité, P ou M, et ainsi être énantiomériquement pur (groupe d'espace chiral) mais les deux étant présents dans le milieu, le mélange obtenu est également

racémique. Par ailleurs, les hélices peuvent adopter un arrangement *syn* qui conduit le cristal à être polaire, ou un arrangement *anti*, le cristal sera alors apolaire. Ceci peut être observé avec un racémate interne, présence d'hélice P et M dans la structure, ou une architecture homochiral, une seule hélicité, P ou M, est présente (figure 2).

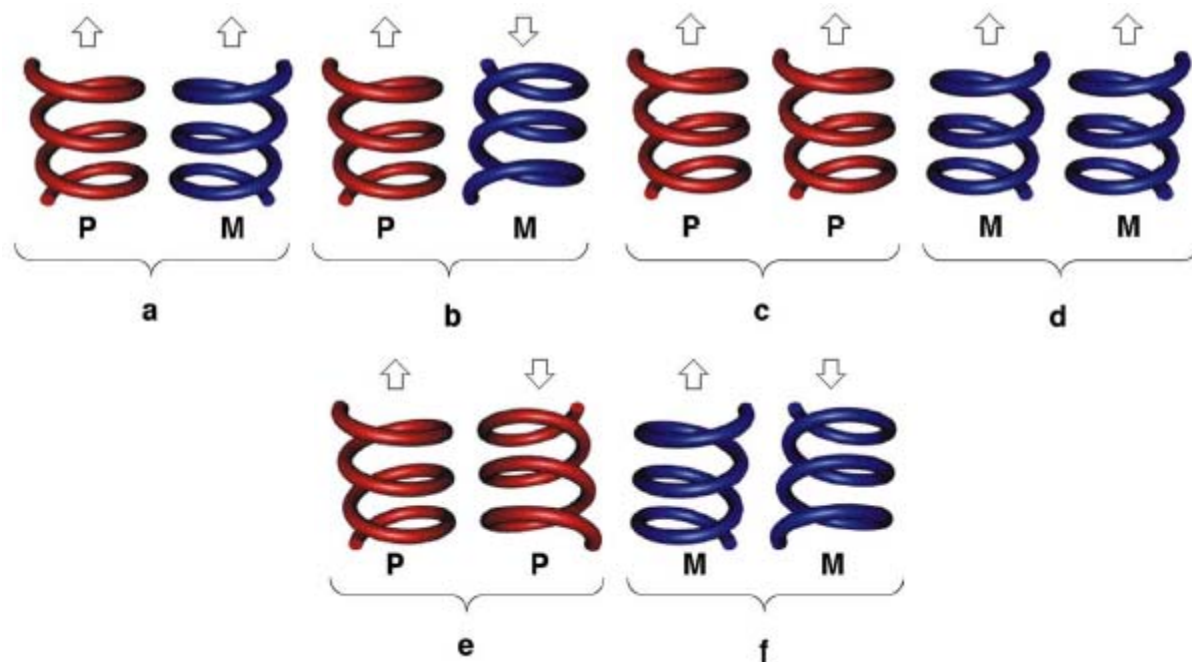


Figure 2: Représentation schématique des différentes possibilités d'arrangement de brin hélicoïdaux. Arrangement polaire a) et apolaire b) pour des racémates interne (mélange achiral) et arrangement polaire, c) et d), et apolaire, e) et f), pour un système chiral.

Dans le but de former des réseaux moléculaires hélicoïdaux par auto-assemblage, nous avons cherché à obtenir des réseaux énantiomériquement purs. Suivant les principes de la tectonique moléculaire, nous avons cherché à introduire les informations nécessaires dans le tecton organique qui conduirait à former une hélice⁵. Poursuivant nos efforts dans ce domaine, nous explorons les possibilités de former des réseaux de coordination hélicoïdaux énantiomériquement purs⁶.

Pour cela, nous avons conçu, dans un premier temps, des tectons organiques énantiomériquement purs basés sur les (1R,2R)-trans-cyclohexanediol et (1S,2S)-trans-cyclohexanediol sur lesquels nous avons ajouté deux sites de coordination. Nous pouvons imaginer que l'orientation divergente des sites de coordination pourrait former le pas d'une hélice.

Par la suite, nous nous sommes, au contraire, appliqué à former des tectons organiques bidendates dont les deux sites de coordination sont convergents mais non chélate. Pour cela,

Conception et assemblage de tectons énantiomériquement purs
nous avons utilisé le cis-5-cyclopentène-1,3-diol et l'isomannide (Schéma 1). Par analogie, nous nous sommes également intéressés à un squelette de type isosorbide (Schéma 1).

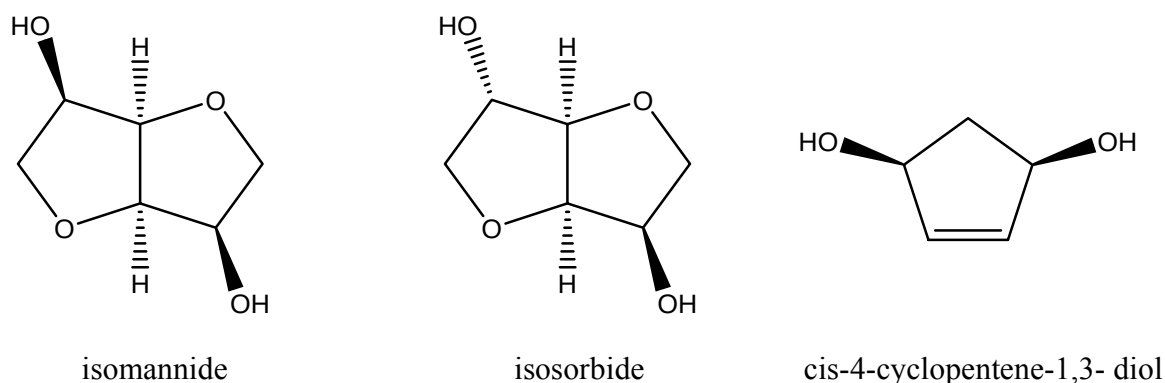


Schéma 1: Schéma des squelettes organiques utilisés.

Pour terminer, nous avons exploité le squelette de type isomannide, en préparant des tectons mono-fonctionnalisés basés sur ce squelette. Par cette opération, nous réalisons des tectons organiques auto-complémentaires, possédant un site donneur et un site accepteur de liaison hydrogène.

Pour obtenir une géométrie hélicoïdale, nous associerons ces tectons organiques avec des sels métalliques pouvant présenter une géométrie de coordination linéaire tel que $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, HgCl_2 ou AgX ($\text{X} = \text{BF}_4$, PF_6 , SbF_6).

II) Synthèse des tectons organiques bidendates et analyse structurale des réseaux obtenus:

A) Synthèse des tectons bidendates:

Ces tectons ont été synthétisés par estérification entre les chlorures d'acide nicotinoïque et isonicotinoïque avec les squelettes (1R,2R)-trans-cyclohexanediol, (1S,2S)-trans-cyclohexanediol, isosorbide, isomannide et cis-cyclopentane-1,3-diol. Ces réactions ont été menées dans le THF en présence de triéthylamine. Nous obtenons ainsi les tectons présentés ci-dessous (Tableau 1).

Troisième partie

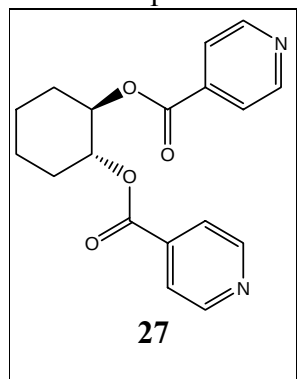
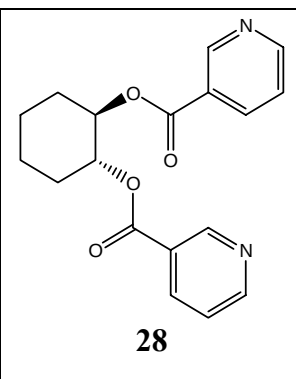
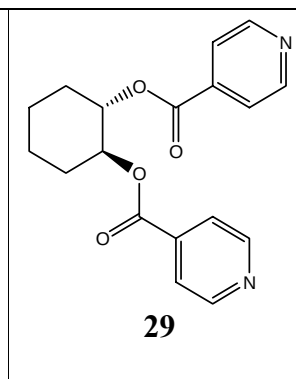
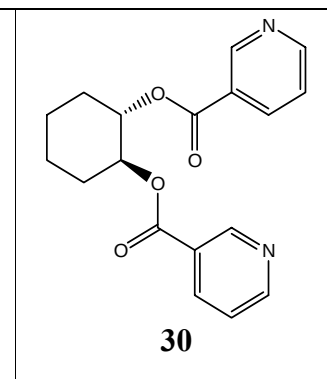
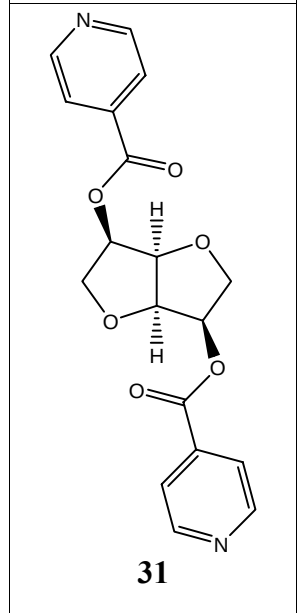
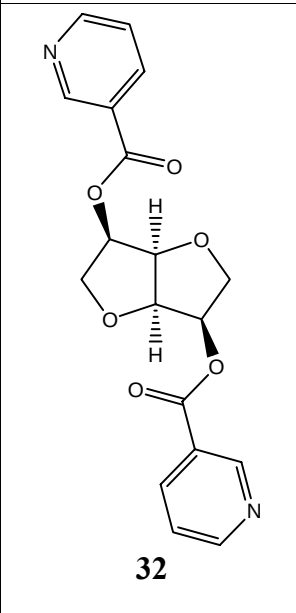
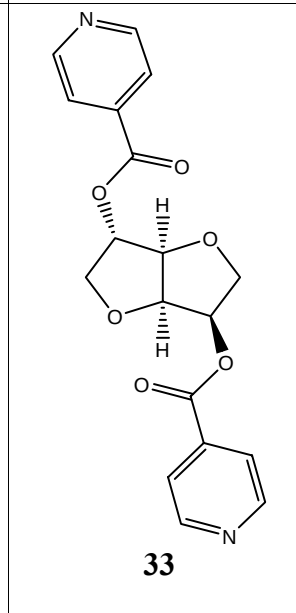
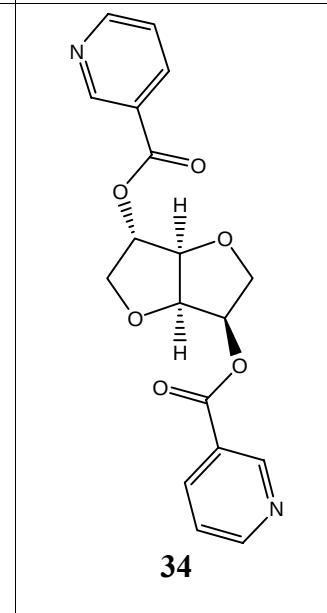
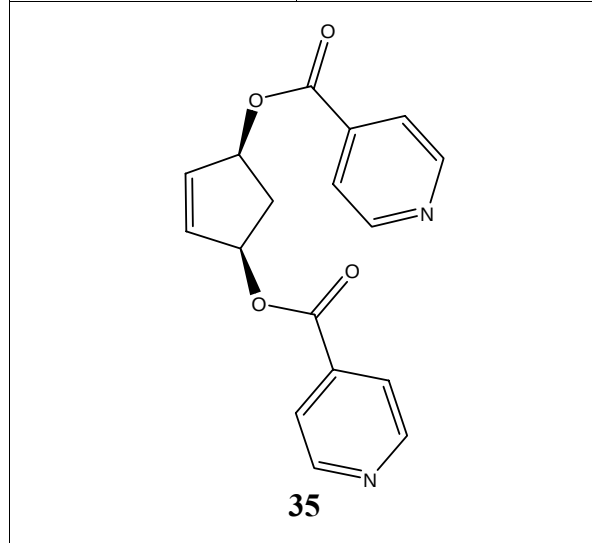
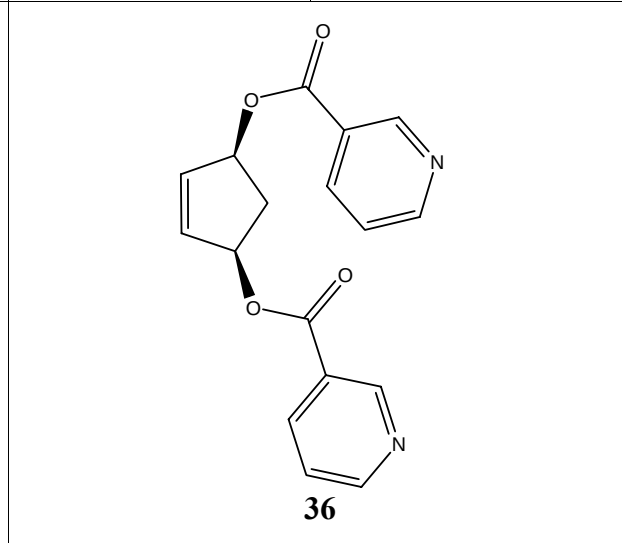
 27	 28	 29	 30
 31	 32	 33	 34
 35		 36	

Tableau 1: Schéma des tectons organiques synthétisés.

B) Analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basés sur le cyclohexanediol:

1) Analyse structurale des réseaux obtenus avec le (1R,2R)-trans-cyclohexanediol:a) analyse structurale du réseau obtenus avec le tecton **27** et $\text{Cu}(\text{OAc})_2$:

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **27**, des monocristaux bleus ont été obtenus en 72 heures. La combinaison du tecton organique **27** offrant une géométrie de coordination coudée et de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ offrant une géométrie de coordination linéaire conduit à la formation d'un réseau moléculaire de coordination 1D (figure 3).

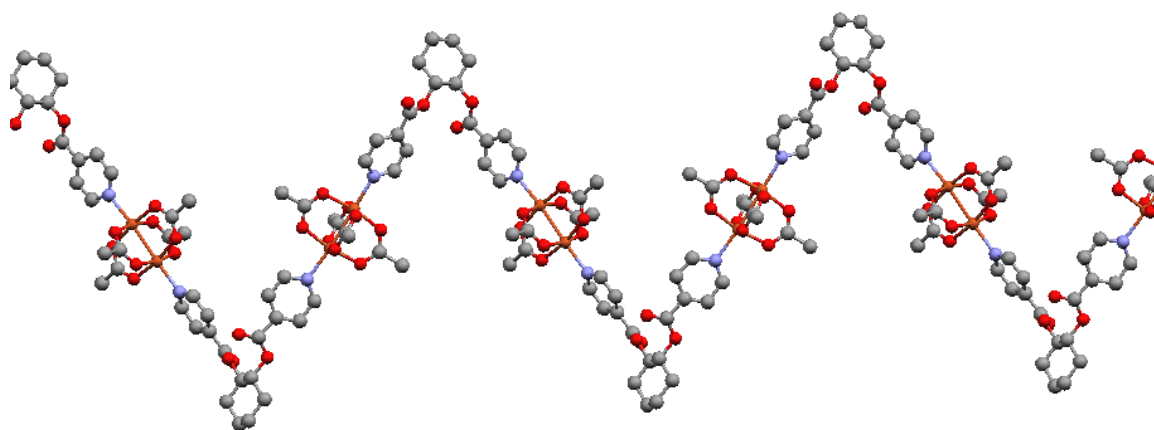


Figure 3: Vue perpendiculaire du réseau de coordination obtenu par association du tecton **27** et de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

La structure cristalline (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$) peut être assimilée à une hélice aplatie (figure 4), les tectons étant reliés entre eux par le sel métallique ($d_{\text{Cu-N}} = 2,2 \text{ \AA}$) de façon alternée dans une direction de l'espace, ce qui forme le pas d'une hélice. Ce pas est formé de deux tecton organique **27** et de deux centres métalliques ($d = 23,9 \text{ \AA}$). L'hélicité est M (gauche) et les brins s'alignent de façon *anti* dans l'espace sans interaction particulière entre eux. Nous n'observons aucune molécule de solvant dans la structure cristalline.

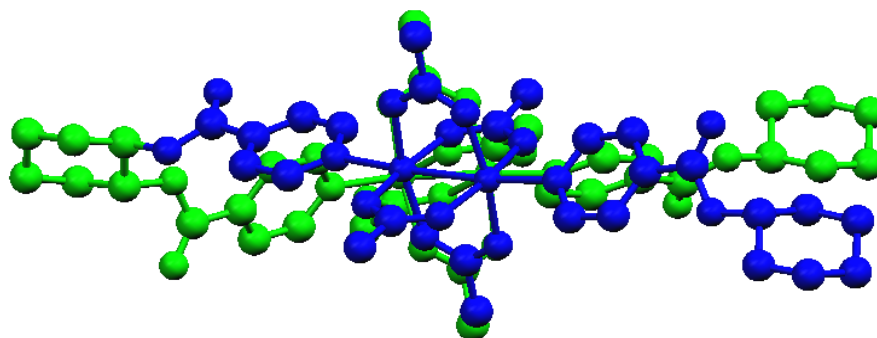


Figure 4: Vue parallèle du réseau obtenu par association du tecton **27** et de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

Dans les mêmes conditions (voir a) ci-dessus), l'association du tecton **30** avec $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ a formé des cristaux bleus en 48 heures. La structure cristalline (système monoclinique, groupe d'espace $P 2_1$) est similaire à celle obtenue en associant le tecton **30** avec $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (figure 5).

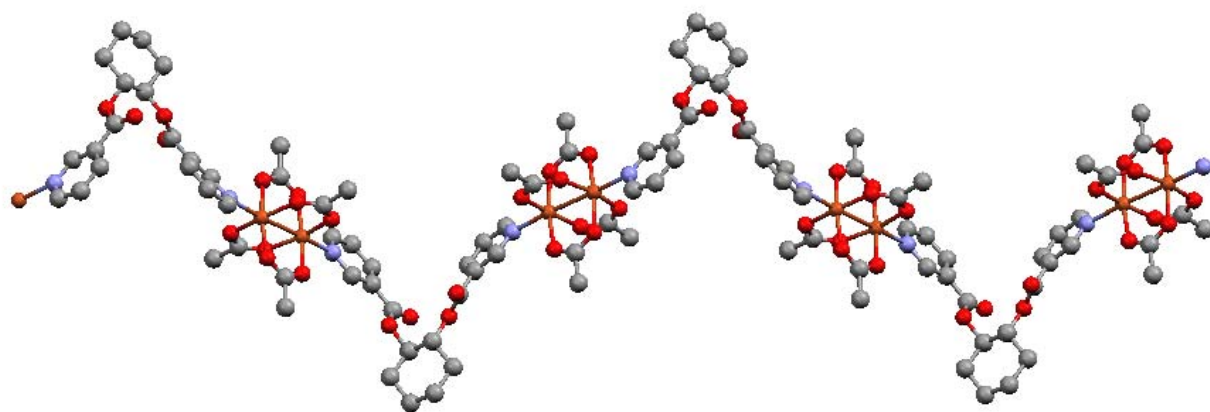


Figure 5: Vue perpendiculaire du réseau de coordination obtenue par association du tecton **30** et de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

Nous observons un réseau 1D de type hélice aplatie dont le pas est de 25,4 Å au lieu de 23,9 Å, par rapport à la structure obtenue avec le tecton **30**.

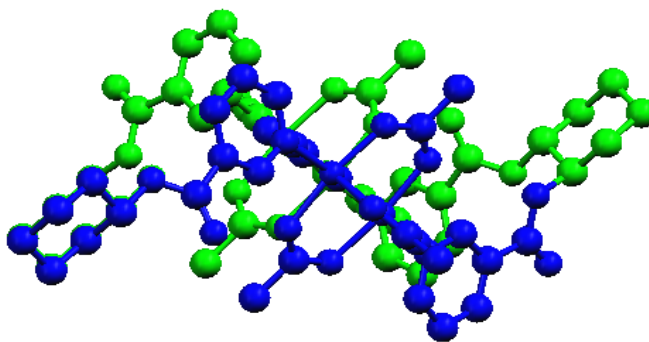


Figure 6: Vue parallèle du réseau obtenu par association du tecton **30** et de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

Ce pas est formé de deux tectons organiques **27** et de deux centres métalliques ($d = 25,4$ Å). L'hélicité est P (droite) et les brins s'alignent de façon *anti* dans l'espace sans interaction particulière entre eux. Nous n'observons aucune molécule de solvant dans la structure cristalline.

c) Analyse structurale du réseau obtenu avec le tecton **27** et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

Par diffusion lente, température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **27**, des monocristaux bleus ont été obtenus en 48 heures. La structure cristalline (système monoclinique, groupe d'espace $P 2_1$) présente un réseau 2D. La sphère de coordination du cuivre est composée de quatre atomes d'azote ($d_{\text{Cu-N}} = 2,3$ à $2,5 \text{ \AA}$), provenant de quatre tectons organiques différents et de deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules de nitrate. Dans une direction de l'espace, les centres métalliques s'alignent et sont pontés par des tectons organiques de façon hélicoïdale (Figure 7).

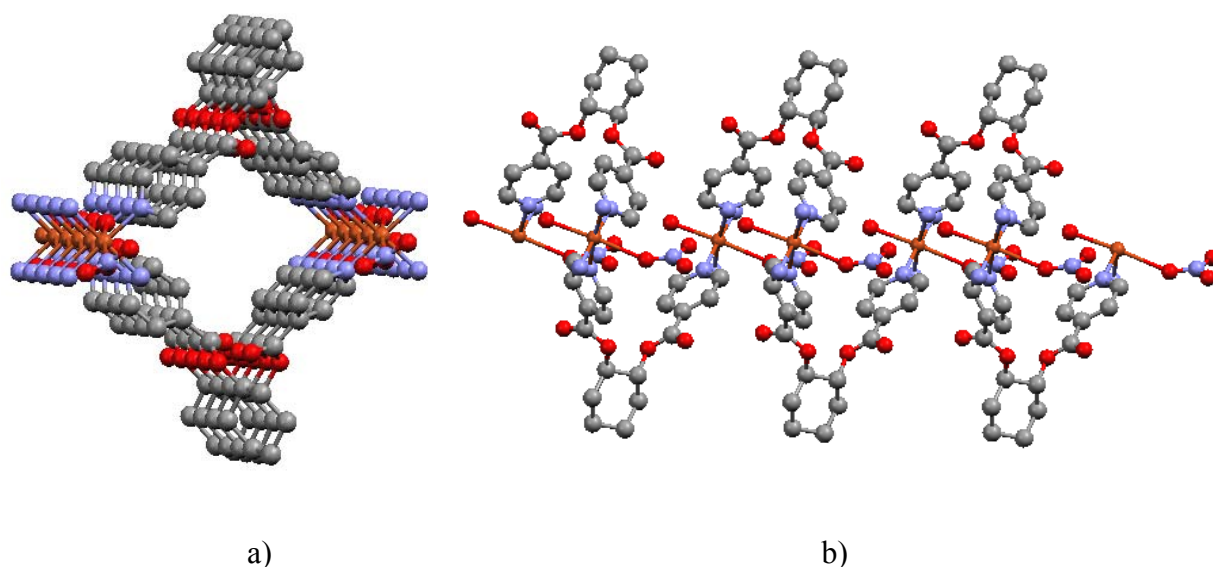


Figure 7: Vue perpendiculaire a) et parallèle b) de la partie hélicoïdale formée par **27** et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Cette organisation hélicoïdale montre comment deux atomes d'azote sont coordonnés au centre métallique. Les deux autres atomes d'azote présents dans la sphère de coordination du métal, quant à eux, forment une structure identique (Figure 8), ce qui étend le réseau dans une deuxième dimension. Les molécules de solvant, CHCl_3 et H_2O , que nous n'avons pas représentées sur la figure 8 par soucis de clarté, se placent dans les cavités des hélices (figure 8). Le pas de l'hélice est de $9,0 \text{ \AA}$ et l'hélicité est M. Les réseaux 2D s'agencent parallèlement en plans successifs sans interaction entre eux. Les parties hélicoïdales au sein d'un même plan sont agencées de façon *syn*, mais ces parties entre deux plans perpendiculaires sont agencées de façon *anti*. Le cristal n'est donc pas polaire comme le confirme le groupe d'espace (groupe d'espace $P 2_1$).

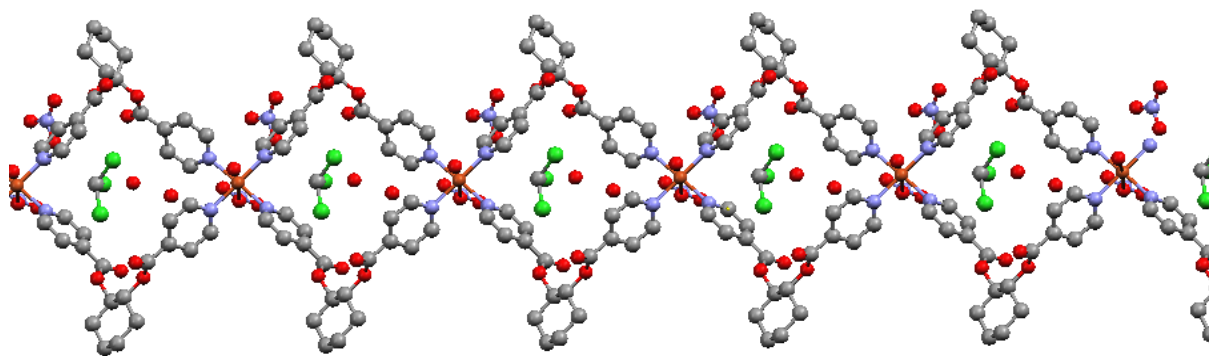


Figure 8: Vue perpendiculaire du réseau 2D obtenu par l'association de **27** et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

d) analyse structurale du réseau obtenu avec le tecton **27** et ZnI_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant ZnI_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **27**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 36 heures. La structure cristalline (monoclinique, groupe d'espace $C2$) révèle un réseau monodimensionnel en zig-zag (Figure 9), les centres métalliques pontent deux tectons **27** successifs. La distance entre deux centres métalliques est de 12,4 Å. La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Zn-Cl}} = 2,5$ Å) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Zn-N}} = 2,1$ Å) provenant de deux tectons **27** différents. La géométrie de coordination du zinc est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Zn-N et N-Zn-N de $109,0^\circ$ et $99,0^\circ$ respectivement. Les réseaux s'agencent parallèlement dans l'espace sans interaction entre eux (Figure 9).

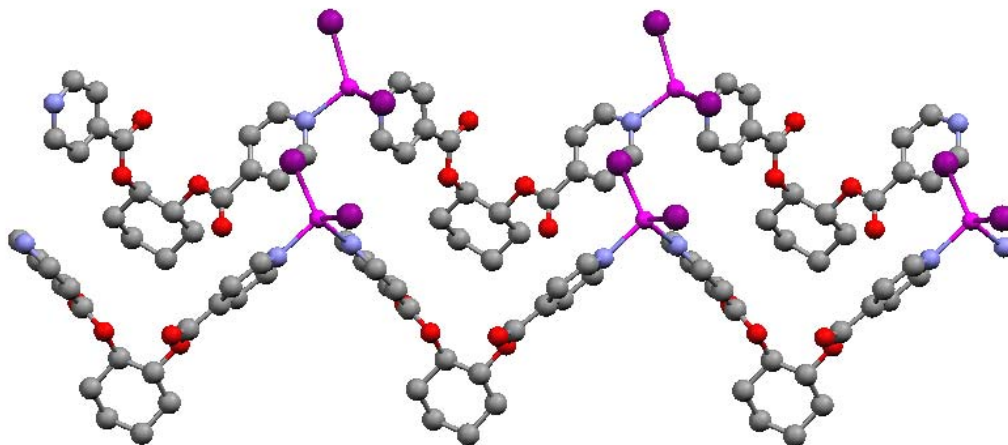
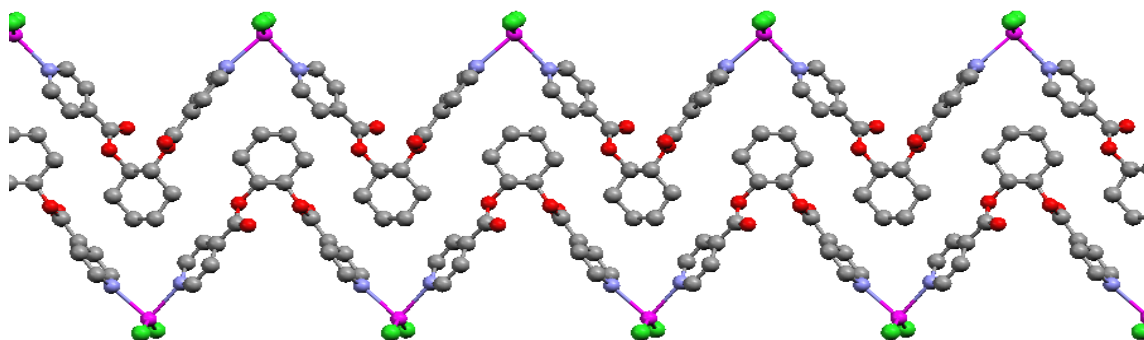


Figure 9: Réseau 1D formé par **27** et ZnI_2 .

e) analyse structurale du réseau obtenu avec le tecton **27** et HgCl_2 :

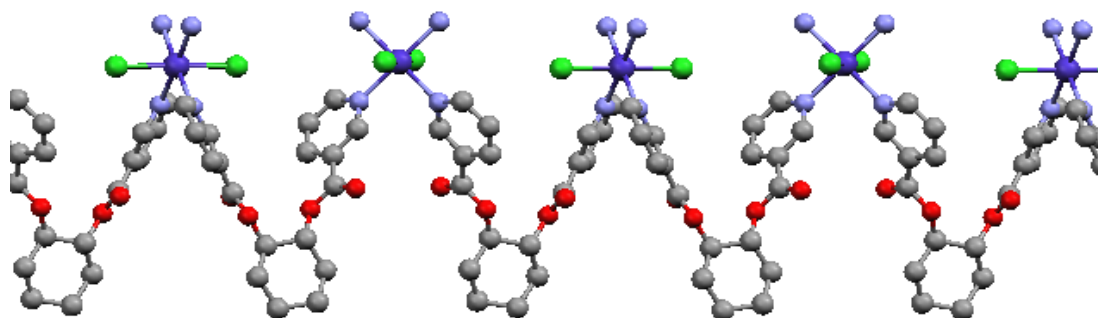
Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'isopropanol contenant HgCl_2 dans une solution de tétrachloréthane contenant le tecton **27**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 36 heures. La structure cristalline (orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$) révèle un réseau monodimensionnel de type fil (Figure 10), les centres métalliques pontants deux tectons **27** successifs. La distance entre deux centres métalliques est de 11,3 Å. La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,3$ Å) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,4$ Å) provenant de deux tectons **27** différents.

Figure 10: Réseau 1D formé par **27** et HgCl_2 .

La géométrie de coordination du mercure est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-N et N-Hg-N de $96,7^\circ$ et $85,5^\circ$ respectivement. Les réseaux s'agencent de façon parallèle dans l'espace sans interaction particulière entre eux.

f) analyse structurale du réseau obtenu avec le tecton **28** et CoCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'isopropanol contenant le CoCl_2 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **28**, des monocristaux roses ont été obtenus en 48 heures.

Figure 11: Vue d'une partie du réseau obtenu avec le tecton **28** et CoCl_2 .

La structure cristalline (système orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12$) révèle un réseau bidimensionnel. Ce réseau est formé de fils où les centres métalliques pontent les tectons organiques formant ainsi le réseau dans une direction de l'espace (Figure 12). La deuxième dimension du réseau est formée par une structure équivalente orientée à $90,0^\circ$ de la première et utilisant les deux sites de coordination vacants présents sur les centres métalliques (figure 12). La sphère de coordination du centre métallique est composée de quatre atomes d'azote ($d_{Co-N} = 2,2 \text{ \AA}$) et deux atomes de chlore ($d_{Co-Cl} = 2,4 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du centre métallique est un octaèdre déformé avec des angles N-Co-N et N-Co-Cl de $90,0^\circ$ environ. Les réseaux s'agencent en plans successifs dans le cristal sans interaction particulière entre eux.

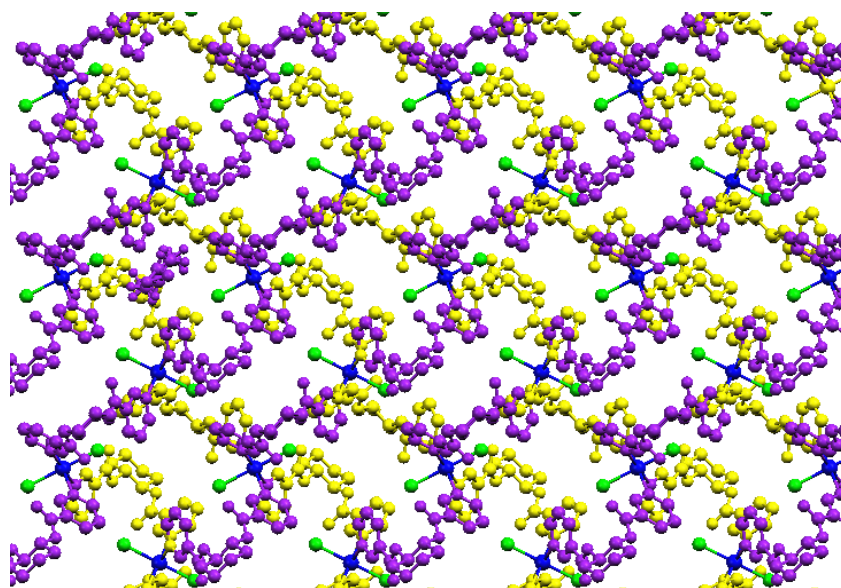


Figure 12: Réseau 2D formé de **28** et $CoCl_2$.

2) Analyse structurale des réseaux obtenus avec le (1S,2S)-trans-cyclohexanediol:

a) analyse structurale du réseau obtenu avec le tecton **29 et $HgCl_2$:**

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant $HgCl_2$ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **29**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 36 heures. La structure cristalline (système orthorhombique, groupe d'espace $P2_12_12_1$) révèle un réseau monodimensionnel de type zig-zag (Figure 13), les centres métalliques pontant deux tectons **26** successifs. La distance entre deux centres métalliques est de $11,3 \text{ \AA}$. La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{Hg-Cl} = 2,3 \text{ \AA}$) et de deux atomes d'azote ($d_{Hg-N} = 2,4$ et $2,5 \text{ \AA}$) provenant de deux tectons organiques différents. La géométrie de coordination du mercure est un tétraèdre

Conception et assemblage de tectons énantiomériquement purs déformé avec des angles Cl-Hg-N et N-Hg-N de $94,2^\circ$ et $85,6^\circ$ respectivement. Les réseaux s'agencent de façon parallèle dans l'espace sans interaction particulière entre eux.

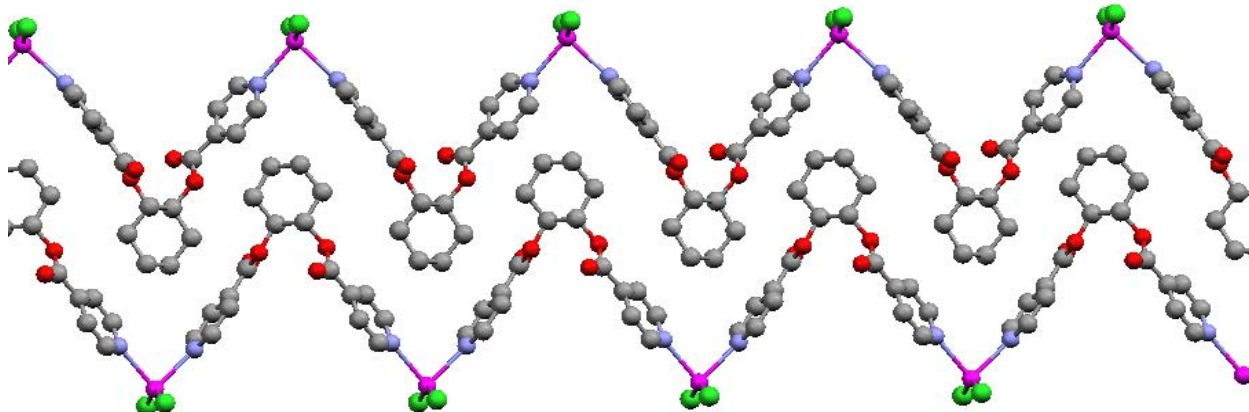


Figure 14: Réseau 1D formé de **29** et HgCl_2 .

Nous obtenons une structure qui est l'énantiomère de celle obtenue avec le ligand RR (figure 10).

3) Analyse structurale des réseaux obtenus avec des mélanges de (1R,2R)-trans-cyclohexanediol et (1S,2S)-trans-cyclohexanediol:

a) Analyse structurale du réseau obtenu avec un mélange 50/50 de tecton **27 et de tecton **29** et HgCl_2 :**

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le HgCl_2 dans une solution de chloroforme contenant les tectons **27** (50%) et **29** (50%), des monocristaux incolores ont été obtenus en 48 heures. La structure cristalline (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n$) révèle un réseau monodimensionnel de type fil en zig-zag (Figure 15).

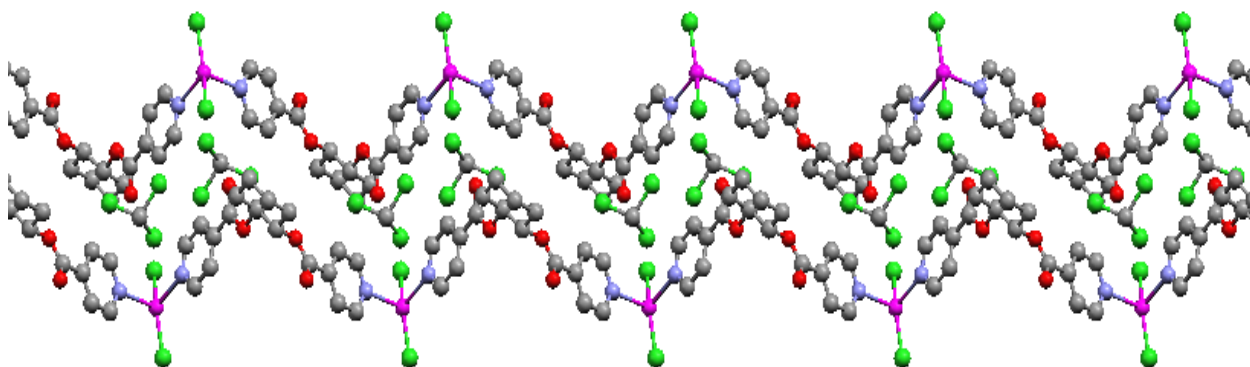


Figure 15: Réseau 1D formé de **27**, **29** et HgCl_2 .

Les centres métalliques pontent deux tectons organiques successifs, la distance entre deux centres métalliques est de 11,3 Å. La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,3$ Å) et de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,4$ Å) provenant de deux tectons organiques différents. La géométrie de coordination du mercure est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-N et N-Hg-N de $98,4^\circ$ et $85,1^\circ$ respectivement. Les réseaux s'agencent de façon parallèle dans l'espace sans interaction particulière entre eux, un réseau composé d'énantiomère RR faisant face à un réseau composé d'énantiomère SS. Des molécules de CHCl_3 , occupent les espaces libres entre les réseaux. Les énantiomères RR et SS ne se mélangent pas dans un même réseau mais forment des réseaux distincts. Cependant, les deux énantiomères sont présents dans un même cristal et le groupe d'espace centré, c'est donc un racémate.

La cristallisation de ces tectons **27** et **28** avec HgCl_2 dans les mêmes conditions mais en faisant varier les pourcentages (75/25 et 90/10) a formé la même structure ou des cristaux énantiomériquement purs. Les proportions ne sont donc pas significatives, il suffit de mettre les deux énantiomères en présence pour pouvoir obtenir cette structure.

b) analyse structurale du réseau obtenu avec un mélange de 50% de tecton **27** et 50% de tecton **29** et CoCl_2 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le CoCl_2 dans une solution de chloroforme contenant les tectons **27** (50%) et **29** (50%), des monocristaux roses ont été obtenus en 48 heures. La structure cristalline (système triclinique, groupe d'espace P-1) révèle un réseau monodimensionnel (Figure 16), un tecton **27** et un tecton **29** pontant deux centres métalliques.

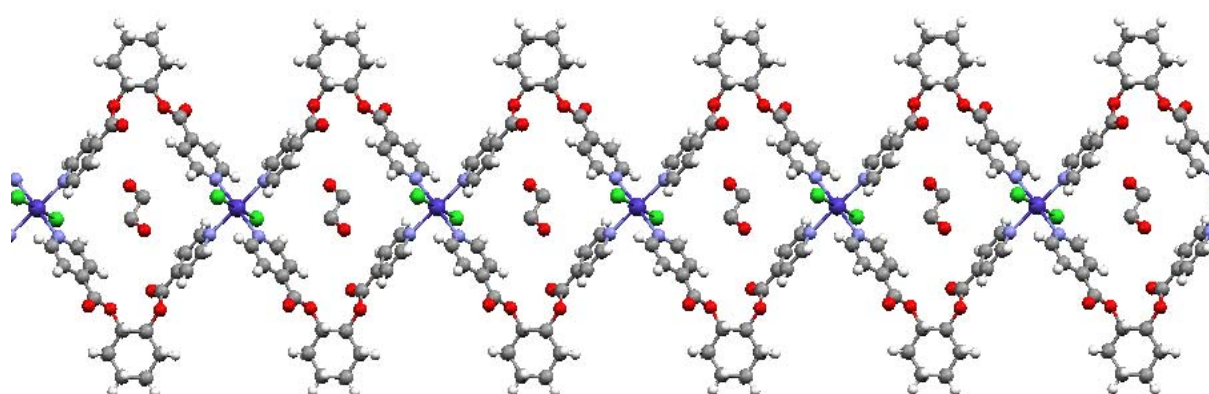


Figure 16: Réseau 1D formé de **27**, **29** et CoCl_2 .

La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes de chlore ($d_{\text{Co-Cl}} = 2,4$ Å) et de quatre atomes d'azote ($d_{\text{Co-N}} = 2,2$ Å) provenant d'une part de deux tectons

27 différent et d'autre part de deux tectons **29** différents. La géométrie de coordination du centre métallique est un octaèdre légèrement déformé avec des angles N-Co-N et N-Co-Cl entre $88,9^\circ$ et $91,1^\circ$. Des molécules de solvants désordonnées, EtOH, se placent dans la cavité centrale. Les réseaux s'agencent parallèlement dans l'espace créant des espaces libres qui sont occupés par des molécules de solvant (EtOH). Dans cette structure, les deux énantiomères, RR et SS, sont présents dans le même réseau. Nous observons un réseau racémique interne où le fait d'avoir les deux énantiomères présents, conduit à un réseau 1D contrairement au réseau formé par un seul énantiomère qui est en 2D. Nous observons une sorte de phénomène "d'obturation", qui empêche le réseau de s'étendre dans une deuxième dimension.

Nous n'avons pas obtenu, contrairement aux réseaux obtenus avec HgCl_2 , de cristaux de qualité suffisante avec d'autres proportions (75/25 ou 90/10) pour les tectons organiques.

C) analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basé sur le cis-5-cyclopentene-1,3-diol:

a) analyse structurale du réseau obtenu avec **35 et AgAsF_6 :**

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant AgAsF_6 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **35**, nous avons obtenu des monocristaux en 72 heures. La structure cristalline (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$) révèle un réseau de coordination 1D (Figure 17) de type fil moléculaire en zig-zag où l'argent pontage deux tectons organiques. La sphère de coordination du centre métallique est composée de deux atomes d'azote ($d = 2,1 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du métal est linéaire avec un angle N-Ag-N de $180,0^\circ$. Les contre-ions, AsF_6^- , occupent les espaces libres entre les réseaux et assure ainsi la neutralité de l'ensemble. Deux distances sont observées entre le métal et ses contre-ions, 2,8 et $3,0 \text{ \AA}$. Les réseaux 1D s'agencent parallèlement dans une direction de l'espace, perpendiculairement à la vue présentée sur la figure 17.

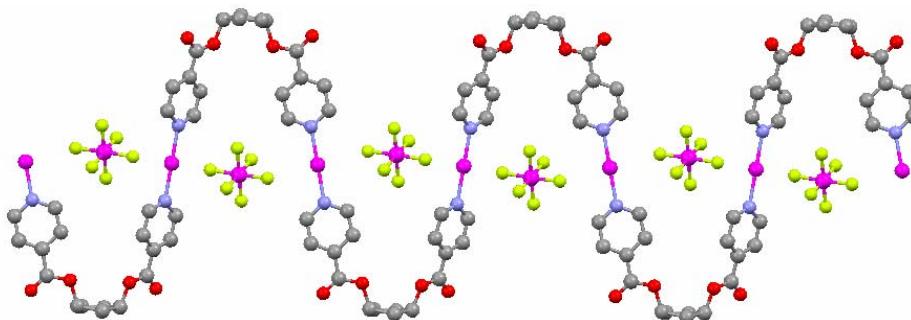


Figure 17: Réseau de coordination formé par **35** et AgAsF_6 .

D) analyse structurale des réseaux obtenus avec les tectons basés sur l'isomannide et l'isosorbide:

L'isomannide et l'isosorbide sont des diols énantiomériquement purs commercialement disponibles. Ils peuvent donc être directement utilisés pour synthétiser des tectons énantiomériquement purs. En particulier, leur fonctionnalisation par deux unités pyridines, comme pôle de coordination mono-dendate, présente un intérêt pour former des réseaux de coordinations. Ces deux produits, par la jonction *cis* entre les deux cycles à cinq atomes (Schéma 2) de leur squelette, présentent une géométrie en toit. Ils diffèrent par la stéréochimie des atomes de carbone portant les fonctions alcool.

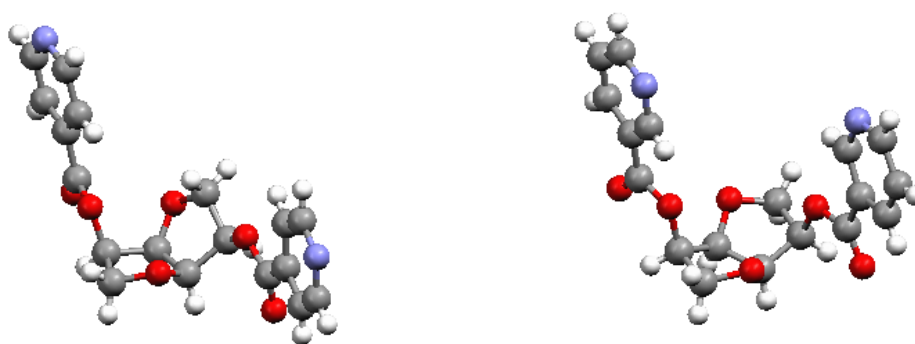


Figure 18: Structures RX des deux tectons **31** et **32** basés sur l'isomannide.

En effet, alors que les deux groupes OH de l'isomannide pointent vers l'intérieur du toit (Figure 18), pour l'isosorbide ces mêmes groupes pointent en directions opposées (Figure 19). Ainsi, la double fonctionnalisation de l'isomannide et l'isosorbide conduit à la formation de deux tectons présentant des géométries de coordination différentes.

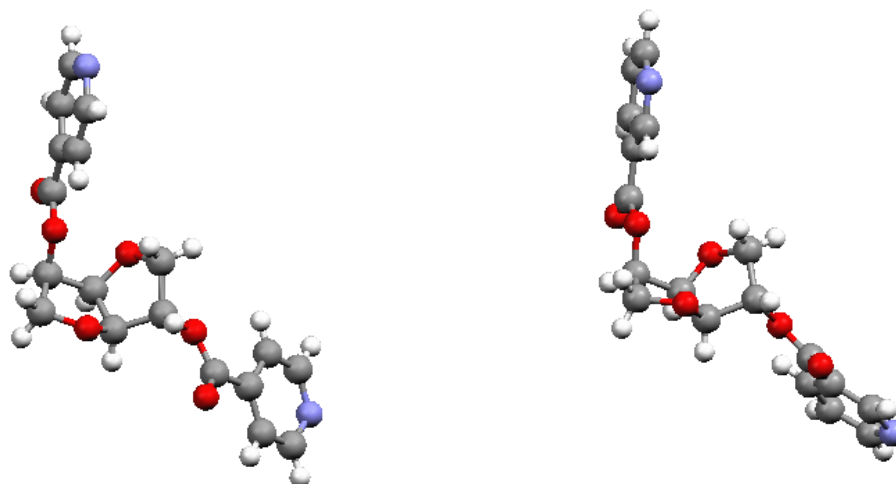


Figure 19: Structures RX des deux tectons **33** et **34** basés sur l'isosorbide.

a) Analyse structurale des tectons **31**, **32**, **33** et **34** à l'état cristallin:

Par évaporation, à température ambiante, d'une solution de CH_2Cl_2 contenant uniquement les tectons **31**, **32**, **33** ou **34**, des monocristaux ont été obtenus en 15 heures. La diffraction des rayons X révèle (figure 18 et 19) que le tecton **31** cristallise dans le système tétragonal et a pour groupe d'espace $P 4_12_12$, alors que les trois tectons **32**, **33** et **34** cristallisent dans le système orthorhombique et ont pour groupe d'espace $P 2_12_12_1$. Dans tous les cas, le cristal est exclusivement composé du tecton en question, c'est-à-dire qu'aucune molécule de solvant n'est présente. Nous observons que les sites de coordination de deux tectons, **31** et **32**, sont convergents alors que pour les deux autres tectons, **33** et **34**, ces sites sont divergents.

b) Analyse structurale du réseau obtenu avec **31** et AgPF_6 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique AgPF_6 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **31**, des monocristaux incolores ont été obtenus en une semaine. La structure (système monoclinique, groupe d'espace $P2_1$) révèle un réseau [6,6] en deux dimensions (figure 20).

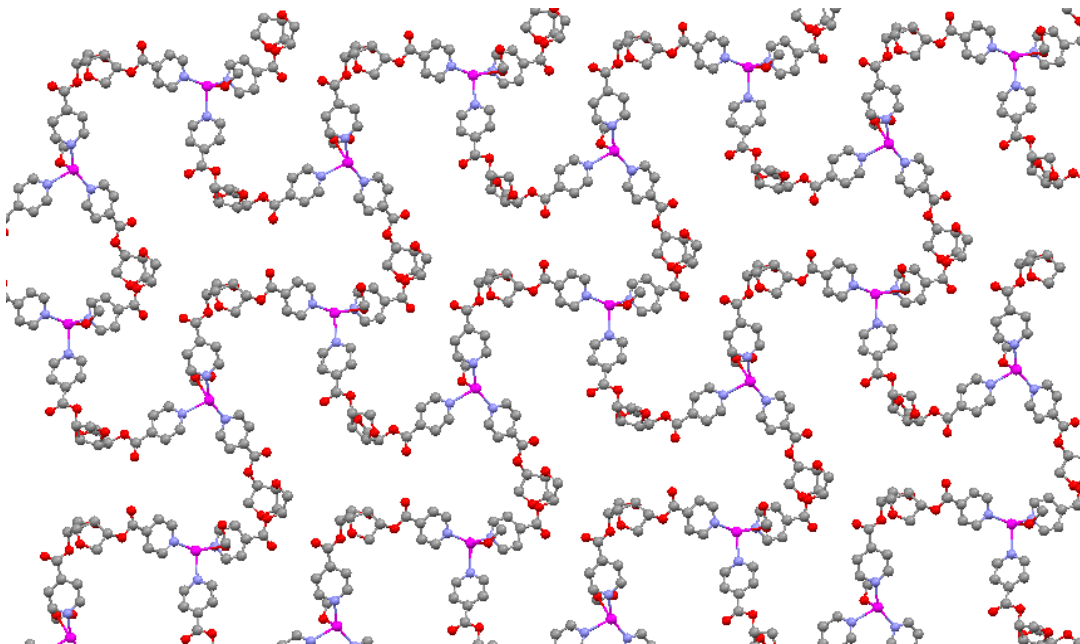


Figure 20: Structure RX du réseau 2D formé par **31** et AgPF_6 .

La sphère de coordination de l'argent est composée de trois atomes d'azote ($d_{\text{Ag-N}} = 2,2, 2,3$ et $2,4 \text{ \AA}$) et d'un atome d'oxygène ($d_{\text{Ag-O}} = 2,6 \text{ \AA}$). La géométrie de coordination du cation

argent est une pyramide à base triangulaire déformée avec des angles N-Ag-N de 104,2°, 106,5° et 148,0° et des angles N-Ag-O de 83,0°, 102,0° et 109,0°.

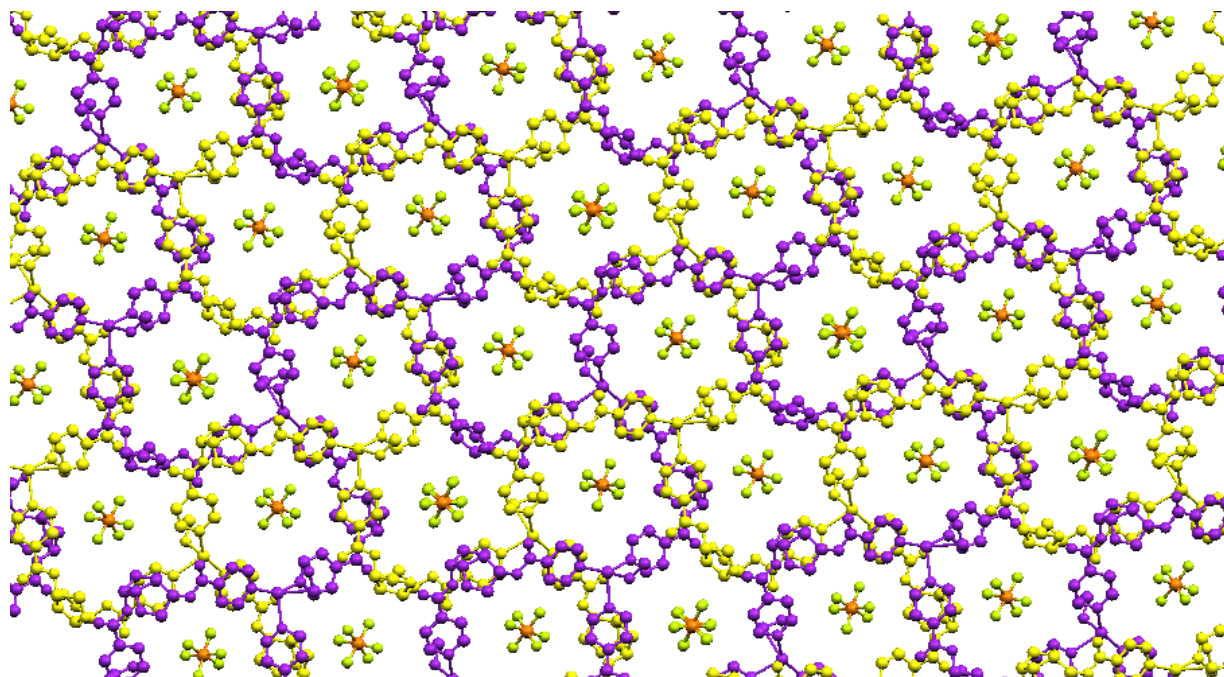


Figure 21: Réseau interpénétré 2D formé de **31** et AgPF₆.

La structure en deux dimensions présente de grands espaces libres. Il en résulte un réseau 2D homo-interpénétré (figure 21). Les espaces libres entre les réseaux sont occupés par des contre-ions PF₆⁻ qui assurent la neutralité de l'ensemble.

c) Analyse structurale du réseau obtenu avec **31** et HgCl₂:

A température ambiante, par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique HgCl₂ dans une solution de chloroforme contenant le tecton **29**, des monocristaux incolores ont été obtenus en 72 heures et analysés par diffraction des rayons X. Le cristal (orthorhombique, P 2₁2₁2₁) est exclusivement composé du tecton **29** et de HgCl₂. L'interconnexion mutuelle entre le tecton organique **29** et HgCl₂ conduit à une structure 1D infinie, hélicoïdale, énantiomériquement pure et présentant une hélicité P (figure 22). Cette dernière résulte de la chiralité du squelette isomannide. Pour le tecton organique, les deux unités pyridines, connectées au squelette isomannide *via* des fonctions ester ($d_{C-O} = 1,3 \text{ \AA}$ et $d_{C=O} = 1,2 \text{ \AA}$), sont disposées parallèlement dans l'espace et de façon divergente par rapport à la face concave du bicycle central. Le cation Hg²⁺ adopte une géométrie carrée plane déformée avec les deux anions Cl⁻ ($d_{Hg-Cl} = 2,3 \text{ \AA}$) et les deux atomes d'azote ($d_{Hg-N} = 2,6-2,7$

Å) en configuration *trans*, l'angle Cl-Hg-N variant de entre 89,0° et 91,3° et les angles Cl-Hg-Cl et N-Hg-N de 179,0° et 168,9° respectivement.

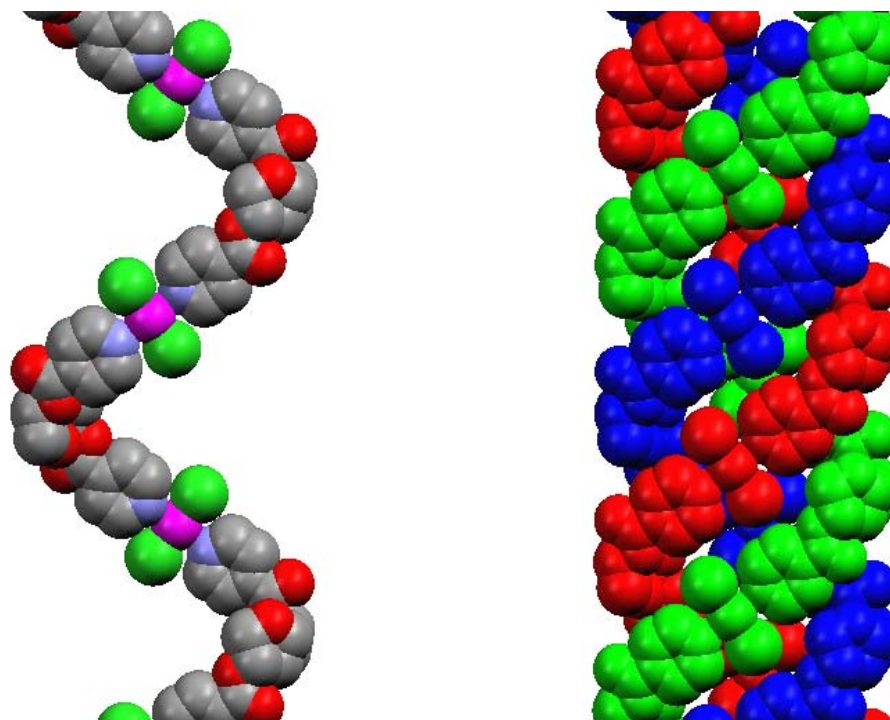


Figure 22: Vue perpendiculaire d'une portion du réseau hélicoïdale formé de **31** et HgCl₂.

La diffraction des rayons X révèle une triple hélice (figure 22) résultant d'interaction entre les pyridines de brins différents distants d'environ 3,7 Å. L'hélice ainsi formée n'est pas cylindrique mais aplatie.

De plus, les triples hélices sont interconnectées par l'intermédiaire de liaison de coordination entre les atomes de mercure et les atomes d'oxygènes des carbonyles d'une triple hélice adjacente ($d_{\text{Hg-O}} = 2,9 \text{ Å}$). La géométrie de coordination du centre métallique peut ainsi être décrite comme une pyramide à base carré distordue, les angles O-Hg-Cl et O-Hg-N étant de 88,6° et 92,2° respectivement. La structure peut donc être décrite comme un réseau en 3D (figure 23).

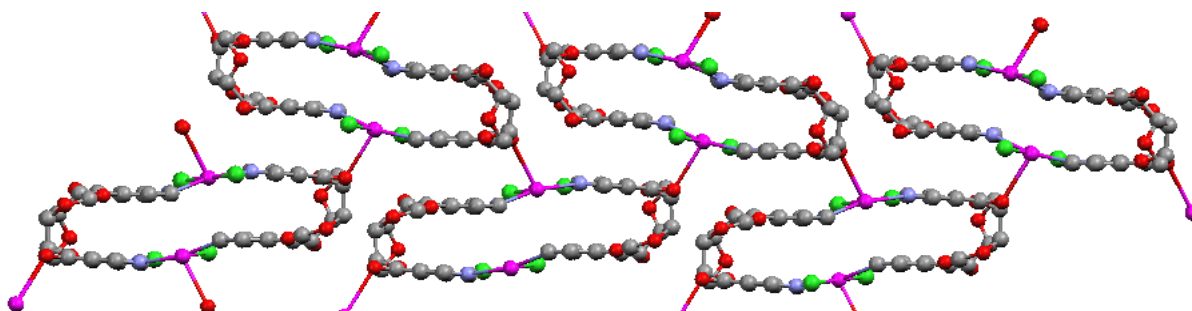


Figure 23: Vue parallèle des triples hélices et leurs interactions Hg-O conduisant à un réseau 3D.

Les hélices sont agencées de façon *syn* dans un même plan (figure 23) mais de façon *anti* dans deux plans successifs ce qui explique que la structure présente un groupe d'espace chiral mais non polaire.

d) Analyse structurale du réseau obtenu avec **32** et AgBF_4 :

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique AgBF_4 dans une solution de chloroforme contenant le tecton **32**, des monocristaux incolores ont été obtenus. Le cristal (orthorhombique, $P 2_1 2_1 2$) est exclusivement composé du tecton **32** et de AgBF_4 . L'interconnexion mutuelle entre le tecton organique **32** et AgBF_4 conduit à une structure hélicoïdale infinie et présentant une hélicité P (figure 24). Le pas de l'hélice est composé de deux tectons organiques **32** et de deux centres métalliques AgBF_4 . La distance entre deux atomes d'argent consécutifs le long de l'hélice est de 9,0 Å. L'hélice n'est pas un cylindre parfait mais aplati (figure 24), la distance entre deux atomes d'argent se faisant face étant de 5,9 Å. Le canal créé par cette structure hélicoïdale est occupé par les contre-anions BF_4^- qui présentent une interaction forte avec le métal ($d_{\text{Ag-F}} = 2,6$ Å).

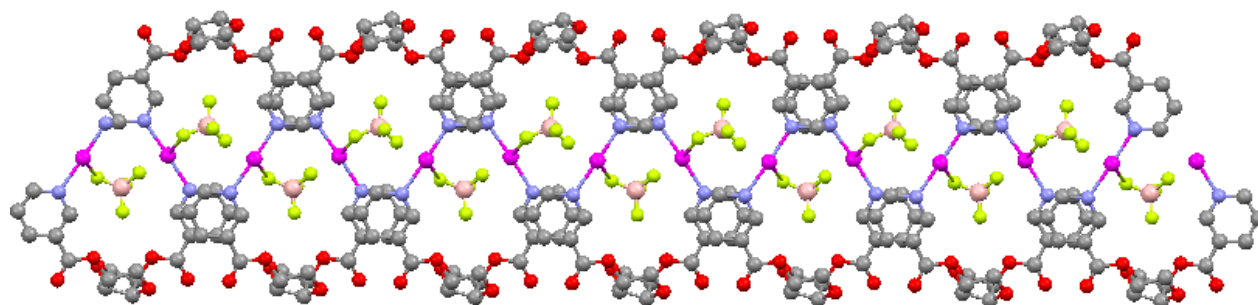


Figure 24: Vue parallèle de l'hélice formée de **32** et AgBF_4 .

Les hélices sont agencées de façon parallèle dans l'espace et reliées entre elles par des liaisons Ag-Ag. Les atomes d'argent sont espacés de 2,9 Å ce qui est très proche de la liaison du métal argent qui est de 2,9 Å. Il s'agit d'une interaction métal-métal forte de type aurophilique.

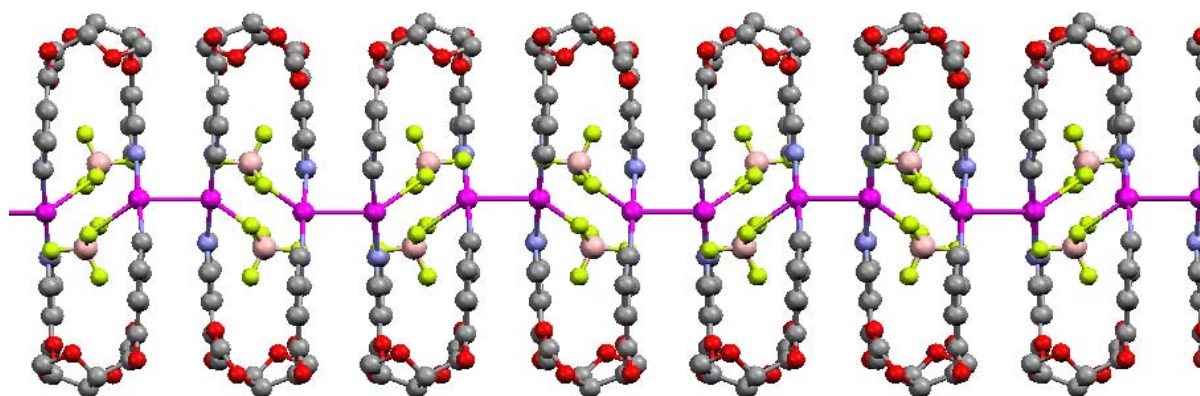


Figure 25: Vue perpendiculaire des hélices formées de **32** et AgBF₄.

Les hélices de deux réseaux 2-D successifs sont agencées de façon *anti*-parallèle ce qui explique que le groupe d'espace soit chiral mais non polaire.

e) Analyse structurale du réseau obtenu avec **32** et HgCl₂:

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le tecton **32** dans une solution de chloroforme contenant HgCl₂, des monocristaux incolores ont été obtenus et étudiées par diffraction des rayons X. Le cristal est composé uniquement de **32** et de HgCl₂ c'est-à-dire que nous n'observons aucune molécule de solvant dans la structure. L'interconnexion entre **32** et HgCl₂ forme un réseau 1D neutre de forme hélicoïdale (Figure 26), d'hélicité P énantiomériquement pur. Le réseau cristallise dans le système monoclinique et dans le groupe d'espace C2. La sphère de coordination autour du cation Hg²⁺ est composée de deux atomes d'azote ($d_{\text{Hg-N}} = 2,3$ et $2,4$ Å) et de deux atomes de chlore ($d_{\text{Hg-Cl}} = 2,4$ Å).

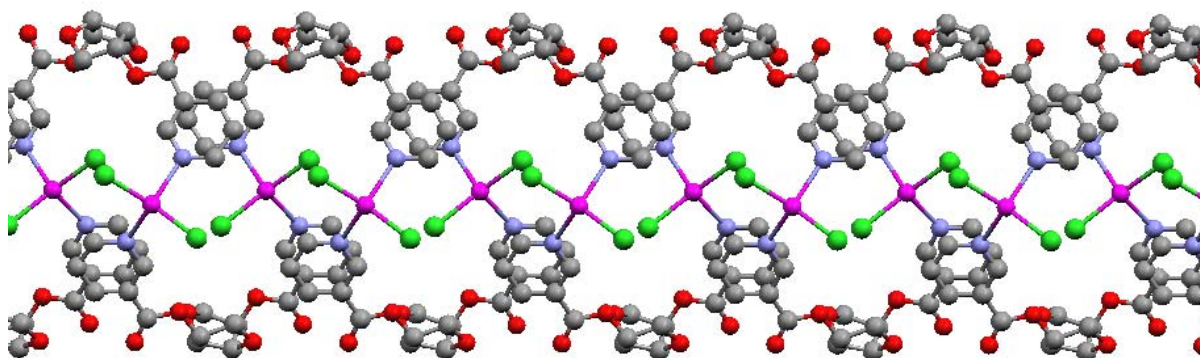


Figure 26: Vue perpendiculaire de l'hélice formée par **32** et HgCl₂.

La géométrie de coordination du mercure est un tétraèdre déformé avec des angles Cl-Hg-N entre $96,6^\circ$ et $97,9^\circ$, Cl-Hg-Cl entre $148,0^\circ$ et $150,2^\circ$ et N-Hg-N entre $121,2^\circ$ et $121,6^\circ$. Le pas de l'hélice est de $5,8 \text{ \AA}$ et est composé de deux HgCl_2 et de deux tectons **32**. Les hélices s'agencent parallèlement dans l'espace de façon *syn*. L'analyse ne révèle aucune interaction entre les hélices (figure 27).

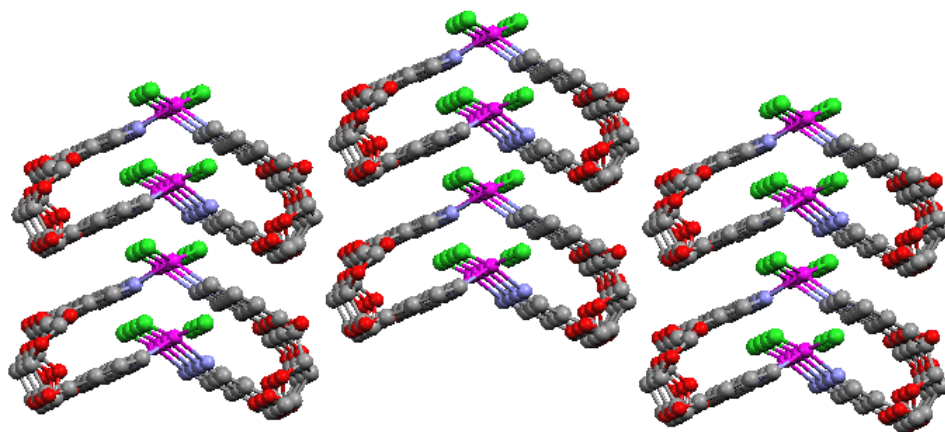


Figure 27: Vue parallèle de l'hélice formée par **32** et HgCl_2 .

E) Synthèse de tectons organiques monofonctionnalisés basés sur l'isomannide et analyse structurale des réseaux obtenus:

Ce paragraphe sort de l'idée générale de cette thèse, c'est à dire les réseaux moléculaires obtenus par liaison de coordination. En effet, nous étudions ici des tectons organiques monodendates et auto-complémentaires qui s'auto-assemblent *via* des liaisons hydrogène. Cette étude a été menée dans le but de former des réseaux hélicoïdaux par auto-assemblage *via* des liaisons hydrogène et peut être considérée comme un complément aux travaux précédents.

a) synthèse des tectons organiques monodendates basés sur l'isomannide:

Ces tectons ont été synthétisés de façon analogue à celle utilisée pour les tectons bidendates. Le tecton **37** (schéma 2) a été préparé en portant à reflux, pendant quatre heures, une solution de pyridine contenant l'isomannide et le chlorure d'acide nicotinoïque. Le tecton **37** (schéma 2), quant à lui, a été préparé, en quatre heures, par estérification entre l'isomannide et le chlorure d'acide isonicotinoïque dans le THF, à température ambiante. Plusieurs purifications par chromatographie sur colonne ont été nécessaires pour isoler les produits purs.

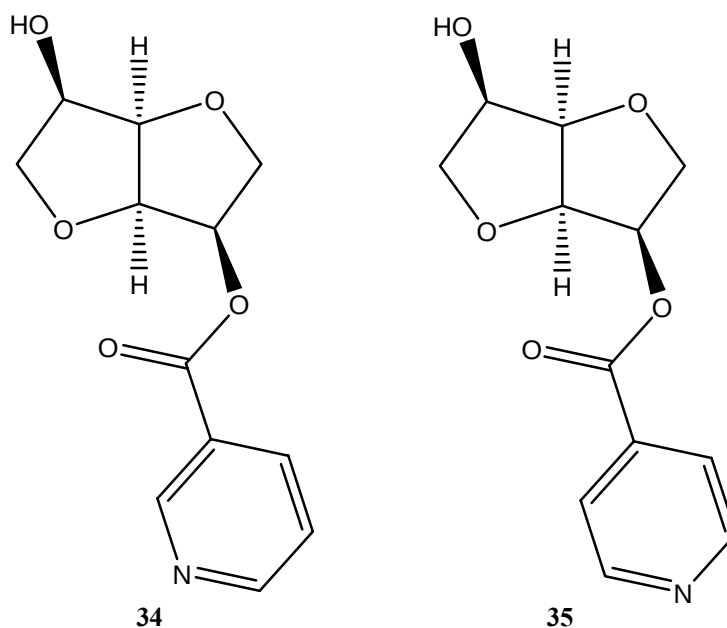


Schéma 2: Tectons organiques monodendates basés sur l'isomannide.

b) Analyse structurale des réseaux obtenus avec **37 et **38**:**

Par évaporation lente, à température ambiante, d'un mélange de CHCl_3 (3/5) et d'hexane (2/5), et contenant **37** ou **38**, des cristaux incolores ont été obtenus en 48 heures et analysés par diffraction des rayons X. Dans les deux, cas, le cristal est exclusivement composé de **37** (orthorhombique, $P 2_12_12_1$) ou **38** (monoclinique, $P 2_1$). De part la stéréochimie de l'unité isomannide, dans les deux cas, la pyridine et le groupe alcool sont orientés vers la face concave du bicycle (figure 28). La fonction ester (**37**: $d_{\text{C=O}} = 1,2 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-O}} = 1,3 \text{ \AA}$, angle $\text{OCO} = 124,8^\circ$; **38**: $d_{\text{C=O}} = 1,2 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-O}} = 1,3 \text{ \AA}$, angle $\text{OCO} = 125,4^\circ$) connectant l'entité pyridine au squelette isomannide est presque dans le même plan que la pyridine, l'angle diédral OCCC étant de $-7,3^\circ$ pour **37** et $-7,9^\circ$ pour **38**. De part l'auto-complémentarité des tectons organiques **37** et **38**, qui portent tous les deux un site donneur et un site accepteur de liaison hydrogène, leur interconnexion par interaction hydrogène conduit à la formation d'un réseau 1D infini sous la forme d'une simple hélice énantiomériquement pure (figure 28). La liaison hydrogène se fait entre le groupe OH et l'atome d'azote de la pyridine (**37**: $d_{\text{N}\cdots\text{O}} = 2,9 \text{ \AA}$, $d_{\text{H}\cdots\text{N}} = 2,0 \text{ \AA}$, angle $\text{OHN} = 175,2^\circ$; **38**: $d_{\text{N}\cdots\text{O}} = 2,9 \text{ \AA}$, $d_{\text{H}\cdots\text{N}} = 2,0 \text{ \AA}$, angle $\text{OHN} = 165,2^\circ$). Dans les deux cas l'hélicité P est imposée par la stéréochimie du squelette isomannide.

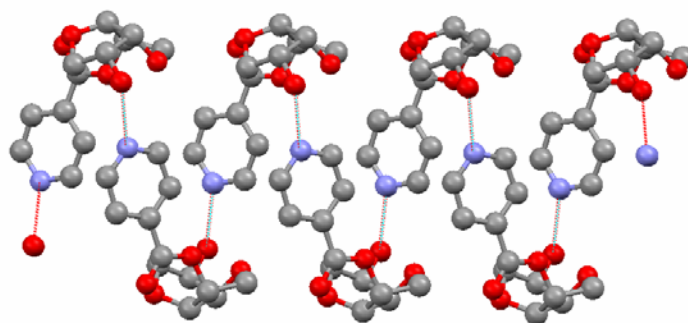
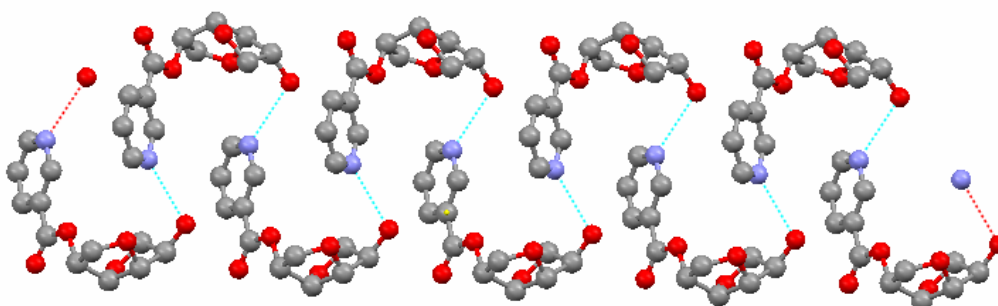
a) Réseau formé par le tecton **37**.b) Réseau formé par le tecton **38**.

Figure 28: Vue perpendiculaire des réseaux hélicoïdaux formés par les tectons **37** (a) ou **38** (b).

Le pas de l'hélice est composé, dans les deux cas, de deux tectons et mesure 7,82 Å pour **37** et 6,3 pour **38**. Dans les deux cas, les hélices présentent une forme ovale (figure 29), de 9,8 Å longueur et 2,2 Å de largeur pour **37** et de 9,5 Å de longueur et 4,8 Å. Dans les deux cas, les réseaux sont alignés parallèlement dans l'espace de façon *anti*.

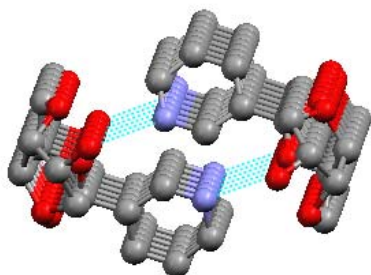
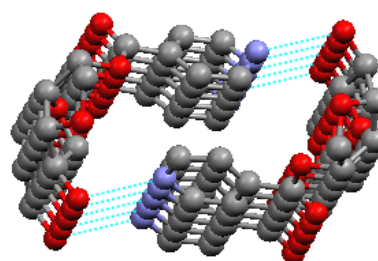
a) Réseau formé par **37**.b) Réseau formé par **38**.

Figure 29: Vue parallèle des réseaux hélicoïdaux formé de **37** (a) ou **38** (b).

c) interprétation des résultats:

Nous avons formé des réseaux 1D énantiomériquement purs, d'hélicité P, par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, et par auto-complémentarité entre les tectons organiques. Nous observons ainsi une autre approche de la tectonique moléculaire où nous ne formons pas de réseaux métallo-organique, mais nous programmons les tectons pour qu'ils puissent être auto-complémentaires.

III Conclusion:

La synthèse de trois nouvelles familles de tectons organiques énantiomériquement purs a été effectuée. La première est composée de tectons organiques basés sur le cyclohexanediol, et plus particulièrement les énantiomères (1R,2R) et (1S, 2S), sur lesquels nous avons greffé des pyridines *via* des fonctions ester. La deuxième, basée sur le cis-5-cyclopentène-1,3-diol, a été fonctionnalisée de la même manière que les cyclohexanediol. La troisième et dernière famille est basée sur des squelettes de type isomannide et isosorbide, qui sont également des diols énantiomériquement purs, et que nous avons fonctionnalisés par des pyridines *via* des fonctions ester. L'ensemble de ces tectons organiques a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C , et pour certains, les tectons **31** à **34**, par diffraction des rayons X.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'auto-assemblage des tectons **27**, **28**, **29** et **30** avec différents sels métalliques tel que $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, CuNO_3 , ZnI_2 , HgCl_2 et CoCl_2 . Il en ressort que l'association de tectons bidendates énantiomériquement purs avec des sels métalliques de géométrie de coordination linéaire ou coudée, avec un coude d'angle supérieur à $96,7^\circ$, conduit à des réseaux monodimensionnels de type fil. Il semble que nous pourrions obtenir des réseaux hélicoïdaux, avec les tectons **27** et **29**, si nous utilisons un sel métallique présentant une géométrie de coordination coudée et où l'angle du coude est proche de 90° , comme nous l'avons observé avec $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Les tectons **28** et **30**, présentant une géométrie de coordination différente, sans doute trop convergente, ne semblent pas de bons candidats pour la formation de réseaux hélicoïdaux. De même, l'utilisation d'un mélange racémique ne semble pas une solution pour former des réseaux hélicoïdaux, en effet avec un sel métallique présentant des sites de coordination dirigés à 90° les uns des autres, CoCl_2 , nous observons un phénomène "d'obturation" où les deux énantiomères se plaçant de part et d'autre du centre métallique empêchent celui-ci de s'étendre dans une deuxième dimension, ce qui aurait pu

permettre la formation d'une hélice. Des travaux sont en cours, au laboratoire pour obtenir des réseaux métallo-organiques associant ces ligands et des sels tel que $\text{Pd}(\text{éthylènediamine})_2\text{Cl}_2$, et qui pourrait nous conduire à la formation de réseaux hélicoïdaux.

Avec la deuxième famille synthétisée, basée sur le cis-5-cyclopentène-1,3-diol (tecton **35** et **36**), nous n'avons obtenu qu'un réseau. Nous observons que le plan de symétrie présent dans le tecton **35**, ne permet pas de former le pas d'une hélice, lorsque ce tecton est confronté à un métal de géométrie de coordination linéaire, AgAsF_6 .

La dernière famille synthétisée, basée sur l'isomannide et l'isosorbide (tectons **31** à **34**, **37** et **38**), a permis l'obtention de réseaux métallo-organiques hélicoïdaux, énantiomériquement purs. Dans cette famille, nous observons que le pas de l'hélice est composé du tecton organique, du métal, de géométrie linéaire, ne servant que de pont entre les tectons organiques. Cette observation est confortée par le fait que ces tectons, lorsqu'ils sont monofonctionnalisés, forment des réseaux hélicoïdaux, purement organiques, par auto-complémentarité.

De ce travail, nous dégageons deux possibilités de préorganiser le tecton organique dans le but de former un réseau hélicoïdal. La première serait d'utiliser un tecton organique bidendate chiral où les sites de coordination sont divergents, tecton **27** ou **29**, et de le confronter à un métal de géométrie de coordination coudée, avec un coude proche de 90° . La deuxième est l'utilisation d'un tecton organique convergent, tecton **31** ou **32**, dépourvu de plan de symétrie entre les entités coordinantes.

Il est intéressant de souligner que nous avons utilisé des tectons organiques plutôt rigides, en effet les tectons utilisés les entités coordinantes n'ont pas un grand degré de liberté pour leur orientation dans l'espace.

IV) Bibliographie:

1. D. J. Hill, M.J. Mio, R.B. Prince, T.S. Hughes, J.S. Moore, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 3893.
2. D.A. Langs, *Science*, **1988**, 241, 188 ; B.M. Bruckhart, W.A. Pangborn, W.L. Duax, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1998**, 95, 12950; B.A. Wallace, *BioEssays*, **2000**, 22, 227 ; R.D.B. Fraser, T.P. Macray, E. Suzuki, K. Beck, B. Brodsky, *J. Struct. Biol.*, **1998**, 122, 17.
3. J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, USA., **1987**, 84, 2565; E. D. Constable, in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. Atwood, J. E. D. Davies; D. D. MacNicol, F. Vögtle, Pergamon, **1996**, 9 (Vol. Eds. J. P. Sauvage, M. W. Hosseini), 213; C. Piguet, G. Bernardinelli and G. Hopfgartner, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2005; M. Albrecht, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 3457.
4. D. Whang, J. Heo, C.A. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 2361.
5. M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 2327; L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3812; M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.*, **1999**, 46, 173; R. W. Saalfrank, H. Maid, F. Hampel, K. Peters, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1859; K. Nomiya S. Takahashi, R. Noguchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1343 ; S. Sailaja, M. V. Rajasekharan, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 4586; A. Erxleben, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2928; D. M. Ciurtin, N. G. Pshirer, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, H.-C. zur Loye, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 2743; F. Tuna, J. Hamblin, G. Clarkson, W. Errington, N. W. Alcock, M. J. Hannon, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4957 ; X.-M. Chen, G.-F. Liu, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 4811.
6. C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. White, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 920; W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1999**, 2313; B. Schmaltz, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2001**, 1242; A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 1898; A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas-Gruber, *Chem. Commun.*, **2003**, 472.

Conclusion générale

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail, les concepts de la tectonique moléculaire ont été appliqués à la conception d'architectures assemblées par liaisons de coordination ou hydrogène. Nous avons, dans un premier temps, synthétisé les tectons organiques. Ces derniers, pouvant être classés en trois grandes familles, ont été mis en présence de différents sels métalliques, sous des conditions d'auto-assemblage, ce qui nous a permis d'obtenir les architectures présentées dans ce manuscrit. Celles-ci ont toutes été obtenues à l'état cristallin et analysées par diffraction des rayons X.

La première famille (tectons **1** à **12**) est basée sur des tectons organiques possédant un espaceur flexible, une chaîne polyéthylèneglycol. En jouant sur la longueur de l'espaceur de ces tectons, nous avons cherché le rôle de la longueur nécessaire de la chaîne polyéthylèneglycol sur la topologie et la nature des produits obtenus.

Pour les tectons **2** à **5**, utilisant des entités coordinantes de type pyrazol, nous n'avons obtenu que des entités discrètes. Ces dernières sont formées d'un tecton organique et d'un centre métallique à l'exception du tecton **5**. En effet, ce dernier a formé une entité discrète composée de deux tectons organiques et deux centres métalliques. En attendant la preuve par l'expérience, il est raisonnable de penser que nous pourrions former des réseaux infinis en utilisant un tecton organique possédant un espaceur composé de six ou sept ponts éthylèneglycols.

Les tectons **7** à **12** ont été fonctionnalisés par des pyridines. Des résultats précédents au laboratoire ont démontré que de tels tectons, comportant un espaceur éthylèneglycol de quatre, cinq ou six ponts, forment des réseaux infinis. Nous avons donc synthétisé des tectons organiques possédant un espaceur plus court à savoir un, deux et trois ponts éthylèneglycol. Nous n'avons obtenu que des entités discrètes. Malheureusement, une seule structure a été obtenue avec un tecton ayant un espaceur composé de trois ponts éthylèneglycol. Bien que ce soit une entité discrète, il est nécessaire d'obtenir d'autres résultats pour affirmer que l'espaceur est trop court pour former un réseau infini.

Il est important de souligner que l'essentiel de nos résultats a été obtenu avec de l'argent comme centre métallique. Les tectons organiques s'enroulent autour du métal et par conséquent, la longueur limite de l'espaceur permettant la formation d'un réseau infini à la place d'une entité discrète dépend du diamètre du métal.

La deuxième famille (tectons **13** à **26**) est basée sur des tectons organiques plus rigides. Nous avons constaté que l'utilisation de tels tectons organiques rigides peut conduire à la formation de réseaux infinis dont nous pouvons contrôler la dimensionalité en choisissant judicieusement la géométrie de coordination du sel métallique. De plus, la prévision de la topologie résultant de l'auto-assemblage est possible grâce à cette rigidité des tectons organiques. Il est intéressant de souligner que, bien que nous ayons utilisé la liaison de coordination pour former des réseaux, d'autres interactions, telles que des ponts μ_2 , des interactions π - π ou des interactions de type aurophilique, conduisent à des résultats inattendus d'un point de vue topologie de par la stabilisation qu'elles apportent.

La dernière partie de ce travail a porté sur des tectons organiques chiraux. Dans un premier temps, nous avons cherché à inscrire deux informations dans les tectons organiques dans le but d'obtenir des réseaux en forme d'hélice, d'une part, une divergence entre les entités coordinantes qui pourrait constituer les pas de l'hélice, et d'autre part la chiralité en synthétisant des tectons organiques énantiomériquement purs qui pourraient nous permettre d'obtenir des réseaux énantiomériquement purs.

Les premiers tectons organiques sont basés sur le trans-cyclohexane-1,2-diol dont les deux énantiomères 1R,2R et 1S,2S ont été fonctionnalisés par des entités de type pyridine. L'auto-assemblage de ces tectons organiques avec différents sels métalliques a montré qu'une architecture hélicoïdale peut être obtenue. Ce résultat a été obtenu, en particulier, avec du nitrate de cuivre qui présente alors une géométrie de coordination carrée plane. Le pas de l'hélice est formé par le tecton organique qui s'appuie sur les centres métalliques formant un réseau bidimensionnel où les hélices sont reliées entre elles par les centres métalliques. La formation de l'hélice ne nécessite donc que deux sites de coordination du métal. Ce résultat semble montrer que ces tectons organiques peuvent former des hélices avec un centre métallique présentant deux sites de coordination orientés à 90° . Malheureusement nous n'avons pas encore pu démontrer cette hypothèse.

Par la suite, dans le même esprit, nous avons synthétisé des tectons organiques chiraux, dont les entités coordinantes sont convergentes, et qui pourraient posséder les pas de l'hélice dans leur squelette. Cette voie nous a permis d'obtenir des architectures hélicoïdales avec des centres métalliques adoptant des géométries de coordination de type linéaire.

Enfin, nous avons montré qu'il est possible de former des architectures hélicoïdales purement organiques par liaisons hydrogène en utilisant des tectons auto-complémentaires dont le pas de l'hélice est inscrit dans leur squelette.

Les résultats obtenus au cours de ce travail ont permis de montrer l'habilité de certains tectons à former des réseaux moléculaires de coordination dans des conditions d'auto-assemblage. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des réseaux de topologie et de dimension désirée en choisissant judicieusement le couple tecton organique/ tecton métallique. Des travaux sont en cours au laboratoire pour compléter ces résultats et ainsi obtenir de nouveaux réseaux avec d'autres centres métalliques.

Solvants et appareillages

A) Solvants:a) analytiques:

Alcool isopropylique (Carlo Erba – 99,7%)
 Chlorobenzène (Sds – 99%)
 Chloroforme (Normapur – 99,2%)
 Diméthylformamide (Normapur – 99,8%)
 Diméthylsulfoxyde (Sds – 99,5%)
 Ethanol (Riedel de Haën – 99,8 %)
 Méthanol (Carlo Erba – 99,9 %)
 1,1,2,2-tétrachloroéthane (Aldrich – 98%)
 Tétrahydrofuranne (Prolabo – 99,9 %)

b) techniques:

Aceéate d'ethyl (Carlo Erba – 99%)
 Acétone (Carlo Erba – 99,8%)
 Chloroforme (Carlo Erba – 99,8%)
 Cyclohexane (Carlo Erba – 99%)
 Dichlorométhane (Carlo Erba – 99,5%)
 Ethanol (Carlo Erba – 95%)
 Ether (Carlo Erba – 99,8%)
 Methanol (Carlo Erba – 99,9%)

B) Solvants anhydres:

Diméthylformamide (Normapur – 99,8%) sur tamis moléculaire
 THF sur sodium.

C) Supports chromatographiques**1) Chromatographie préparative sur colonne**

Silice : Kieselgel 60 (0,063-0,2 mm), Merck
 Alumine : Aluminiumoxid 90 (0,063-0,2 mm), Merck

2) Chromatographie sur couche mince (CCM)

Silice : Polygram Sil G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel, 805021)
 Alumine : Polygram Alox G/UV₂₅₄ (Macherey-Nagel, 802021)

D) Cristallisation**1) Verrerie**

Les tubes de cristallisation utilisés sont des tubes de verre ordinaire d'une longueur d'environ 15 à 20 centimètres et d'un diamètre intérieur de 4 millimètres. Les tubes sont fermés à l'aide de bouchons en liège. La variation de la longueur et du diamètre va permettre de moduler la vitesse de diffusion du non solvant dans le solvant.

2) Techniques de cristallisation

La diffusion lente: une solution contenant l'espèce à cristalliser est placée dans un tube de cristallisation puis recouverte d'un non-solvant. Ou une espèce, en solution dans un solvant chloré, est placée dans un tube de cristallisation (0,5 mm de diamètre, 15 cm de long) puis recouverte d'une solution éthanolique d'une deuxième espèce.

La diffusion réactive: la première solution est placée dans le tube à cristalliser puis recouverte d'un tampon (composé des deux solvants utilisés) puis de la deuxième solution.

La cristallisation par évaporation lente: une espèce en solution est placée dans un pilulier, les cristaux sont obtenus après évaporation du solvant.

E) Appareils et services

A) RMN

Les spectres RMN ont été réalisés sur les spectromètres Bruker WP 200 SY (200 MHz) et Bruker AC 300 (300 MHz) à 298 K.

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (en ^1H : acétone- d_6 : 2,05 ppm – CDCl_3 : 7,26 ppm – CD_3CN : 1,94 ppm – CD_3OD : 3,36 ppm – $\text{DMSO-}d_6$: 2,5 ppm ; en ^{13}C : CDCl_3 : 77 ppm – CD_3CN : 1 et 118 ppm – $\text{DMSO-}d_6$: 39 ppm). Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne, puis entre parenthèses :

- multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, t : triplet, dd : doublet de doublet, m : multiplet)
- nombre de protons impliqués
- constante de couplage en Hertz

B) Analyse élémentaire

Les analyses ont été effectuées en partie par Mme Desvignes du Service de microanalyse de Strasbourg, et en partie par le service d'analyses élémentaires de l'institut Charles Sadron à Strasbourg.

C) Point de fusion

Les points de fusion ont été pris en tube capillaire sur un appareil de type *Büchi SMP-20* ou sur un appareil digital à point de fusion *Thomas-Hoover* (Electrothermal). Les valeurs ne sont pas corrigées.

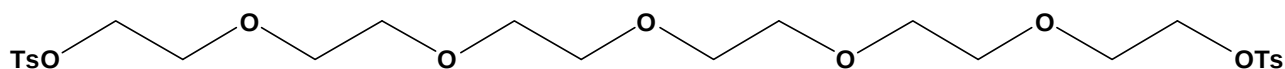
D) Radiocristallographie

Les structures RX ont été résolues au laboratoire de cristallographie et de chimie structurale de Strasbourg par le Dr. André De Cian et Nathalie Grüber-Kyritsakas sur un diffractomètre Kappa CCD, radiation $\text{MoK}\alpha$ graphite monochromatique ou au laboratoire de chimie de coordination organique par Nathalie Grüber-Kyritsakas et Veronique Bulach sur un diffractomètre X8apex, radiation $\text{MoK}\alpha$ graphite monochromatique.

Partie Expérimentale

Synthèse des tectons

Produit 1: N-N'-bistosyléthyl-hexaéthylèneglycol :



Sous argon, l'héxaéthylène glycol (1g, 3,5 mmol) est ajouté à une solution d'hydrure de sodium (210 mg, 8,8 mmol, 2,5 équivalents) dans 25 mL de DMF anhydre. La solution est agitée pendant 30 minutes à température ambiante, puis le chlorure de tosyle (2g, 10,6 mmol, 3 équivalents) est à son tour ajouté et la solution est agitée, sous argon, à température ambiante, pendant 12 heures. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur silice (CH_2Cl_2 / 3% MeOH). Le produit (1,06 g, rdt= 76 %) est isolé sous la forme d'une huile jaune pâle.

Formule brute : $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_{11}\text{S}_2$

Masse molaire : 586,67 g/mol

Analyse élémentaire (%) :	Calculée:	C = 53,23 – H = 5,84.
	Mesurée:	C = 53,12 – H = 5,74.

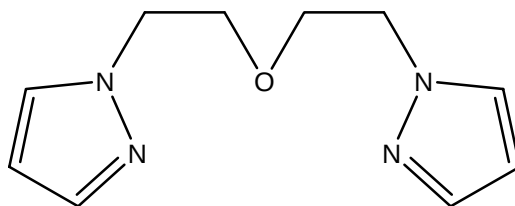
RMN ^1H (CDCl_3): 2,43 (s, 6H); 3,6 (m, 20H); 4,15 (m, 4H); 7,33 (m, 4H); 7,76 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 21,6, 68,6, 69,2, 70,4, 70,5, 70,7, 71,3, 127,9, 129,8, 132,9, 144,7.

Synthèse générale des produits 2 à 6:

Procédure: Sous argon, le dérivé tosylé (1,3 mmol) est additionné à une solution d'hydrure de sodium (50% dans l'huile) (9,1 mmol, 7 équivalents) et de pyrrazole (3,9 mmol, 3 équivalents) dans 5 mL de DMF anhydre. La solution est chauffée à 80°C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé, le résidu est repris dans l'éther et filtré par gravité. Après évaporation de l'éther, le résidu est chromatographié sur colonne de silice (CH_2Cl_2 / 3% MeOH). Le produit est isolé sous la forme d'une huile jaune pâle.

Produit 2: *N-N'-bispyrazolyléthyl-diéthylèneglycol:*



Rendement : 63%.

Aspect: huile jaunâtre.

Formule brute : $C_{10}H_{14}ON_4$

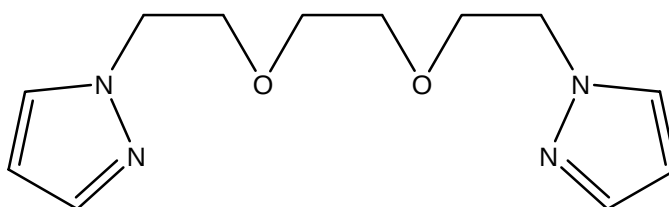
Masse molaire : 206,0 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 58,27 – H = 7,13 – N = 27,13.
	Mesuré:	C = 58,25 – H = 7,10 – N = 27,14

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,9 (m, 4H); 4,18 (m, 4H); 6,16 (m, 2H); 7,25 (m, 2H); 7,44 (m, 2H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 51,8, 69,7, 105,4, 129,9, 139,3.

Produit 3: *N-N'-bispyrazolyléthyl-triéthylèneglycol:*



Rendement : 74%.

Aspect : huile jaune.

Formule brute : $C_{12}H_{18}O_2N_4$

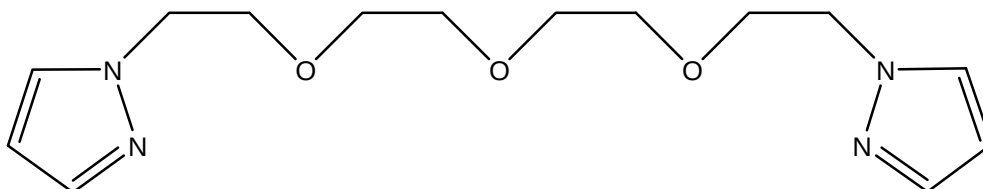
Masse molaire : 250 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 57,58 – H = 7,25 – N = 22,38.
	Mesuré:	C = 57,42 – H = 7,12 – N = 22,46.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,46 (m, 4H); 3,76 (m, 4H); 4,25 (m, 4H); 6,19 (m, 2H); 7,43 (m, 2H); 7,47 (m, 2H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 52,0, 69,9, 70,5, 105,3, 130,0, 139,3.

Produit 4 : *N-N'*-bispyrazolyléthyl-tétraéthylèneglycol:



Rendement : 79%.

Aspect : huile jaunâtre.

Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_4$

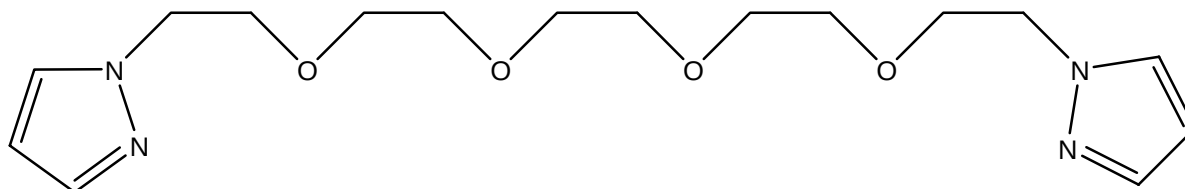
Masse molaire : 294,35 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 57,13 – H = 7,53 – N = 19,03
	Mesuré:	C = 56,75 – H = 7,65 – N = 18,37

RMN ^1H (CDCl_3): 3,42 (s, 8H); 3,72 (t, 4H, $J = 5,4$ Hz); 4,19 (t, 4H, $J = 5,4$ Hz); 6,11 (t, 2H, $J = 1,9$ Hz); 7,38 (d, 4H, $J = 1,9$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 51,9, 69,8, 70,3, 70,5, 105,2, 130,0, 139,2.

Produit 5 : *N-N'*-bispyrazolyléthyl-pentaéthylèneglycol :



Rendement : 85%.

Aspect : huile jaunâtre.

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$

Masse molaire : 338,41 g/mol

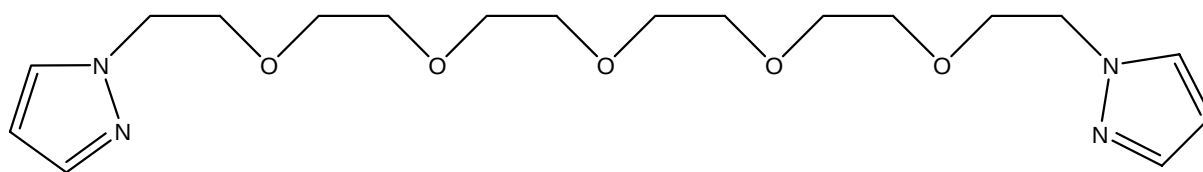
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 56,79 – H = 7,74 – N = 16,56.

 Mesuré: C = 56,75 – H = 7,65 – N = 16,35.

RMN ¹H (CDCl₃): 3,60 (m, 12H); 3,80 (t, 4H, J = 5,1 Hz); 4,30 (t, 4H, J = 5,1 Hz); 6,20 (t, 2H, J = 2,1 Hz); 7,50 (d, 4H, J = 2,1 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃): 21,5, 51,9, 69,8, 70,4, 105,2, 127,9, 130,0, 139,1.

Produit 6: N-N'-bispyrazolyléthyl-hexaéthylèneglycol :



Rendement: 67%.

Aspect: huile jaunâtre.

Formule brute : C₁₈H₃₀O₅N₄

Masse molaire : 382,46 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 56,53 – H = 7,91 – N = 14,65.

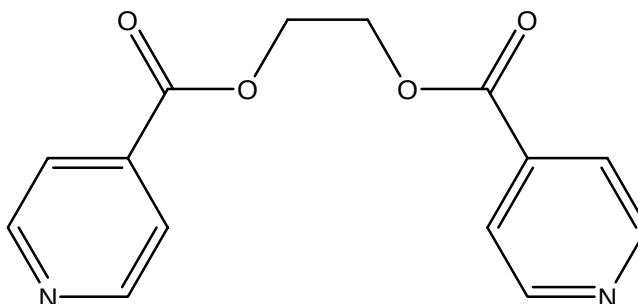
 Mesuré: C = 56,46 – H = 7,87 – N = 14,56.

RMN ¹H (CDCl₃): 3,58 (m, 8H); 3,83 (t, 4H, J = 5,2 Hz); 4,29 (t, 4H, J = 5,3 Hz); 6,22 (t, 2H, J = 2,1 Hz); 7,50 (d, 4H, J = 2,1 Hz).

RMN ¹³C (CDCl₃): 52,0, 69,9, 70,4, 70,5, 70,6, 71,2, 105,3, 130,0, 139,3.

Synthèse générale des produits 7 à 24 et 27 à 36:

Procédure : L'alcool (4,8 mmol) est ajouté sous argon à une solution de chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure (12 mmol, 2,5 eq) dans 30 ml de THF anhydre. La solution est agitée pendant 15 minutes et 5 mL de triéthylamine sont ajoutés. La solution est alors agitée pendant 12 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé sous pression réduite. Une extraction est alors réalisée (hydrogénocarbonate de sodium saturé 30mL/ dichlorométhane 3x50mL). Le produit est alors chromatographié sur colonne de silice (CH₂Cl₂, puis 2% MeOH).

Produit 7: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol:

Rendement : 51%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{14}H_{12}O_4N_2$

Masse molaire : 272 g/mol

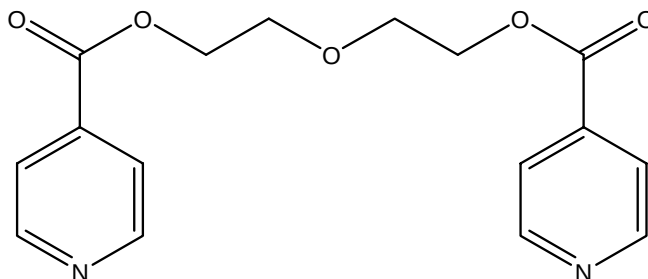
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 61,76 – H = 4,44 – N = 10,29.

 Mesuré: C = 61,59 – H = 4,53 – N = 9,96.

RMN 1H ($CDCl_3$): 4,71 (s, 4H); 7,84 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz); 8,79 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 63,2, 122,8, 136,7, 150,7, 164,9.

Point de fusion : 171°C

Produit 8: Bis-4-carboxypyridyl diéthylène glycol:

Rendement : 33%.

Aspect : huile jaune pâle.

Formule brute : $C_{16}H_{16}O_5N_2$

Masse molaire : 316 g/mol

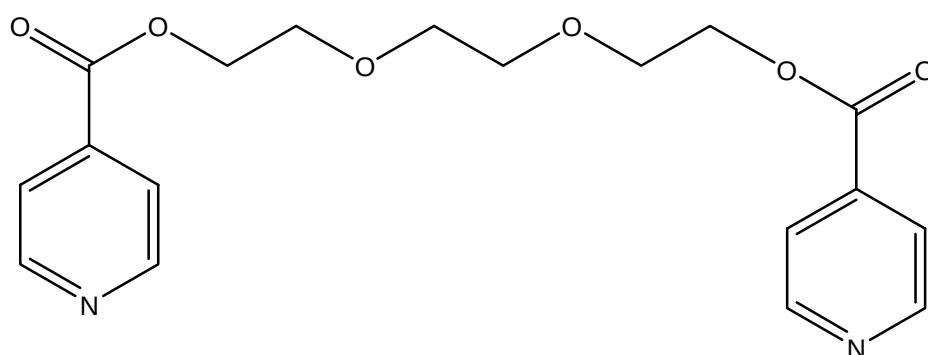
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 60,75 – H = 5,10 – N = 8,86.

 Mesuré: C = 60,73 – H = 5,28 – N = 8,85.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,86 (m, 4H); 4,51 (m, 4H); 7,80 (m, 4H); 8,72 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 64,5, 68,9, 122,8, 137,0, 150,5, 165,5.

Produit 9: *Bis-4-carboxypyridyl triéthylène glycol:*



Rendement : 63%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$

Masse molaire : 360 g/mol

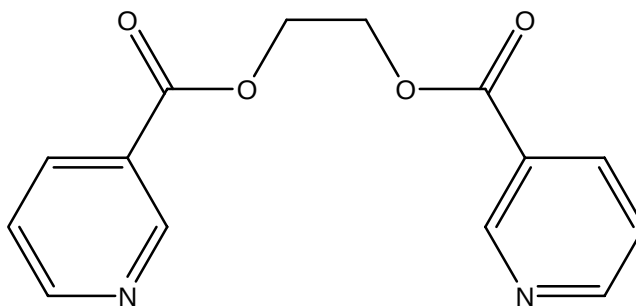
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 59,99 – H = 5,59 – N = 7,77.

 Mesuré: C = 59,85 – H = 5,66 – N = 7,60.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,70 (s, 4H); 3,83 (m, 4H); 4,50 (m, 4H); 7,85 (m, 4H); 8,77 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 64,7, 69,0, 70,7, 122,9, 150,5, 165,0.

Point de fusion : 49°C.

Produit 10: Bis-3-carboxypyridyl éthylène glycol:

Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 77%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{14}H_{12}O_4N_2$

Masse molaire : 272 g/mol

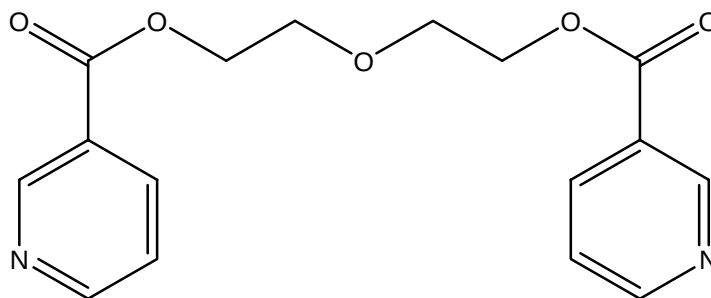
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 61,76 – H = 4,44 – N = 10,29.

 Mesuré: C = 61,79 – H = 4,49 – N = 10,26.

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,84 (m, 4H); 4,50 (m, 4H); 7,33 (m, 2H); 8,23 (m, 2H); 8,73 (m, 2H); 9,18 (m, 2H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 64,2, 69,0, 123,2, 125,8, 137,0, 150,9, 153,5, 165,1.

Point de fusion : 117°C.

Produit 11: Bis-3-carboxypyridyl diéthylène glycol:

Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 60%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{16}H_{16}O_5N_2$

Masse molaire : 316 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 60,75 – H = 5,10 – N = 8,86.

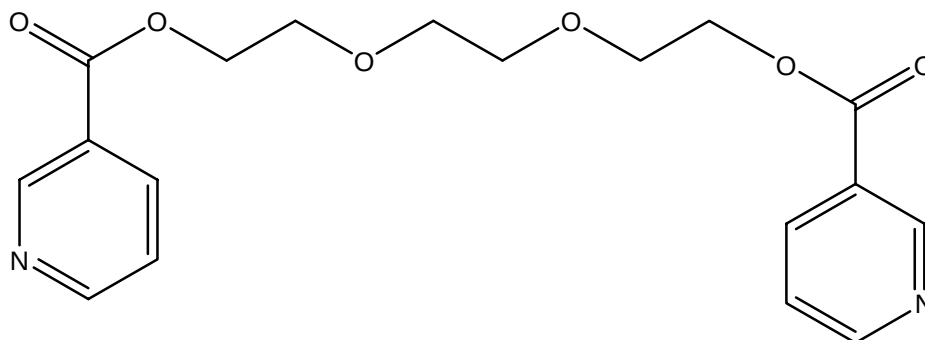
 Mesuré: C = 60,80 – H = 5,29 – N = 8,89.

RMN 1H ($CDCl_3$): 3,79 (m, 4H); 4,50 (m, 4H); 7,33 (m, 2H); 8,23 (m, 2H); 8,73 (m, 2H); 9,18 (m, 2H).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 64,2, 69,0, 122,8, 125,8, 137,0, 150,9, 153,5, 165,1.

Point de fusion : 53°C

Produit 12: Bis-3-carboxypyridyl triéthylène glycol:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 53%.

Aspect : huile jaune pâle.

Formule brute : $C_{18}H_{20}O_6N_2$

Masse molaire : 360 g/mol

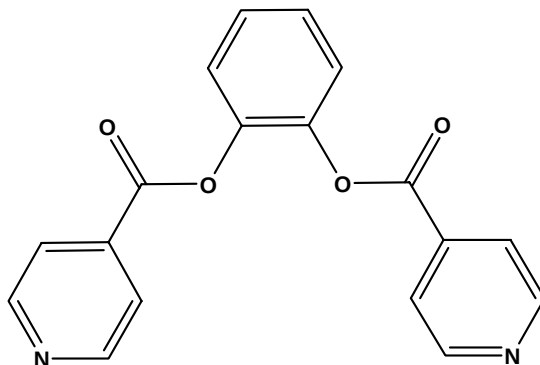
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 59,99 – H = 5,59 – N = 7,77.

 Mesuré: C = 59,84 – H = 5,60 – N = 7,68.

RMN ^1H (DMSO): 3,62 (s, 4H); 3,75 (m, 4H); 4,09 (m, 4H); 7,55 (m, 2H); 8,26 (m, 2H); 8,81 (m, 2H); 9,06 (m, 2H).

RMN ^{13}C (DMSO): 64,8, 68,6, 70,3, 124,3, 126,0, 137,3, 150,4, 154,1, 165,1.

Produit 13: Ester 4-pyridincarboxylique, 1,2-phénylène:



Rendement: 35%.

Aspect: solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$

Masse molaire : 320,30 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 67,48 – H = 3,78 – N = 8,75.

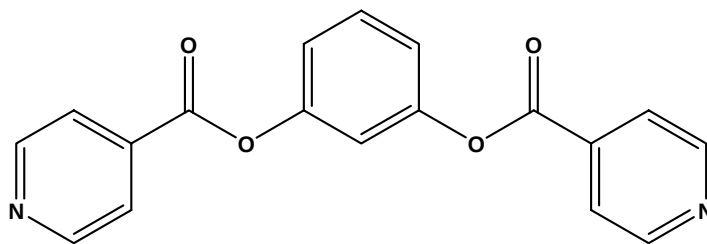
Mesuré: C = 67,26 – H = 3,75 – N = 8,68.

RMN ^1H (CDCl_3): 7,36 (m, 4H); 7,8 (dd, 4H, $J = 1,4$ et $4,4$ Hz); 8,71 (dd, 4H, $J = 1,4$ et $4,4$).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 122,4, 123,2, 127,9, 150,1, 135,8, 141,5, 163,4.

Point de fusion : 112°C .

Produit 14: ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène:



Rendement : 33%.

Aspect: solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{12}O_4N_2$

Masse molaire : 320,3 g/mol

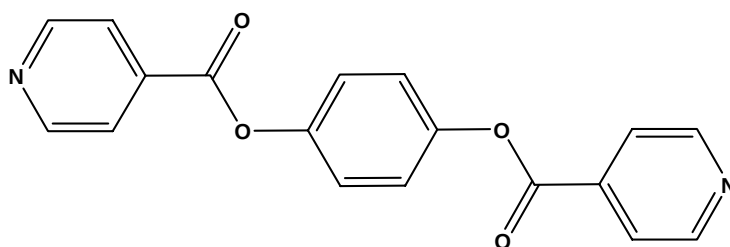
Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 67,48 – H = 3,78 – N = 8,75
	Mesuré:	C = 67,55 – H = 3,74 – N = 8,75

RMN 1H (CDCl₃): 7,37 (m, 4H); 7,79 (dd, 4H, J = 1,4 et 4,4 Hz); 8,72 (dd, 4H, J = 1,4 et 4,4).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 122,5, 123,1, 125,3, 151,8, 148,5, 164,3.

Point de fusion : 137°C.

Produit 15: ester 4-pyridincarboxylique, 1,4-phénylène :



Rendement : 39%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{12}O_4N_2$

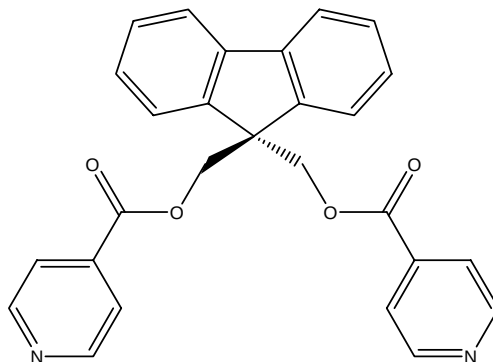
Masse molaire : 320,30 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 67,48 – H = 3,78 – N = 8,75
	Mesuré:	C = 67,46 – H = 3,75 – N = 8,69

RMN 1H (CDCl₃): 7,34 (m, 4H); 7,82 (dd, 4H, J = 1,4 et 4,4 Hz); 8,66 (dd, 4H, J = 1,4 et 4,4).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 115,1, 119,6, 123,8, 130,9, 150,4, 136,3, 163,2.

Point de fusion : 223°C

Produit 19: Fluorene-9,9-dimethanol,diisonicotinoate:

Rendement : 75%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{27}H_{20}N_2O_4$

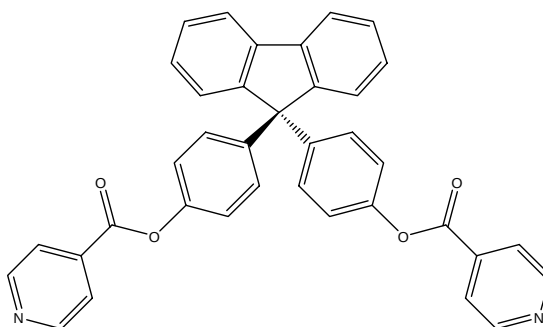
Masse molaire : 436,47 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 74,30 – H = 4,62 – N = 6,42.
	Mesuré:	C = 74,10 – H = 4,77 – N = 6,35.

RMN 1H ($CDCl_3$): 4,76 (s, 4H, CH_2); 7,35 (t, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 7,48 (t, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 7,66 (d, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 7,76 (d, 4H, $^3J = 4,6$ Hz); 7,82 (d, 2H, $^3J = 7,7$ Hz); 8,79 (d, 4H, $^3J = 4,6$ Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 53,4, 67,1, 120,5, 122,6, 124,5, 127,7, 129,0, 136,8, 140,9, 143,9, 150,7, 164,7.

Point de fusion: 143°C

Produit 20: Fluorene-9,9-diphenol,diisonicotinoate:

Rendement : 75%.

Aspect : poudre blanche.

Formule brute : $C_{37}H_{24}O_4N_2$

Masse molaire : 560,61 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 79,27 – H = 4,32 – N = 5,10.

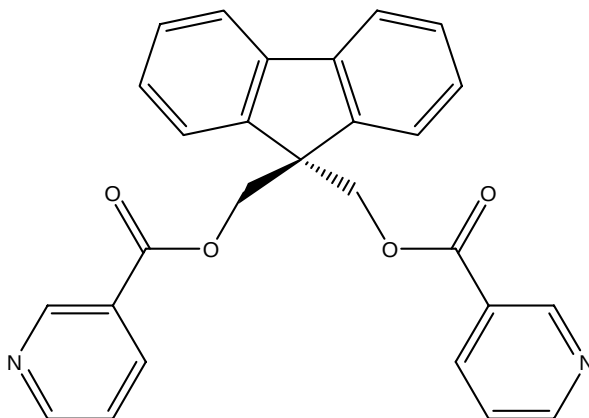
 Mesuré: C = 79,58 – H = 4,35 – N = 5,34.

RMN 1H ($CDCl_3$): 7,10 (d, 4H, $^3J = 6,8$ Hz); 7,32 (m, 6H); 7,40 (m, 4H); 7,79 (d, 2H, $^3J = 7,3$ Hz); 7,96 (dd, 4H, $^3J = 6$ Hz); 8,85 (dd, 4H, $^3J = 6$ Hz, $^4J = 1,4$ Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 64,6, 120,3, 121,1, 123,1, 126,1, 127,8, 127,9, 129,3, 136,7, 140,0, 143,8, 149,2, 150,5, 150,8, 163,6.

Point de Fusion = 284°C

Produit 21: Fluorene-9,9-dimethanol,dinicotinoate:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 73%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{27}H_{20}N_2O_4$

Masse molaire : 436,47 g/mol

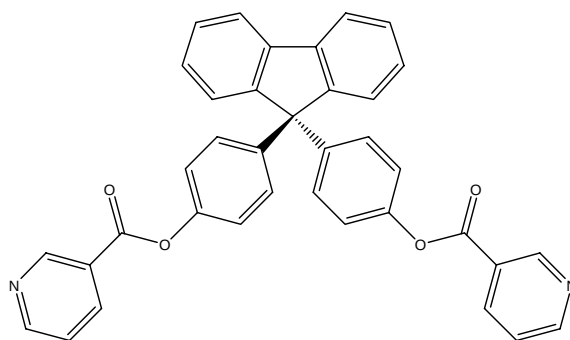
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 74,30 - H = 4,62 - N 6,42.
 Mesuré: C = 74,49 - H = 4,73 - N 6,47.

RMN ^1H : (CDCl_3): 4,77 (s, 4H, CH_2); 7,40 (m, 6H); 7,68 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,5$ Hz); 7,82 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,5$ Hz); 8,22 (dt, 2H, $^3\text{J} = 7,9$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz); 8,78 (dd, 2H, $^3\text{J} = 7,8$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz) ; 9,16 (d, 2H, $^4\text{J} = 1,9$ Hz).

RMN ^{13}C : (CDCl_3): 53,3, 66,8, 120,5, 123,4, 124,6, 125,7, 127,6, 128,9, 137,0, 140,9, 144,0, 150,7, 153,6, 164,8.

Point de Fusion = 125°C

Produit 22: Fluorene-9,9-diphenol,dinicotinoate:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement: 75%.

Aspect : poudre blanche.

Formule brute : $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$

Masse molaire : 560,61 g/mol

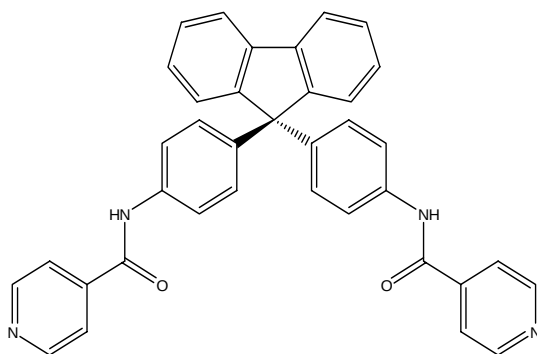
Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 79,27 – H = 4,32 – N = 5,00.
 Mesuré: C = 78,81 – H = 4,30 – N = 5,34.

RMN ^1H (CDCl_3): 7,10 (dd, 4H, $^3\text{J} = 6,6$ Hz, $^4\text{J} = 2,9$ Hz); 7,30 (m, 6H); 7,45 (m, 6H); 7,79 (d, 2H, $^3\text{J} = 7,5$ Hz); 8,41 (dt, 2H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz); 8,84 (dd, 2H, $^3\text{J} = 3,1$ Hz, $^4\text{J} = 1,8$ Hz) ; 9,36 (d, 2H, $^4\text{J} = 0,7$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 64,6, 120,3, 121,2, 123,4, 125,5, 126,1, 127,8, 127,9, 129,3, 137,6, 140,0, 143,6, 149,2, 150,6, 151,3, 153,9, 163,8.

Point de Fusion = 234°C.

Produit 23: *N,N'-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene) bis-isonicotinamide:*



Rendement: 52%.

Aspect: solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{37}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$

Masse molaire : 558.64 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 79,55 – H = 4,69 – N = 10,03.

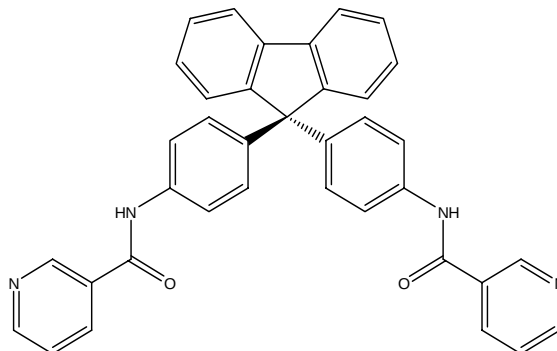
Mesurée: C = 79,46 – H = 4,77 – N = 9,86.

RMN ^1H (CDCl_3): 7,25 (m, 8H); 7,37 (t, 2H, $^3\text{J} = 7,2$ Hz); 7,48 (d, 4H, $^3\text{J} = 8,6$ Hz); 7,66 (dd, 4H, $^3\text{J} = 6$ Hz, $^4\text{J} = 1,4$ Hz); 7,77 (d, 2H, $^3\text{J} = 8,2$ Hz); 7,83 (s, 2H); 8,78 (dd, 4H, $^3\text{J} = 6$ Hz, $^4\text{J} = 1,3$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 64,6, 101,7, 120,3, 120,4, 120,9, 125,9, 127,7, 127,8, 128,8, 135,9, 140,0, 141,9, 142,6, 150,7, 163,8.

Point de Fusion = 179°C.

Produit 24: *N,N'*-(9*H*-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene) bis-nicotinamide:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 66%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{37}H_{26}N_4O_2$

Masse molaire : 558,6 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 79,55 – H 4,69 – N 10,03.

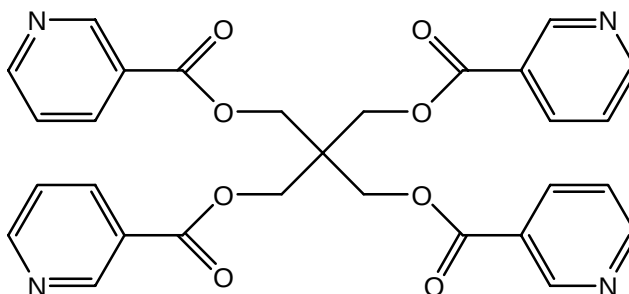
Trouvée: C = 79,42 – H 4,73 – N 10,14.

RMN 1H ($CDCl_3$): 7,27 (m, 6H); 7,42 (m, 6H); 7,50 (d, 4H, $^3J = 7,5$ Hz); 7,77 (s, 2H); 7,79 (d, 2H, $^3J = 7,5$ Hz); 8,18 (dt, 2H, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz); 8,76 (dd, 2H, $^3J = 3,1$ Hz, $^4J = 1,7$ Hz); 9,05 (d, 2H, $^4J = 1,7$ Hz).

RMN ^{13}C (DMSO) : δ (ppm): 64,6, 120,7, 120,9, 123,9, 126,4, 128,0, 128,3, 130,9, 135,8, 137,9, 139,9, 141,5, 149,0, 151,1, 152,5, 164,3.

Point de Fusion = 315°C

Produit 25: Ester 3,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1,3-propènediyl :



Ce ligand est obtenu par le même mode opératoire que l'Ester 4,pyridincarboxilique,2,2-bis-[[4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1,3-propènediyl (produit 26), l'acide nicotinique à la place du chlorure d'acide isonicotinique. Nous obtenons le produit (3,37 g, rdt = 91 %) sous la forme d'un solide blanc.

Formule brute : $C_{29}H_{40}O_8N_4$

Masse molaire : 572,6 g/mol

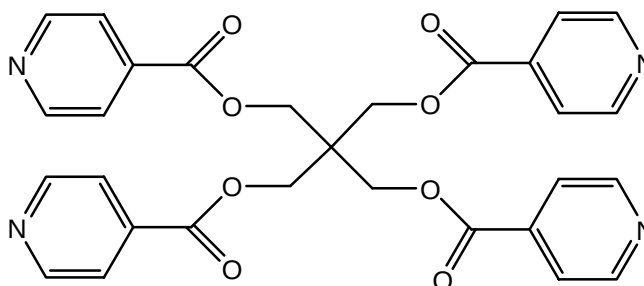
Analyse élémentaire (%):	Calculée:	C = 62,59 – H = 4,35 – N = 10,07.
	Mesuré:	C = 61,94 – H = 4,47 – N = 9,97.

RMN 1H (CDCl₃): 4,70(s, 8H); 7,77 (dd, 8H, J = 1,5 et 5,4 Hz); 8,77 (dd, 8H, J = 1,5 et 5,4 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 43,5, 63,2, 122,8, 136,6, 150,9, 164,2.

Point de fusion : 145°C.

Produit 26: Ester 4,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl:



A 35 mL de pyridine dégazée, le pentaerythritol (500mg, 3,7 mmol) est ajouté, et le chlorure d'acide isonicotinique hydrochlorure (3,3 g, 1,84 mmol, 5 équivalents) puis le mélange est porté à reflux pendant cinq heures. Après évaporation du solvant, une extraction

est réalisée ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$), et le solvant organique évaporé à nouveau. Le résidu est repris dans l'éther, filtré par gravité et rincé plusieurs fois. Après évaporation nous obtenons un solide blanc (2,34 g, rdt = 90%).

Formule brute : $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_8\text{N}_4$

Masse molaire : 572,6 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 62,59 – H = 4,35 – N = 10,07.

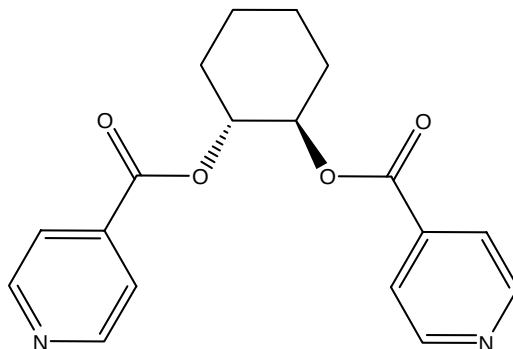
Mesuré: C = 62,72 – H = 4,39 – N = 10,26.

RMN ^1H (CDCl_3): 4,70(s, 8H); 7,77 (dd, 8H, J = 1,5 et 5,4 Hz); 8,77 (dd, 8H, J = 1,5 et 5,4 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 43,6, 63,3, 122,5, 136,9, 150,1, 164,4.

Point de fusion : 142°C.

Produit 27: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol :



Rendement : 60%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$

Masse molaire : 326,3 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 66,25 – H = 5,56 – N = 8,58.

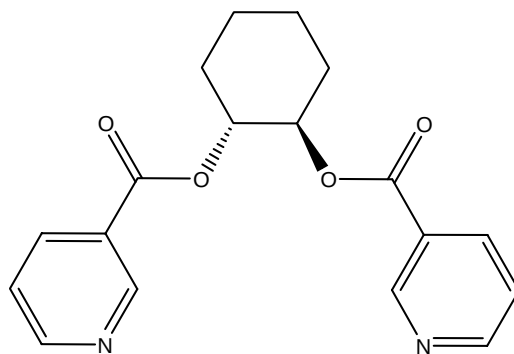
Mesuré: C = 66,70 – H = 5,73 – N = 8,46.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,45 (m, 2H); 1,62 (m, 2H); 1,82 (m, 2H); 1,21 (m, 2H); 5,23 (m, 2H); 7,71 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz); 8,65 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 23,2, 30,5, 75,8, 122,9, 137,4, 150,8, 164,3.

Pt fusion : 125 °C

Produit 28: *Bis-3-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol* :



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 43%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$.

Masse molaire : 326,3 g/mol.

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 66,25 – H = 5,56 – N = 8,58.

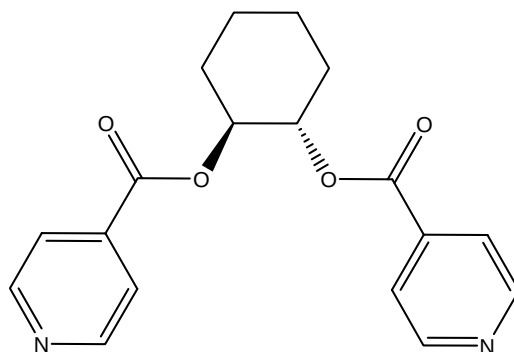
 Mesuré: C = 66,15 – H = 5,49 – N = 8,49.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,33 (m, 2H); 1,50 (m, 2H); 1,69 (m, 2H); 2,09 (m, 2H); 5,13 (m, 2H); 7,16 (dd, 2H, J = 7,8 Hz, 4,9 Hz); 8,06 (d, 2H, J = 8,0 Hz); 8,55 (d, 2H, J = 4,8 Hz); 8,98 (s, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 23,5, 30,1, 74,9, 123,6, 125,2, 136,6, 150,3, 153,7, 164,3.

Pt fusion : 80 °C.

Produit 29: *Bis-4-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol* :



Rendement : 51%.

Aspect: solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{18}O_4N_2$

Masse molaire : 326,35 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 66,25 – H = 5,56 – N = 8,58.

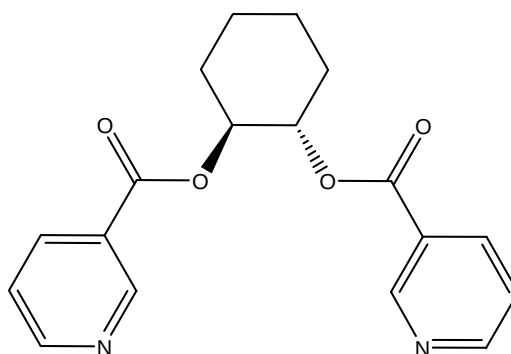
 Mesuré: C = 66,85 – H = 6,23 – N = 7,71.

RMN 1H ($CDCl_3$): 1,48 (m, 2H); 1,59 (m, 2H); 1,80 (m, 2H); 1,20 (m, 2H); 5,25 (m, 2H); 7,74 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz); 8,63 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,4 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$): 25,4, 32,7, 78,4, 122,3, 137,5, 150,9, 164,3.

Pt fusion : 95 °C.

Produit 30: Bis-3-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol :



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 69%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{18}O_4N_2$

Masse molaire : 326,35 g/mol

Analyse élémentaire (%): Calculée: C = 66,25 – H = 5,56 – N = 8,58.

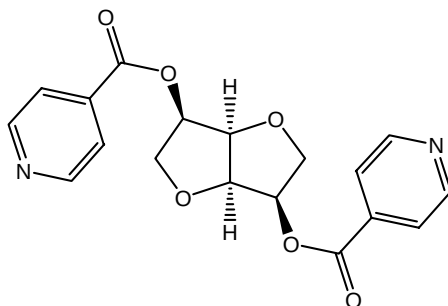
 Mesuré: C = 66,66 – H = 5,99 – N = 8,90.

RMN 1H (CDCl₃): 1,30 (m, 2H); 1,54 (m, 2H); 1,67 (m, 2H); 2,08 (m, 2H); 5,19 (m, 2H); 7,17 (dd, 2H, J = 7,8 Hz, 4,9 Hz); 8,04 (d, 2H, J = 8 Hz); 8,59 (d, 2H, J = 4,8 Hz); 8,94 (s, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 22,5, 29,2, 77,7, 124,9, 125,6, 136,9, 151,5, 154,3, 164,3,

Pt fusion : 73 °C.

Produit 31: diester 4-pyridine isomannide:



Rendement : 62%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{16}O_6N_2$

Masse molaire : 356.33 g/mol

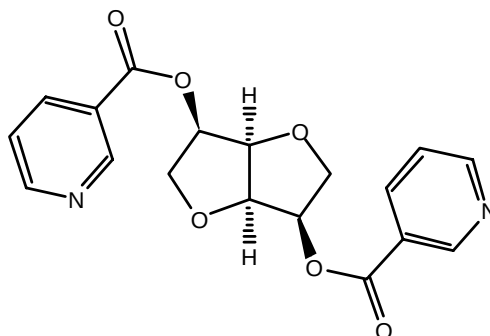
Analyse élémentaire (%): Analyse: C = 59,82 – H = 4,61 – N = 7,82.

 Théorique: C = 60,67 – H = 4,53 – N = 7,86.

RMN 1H (CDCl₃): 4,00 (m, 2H); 4,13 (m, 2H); 4,90 (m, 2H); 5,35 (m, 2H); 7,87 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,3 Hz); 8,79 (dd, 4H, J = 1,6 et 4,3 Hz).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 70,5, 74,7, 80,5, 122,8, 136,5, 150,7, 164,4.

Pt fusion : 145 °C.

Produit 32: diester 3-pyridine isomannide:

Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 60%

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{16}O_6N_2$

Masse molaire : 356,33 g/mol

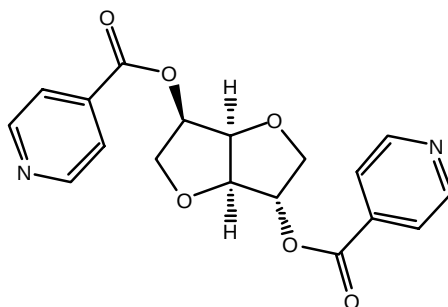
Analyse élémentaire (%): Analyse: C = 60,51 – H = 4,52 – N = 8,07.

 Théorique: C = 60,67 – H = 4,53 – N = 7,86.

RMN 1H (CDCl₃): 4,01 (m, 2H); 4,14 (m, 2H); 4,89 (m, 2H); 5,34 (m, 2H); 7,40 (m, 2H); 8,32 (m, 2H); 8,79 (m, 2H); 9,26 (dd, 2H, J = 0,8 Hz et 2,17 Hz),

RMN ^{13}C (CDCl₃): 70,6, 74,4, 8,6, 123,3, 125,3, 137,2, 151, 153,8, 164,6.

Pt fusion : 130 °C.

Produit 33: diester 4-pyridine isosorbide:

Rendement : 53%

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{16}O_6N_2$

Masse molaire : 356,33 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Analyse:	C = 60,40 – H = 4,46 – N = 7,91.
	Théorique:	C = 60,67 – H = 4,53 – N = 7,86.

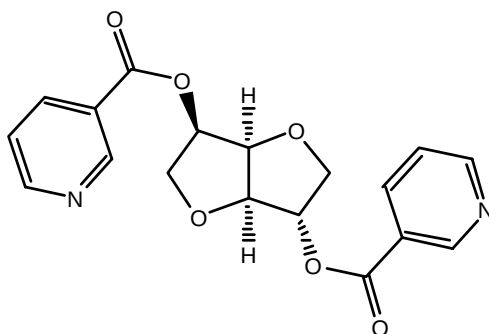
RMN 1H (CDCl₃): 4,07 (m, 4H); 4,67 (d, 1H, J = 4,7 Hz); 5,06 (t, 1H, J = 5,1 Hz); 5,43 (q, 1H, J = 5,2 Hz); 5,49 (s, 1H); 7,80 (d, 2H, J = 4,7); 7,86 (d, 2H, J = 4,7); 8,78 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl₃): 70,7; 73,2; 75,1; 79,0; 81,0; 86,0; 122,8; 136,5; 150,7; 164,3.

Pt fusion : 138 °C.

$[\alpha]_D = +41.8$

Produit 34: diester 3-pyridine isosorbide:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement : 58 %

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $C_{18}H_{16}O_6N_2$

Masse molaire : 356,33 g/mol

Analyse élémentaire (%):	Analyse:	C = 59,82 – H = 4,61 – N = 7,82.
	Théorique:	C = 60,67 – H = 4,50 – N = 7,86.

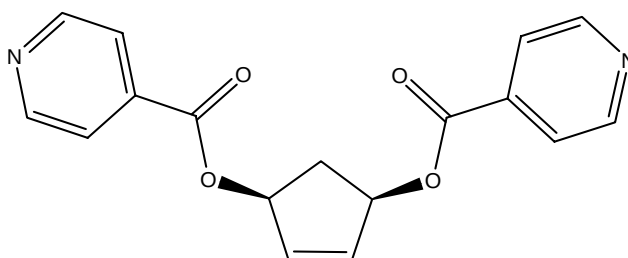
RMN ^1H (CDCl_3): 4,08 (m, 4H); 4,67 (d, 1H, $J = 4,7$ Hz); 5,08 (t, 1H, $J = 5,1$ Hz); 5,41 (m, 2H); 5,51 (m, 1H); 7,37 (m, 2H); 8,29 (m, 2H); 9,20 (d, 2H, $J = 0,8$ Hz); 9,25 (d, 2H, $J = 2,2$ Hz).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 70,5, 74,5, 80,6, 123,3, 125,3, 137,2, 151,0, 153,8, 164,6.

Pt fusion : 129 °C.

$[\alpha]_{\text{D}} = +32,0$

Produit 35: diester-(1,3)-(4-pyridine)-cis-cyclopent-4-ene:



Rendement : 55%.

Aspect : solide blanc.

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$

Masse molaire : 298 g/mol

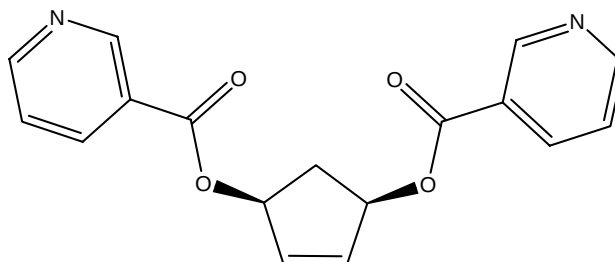
Analyse élémentaire (%):	Analyse:	C = 64,26 – H = 4,25 – N = 9,61.
	Théorique:	C = 64,85 – H = 4,73 – N = 9,46.

RMN ^1H (CDCl_3): 1,98 (m, 1H); 3,01 (m, 1H); 5,81 (m, 2H); 6,22 (m, 2H); 7,74 (m, 4H); 8,68 (m, 4H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 37,2; 77,9; 122,8; 134,8; 137,1; 150,5; 164,6.

Pt fusion : 81°C.

Produit 36: diester-(1,3)-(3-pyridine)-cis-cyclopent-4-ene:



Pour ce produit, le chlorure d'acide nicotinoïque hydrochlorure a été utilisé à la place du chlorure d'acide isonicotinoïque hydrochlorure.

Rendement: 48%.

Aspect: solide blanc.

Formule brute: $C_{16}H_{14}O_4N_2$

Masse molaire: 298 g/mol

Analyse élémentaire (%): Analyse: C = 65,37 – H = 4,80 – N = 8,87.

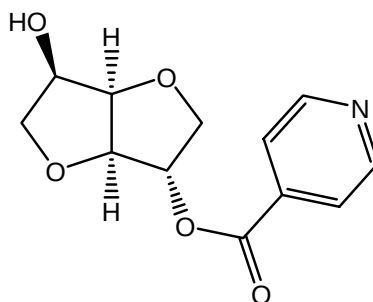
 Théorique: C = 64,85 – H = 4,73 – N = 9,46.

RMN 1H (CDCl₃): 2,1 (m, 1H); 3,15 (m, 1H); 5,90 (m, 2H); 7,4 (m, 2H); 8,32 (m, 2H); 8.79 (m, 2H); 9,26 (m, 2H),

RMN ^{13}C (CDCl₃): 37,3; 77,6; 123,3; 125,9; 134,8; 137,2; 150,9; 153,5, 164,8.

Pt fusion : 75°C.

Produit 37: Monoester 4-pyridine isomannide :



Dans 100 mL de tetrahydrofurane distillé, l'isomannide (1g, 6,8 mmole), puis le chlorure d'acide isonicotinoyl hydrochloride (1g, 5,5 mmol, 0,8 équivalent) sont ajoutés. La

solution est agitée pendant 15 minutes à température ambiante avant d'ajouter 3 mL de triéthylamine. Le tout est alors agité pendant 24 heures à température ambiante. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur colonne d'alumine ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$). Le produit est isolé sous la forme d'un solide blanc ($m = 0,4 \text{ g}$, rdt = 28 %).

Masse molaire : 251,24 g/mol

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$

Analyse élémentaire (%): Mesurée: C = 57,45, H = 5,30, N = 5,53.

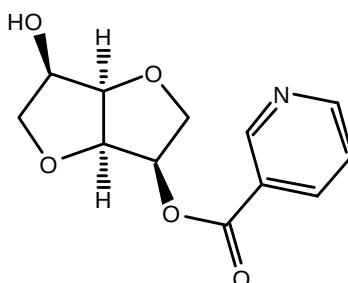
Calculée: C = 57,37, H = 5,22, N = 5,58

RMN ^1H (CDCl_3): 3,6 (m, 1H); 3,95 (m, 1H); 4,06 (m, 1H); 4,18 (m, 1H); 4,31 (m, 1H); 4,52 (m, 1H); 4,83 (m, 1H); 5,4 (q, 1H, $J = 5,6 \text{ Hz}$); 7,86 (dd, 2H, $J = 1,6$ et $4,1 \text{ Hz}$); 8,78 (dd, 2H, $J = 1,6$ et $4,4 \text{ Hz}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 71,1; 72,1; 73,8; 75,2; 80,6; 81,8; 122,9; 136,6; 150,7; 164,5.

Pt fusion : 118 °C.

Produit 38: Monoester 3-pyridine isomannide :



Dans 100 mL de pyridine, l'isomannide (2g, 13,7 mmole), puis le chlorure d'acide nicotinoyl hydrochlorure (1,2g, 6,8 mmol, 0,5 équivalent) est ajouté. La solution est portée à reflux pendant quatre heures. Le solvant est évaporé et le résidu est chromatographié sur colonne de silice ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$). Le produit est isolé sous la forme d'un solide blanc ($m = 0,6 \text{ g}$, rdt = 35 %).

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$

Masse molaire : 251,24 g/mol

Analyse élémentaire (%): Mesurée: C = 57,18 - H = 5,17 - N = 5,59.

Calculée: C = 57,35 - H = 5,22 - N = 5,58.

RMN ^1H (CDCl_3): 3,50 (m, 1H); 3,87 (m, 1H); 4,00 (m, 1H); 4,09 (m, 1H); 4,24 (m, 1H); 4,44 (m, 1H); 4,77 (m, 1H); 5,34 (m, 1H); 7,33 (m, 1H); 8,25 (m, 1H); 8,70 (m, 1H); 9,16 (m, 1H).

RMN ^{13}C (CDCl_3): 71,0, 72,2, 73,2, 75,1, 80,6, 81,8, 123,4, 125,4, 137,3, 150,7, 153,5, 164,5.

Pt fusion: 104°C.

Conditions de cristallisation et Paramètres Radiocristallographiques

Structure 1: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-triéthylèneglycol* AgSbF₆Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

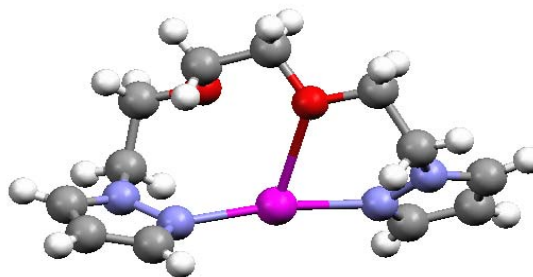
Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

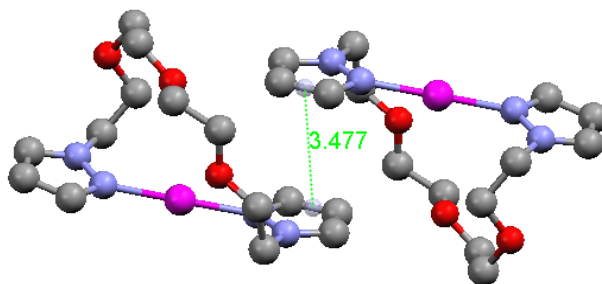
Tecton organique: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-triéthylèneglycol (3 mg, 0,1 µmol).Tecton métallique: AgSbF₆ (3 mg, 8,7 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 72 heures.



Formula	: C ₁₂ H ₁₈ AgN ₄ O ₂ •SbF ₆
Molecular weight	: 593.91
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21/c 1
a(Å)	: 12.9557(2)
b(Å)	: 15.8334(3)
c(Å)	: 9.1479(3)
β(deg)	: 99.843(5)
V(Å ³)	: 1848.91(7)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.24*0.14*0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.13
F000	: 1144
μ(mm ⁻¹)	: 2.592
Trans. min and max	: 0.9685/1.1294
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -13,13/-22,19/-18,18
Theta limits(deg)	: 2.5/30.97
Number of data meas.	: 10447
Number of data with	: 4480
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 235
R	: 0.023
Rw	: 0.031
GOF	: 1.051
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.437

Structure 2: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-tétraéthylèneglycol*AgPF₆

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL)

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

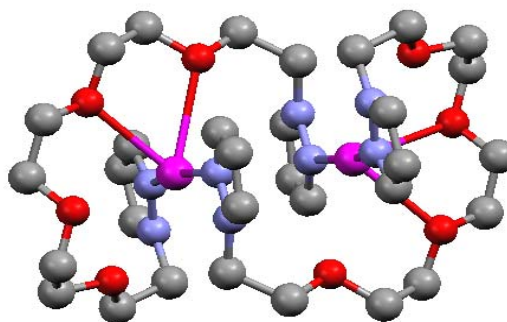
Tecton organique: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-triéthylèneglycol (4 mg, 0,1 μmol).

Tecton métallique: AgSbF₆ (6 mg, 0,2 μmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 72 heures.

Formula	: C ₁₄ H ₂₂ AgN ₄ O ₃ •PF ₆
Molecular weight	: 547.19
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 9.0365(2)
b(Å)	: 10.1708(3)
c(Å):	: 12.0375(3)
α(deg)	: 73.974(5)
β(deg)	: 70.875(5)
γ (deg)	: 80.107(5)
V(Å ³)	: 1000.62(4)
Z	: 2
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.18*0.14*0.08
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.82
F000	: 548
μ(mm ⁻¹)	: 1.165
Trans. min and max	: 0.9338/1.0000
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -12,9/-14,14/-15,16
Theta limits(deg)	: 2.5/30.00
Number of data meas.:	7779
Number of data with	: 2906
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 262
R	: 0.034
Rw	: 0.054
GOF	: 1.018
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.548

Structure 3: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-pentaéthylèneglycol*AgSbF₆

Solvant: isopropanol (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

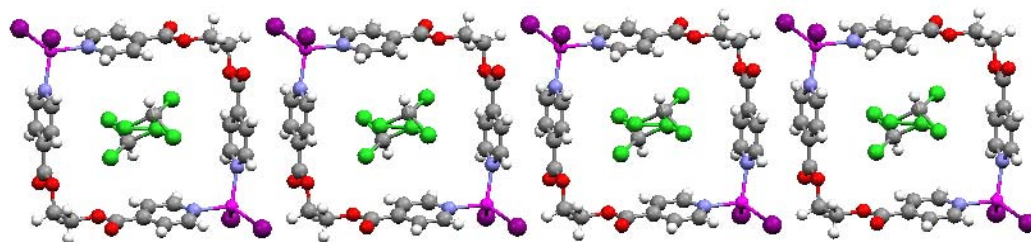
Tecton organique: *N-N'*-bispyrazolyléthyl-pentaéthylèneglycol (3 mg, 8,9 µmol).

Tecton métallique: AgSbF₆ (3 mg, 8,7 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 36 heures.

Formula	: C ₁₂ H ₁₈ AgN ₄ O ₂ •SbF ₆
Molecular weight	: 593.91
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21/c 1
a(Å)	: 12.9557(2)
b(Å)	: 15.8334(3)
c(Å)	: 9.1479(3)
β(deg)	: 99.843(5)
V(Å ³)	: 1848.91(7)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.24*0.14*0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.13
F000	: 1144
μ(mm ⁻¹)	: 2.592
Trans. min and max	: 0.9685/1.1294
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -13,13/-22,19/-18,18
Theta limits(deg)	: 2.5/30.97
Number of data meas.:	10447
Number of data with	: 4480
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 235
R	: 0.023
Rw	: 0.031
GOF	: 1.051
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.437

Structure 4: *Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol ZnI_2** 

Solvant: EtOH (1 mL) / $CHCl_3$ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol (3 mg, 8,3 μ mol).

Tecton métallique: ZnI_2 (3 mg, 9,4 μ mol).

Couleur des cristaux: jaune.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula : $C_{29} H_{25} Cl_3 I_4 N_4 O_8 Zn_2$

Molecular weight : 1302.238

Crystal system : Triclinic

Space group : P -1

a(Å) : 9.860(2)

b(Å) : 10.042(3)

c(Å) : 10.228(3)

α (deg) : 81.30(2)

β (deg) : 81.81(2)

γ (deg) : 86.97(2)

V(Å³) : 990.4(4)

Z : 1

Color : Colourless

Crystal dim(mm) : 0.37/0.21/0.08

Dcalc(gcm⁻³) : 2.184

F000 : 614

μ (mm⁻¹) : 4.580

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoK alpha graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : CCD

hkl limits : -13,13/-14,14/-14,14

Theta limits (deg) : 2.67/29.99

Number of data meas.: 5760

Number of data with : 4916

$I > 2 \sigma(I)$

Number of variables : 244

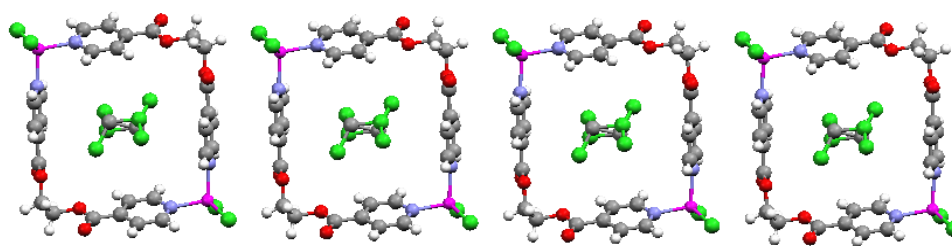
R : 0.0399

Rw : 0.1293

GOF : 1.116

Largest peak in final : 1.453

difference (eÅ⁻³)

Structure 5: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol* ZnCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

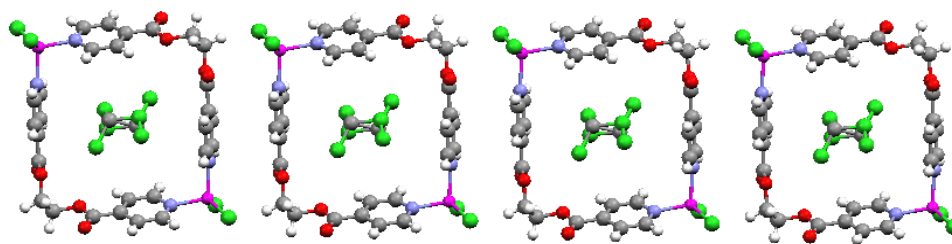
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol (3 mg, 8,3 µmol).

Tecton métallique: ZnCl₂ (3 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₂₉ H ₂₄ Cl ₇ N ₄ O ₈ Zn ₂
Molecular weight	: 935.45
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P 21/c
a(Å)	: 9.6818(4)
b(Å)	: 18.9516(13)
c(Å)	: 10.2085(7)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 98.198(5)
γ (deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1854.0(2)
Z	: 2
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.40/0.20/0.15
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.676
F000	: 938
μ(mm ⁻¹)	: 1.850
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -13,13/-24,26/-14,14
Theta limits (deg)	: 2.71/30.00
Number of data meas.	: 5399
Number of data with I > 2σ(I)	: 3785
Number of variables	: 244
R	: 0.0505
Rw	: 0.1130
GOF	: 1.035
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.355

Structure 6: *Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol HgCl_2** 

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl_3 (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

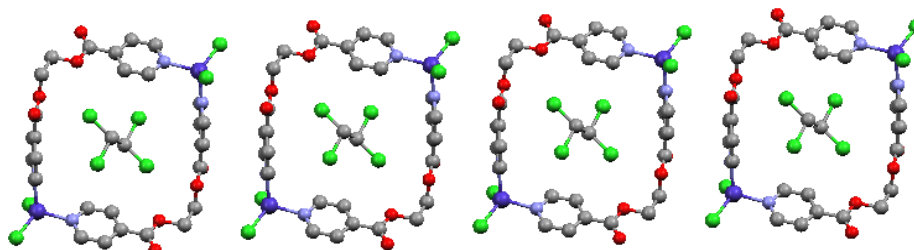
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol (3 mg, 8,3 μmol).

Tecton métallique: HgCl_2 (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 24 heures.

Formula	: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{HgN}_2\text{O}_4 \cdot 0.5(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)$
Molecular weight	: 627.68
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21/c 1
a(Å)	: 10.0469(2)
b(Å)	: 19.3318(4)
c(Å)	: 10.3355(2)
β (deg)	: 98.814(5)
V(Å ³)	: 1983.70(7)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.15*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.10
F000	: 1188
μ (mm ⁻¹)	: 8.320
Trans. min and max	: 0.237/0.607
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK α graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -14,14/-24,27/-14,14
Theta limits(deg)	: 2.5/30.04
Number of data meas.	: 10139
Number of data with	: 3570
$I > 3 \sigma(I)$	
Number of variables	: 235
R	: 0.029
Rw	: 0.046
GOF	: 1.008
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.592

Structure 7: *Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol CoCl_2** 

Solvant: EtOH (1 mL) / $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

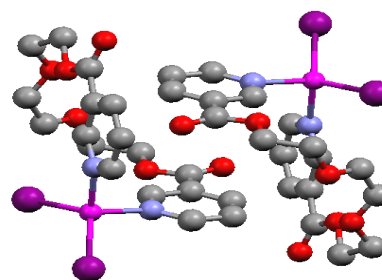
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl éthylène glycol (3 mg, 8,3 μmol).

Tecton métallique: CoCl_2 (3 mg, 0,1 mmol).

Couleur des cristaux: bleu.

Temps de cristallisation: 36 heures.

Formula	: $\text{C}_{15} \text{H}_{13} \text{Cl}_4 \text{Co} \text{N}_2 \text{O}_4$
Molecular weight	: 486.024
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P 21/c
a(Å)	: 10.030(2)
b(Å)	: 18.899(5)
c(Å)	: 10.112(2)
α (deg)	: 90.00
β (deg)	: 98.85(3)
γ (deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1894.0(8)
Z	: 4
Color	: plate
Crystal dim(mm)	: 0.15*0.07*0.01
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.705
F000	: 1290
μ (mm ⁻¹)	: 1.494
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK α graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -13,12/-24,24/-13,13
Theta limits(deg)	: 3.11/27.50
Number of data meas.	: 34078
Number of data with	: 3341
$I > 2 \sigma(I)$	
Number of variables	: 235
R	: 0.0437
Rw	: 0.1560
GOF	: 1.114
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.402

Structure 8: *Bis-3-carboxypyridyl triéthylène glycol*ZnI₂*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

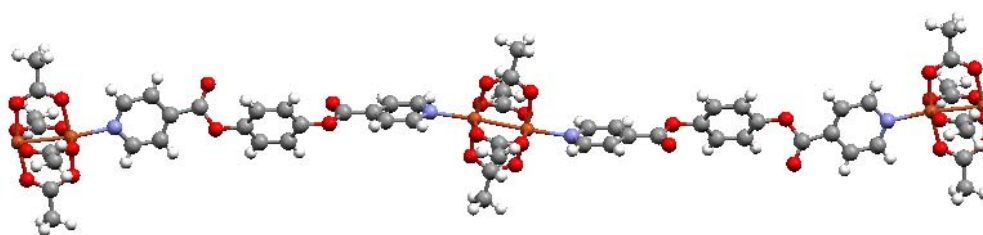
Tecton organique: Bis-3-carboxypyridyl triéthylène glycol (3 mg,).

Tecton métallique: ZnI₂ (3 mg, 9,4 μmol).

Couleur des cristaux: jaune.

Temps de cristallisation: 24 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₂₀ I ₂ N ₂ O ₆ Zn
Molecular weight	: 679.55
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21/c 1
a(Å)	: 13.0007(3)
b(Å)	: 12.6650(2)
c(Å)	: 14.2803(3)
β(deg)	: 103.424(5)
V(Å ³)	: 2287.07(8)
Z	: 4
Color	: yellow
Crystal dim(mm)	: 0.14*0.12*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.97
F000	: 1304
μ(mm ⁻¹)	: 3.808
Trans. min and max	: 0.9561/1.2213
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -18,18/-17,16/-20,20
Theta limits(deg)	: 2.5/30.04
Number of data meas.	: 11443
Number of data with	: 4829
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 262
R	: 0.028
Rw	: 0.042
GOF	: 1.097
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.001

Structure 9: *ester 4-pyridincarboxylique, 1,4-phénylène**Cu(OAc)₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

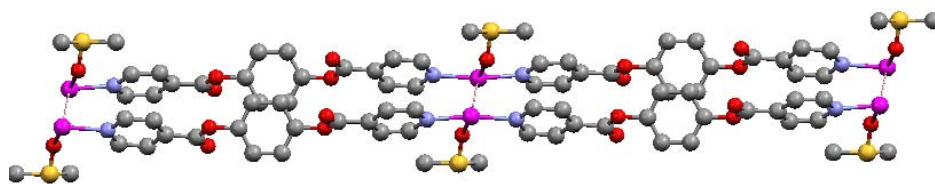
Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,4-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: Cu(OAc)₂ (3 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 72 heures.

Formula	: C ₂₇ H ₂₅ Cl ₃ Cu ₂ N ₂ O ₁₂
Molecular weight	: 802.94
Crystal system	: Triclinic
Space group	: P -1
a(Å)	: 9.4728(2)
b(Å)	: 11.4079(2)
c(Å)	: 15.6515(3)
α(deg)	: 79.2116(13)
β(deg)	: 76.9108(14)
γ(deg)	: 78.3998(14)
V(Å ³)	: 1595.90(5)
Z	: 2
Color	: blue
Crystal dim(mm)	: 0.21/0.19/0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.671
F000	: 812
μ(mm ⁻¹)	: 1.648
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -12,12/-14,14/-20,20
Theta limits (deg)	: 2.63/27.50
Number of data meas.	: 7328
Number of data with I > 2σ(I)	: 5749
Number of variables	: 415
R	: 0.0513
Rw	: 0.1333
GOF	: 1.059
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.710

Structure 10: *ester 4-pyridincarboxylique, 1,4-phénylène*AgBF₄*

Solvant: EtOH (1 mL) / DMSO (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

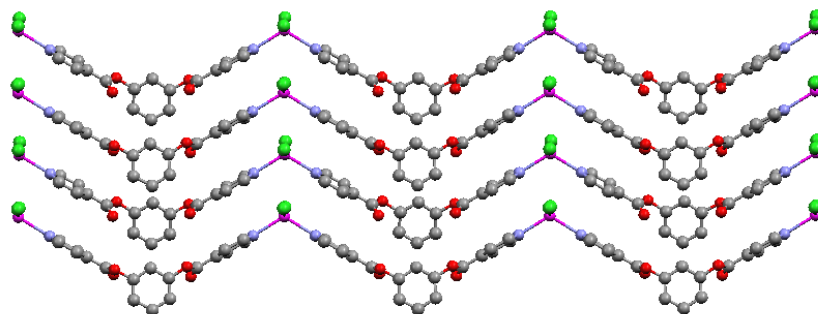
Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,4-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: AgBF₄ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 24 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₂ Ag N ₂ O ₄ , C ₂ H ₆ OS, BF ₄
Formula weight	: 593.10
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Triclinic
Space group	: P-1
a	= 7.2095(3) Å
α	= 98.505(2)°.
b	= 11.2156(6) Å
β(deg)	= 95.070(2)°.
c	= 14.3878(7) Å
γ (deg)	= 104.3620(10)°.
Volume	: 1105.09(9) Å ³
Z	: 2
Density (calculated)	: 1.782 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 1.076 mm ⁻¹
F(000)	: 592
Crystal size	: 0.18 x 0.11 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection:	2.18 to 30.22°.
Index ranges	: -9<=h<=10, -15<=k<=15, -20<=l<=20
Reflections collected	: 34667
Independent reflections	: 6510 [R(int) = 0.0399]
Completeness to theta = 30.22°:	99.1 %
Absorption correction:	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.8908 and 0.8298
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 6510 / 0 / 309
Goodness-of-fit on F ²	: 1.055
Final R indices [I>2σ(I)]	: R1 = 0.0385, wR2 = 0.0998
R indices (all data)	: R1 = 0.0489, wR2 = 0.1056
Largest diff. peak and hole	: 1.364 and -0.950 e.Å ⁻³

Structure 11: *ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène*HgCl₂*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula : C₁₈ H₁₂ Cl₂ Hg N₂ O₄

Molecular weight : 591.800

Crystal system : Monoclinic

Space group : P 2₁/c

a(Å) : 15.4292(8)

b(Å) : 8.2163(3)

c(Å) : 15.5989(9)

α(deg) : 90.00

β(deg) : 111.220(4)

γ (deg) : 90.00

V(Å³) : 1843.4(2)

Z : 4

Color : Colourless

Crystal dim(mm) : 0.29/0.14/0.01

Dcalc(gcm⁻³) : 2.132

F000 : 1120

μ(mm⁻¹) : 8.667

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : CCD

hkl limits : -21/21,-11/11,-21/21

Theta limits (deg) : 2.32/30.00

Number of data meas. : 5374

Number of data with : 4408

I > 2σ(I)

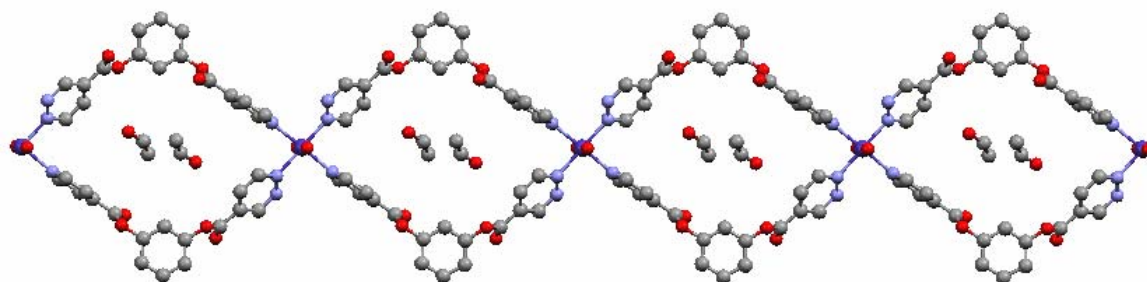
Number of variables : 244

R : 0.0455

Rw : 0.1137

GOF : 1.050

Largest peak in final difference (eÅ⁻³) : 2.912

Structure 12: *ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène**CoCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 16 heures.

Formula : C₃₆H₂₈CoN₄O₁₀•2BF₄•2C₃H₈O•C₂H₆O

Molecular weight : 1075.45

Crystal system : monoclinic

Space group : P 1 21/n 1

a(Å) : 10.4835(3)

b(Å) : 15.7695(4)

c(Å) : 16.7573(6)

β(deg) : 108.033(5)

V(Å³) : 2634.2(1)

Z : 2

Color : pink

Crystal dim(mm) : 0.20*0.14*0.12

Dcalc(gcm⁻³) : 1.36

F000 : 1110

μ(mm⁻¹) : 0.416

Trans. min and max : 0.932/0.951

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : -14,14/-22,22/-23,23

Theta limits(deg) : 2.5/30.08

Number of data meas. : 14379

Number of data with : 3384

I > 3 σ(I)

Number of variables : 340

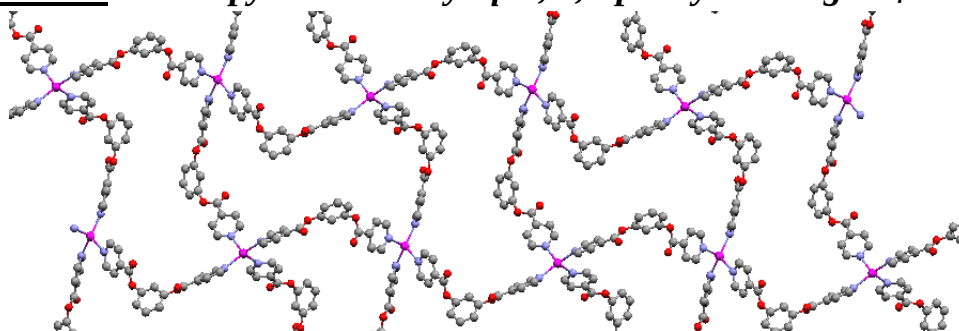
R : 0.101

Rw : 0.137

GOF : 1.286

Largest peak in final

difference (eÅ⁻³) : 1.131

Structure 13: ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène* AgBF₄

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

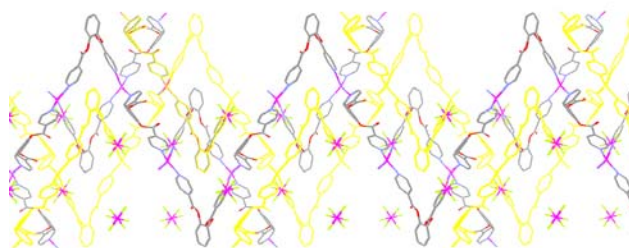
Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,3-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: AgPF₆ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₃₆ H ₂₄ AgN ₄ O ₈ •PF ₆ •C ₆ H ₅ Cl
Molecular weight	: 1006.01
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: C 2 2 21
a(Å)	: 9.5012(2)
b(Å)	: 18.9352(5)
c(Å)	: 23.4089(7)
V(Å ³)	: 4211.4(2)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.10*0.08
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.59
F000	: 2024
µ(mm ⁻¹)	: 0.665
Trans. min and max	: 0.9534/1.3989
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractionmeter	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -12,12/-24,24/-30,30
Theta limits(deg)	: 2.5/27.87
Number of data meas.	: 4997
Number of data with	: 1914
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 290
R	: 0.032
Rw	: 0.043
GOF	: 1.025
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.149

Structure 14: *Ester 4-pyridincarboxylique, 1,2-phénylène* AgSbF₆*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

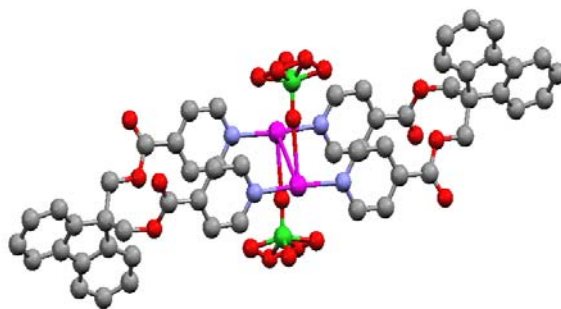
Tecton organique: ester 4-pyridincarboxylique, 1,2-phénylène (3 mg, 9,4 µmol).

Tecton métallique: AgSbF₆ (3 mg, 8,7 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 96 heures.

Formula	: C ₃₆ H ₂₄ AgN ₄ O ₈ •SbF ₆
Molecular weight	: 984.23
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P b c a
a(Å)	: 15.8534(2)
b(Å)	: 17.4900(2)
c(Å)	: 25.6851(4)
V(Å ³)	: 7121.9(2)
Z	: 8
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.20*0.16
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.84
F000	: 3872
µ(mm ⁻¹)	: 1.399
Trans. min and max	: 0.9183/1.4593
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,22/0,24/0,36
Theta limits(deg)	: 2.5/30.03
Number of data meas.	: 11234
Number of data with I > 3 σ(I)	: 4839
Number of variables	: 505
R	: 0.033
Rw	: 0.041
GOF	: 1.045
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.626

Structure 15: *Fluorene-9,9-dimethanol,diisonicotinoate*AgClO₄*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

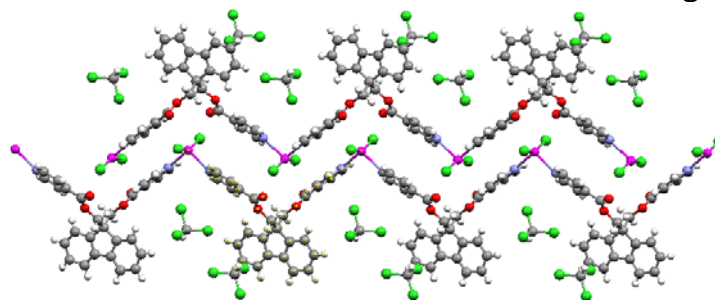
Tecton organique: Fluorene-9,9-dimethanol,diisonicotinoate (3 mg, 6,9 µmol).

Tecton métallique: AgClO₄ (3 mg, 0,1 mmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₅₄ H ₄₀ Ag ₂ N ₄ O ₈ •2ClO ₄ •CHCl ₃ •H ₂ O
Molecular weight	: 1424.98
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P b c a
a(Å)	: 7.2992(1)
b(Å)	: 39.4185(3)
c(Å)	: 19.7030(6)
V(Å ³)	: 5669.0(2)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.08*0.06*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.67
F000	: 2864
µ(mm ⁻¹)	: 1.002
Trans. min and max	: 0.930/0.942
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,10/0,27/0,55
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 9200
Number of data with I > 3 σ(I)	: 3405
Number of variables	: 415
R	: 0.070
Rw	: 0.082
GOF	: 1.064
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.196

Structure 16: Fluorene-9,9-dimethanol,diisonicotinoate* HgCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Fluorene-9,9-dimethanol,diisonicotinoate (3 mg, 6,9 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula : C₂₇H₂₀Cl₂HgN₂O₄•CHCl₃

Molecular weight : 827.35

Crystal system : triclinic

Space group : P-1

a(Å) : 10.5204(2)

b(Å) : 11.2241(2)

c(Å) : 14.0039(3)

α(deg) : 109.398(5)

β(deg) : 91.023(5)

γ(deg) : 103.730(5)

V(Å³) : 1506.71(8)

Z : 2

Color : violet

Crystal dim(mm) : 0.10*0.06*0.06

Dcalc(gcm⁻³) : 1.82

F000 : 800

μ(mm⁻¹) : 5.588

Trans. min and max : 0.9523/1.1269

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : 0,14/-15,15/-19,19

Theta limits(deg) : 2.5/30.05

Number of data meas. : 13412

Number of data with : 6863

I > 3 σ(I)

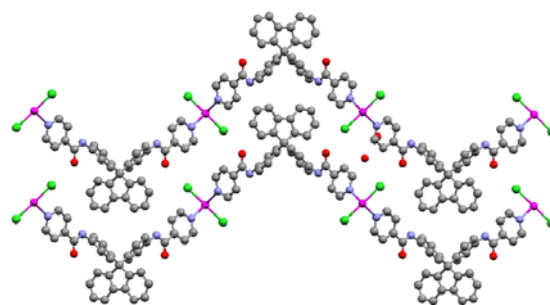
Number of variables : 361

R : 0.036

Rw : 0.045

GOF : 1.059

Largest peak in final difference (eÅ⁻³) : 0.981

Structure 17: *N,N'*-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisisonicotinamide*HgCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

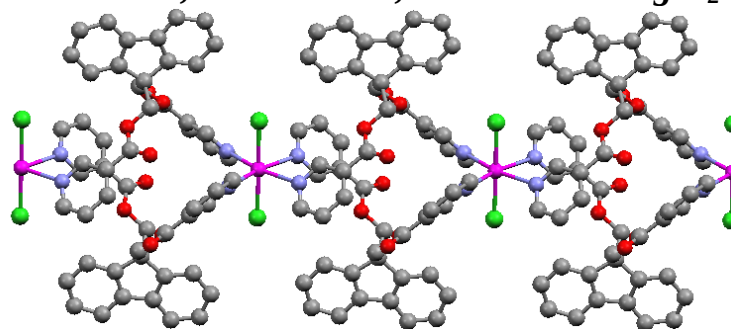
Tecton organique: *N,N'*-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisisonicotinamide (3 mg, 5,4 μmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₇₄ H ₅₂ Cl ₄ Hg ₂ N ₈ O ₈
Formula weight	: 1724.22
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Orthorhombic
Space group	: Pnna
a	= 8.7311(2) Å
α	= 90°.
b	= 31.3217(7) Å
β(deg)	= 90°.
c	= 13.1657(3) Å
γ (deg)	= 90°.
Volume	: 3600.46(14) Å ³
Z	: 2
Density (calculated)	: 1.590 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 4.467 mm ⁻¹
F(000)	: 1688
Crystal size	: 0.30 x 0.30 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection: 2.80 to 30.07°.	
Index ranges	: -12 ≤ h ≤ 12, -44 ≤ k ≤ 43, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	: 45879
Independent reflections	: 5279 [R(int) = 0.0420]
Completeness to theta = 30.07°: 99.7 %	
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.639 and 0.274
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 5279 / 0 / 217
Goodness-of-fit on F ²	: 1.234
Final R indices [I > 2σ(I)]	: R1 = 0.0816, wR2 = 0.2197
R indices (all data)	: R1 = 0.0979, wR2 = 0.2277
Largest diff. peak and hole	: 1.728 and -1.851 e.Å ⁻³

Structure 18: *Fluorene-9,9-dimethanol,dinicotinoate*HgCl₂*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Fluorene-9,9-dimethanol,dinicotinoate (3 mg, 6,9 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₅₄ H ₄₀ Cl ₂ Hg N ₄ O ₈
Formula weight	: 1144.39
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
a	= 26.096(5) Å
α	= 90°.
b	= 11.360(2) Å
β(deg)	= 105.20(3)°.
c	= 16.705(3) Å
γ (deg)	= 90°.
Volume	: 4779.2(17) Å ³
Z	: 4
Density (calculated)	: 1.590 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 3.393 mm ⁻¹
F(000)	: 2280
Crystal size	: 0.20 x 0.15 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	: 3.02 to 30.16°.
Index ranges	: -36<=h<=36, -15<=k<=15, -23<=l<=23
Reflections collected	: 39847
Independent reflections	: 6948 [R(int) = 0.0318]
Completeness to theta = 30.16°	: 98.3 %
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.6863 and 0.5502
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 6948 / 0 / 312
Goodness-of-fit on F ²	: 1.024
Final R indices [I>2σ(I)]	: R1 = 0.0189, wR2 = 0.0471
R indices (all data)	: R1 = 0.0224, wR2 = 0.0493
Largest diff. peak and hole	: 2.015 and -1.244 e.Å ⁻³

Structure 19: Fluorene-9,9-diphenol, dinicotinoate*HgCl₂Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

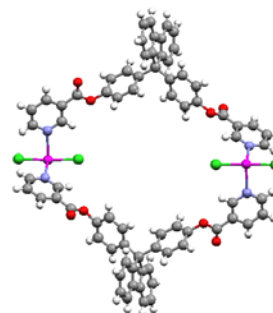
Tecton organique: Fluorene-9,9-diphenol, dinicotinoate (3 mg, 5,3 μmol).

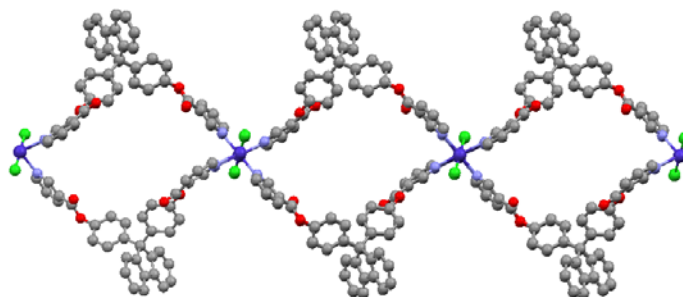
Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₃₇ H ₂₄ Cl ₂ HgN ₂ O ₄ •2H ₂ O
Molecular weight	: 868.14
Crystal system	: triclinic
Space group	: P-1
a(Å)	: 6.9151(1)
b(Å)	: 17.3434(3)
c(Å)	: 17.8375(3)
α(deg)	: 116.613(5)
β(deg)	: 94.225(5)
γ(deg)	: 90.319(5)
V(Å ³)	: 1905.64(10)
Z	: 2
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.16*0.10*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.51
F000	: 852
μ(mm ⁻¹)	: 4.223
Trans. min and max	: 0.610/0.776
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -9,9/-22,24/-25,19
Theta limits(deg)	: 2.5/30.05
Number of data meas.	: 14590
Number of data with I > 3 σ(I)	: 8749
Number of variables	: 431
R	: 0.043
Rw	: 0.067
GOF	: 1.176
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.336



Structure 20: *Fluorene-9,9-diphenol,dinicotinoate*CoCl₂*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

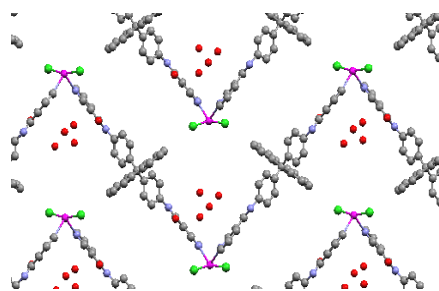
Tecton organique: Fluorene-9,9-diphenol, dinicotinoate (3 mg, 5,3 μmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₇₄ H ₄₈ Cl ₂ CoN ₄ O ₈ •CHCl ₃ •3H ₂ O
Molecular weight	: 1424.49
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 2/n 1
a(Å)	: 17.6763(2)
b(Å)	: 7.1511(1)
c(Å)	: 28.2492(3)
β(deg)	: 91.544(5)
V(Å ³)	: 3569.54(7)
Z	: 2
Color	: pink
Crystal dim(mm)	: 0.10*0.09*0.07
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.33
F000	: 1466
μ(mm ⁻¹)	: 0.489
Trans. min and max	: 0.8815/1.1400
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,24/0,10/-39,39
Theta limits(deg)	: 2.5/30.03
Number of data meas.	: 17968
Number of data with	: 7678
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 442
R	: 0.075
Rw	: 0.100
GOF	: 1.229
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.390

Structure 21: *N,N'-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisnicotinamide**HgCl₂

Solvant: isopropanol (1 mL) / C₂H₂Cl₄ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

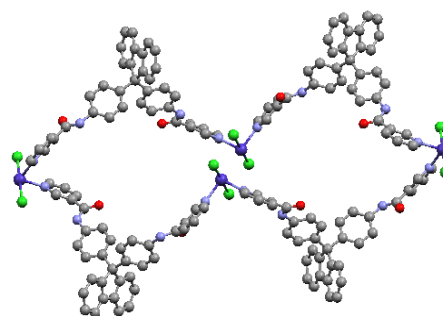
Tecton organique: N,N'-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisnicotinamide (3 mg, 5,4 μmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 96 heures.

Formula	: C ₃₇ H ₂₆ Cl ₂ Hg N ₄ O ₂ , 3(O)
Formula weight	: 878.11
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Orthorhombic
Space group	: Pnna
a	= 8.6572(3) Å
α	= 90°.
b	= 30.6574(8) Å
β	= 90°.
c	= 13.4016(3) Å
γ	= 90°.
Volume	: 3556.88(17) Å ³
Z	: 4
Density (calculated)	: 1.640 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 4.525 mm ⁻¹
F(000)	: 1720
Crystal size	: 0.30 x 0.10 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	: 2.66 to 30.13°.
Index ranges	: -12<=h<=7, -43<=k<=26, -18<=l<=15
Reflections collected	: 24035
Independent reflections	: 5234 [R(int) = 0.0444]
Completeness to theta = 30.13°	: 99.7 %
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.805 and 0.575
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 5234 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F ²	: 1.028
Final R indices [I>2σ(I)]	: R1 = 0.0590, wR2 = 0.1629
R indices (all data)	: R1 = 0.0985, wR2 = 0.1893
Largest diff. peak and hole	: 2.324 and -1.855 e.Å ⁻³

Structure 22: *N,N'-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisnicotinamide*CoCl₂*

Solvant: isopropanol (1 mL) / C₂H₂Cl₄ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

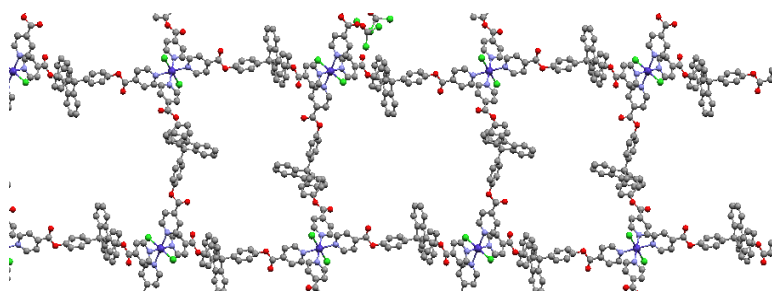
Tecton organique: N,N'-(9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisnicotinamide (3 mg, 5,4 μmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 96 heures.

Formula	: C ₁₆₈ H ₉₆ Cl ₄ Co ₂ N ₁₆ O ₁₈
Formula weight	: 2886.27
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P2/c
a	= 17.5433(5) Å
α	= 90°.
b	= 7.1688(2) Å
β	= 102.5790(10)°.
c	= 34.1513(9) Å
γ	= 90°.
Volume	: 4191.9(2) Å ³
Z	: 1
Density (calculated)	: 1.143 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 0.325 mm ⁻¹
F(000)	: 1482
Crystal size	: 0.18 x 0.10 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	: 1.88 to 30.07°.
Index ranges	: -23 ≤ h ≤ 24, -9 ≤ k ≤ 10, -41 ≤ l ≤ 48
Reflections collected	: 36456
Independent reflections	: 12167 [R(int) = 0.0484]
Completeness to theta = 30.07°	: 99.0 %
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.9839 and 0.9438
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 12167 / 0 / 457
Goodness-of-fit on F ²	: 1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	: R1 = 0.0935, wR2 = 0.2710
R indices (all data)	: R1 = 0.1372, wR2 = 0.3040
Largest diff. peak and hole	: 2.316 and -0.936 e.Å ⁻³

Structure 23: *Fluorene-9,9-diphenol,diisonicotinoate*CoCl₂*

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

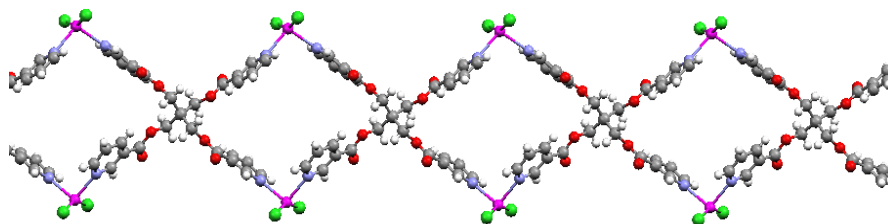
Tecton organique: N,N'- (9H-fluoren-9-ylidenedi-4,1-phenylene)bisnicotinamide (3 mg, 5,3 μmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 36 heures.

Formula	: C ₇₄ H ₄₈ Cl ₂ CoN ₄ O ₈ •CHCl ₃ •H ₂ O
Molecular weight	: 1388.46
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 2/n 1
a(Å)	: 17.3018(3)
b(Å)	: 7.0346(1)
c(Å)	: 28.8244(5)
β(deg)	: 96.082(5)
V(Å ³)	: 3488.5(1)
Z	: 2
Color	: violet
Crystal dim(mm)	: 0.16*0.08*0.04
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.32
F000	: 1426
μ(mm ⁻¹)	: 0.497
Trans. min and max	: 0,953/0,980
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractionmeter	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,24/0,9/-40,40
Theta limits(deg)	: 2.5/30.03
Number of data meas.	: 10923
Number of data with	: 6324
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 439
R	: 0.094
Rw	: 0.128
GOF	: 1.222
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.159

Structure 24: Ester 3,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl*HgCl₂

Solvant: isopropanol (4 mL) / C₂H₂Cl₄ (4 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Ester 3,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propenediyl (4 mg, 7,0 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (5 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula : C₂₉H₂₄Cl₄Hg₂N₄O₈•0.5C₂H₂Cl₄•H₂O

Molecular weight : 1201.47

Crystal system : monoclinic

Space group : P 1 21/n 1

a(Å) : 14.7630(3)

b(Å) : 13.2294(3)

c(Å) : 20.6902(4)

β(deg) : 91.285(5)

V(Å³) : 4039.9(1)

Z : 4

Color : colorless

Crystal dim(mm) : 0.12*0.10*0.08

Dcalc(gcm⁻³) : 1.98

F000 : 2276

μ(mm⁻¹) : 8.040

Trans. min and max : 0.370/0.526

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : -20,20/-16,18/-28,28

Theta limits(deg) : 2.5/29.11

Number of data meas. : 19235

Number of data with : 6214

I > 3 σ(I)

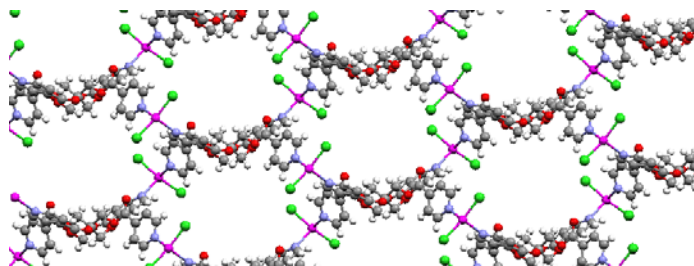
Number of variables : 441

R : 0.060

Rw : 0.074

GOF : 1.017

Largest peak in final difference (eÅ⁻³) : 1.826

Structure 25: Ester 4,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl*HgCl₂

Solvant: isopropanol (4 mL) / C₂H₂Cl₄ (4 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

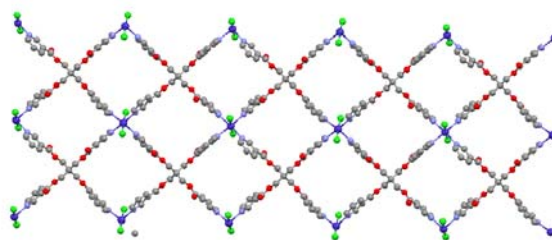
Tecton organique: Ester 4,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl (4 mg, 7,0 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (5 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₂₉ H ₂₄ Cl ₄ Hg ₂ N ₄ O ₈ •2C ₂ H ₂ Cl ₄
Molecular weight	: 1435.23
Crystal system	: monoclinic
Space group	: C 1 2/c 1
a(Å)	: 24.2740(6)
b(Å)	: 10.8173(3)
c(Å)	: 20.6707(6)
β(deg)	: 123.094(5)
V(Å ³)	: 4547.2(2)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.18*0.08*0.04
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.10
F000	: 2728
μ(mm ⁻¹)	: 7.501
Trans. min and max	: 0.9320/1.0000
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -33,33/-14,13/-28,28
Theta limits(deg)	: 2.5/29.15
Number of data meas.	: 9574
Number of data with	: 3397
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 267
R	: 0.038
Rw	: 0.053
GOF	: 1.046
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.773

Structure 26: Ester 3,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl*CoCl₂

Solvant: EtOH (4 mL) / CHCl₃ (2 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

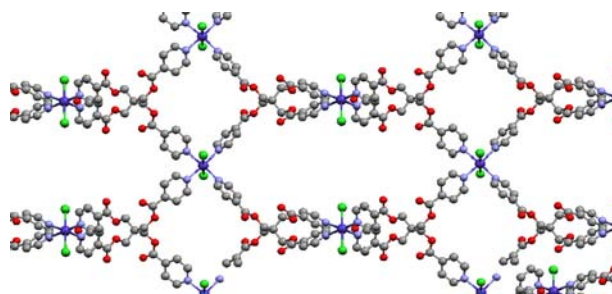
Tecton organique: Ester 3,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl (4 mg, 7,0 µmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (5 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₂₉ H ₂₄ Cl ₂ CoN ₄ O ₈ •3CHCl ₃
Molecular weight	: 1044.51
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P c c n
a(Å)	: 12.2414(2)
b(Å)	: 13.1257(2)
c(Å)	: 27.1081(4)
V(Å ³)	: 4355.6(1)
Z	: 4
Color	: pink
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.06*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.59
F000	: 2100
µ(mm ⁻¹)	: 1.120
Trans. min and max	: 0.8992/1.3437
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: 0,17/0,18/0,38
Theta limits(deg)	: 2.5/30.04
Number of data meas.	: 7020
Number of data with	: 4594
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 240
R	: 0.080
Rw	: 0.093
GOF	: 1.069
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.044

Structure 27: Ester 4,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl*CoCl₂

Solvant: EtOH (4 mL) / CHCl₃ (2 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Ester 4,pyridincarboxilique, 2,2-bis-[[(4-pyridylcarbonyl)oxy]methyl]-1.3-propènediyl (4 mg, 7,0 µmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (5 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula : C₅₈H₄₈Cl₄Co₂N₈O₁₆•2CHCl₃•7H₂O

Molecular weight : 1737.61

Crystal system : tetragonal

Space group : P 42/n

a(Å) : 13.0678(9)

b(Å) : 13.0678(9)

c(Å) : 25.914(1)

V(Å³) : 4425.3(5)

Z : 2

Color : pink

Crystal dim(mm) : 0.20*0.20*0.20

Dcalc(gcm⁻³) : 1.30

F000 : 1776

µ(mm⁻¹) : 0.743

Trans. min and max : 0.858/0.862

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : -16,16/-11,11/-33,30

Theta limits(deg) : 2.5/27.45

Number of data meas. : 9331

Number of data with

I > 3 σ(I) : 2101

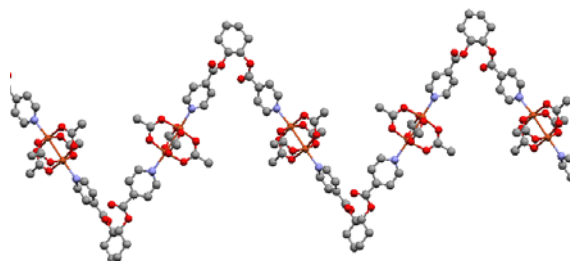
Number of variables : 222

R : 0.143

Rw : 0.173

GOF : 1.041

Largest peak in final difference (eÅ⁻³) : 1.907

Structure 28: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol*Cu₂(OAc)₄

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

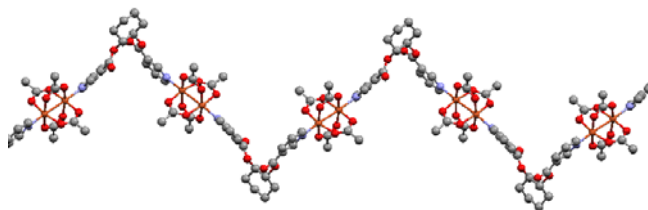
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 µmol).

Tecton métallique: Cu₂(OAc)₄ (3 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: bleu.

Temps de cristallisation: 72 heures

Formula	: C ₂₆ H ₃₀ Cu ₂ N ₂ O ₁₂
Molecular weight	: 689.62
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21 1
a(Å)	: 7.2859(1)
b(Å)	: 23.9647(5)
c(Å)	: 8.8189(1)
β(deg)	: 108.087(5)
V(Å ³)	: 1463.73(4)
Z	: 2
Color	: blue
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.20*0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.56
F000	: 708
μ(mm ⁻¹)	: 1.518
Trans. min and max	: 0.745/0.859
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -10,10/-33,32/-12,12
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 7886
Number of data with I > 3 σ(I)	: 5393
Number of variables	: 378
R	: 0.039
Rw	: 0.065
GOF	: 1.119
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.820

Structure 29: Bis-3-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol*Cu(OAc)₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Bis-3-carboxypyridyl (1S, 2S)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 µmol).

Tecton métallique: Cu₂(OAc)₄ (3 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: bleu.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₂₆ H ₃₀ Cu ₂ N ₂ O ₁₂
Molecular weight	: 689.608
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P 21
a(Å)	: 7.0466(3)
b(Å)	: 25.4515(8)
c(Å)	: 8.2839(4)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 98.899(4)
γ (deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1467.81(11)
Z	: 2
Color	: blue
Crystal dim(mm)	: 0.41/0.16/0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.560
F000	: 708
μ(mm ⁻¹)	: 1.513
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -9,8/-35,35/-11,11
Theta limits (deg)	: 2.61/29.98
Number of data meas.	: 8509
Number of data with	: 7846
I > 2σ(I)	
Number of variables	: 379
R	: 0.0280
Rw	: 0.0656
GOF	: 1.018
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.348

Structure 30: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol*Cu(NO₃)₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

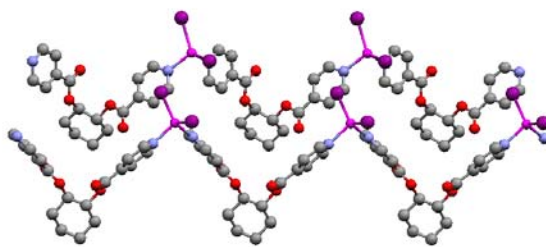
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 μmol).

Tecton métallique: Cu₂(OAc)₄ (3 mg, 0,2 μmol).

Couleur des cristaux: bleu.

Temps de cristallisation: 48 heures

Formula	: C ₃₆ H ₃₆ CuN ₄ O ₈ •2NO ₃ •2CHCl ₃ •2H ₂ O
Molecular weight	: 1115.05
Crystal system	: monoclinic
Space group	: P 1 21 1
a(Å)	: 9.0008(1)
b(Å)	: 24.0371(4)
c(Å)	: 12.2310(2)
β(deg)	: 111.028(5)
V(Å ³)	: 2469.99(10)
Z	: 2
Color	: blue
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.16*0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.50
F000	: 1142
μ(mm ⁻¹)	: 0.838
Trans. min and max	: 0.851/0.920
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractionmeter	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -12,12/-33,30/-17,17
Theta limits(deg)	: 2.5/30.04
Number of data meas.	: 11803
Number of data with	: 9753
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 612
R	: 0.069
Rw	: 0.089
GOF	: 1.182
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.490

Structure 31: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol*ZnI₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

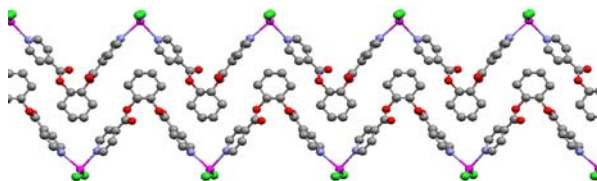
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R, 2R)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 µmol).

Tecton métallique: ZnI₂ (3 mg, 9,4 µmol).

Couleur des cristaux: jaune.

Temps de cristallisation: 36 heures.

Formula	: C18.50 H19 Cl I2 N2 O4 Zn
Formula weight	: 687.98
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: C2
a	= 15.6339(13) Å
α	= 90°.
b	= 13.2373(10) Å
β	= 111.263(4)°.
c	= 12.4434(10) Å
γ	= 90°.
Volume	: 2399.9(3) Å ³
Z	: 4
Density (calculated)	: 1.904 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 3.732 mm ⁻¹
F(000)	: 1316
Crystal size	: 0.20 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	: 3.03 to 29.75°.
Index ranges	: -22<=h<=22, -16<=k<=19, -17<=l<=18
Reflections collected	: 43186
Independent reflections	: 6759 [R(int) = 0.0507]
Completeness to theta = 29.75°	: 98.3 %
Absorption correction	: sphere
Max. and min. transmission	: 0.8354 and 0.5223
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 6759 / 6 / 265
Goodness-of-fit on F ²	: 1.035
Final R indices [I>2σ(I)]	: R1 = 0.0457, wR2 = 0.1269
R indices (all data)	: R1 = 0.0662, wR2 = 0.1418
Absolute structure parameter	: 0.01(3)
Largest diff. peak and hole	: 1.412 and -1.683 e.Å ⁻³

Structure 32: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol*HgCl₂

Solvant: isopropanol (1 mL) / C₂H₂Cl₄ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

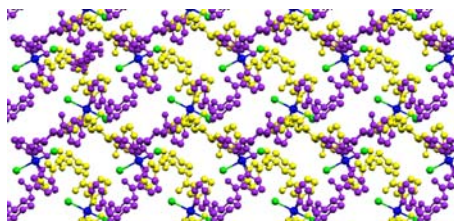
Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R, 2R)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 36 heures

Formula	: C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ HgN ₂ O ₄
Molecular weight	: 597.85
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 11.3240(2)
b(Å)	: 12.5024(2)
c(Å)	: 14.3981(3)
V(Å ³)	: 2038.44(6)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.14*0.10
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.95
F000	: 1144
μ(mm ⁻¹)	: 7.838
Trans. min and max	: 0.287/0.457
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -16,16/-18,18/-20,20
Theta limits(deg)	: 2.5/30.99
Number of data meas.	: 6502
Number of data with	: 4978
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 244
R	: 0.028
Rw	: 0.027
GOF	: 1.066
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.769

Structure 33: Bis-4-carboxypyridyl (1R,2R)-trans-cyclohexanediol*CoCl₂

Solvant: isopropanol (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

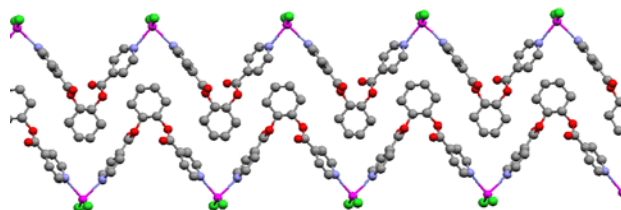
Tecton organique: Bis-3-carboxypyridyl (1R, 2R)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 μmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 μmol).

Couleur des cristaux: rose.

Temps de cristallisation: 48 heures

Formula	: C ₃₆ H ₃₆ Cl ₂ CoN ₄ O ₈ •C ₃ H ₈ O
Molecular weight	: 842.65
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 2 ₁ 2 ₁ 2
a(Å)	: 11.6780(2)
b(Å)	: 11.8276(2)
c(Å)	: 14.7894(3)
V(Å ³)	: 2042.75(6)
Z	: 2
Color	: pink
Crystal dim(mm)	: 0.25*0.10*0.06
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.37
F000	: 878
μ(mm ⁻¹)	: 0.608
Trans. min and max	: 0.930/0.964
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -16,16/-16,16/-20,20
Theta limits(deg)	: 2.5/30.03
Number of data meas.	: 6001
Number of data with	: 4532
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 267
R	: 0.035
Rw	: 0.050
GOF	: 1.043
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.502

Structure 34: Bis-4-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol*HgCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1S, 2S)-trans-cyclohexanediol (3 mg, 9,2 µmol).

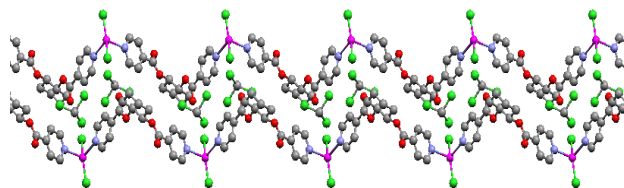
Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 36 heures

Formula	: C ₁₈ H ₁₈ Cl ₂ HgN ₂ O ₄
Molecular weight	: 597.85
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 11.3209(2)
b(Å)	: 12.5017(2)
c(Å)	: 14.4017(3)
V(Å ³)	: 2038.28(6)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.20*0.10*0.08
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.95
F000	: 1144
μ(mm ⁻¹)	: 7.839
Trans. min and max	: 0.406/0.534
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -15,15/-17,17/-20,20
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 5843
Number of data with	: 4865
I > 3 σ(I)	
Number of variables	: 244
R	: 0.027
Rw	: 0.031
GOF	: 1.039
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 1.038

Structure 35: *(1R,2R)-trans-cyclohexanediol – (1S,2S)-trans-cyclohexanediol**HgCl₂



Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R, 2R)-trans-cyclohexanediol (1,5 mg, 4,6 µmol).

Bis-4-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol (1,5 mg, 4,6 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures

Formula : C₁₈H₁₈Cl₂HgN₂O₄•CHCl₃

Molecular weight : 717.23

Crystal system : monoclinic

Space group : P 1 21/n 1

a(Å) : 11.6797(5)

b(Å) : 12.7462(7)

c(Å) : 16.3312(8)

β(deg) : 100.554(5)

V(Å³) : 2390.1(2)

Z : 4

Color : colorless

Crystal dim(mm) : 0.09*0.07*0.05

Dcalc(gcm⁻³) : 1.99

F000 : 1376

μ(mm⁻¹) : 7.027

Trans. min and max : 0.560/0.704

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractionmeter : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : -15,15/-15,16/-20,19

Theta limits(deg) : 2.5/27.40

Number of data meas. : 5586

Number of data with : 2341

I > 3 σ(I)

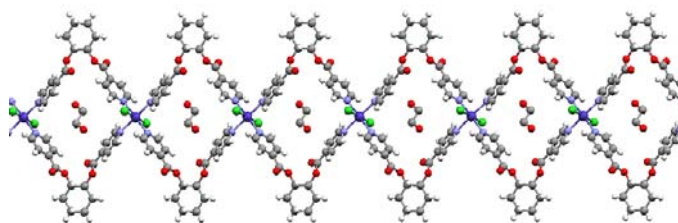
Number of variables : 280

R : 0.037

Rw : 0.039

GOF : 1.023

Largest peak in final difference (eÅ⁻³) : 0.932

Structure 36: (1R,2R)-trans-cyclohexanediol – (1S,2S)-trans-cyclohexanediol*CoCl₂

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: Bis-4-carboxypyridyl (1R, 2R)-trans-cyclohexanediol (1,5 mg, 4,6 µmol),

Bis-4-carboxypyridyl (1S,2S)-trans-cyclohexanediol (1,5 mg, 4,6 µmol).

Tecton métallique: CoCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures

Formula : C₃₆H₃₆Cl₂CoN₄O₈•2C₂H₆O•CH₄O

Molecular weight : 906.73

Crystal system : triclinic

Space group : P-1

a(Å) : 9.3173(2)

b(Å) : 11.3804(3)

c(Å) : 11.3713(3)

α(deg) : 83.403(5)

β(deg) : 68.395(5)

γ(deg) : 89.456(5)

V(Å³) : 1112.92(5)

Z : 1

Color : yellow

Crystal dim(mm) : 0.20*0.20*0.15

Dcalc(gcm⁻³) : 1.35

F000 : 475

μ(mm⁻¹) : 0.567

Trans. min and max : 0.893/0.918

Temperature(K) : 173

Wavelength(Å) : 0.71073

Radiation : MoKα graphite monochromated

Diffractometer : KappaCCD

Scan mode : 'phi scans'

hkl limits : -13,8/-15,16/-16,14

Theta limits(deg) : 2.5/30.06

Number of data meas. : 8679

Number of data with

I > 3 σ(I)

: 4357

Number of variables : 277

R : 0.048

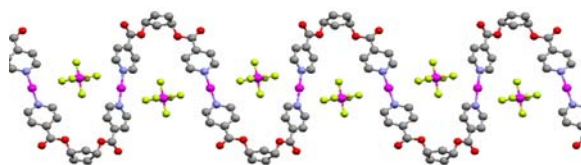
Rw : 0.077

GOF : 1.335

Largest peak in final

difference (eÅ⁻³)

: 1.170

Structure 37: ester bis-1,3-(4-pyridine)-cis-5-cyclopentene*AsF₆

Solvant: EtOH (1 mL) / CHCl₃ (1 mL).

Type de diffusion: liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: ester bis-1,3-(4-pyridine)-cis-5-cyclopentene (3 mg, 0,1 µmol).

Tecton métallique: AgAsF₆ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 72 heures.

Formula	: C ₁₇ H ₁₄ Ag N ₂ O ₄ , As F ₆
Formula weight	: 607.09
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P2(1)/c
a	= 16.3345(6) Å
α	= 90°.
b	= 5.3139(2) Å
b	= 96.432(2)°.
c	= 23.2100(8) Å
g	= 90°.
Volume	: 2001.94(13) Å ³
Z	: 4
Density (calculated)	: 2.014 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 2.730 mm ⁻¹
F(000)	: 1184
Crystal size	: 0.12 x 0.10 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	: 1.77 to 30.07°.
Index ranges	: -23 ≤ h ≤ 22, -7 ≤ k ≤ 7, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	: 35736
Independent reflections	: 5873 [R(int) = 0.0613]
Completeness to theta = 30.07°	: 99.6 %
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.8987 and 0.7353
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 5873 / 0 / 283
Goodness-of-fit on F ²	: 1.036
Final R indices [I > 2σ(I)]	: R ₁ = 0.0502, wR ₂ = 0.1342
R indices (all data)	: R ₁ = 0.0920, wR ₂ = 0.1558
Largest diff. peak and hole	: 1.162 and -1.377 e.Å ⁻³

Structure 38: diester 4-pyridine isomannideSolvant: CH₂Cl₂ (5 mL).

Type de diffusion: évaporation.

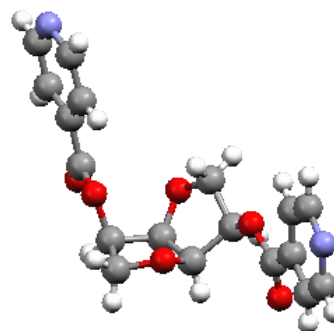
Température: ambiante.

Tecton organique: diester 4-pyridine isomannide (20 mg, 0,6 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 16 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆
Molecular weight	: 324.336
Crystal system	: Orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 7.3349(3)
b(Å)	: 9.5189(4)
c(Å)	: 23.2735(9)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 90.00
γ(deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1624.96(11)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.14*0.20*0.36
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.57
F000	: 680
μ(mm ⁻¹)	: 0.11
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -9,10/-13,13/-32,32
Theta limits(deg)	: 2.63/30
Number of data meas.	: 18305
Number of data with I > 2 s(I)	: 3728
Number of variables	: 299
R	: 0.044
Rw	: 0.1103
GOF	: 1.006
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.320



Structure 39: diester 3-pyridine isomannideSolvent: CH₂Cl₂ (5 mL).

Type de diffusion: évaporation.

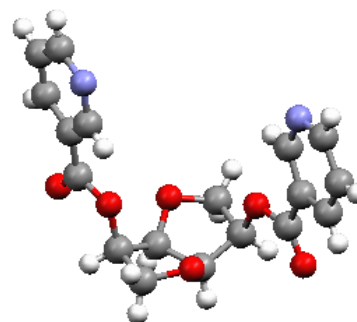
Température: ambiante.

Tecton organique: diester 3-pyridine isomannide (20 mg, 0,6 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 16 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆
Molecular weight	: 356.334
Crystal system	: Tetragonal
Space group	: P 41 21 2
a(Å)	: 5.9173(5)
b(Å)	: 5.9173(3)
c(Å)	: 44.963(2)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 90.00
γ (deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1574.3(2)
Z	: 4
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.34/0.28/0.18
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.503
F000	: 744
μ(mm ⁻¹)	: 0.115
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -8,8/-6,8/-64,64
Theta limits (deg)	: 2.26/31.00
Number of data meas.	: 2343
Number of data with	: 1687
I > 2σ(I)	
Number of variables	: 118
R	: 0.0406
Rw	: 0.0806
GOF	: 1.013
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.227



Structure 40: diester 4-pyridine isosorbide

Solvant: CH₂Cl₂ (5 mL).

Type de diffusion: évaporation.

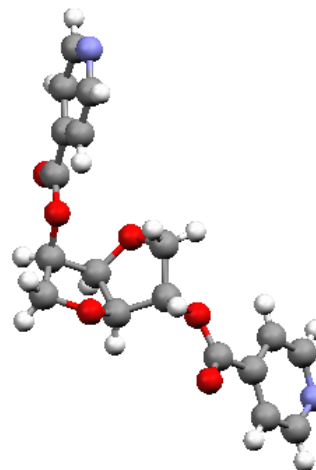
Température: ambiante.

Tecton organique: diester 4-pyridine isosorbide (20 mg, 0,6 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 16 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆
Molecular weight	: 356.334
Crystal system	: Orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 6.3552(2)
b(Å)	: 12.0559(4)
c(Å)	: 22.0464(7)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 90.00
γ(deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1689.14(9)
Z	: 4
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.260/0.227/0.120
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.401
F000	: 744
μ(mm ⁻¹)	: 0.107
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -8,7/-16,16/-29,31
Theta limits (deg)	: 2.50/30.00
Number of data meas.	: 4884
Number of data with I > 2σ(I)	: 3807
Number of variables	: 237
R	: 0.0426
Rw	: 0.0918
GOF	: 1.013
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.226



Structure 41: diester 3-pyridine isosorbideSolvant: CH₂Cl₂ (5 mL).

Type de diffusion: évaporation.

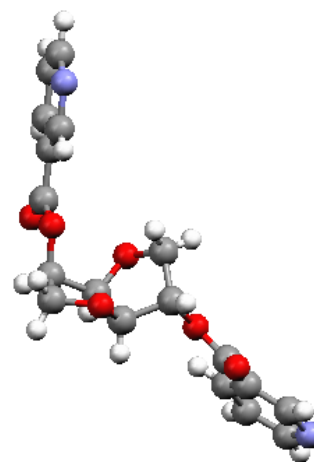
Température: ambiante.

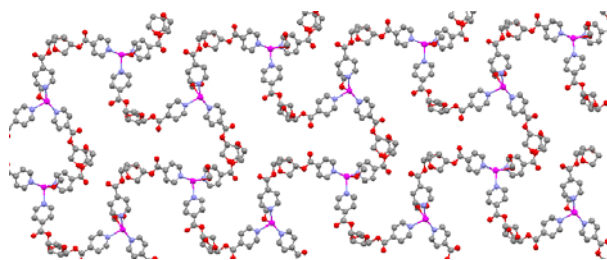
Tecton organique: diester 3-pyridine isomannide (20 mg, 0,6 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 16 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O ₆
Molecular weight	: 356.334
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 6.8647(2)
b(Å)	: 11.0211(4)
c(Å)	: 21.1580(10)
α(deg)	: 90
β(deg)	: 90
γ(deg)	: 90
V(Å ³)	: 1600.74(11)
Z	: 4
Color	: colourless
Crystal dim(mm)	: 0.2/0.2/0.12
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.479
F000	: 744
μ(mm ⁻¹)	: 0.113
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -9,9/-14,15 /-29,29
Theta limits(deg)	: 2.67 / 30
Number of data meas.	: 4646
Number of data with I > 2 s(I)	: 3804
Number of variables	: 235
R	: 0.0439
Rw	: 0.0966
GOF	: 1.076
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.255



Structure 42: diester 4-pyridine isomannide*AgPF₆

Solvant: CHCl₃ (1 mL) / EtOH (1 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

Température: ambiante.

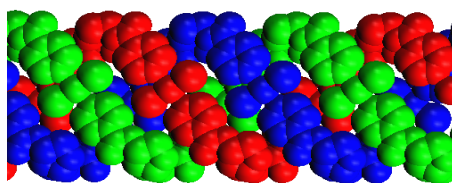
Tecton organique: diester 4-pyridine isomannide (3 mg, 8,4 µmol).

Tecton métallique: AgPF₆ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 1 semaine.

Formula	: C112 H96 Ag4 Cl3 F24 N12 O41 P4
Formula weight	: 3383.72
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P2(1)
a	= 9.1611(3) Å
α(deg)	= 90°.
b	= 21.7191(6) Å
β(deg)	= 93.979(2)°.
c	= 18.1925(5) Å
γ (deg)	= 90°.
Volume	: 3611.05(18) Å ³
Z	: 1
Density (calculated)	: 1.556 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 0.744 mm ⁻¹
F(000)	: 1695
Crystal size	: 0.18 x 0.08 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	: 2.43 to 30.03°.
Index ranges	: -12<=h<=12, -30<=k<=30, -25<=l<=25
Reflections collected	: 65797
Independent reflections	: 20744 [R(int) = 0.0508]
Completeness to theta = 30.03°	: 99.9 %
Absorption correction	: Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	: 0.9637 and 0.8777
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	: 20744 / 7 / 892
Goodness-of-fit on F2	: 1.226
Final R indices [I>2sigma(I)]	: R1 = 0.0763, wR2 = 0.1970
R indices (all data)	: R1 = 0.1351, wR2 = 0.2198
Absolute structure parameter	: 0.00(3)
Largest diff. peak and hole	: 2.278 and -1.094 e.Å ⁻³

Structure 43: diester 4-pyridine isomannide*HgCl₂

Solvant: CHCl₃ (1 mL) / EtOH (2 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

Température: ambiante.

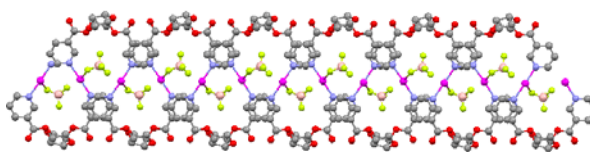
Tecton organique: diester 4-pyridine isomannide (5 mg, 0,1 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (5 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 72 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ Hg N ₂ O ₆
Molecular weight	: 627.830
Crystal system	: Orthorhombic
Space group	: P 21 21 21
a(Å)	: 8.98190(10)
b(Å)	: 13.5846(2)
c(Å)	: 16.3968(2)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 90.00
γ(deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 2000.66(4)
Z	: 4
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.30/0.28/0.20
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.084
F000	: 1200
μ(mm ⁻¹)	: 7.998
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractionmeter	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -9,12/-18,19/-22,23
Theta limits (deg)	: 2.59/30.00
Number of data meas.	: 5820
Number of data with	: 5470
I > 2σ(I)	
Number of variables	: 262
R	: 0.0262
Rw	: 0.0582
GOF	: 1.046
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.991

Structure 44: diester 4-pyridine isomannide*AgBF₄

Solvant: CHCl₃ (1 mL) / EtOH (1 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

Température: ambiante.

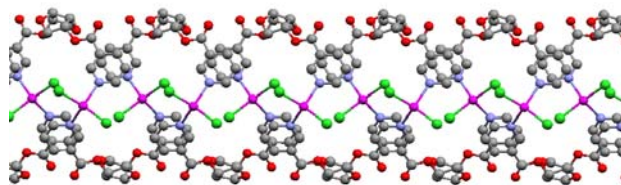
Tecton organique: diester 3-pyridine isomannide (3 mg, 8,4 µmol).

Tecton métallique: AgBF₄ (3 mg, 0,2 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ Ag B F ₄ N ₂ O ₆
Formula weight	: 551.01
Temperature	: 173(2) K
Wavelength	: 0.71073 Å
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 21212
a	= 9.0374(3) Å
α	= 90°.
b	= 13.3078(4) Å
β	= 90°.
c	= 16.4906(5) Å
γ	= 90°.
Volume	: 1983.29(11) Å ³
Z	: 4
Density (calculated)	: 1.845 Mg/m ³
Absorption coefficient	: 1.094 mm ⁻¹
F(000)	: 1096
Crystal size	: 0.10 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	: 1.23 to 30.19°.
Index ranges	: -12 ≤ h ≤ 10, -17 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	: 34553
Independent reflections	: 5853 [R(int) = 0.0267]
Completeness to theta = 30.19°	: 99.4 %
Max. and min. transmission	: 0.9473 and 0.8985
Refinement method	: Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	: 5853 / 0 / 289
Goodness-of-fit on F ²	: 1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	: R ₁ = 0.0280, wR ₂ = 0.0767
R indices (all data)	: R ₁ = 0.0308, wR ₂ = 0.0780
Absolute structure parameter	: -0.01(2)
Largest diff. peak and hole	: 0.847 and -0.493 e.Å ⁻³

Structure 45: diester 3-pyridine isomannide*HgCl₂

Solvant: CHCl₃ (1 mL) / EtOH (1 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

Température: ambiante.

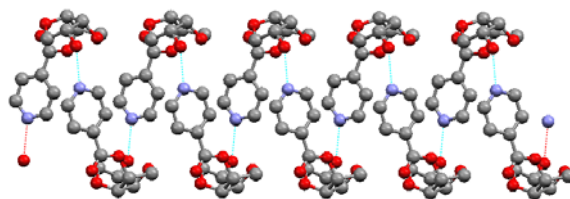
Tecton organique: diester 3-pyridine isomannide (3 mg, 8,4 µmol).

Tecton métallique: HgCl₂ (3 mg, 0,1 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ Hg N ₂ O ₆
Molecular weight	: 627.830
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: C 2
a(Å)	: 30.25
b(Å)	: 7.49
c(Å)	: 8.79
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 92.36
γ(deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 1989.57
Z	: 4
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.34/0.16/0.16
Dcalc(gcm ⁻³)	: 2.096
F000	: 1200
μ(mm ⁻¹)	: 8.043
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -43,46/-10,11/-13,13
Theta limits (deg)	: 2.63/33.00
Number of data meas.	: 7004
Number of data with I > 2σ(I)	: 5407
Number of variables	: 263
R	: 0.0395
Rw	: 0.1155
GOF	: 1.093
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 2.965

Structure 46: Monoester 4-pyridine isomannide

Solvant: cyclohexane (2 mL) / CHCl₃ (3 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

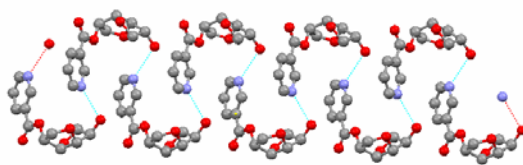
Température: ambiante.

Tecton organique: monoester 4-pyridine isomannide (10 mg, 0,8 µmol).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₁₂ H ₁₃ N O ₅
Molecular weight	: 251.238
Crystal system	: Monoclinic
Space group	: P 2 ₁
a(Å)	: 7.7049(3)
b(Å)	: 6.3055(4)
c(Å)	: 12.1330(8)
α(deg)	: 90.00
β(deg)	: 98.964(4)
γ (deg)	: 90.00
V(Å ³)	: 582.26(6)
Z	: 2
Color	: Colourless
Crystal dim(mm)	: 0.36/0.28/0.1
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.433
F000	: 264
μ(mm ⁻¹)	: 0.113
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoK alpha graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: CCD
hkl limits	: -10,10/-8,8/-16,17
Theta limits (deg)	: 2.68/29.99
Number of data meas.	: 3312
Number of data with	: 2776
I > 2σ(I)	
Number of variables	: 164
R	: 0.0390
Rw	: 0.0882
GOF	: 1.024
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.185

Structure 47: Monoester 3-pyridine isomannide

Solvant: cyclohexane (2 mL) / CHCl₃ (3 mL).

Type de diffusion: diffusion liquide-liquide.

Température: ambiante.

Tecton organique: monoester 3-pyridine isomannide (10 mg).

Couleur des cristaux: incolore.

Temps de cristallisation: 48 heures.

Formula	: C ₁₂ H ₁₃ NO ₅
Molecular weight	: 251.24
Crystal system	: orthorhombic
Space group	: P 212121
a(Å)	: 6.3603(1)
b(Å)	: 7.8252(2)
c(Å)	: 23.5330(5)
V(Å ³)	: 1171.25(4)
Z	: 4
Color	: colorless
Crystal dim(mm)	: 0.25*0.25*0.20
Dcalc(gcm ⁻³)	: 1.42
F000	: 528
μ(mm ⁻¹)	: 0.112
Temperature(K)	: 173
Wavelength(Å)	: 0.71073
Radiation	: MoKα graphite monochromated
Diffractometer	: KappaCCD
Scan mode	: 'phi scans'
hkl limits	: -8,8/-10,11/-32,33
Theta limits(deg)	: 2.5/30.02
Number of data meas.	: 3364
Number of data with I > 3 σ(I)	: 2520
Number of variables	: 163
R	: 0.038
Rw	: 0.056
GOF	: 1.092
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	: 0.319

Publications

Publication:

- 1) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Bulach, Veronique; Planeix, Jean-Marc; Hosseini, Mir Wais; Nicoud, Jean-Francois. **Molecular tectonics: design and structural analysis of enantiomerically pure tectons and helical coordination networks.** *Comptes Rendus Chimie* (2004), 7(2), 189-196.
- 2) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Bulach, Veronique; Planeix, Jean-Marc; Hosseini, Mir Wais; Kyritsakas, Nathalie. **Design and structural analysis of metallamacrocycles based on a combination of ethylene glycol bearing pyridine units with zinc, cobalt and mercury.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2004), (3), 453-458.
- 3) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Bulach, Veronique; Planeix, Jean-Marc; Hosseini, Mir Wais; Nicoud, Jean-Francois. **Molecular tectonics: design of enantiomerically pure single-stranded helical H-bonded molecular networks.** *CrystEngComm*, (2003), 5 414-416.
- 4) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Kardouh, Nasser; Hosseini, Mir Wais; Kyritsakas, Nathalie. **Molecular tectonics: Design of coordinating tectons based on fluorene bearing pyridines and structural analysis of their coordination networks generated in the presence of mercury and cobalt salts.** *New Journal of Chemistry* (2003), 27(12), 1806-1810.
- 5) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Bulach, Veronique; Planeix, Jean-Marc; Hosseini, Mir Wais; Nicoud, Jean-Francois. **Molecular tectonics: from enantiomerically pure sugars to enantiomerically pure triple stranded helical coordination network.** *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom), (2003), (12), 1336-1337.
- 6) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Hosseini, Mir Wais; Kyritsakas, Nathalie. **Gradual increase in the dimensionality of cobalt and mercury coordination networks based on conformation of tetradentate tectons.** *New Journal of Chemistry*, (2003), 27(5), 793-797.
- 7) Grosshans, Philippe; Jouaiti, Abdelaziz; Hosseini, Mir Wais; De Cian, Andre; Kyritsakas-Gruber, Nathalie. **Metallacrown ethers: synthesis and structural investigation of silver metallamacrocycles.** *Tetrahedron Letters*, (2003), 44(7), 1457-1460.

Communication orale:

Albé, 5 et 6 mai 2003
10ième journées Scientifiques de l'ICS
"Réseaux Moléculaire de Coordination Chiraux"

Résumé:

La conception et la réalisation de réseaux moléculaires de coordination métallo-organique ont été envisagées en utilisant les principes de la chimie supramoléculaire en général et de la tectonique moléculaire en particulier. L'auto-assemblage de ligands, appelés tectons, avec différents sels de métaux de transition a permis d'obtenir différentes entités de dimensions finies ou infinies à l'état cristallin. Ces architectures ont été caractérisées par diffraction des rayons X.

Dans un premier temps, l'auto-assemblage de ligands, possédant des espaceurs flexibles de type polyéthylèneglycol et des entités coordinantes de type pyridine ou pyrazole, a été étudié avec différents sels métalliques. Plusieurs entités discrètes ont ainsi pu être caractérisées. La longueur de la chaîne polyéthylèneglycol permettant d'obtenir un réseau moléculaire infini a été discutée.

Par la suite, en utilisant des ligands basés sur des espaceurs rigides et possédant des pyridines comme entités coordinantes, nous avons montré qu'il est possible de contrôler la dimension de l'architecture auto-assemblée en choisissant judicieusement le couple métal-ligand. De manière plus générale, nous avons montré que l'utilisation de ligands rigides permet une certaine prédiction de la topologie des réseaux.

Pour finir, nous avons montré qu'il est possible d'inscrire une information géométrique particulière dans des ligands, à savoir le pas d'une hélice, ce qui nous a permis d'obtenir des réseaux hélicoïdaux. De plus, nous avons montré que l'utilisation de ligands énantiomériquement purs peut permettre la formation de réseaux énantiomériquement purs.

Mots clés:

Chimie supramoléculaire, auto-assemblage, tectonique moléculaire, liaison de coordination, polymère de coordination, réseau métallo-organique, métallamacrocycle, pyridine, pyrazol.

Abstract:

The design of appropriate ligands (tectons) and the generation of networks in the presence of transition metal have been successful by using the principles of supramolecular chemistry and molecular tectonics. The self-assembly of the designed ligands with various metal salts made it possible to obtain a range of crystalline materials having finite or infinite dimensionality. These architectures were characterized by X-ray diffraction studies.

In the first part, ligands bearing pyridine or pyrazole coordinating group and based on polyethyleneglycol backbone, were found generate in discrete entities. The differences with previous results leading to made infinite networks with similar ligands are discussed.

Using ligands based on rigid spacers and bearing pyridine as coordinated group, we showed that it is possible to control the dimensionality of self-assembled architectures by judicious choice of the metal-ligand couple. The opportunity to predict the networks topology by using rigid tecton is discussed.

Finally, the molecular programming of several tecton leading to helical networks is discussed. We have demonstrated that upon using enantiomerically pure tectons, enantiomerically pure networks may be generated. The polar nature of such networks is discussed.