

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

2005

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

par

David Pocic

**TECTONIQUE MOLECULAIRE: INFLUENCE DE LA
NATURE DU TECTON - FLEXIBILITE, FONCTIONNALITE,
DU METAL ET DE SON CONTRE-ION SUR LA TOPOLOGIE
DES RESEAUX**

UMR N°7140 Tectonique moléculaire du solide

Laboratoire de Chimie de Coordination Organique

Soutenue le 29 novembre 2005

devant la commission d'examen composée de:

Pr. K. Fromm (Université de Bâle)

Rapporteur externe

Pr. A. Marsura (Université de Nancy)

Rapporteur externe

Pr. P. Pale (ULP, Strasbourg)

Rapporteur interne

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

Directeur de thèse

Pr. J. M. Planeix (ULP, Strasbourg)

Co-directeur de thèse

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale	3
I. La chimie supramoléculaire	5
II. La tectonique moléculaire	5
1. Principes de la tectonique moléculaire	6
2. Les facteurs géométriques	8
2.1. Les endorécepteurs	8
2.2. Les exo-récepteurs	9
3. Les facteurs énergétiques	11
III. Les architectures auto-assemblées	12
1. Les interactions de Van der Waals	13
2. Les interactions π - π	15
3. La liaison hydrogène	17
4. La liaison de coordination	19
4.1. Les entités finies	19
4.2. Les entités infinies	25
4.2.1. Les réseaux moléculaires 1-D	26
4.2.2. Les réseaux moléculaires 2-D	29
4.2.3. Les réseaux moléculaires 3-D	31
IV. Intérêt de l'utilisation de la liaison de coordination dans la conception d'entités auto-assemblées	33
1. Choix du site de coordination	36
2. Choix du tecton métallique	38
Projet de recherche	38
Bibliographie	40

Chapitre I : Conception et étude de tectons organiques possédant un squelette flexible

I. Objectifs	49
II. Stratégie	49
III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons bidentates à espaceur flexible	50
Réseaux moléculaires monodimensionnels par complexation de métaux et de tectons à espaceur flexible	56
IV. Voie synthétique utilisée	57
V. Présentation des ligands synthétisés avec nomenclature et numéro de molécules	57
VI. Etude des réseaux obtenus	58
1. Réseaux monodimensionnels	59
Réseaux obtenus avec le 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol 1 et les sels chlorés de mercure HgCl_2 et de zinc ZnCl_2 .	59
Réseau obtenu avec le 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 6 et le tétrafluoroborate d'argent	60
Réseau obtenu avec le 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane 5 et le tétrafluoroborate.	64
Réseau obtenu avec le tecton 1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane 10 et le sel d'hexafluorophosphate d'argent.	66
2. Réseaux bidimensionnels	71
Réseaux obtenus avec le tecton 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane 4 et les sels hexafluorés d'argent.	71
3. Réseau tridimensionnel	74

Réseau tridimensionnel obtenu avec le tecton 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 6 et le sel d'hexafluoroantimonate d'argent.	74
Conclusion	78
Bibliographie	79

Chapitre II : Conception de réseaux à base de pipérazine fonctionnalisés

I. Objectifs	83
II. Stratégie	83
III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons azotés multi-sites	84
IV. Voie synthétique utilisée pour les tectons basés sur la pipérazine	87
1. Synthèse de la N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine	87
2. Synthèse de la N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine	88
V. Etude des réseaux obtenus	89
1. Entités discrètes	89
Cristal obtenu avec le tecton N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine 11 et le sel de chlorure de Zinc(II).	89
2. Réseaux monodimensionnels	90
Réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine 12 et le chlorure de cobalt (II).	90
3. Réseaux bidimensionnels	91
Réseau bidimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine 12 et le triflate d'argent.	91
Réseaux bidimensionnels avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine 12 et des sels d'argent.	94
Réseau bidimensionnel avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine 12 et le tétrafluoroborate d'argent.	97

4. Réseaux tridimensionnels	99
Réseau tridimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine 11 et HgCl ₂ .	99
Discussions sur les réseaux	102
Conclusion	103
Bibliographie	105

Chapitre III : Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

I. Objectifs	109
II. Stratégie	111
III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des ligands bis-monodentates avec espaceur rigide	112
1. Réseaux obtenus avec des tectons azotés bis-monodentates rigides	112
2. Réseaux obtenus à base de tectons oxygénés bis-monodentates rigides	117
IV. Voie synthétique utilisée	121
1. Synthèse des tectons basés sur les dérivés du 1,2-benzènedithiol	121
2. Synthèse des tectons basés sur les dérivés du 1,2-mercaptométhylbenzène	122
V. Formule développée des ligands synthétisés (avec nomenclature)	122
VI. Etude des réseaux obtenus	124
Réseaux monodimensionnels avec le tecton soufré 1,2-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène 18 et les sels d'hexafluorophosphate et hexafluoroantimonate d'argent	124
Conclusion	128
Bibliographie	129

Chapitre IV : Conception de réseaux à base de tectons semi-rigides tris-monodentates

I. Objectifs	133
II. Stratégie	133
III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons tris-monodentates rigides	136
IV. Voie synthétique utilisée	141
V. Etude des réseaux obtenus	142
1. Réseaux obtenus par auto-assemblage du tecton 23 avec des sels d'argent	142
1.1. Réseaux monodimensionnels obtenus avec le 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 23 et l'hexafluoroarsenate et hexafluoroantimonate d'argent	143
1.2 Réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton 23 et l'hexafluorophosphate d'argent.	145
1.3 Dimère et réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton 23 et le triflate d'argent	149
2. Réseaux obtenus par auto-assemblage du tecton 24 avec des sels d'argent	153
2.1. Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 24 et le sel de tétrafluoroborate d'argent.	153
2.2 Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 24 et le triflate d'argent	156
2.3 Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 24 et l'hexafluoroantimonate d'argent.	159
VI. Réflexions sur l'influence du contre-ion ainsi que de la position de l'azote pyridinique sur la topologie des réseaux obtenus	161

Conclusion	163
------------	-----

Bibliographie	164
---------------	-----

Conclusion et perspectives

Conclusion et perspectives	167
----------------------------	-----

Solvants et appareillages

I. Solvants	173
-------------	-----

1. Solvants analytiques	173
-------------------------	-----

2. Solvants anhydres	173
----------------------	-----

II. Support chromatographique	173
-------------------------------	-----

1. Chromatographie sur colonne	173
--------------------------------	-----

2. Chromatographie sur couche mince	173
-------------------------------------	-----

III. Appareils et services	174
----------------------------	-----

1. RMN	174
--------	-----

2. Point de fusion	174
--------------------	-----

3. Analyse élémentaire	174
------------------------	-----

4. Radiocristallographie	174
--------------------------	-----

Partie expérimentale

Synthèse des tectons	177
----------------------	-----

Synthèse des réseaux	205
----------------------	-----

Paramètres cristallographiques	217
--------------------------------	-----

Remerciements

Remerciements

Remerciements

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

Je voudrais remercier le professeur Jean-Marc Planeix pour m'avoir encadré pendant ma thèse et pour toutes les discussions constructives que nous avons eu pendant ces trois années de travail.

Je souhaite adresser les meilleurs remerciements au docteur Abdelaziz Jouaiti pour m'avoir enseigné ses secrets de synthèse et pour tous ses conseils pratiques au quotidien.

Je souhaite également adresser un grand merci au docteur Martin Brinkman pour sa patience, son enthousiasme à communiquer ses compétences dans de nombreux domaines et pour nos excellentes discussions dans tous les domaines.

Un grand merci également à Nathalie Kyritsakas pour tout ce qu'elle m'a appris en cristallographie et pour le temps qu'elle a consacré pour que je sois capable de monter un cristal sans casser le support. Merci aussi pour le thé du matin, moments toujours plein de bonne humeur.

Je remercie aussi également le docteur Véronique Bulach pour avoir été une excellente enseignante, un exemple de rigueur scientifique et une collègue de travail toujours de bonne humeur.

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, sa disponibilité et ses trucs et astuces pour la paillasse.

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 tiens également à remercier tous les étudiants que j'ai croisé au laboratoire, mes prédécesseurs comme les petits nouveaux. Tout d'abord merci à Philippe-san un collègue de travail, un compère de sorties en tout genre et surtout un ami au quotidien. Ensuite merci à l'autre franc-comtois du bureau l'éternel râleur Julien....quelques grammes de brute dans un monde de finesse. Merci également à Aurélie la pointe de féminité parmi une belle bande de machos. Je n'oublie pas tous les étudiants de Dea, post-docs ou anciens thésards qui ont su participé à la très bonne ambiance de travail du laboratoire.

Enfin je finis ces remerciements avec les membres d'Alcanes. Ils sont trop nombreux pour être tous cités mais "El Pokikos" n'est pas prêt d'oublier tout ce qu'il a pu réaliser avec les petits chimistes de Strasbourg.

Abréviations

Abréviations

Abréviations

Abréviations

Abréviations

Å: angström
Ag: argent
AgAsF₆: hexafluoroarsenate d'argent
AgBF₄: hexafluoroborate d'argent
Ag(CF₃SO₃) : triflate 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
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
Zn: zinc
ZnCl₂: chlorure de zinc
ZnI₂: iodure de zinc

Abréviations

Introduction générale

Introduction générale

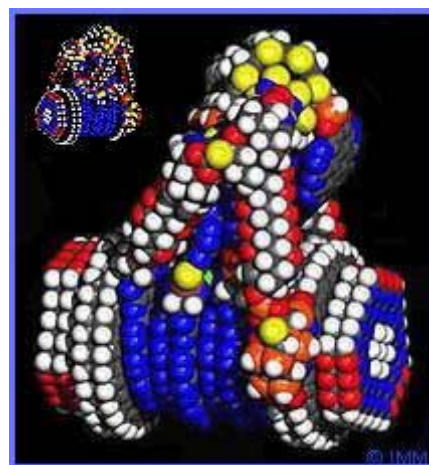
De la science-fiction du vingtième siècle à la science du vingt-et-unième siècle.

L'idée selon laquelle les ouvrages de science-fiction puissent contenir des concepts et des innovations technologiques susceptibles de devenir réalité grâce aux progrès rapides des techniques et technologies dont on dispose aujourd'hui ou grâce aux technologies de demain, s'est souvent révélée fertile.

Lorsqu'en 1865 Jules Verne envoya sur la Lune¹ des explorateurs à bord d'un engin propulsé par un immense canon installé en Floride, il fit sourire de cynisme nombre de ses contemporains alors que ses lecteurs du vingtième et du vingt-et-unième siècle voit en lui un fabuleux visionnaire ; il en est de même aujourd'hui pour la nanotechnologie. Ce concept scientifique fut illustré dans de nombreuses œuvres littéraires de science-fiction durant les années 60 et 70, c'est-à-dire juste après que Richard Feynman l'évoque en 1959 au congrès annuel de l'American Physical Society. Le constat réalisé alors était simple : rien dans les principes de la physique n'interdit de pouvoir manœuvrer des objets atome par atome ; aucune loi n'est violée et c'est théoriquement faisable mais pratiquement irréalisable du fait de notre trop grande taille. Le terme même de nanotechnologie n'apparut qu'en 1981 lorsque K.E. Drexler publia un article² sur la manipulation moléculaire et bien qu'à ce moment-là de nombreuses recherches scientifiques eussent déjà été réalisées pour illustrer certains concepts tels que l'auto-réparation ou la reconnaissance moléculaire de ces nano-entités, inclus dans ce nouveau domaine technologique.



Que de chemin parcouru depuis 1865.



Un rêve impossible à atteindre ?

Pour développer ces dispositifs futuristes deux voies d'approche furent abordées :

- la voie du physicien visant à obtenir mécaniquement des objets de plus en plus petits lui permettant d'acquérir une fois assemblés des micromachines puis des nanomachines. Ce choix de la miniaturisation a permis d'obtenir des résultats exceptionnels dans le domaine de l'informatique avec la vérification pendant plus de trente-cinq ans de la loi empirique de Moore sur la croissance de la vitesse et de la puissance de calcul des ordinateurs. Ces procédés ont permis également de grandes avancées dans l'imagerie médicale grâce à la mise au point de dispositifs "caméra et émetteur" protégés autorisant une observation interne du système digestif humain dans le but de détecter polypes intestinaux ou tumeurs précoces. Cependant cette miniaturisation semble atteindre ses limites car cette approche met en avant les propriétés macroscopiques des éléments utilisés. En effet dans le domaine de l'informatique la diminution de la taille de gravure des pistes de silicium approche de la limite technologique – l'échauffement provoqué par effet Joule lors de la circulation de l'électricité dans une telle densité surfacique de circuits n'est plus gérable par une simple ventilation en refroidisseur- et physique – la distance entre les pistes devient tellement faible que l'isolation entre elles n'est plus assurée et on observe maintenant des fuites de courant entre pistes dues à l'effet tunnel. La barrière du "nano" est érigée par les règles de l'infiniment petit qui ne sont pas facilement maîtrisables par une technologie qui s'oriente vers une approche descendante de l'échelle des dimensions.

-la voie que les chimistes ont choisi d'arpenter est celle de l'approche ascendante de la nanotechnologie. En utilisant les possibilités offertes par les multiples chemins de synthèse mis au point durant le vingtième siècle les chimistes prospectent des édifices moléculaires nouveaux qui agissent ou se meuvent seuls selon les lois de la thermodynamique. Les objets ainsi créés contiennent de nombreuses informations, dans leur structure, leur composition et leur taille qui permettent des modes d'assemblage spontané aboutissant à l'échelle nanométrique à des moteurs ou des transistors moléculaires aux fonctions comparables à celles de leurs homologues macroscopiques et possédant le plus souvent d'intéressantes spécificités découlant de l'intervention à cette échelle de comportements quantiques –effet tunnel, caractères discrets d'observables physiques, etc.

La chimie supramoléculaire est une des voies explorées afin d'atteindre ce contrôle à l'échelle nanométrique de l'assemblage raisonné de composés synthétiques.

I. La chimie supramoléculaire

Le terme de chimie supramoléculaire³ fut introduit par J. M. Lehn⁴ en 1978. Cette nouvelle branche de la chimie traite de la formation d'entités complexes résultant de l'association d'au moins deux espèces chimiques liées entre elles par des forces intermoléculaires. Ces supramolécules résultent d'une association spontanée d'atomes, d'ions ou de molécules par l'intermédiaire de liaisons non covalentes.

Elle met en avant deux principes importants pour l'élaboration d'édifices nanométriques discrets :

- la reconnaissance moléculaire, qui repose sur les informations codées dans la nature et la structure des entités à l'origine de l'assemblage. Ces informations sont d'ordre géométrique- complémentarité de taille et d'orientation des zones d'interaction comme par exemple avec les cavités d'éthers-couronnes⁵ – ou encore énergétique selon la nature des forces intermoléculaires mises en jeu provenant de la nature même des atomes choisis pour constituer l'entité.
- l'auto-assemblage spontané des entités choisies. L'utilisation du milieu environnant ainsi que la nature des entités choisies permet un arrangement spontané pour atteindre un puit de potentiel thermodynamique.

Utiliser les concepts de la chimie supramoléculaire pour élaborer des entités macroscopiques aux propriétés structurales contrôlées constitue le principal axe de notre travail de notre laboratoire.

La conception et l'utilisation d'entités moléculaires selon les principes de la chimie supramoléculaire sont ainsi une voie d'accès originale à des solides cristallins macroscopiques dont on peut espérer maîtriser les propriétés par le contrôle et le choix d'entités moléculaires microscopiques.

II La tectonique moléculaire

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

L'utilisation d'interactions de faible énergie - en comparaison avec les interactions covalentes - permet une réversibilité dans la formation de liaisons qui autorise l'élimination d'éventuels défauts structuraux pouvant intervenir lors de l'assemblage. Ce processus d'auto-réparation spontané permet d'accéder aux architectures moléculaires de grandes tailles présentant un haut degré d'organisation.

Pour aboutir à un matériau auto-assemblé de stabilité acceptable, les interactions entre les différents éléments le constituant doivent être plus favorable, d'un point de vue thermodynamique, que les interactions compétitives avec les molécules de solvants.

Le terme « tectonique moléculaire » fut employé pour la première fois par S. Mann⁶ en 1993. Cette tectonique traite de la conception d'architectures moléculaires de grande taille par un processus d'auto-assemblage entre briques moléculaires appelées tectons - du grec τεκτον : élément de construction - par l'intermédiaire d'interactions non-covalentes. Elle se fonde sur deux concepts fondamentaux :

- la reconnaissance moléculaire qui repose sur les interactions entre les différents tectons mis en jeu. Les briques de construction doivent, par nature, être complémentaires ou auto-complémentaires.
- l'itération du processus de reconnaissance, qui aboutit à une translation du motif d'interaction, encore appelé nœud d'assemblage, selon une, deux voire trois directions dans l'espace. Cette itération conduira à la formation de réseaux moléculaires mono, bi ou tridimensionnels.

II.1. Principes de la tectonique moléculaire.

En élaborant judicieusement la nature de nos briques- géométrie, nature atomique des éléments les composant, charge électrique, polarisabilité- nous pouvons obtenir un assemblage spontané de ces briques une fois que celles-ci sont placées dans le milieu approprié. Le type d'assemblage visé va induire une programmation particulière du tecton. Nous pouvons en effet chercher à générer des architectures finies ou infinies.

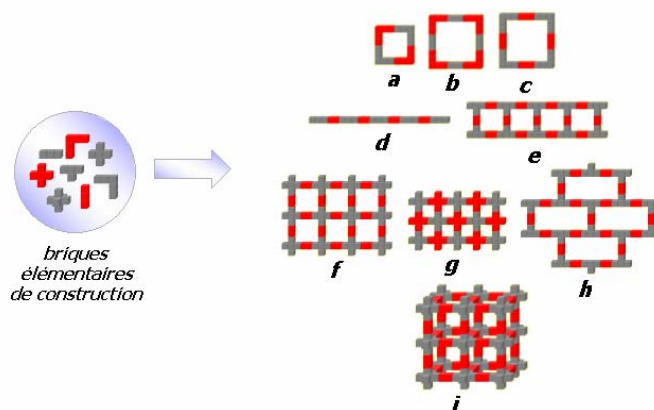


Figure 1 : représentation schématique de quelques entités assemblées par combinaison de briques de construction de topologie différente.

Comme la figure 1 l'illustre, l'assemblage de briques peut engendrer soit des objets finis - figures 1a à 1c - soit des objets infinis de topologie et de dimensionalité variées - figures 1d à 1i. Nous définissons un réseau monodimensionnel comme ayant une dimensionalité de 1, un réseau bidimensionnel comme ayant une dimensionalité de 2 et un réseau tridimensionnel comme ayant une dimensionalité de 3. Les seuls paramètres de construction sont alors le nombre d'éléments de construction différents puis le nombre et la répartition topologique des sites d'interaction de chacun.

On conçoit aisément dès lors le potentiel d'une telle approche pour obtenir des solides dotés d'une grande diversité de tailles et de topologies.

Les nombreux travaux dont ceux du laboratoire dans ce domaine ont montré que les deux éléments de contrôle de l'édifice sont :

- d'une part, la connectivité de briques utilisées. La connectivité est la capacité d'un système à se connecter à d'autres systèmes grâce à des connecteurs. Ainsi deux briques de connectivité deux conduiront à la formation de réseaux monodimensionnels ou dans le cas d'entités finies à des entités macrocycliques.
- d'autre part, de la nature des interactions mises en jeu pour les jonctions entre brique. On modulera ainsi la solidité des jonctions par la nature des liaisons non covalentes mises en jeu et la sélectivité de ces jonctions par le choix du mode de reconnaissance.

Deux catégories d'arrangements structuraux peuvent être distinguées à l'état solide. Ces catégories sont identifiées par l'ordre à grande échelle des atomes ou des entités moléculaires

dans le solide. Il existe des solides caractérisés par un ordre local défini par l'agencement des atomes d'un fragment moléculaire mais ne possédant à plus grande échelle aucune périodicité dans la distribution spatiale des atomes et des molécules. Ces solides sont dits amorphes. Les solides cristallins sont caractérisés eux par une triple périodicité spatiale de la distribution des atomes les constituants.

L'état cristallin présente ainsi l'intérêt de pouvoir être caractérisé et analysé par les méthodes de diffraction des rayons X sur monocristal.

Les cristaux moléculaires sont donc des entités périodiques à l'état solide et constitués de motifs qui sont des entités moléculaires. 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, les sites de reconnaissance entre les constituants du cristal forment les noeuds d'assemblage du réseau. Le nombre de translations possibles de ces noeuds d'assemblage dans l'espace définit la dimensionnalité du réseau.

La structure moléculaire de chaque tecton, ou brique de construction, peut être analysée comme un programme spécifique d'assemblage (informations à la fois géométriques et énergétiques) qui définit les conditions de la formation d'entités supramoléculaires et qui est susceptible de fixer la dimensionnalité, la topologie et les autres caractéristiques structurales du solide cristallin.

II.2. Les facteurs géométriques

L'extrapolation des mécanismes de reconnaissance au domaine de la tectonique exige préalablement de distinguer deux types de récepteurs : les endo-récepteurs conduisant à l'obtention d'entités discrètes, les exo-récepteurs susceptibles quant à eux de conduire à des entités infinies.

II.2.1 Les endo-récepteurs

Un endo-récepteur est un système moléculaire qui présente, par construction, des sites d'interactions dirigés de façon convergente par rapport au substrat. Ainsi, en présence d'un substrat adéquat, on observera la formation d'un complexe récepteur-substrat discret grâce à

une reconnaissance moléculaire plus ou moins spécifique au niveau des nœuds d'assemblage-
figure 2. Ces complexes discrets, encore appelés complexes d'inclusion⁷, peuvent être
organiques ou métallo-organiques, selon que le substrat soit organique -chargé ou neutre- ou
métallique.

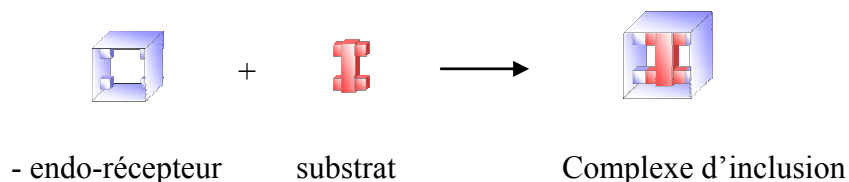


Figure 2 : représentation schématique d'un complexe d'inclusion formé par l'association d'un
endo-récepteur avec un substrat adéquat.

Depuis l'observation de tels phénomènes, une multitude de récepteurs, aux topologies
diverses, ont été conçus. On peut notamment citer les éthers couronnes, les cavitands⁸, ou
encore les molécules cages⁹ ainsi que les cryptands¹⁰. Par exemple, les éthers-couronnes
développés par Pedersen¹¹, ont montré des propriétés de complexation sélective des cations
alcalins. La formation de tels complexes a permis de mettre en évidence la dissolution de sels
inorganiques tel que KMnO_4 dans des milieux organiques comme le benzène par transfert de
phase solide-liquide. Il a également été montré une augmentation de la réactivité de l'anion
associé, due essentiellement à la séparation de charge anion-cation et à l'éloignement du
cation alcalin complexé.

II.2.2 Les exo-récepteurs

L'exo-récepteur présente 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, le nombre de ses sites d'interactions, ne permet pas l'itération du processus d'auto-
assemblage, il formera une entité discrète appelée complexe bouchon -figure 3.

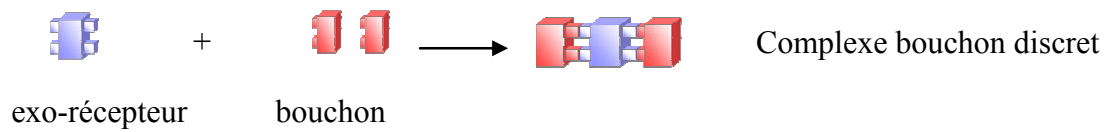


Figure 3 : représentation schématique d'un complexe bouchon.

A contrario si le substrat ou connecteur possède au moins deux sites d'interactions dirigés de façon divergente, il permettra l'itération du processus d'assemblage et conduira ainsi à la formation d'entités infinies -figure 4.

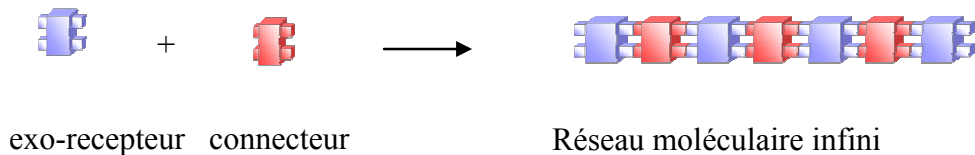


Figure 4 : représentation schématique d'un réseau 1-D.

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-dimensionnels¹² 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 . Si les tectons possèdent au moins trois sites d'interaction divergents coplanaires, leur assemblage pourra générer 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 5.

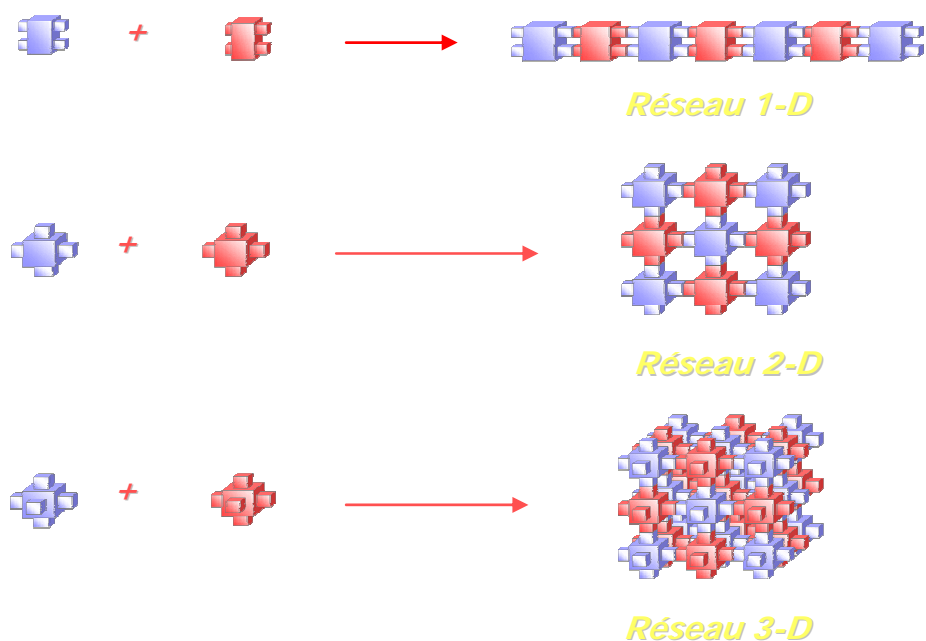


Figure 5 : Représentation schématique de réseaux 1D, 2D et 3D.

En résumé, l'information géométrique contenue au sein même des tectons est un facteur primordial quant à la topologie du réseau moléculaire résultant.

Cependant, l'obtention de tels édifices uni, bi, voir tridimensionnels hautement ordonnés ne peut être réalisée que si les interactions entre tectons présentent une réversibilité potentielle. Ce phénomène de réversibilité, sur lequel repose la tectonique moléculaire, est un processus dynamique d'association et de dissociation pouvant permettre une éventuelle auto-réparation des défauts structuraux intervenant lors de l'auto-assemblage.

II.3. Les facteurs énergétiques.

Les différents types d'interaction entre entités dont le chimiste dispose peuvent être classés en six grandes catégories, discernables selon leur nature et leur énergie -figure 6.

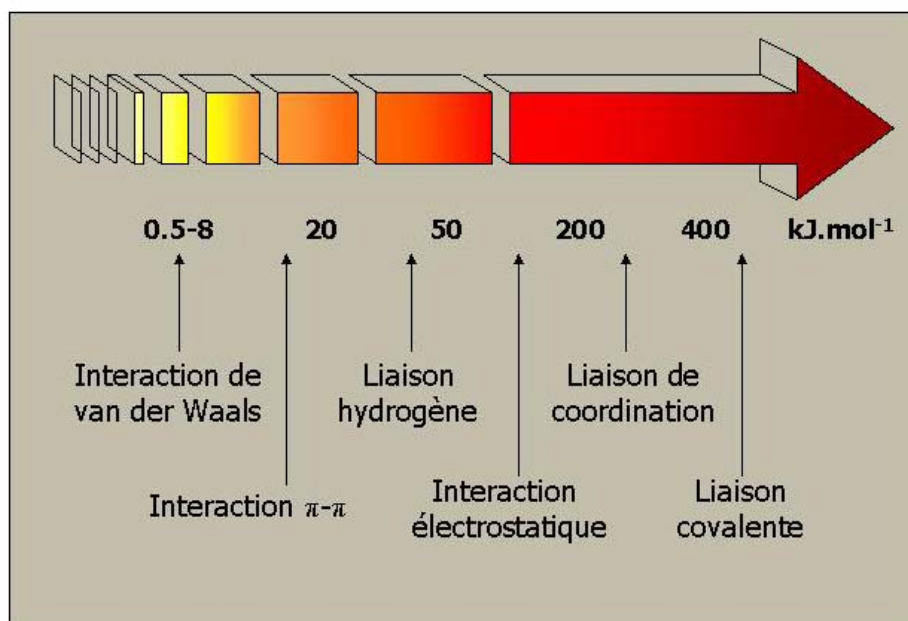


Figure 6 : Echelle d'énergie des différentes interactions possibles entre entités chimiques.

La plus énergétique d'entre elles est la liaison covalente. En règle générale, la formation des liaisons covalentes est considérée comme irréversible et de ce fait ne permet pas l'établissement du processus nécessaire d'association et de dissociation. En effet, son énergie (≈ 400 kJ/mol) est globalement bien supérieure à celle de la solvatation et de l'agitation thermique.

Contrairement à cela, les cinq catégories restantes, d'énergie moindre, ont déjà été largement utilisées avec succès dans la littérature et au sein même de notre laboratoire, pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires auto-assemblées organisées.

Ces interactions de plus faible énergie et réversibles sont les suivantes¹³, classées par ordre croissant d'énergie : les interactions de van der Waals, les interactions π - π , les interactions par liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et certaines liaisons de coordination, ces dernières pouvant présenter parfois, un caractère quasi-irréversible.

III 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.

III.1 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 (<8kJ/mol) et globalement non directionnelles, ce qui les rend d'un intérêt restreint quant à leur utilisation dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Il a été toutefois montré au laboratoire qu'il était possible de les utiliser afin de former des complexes discrets¹⁴ ou des réseaux moléculaires¹⁵, et ceci par un choix judicieux de tectons géométriquement complémentaires qui s'associent grâce aux forces de van der Waals¹⁶.

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 7.

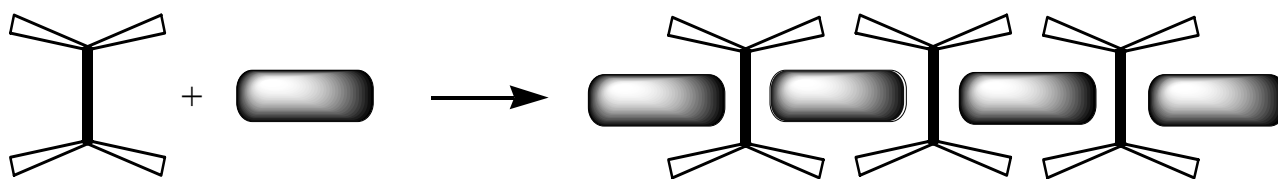


Figure 7 : Représentation schématique de la formation d'un réseau monodimensionnel par inclusion.

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 8.

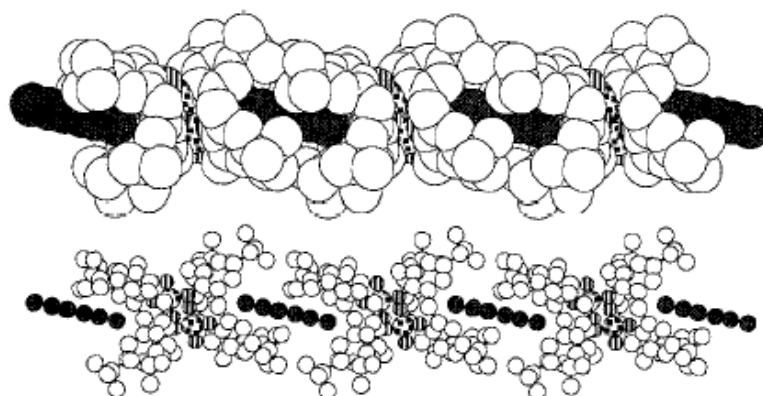


Figure 8: Structure cristallographique du réseau obtenu par inclusion de l'hexadiyne dans les cavités d'un dimère de t-butyl-calix[4]arène

Plus récemment ce type d'interaction a été employé pour réaliser également des réseaux monodimensionnels. Le récepteur utilisé a été élaboré par la connexion d'une unité calix[5]arène et d'une unité C_{60} ¹⁷ fonctionnalisée. Il a été démontré par T. Haino¹⁸ et col. qu'un tel koiland était capable de former un réseau moléculaire monodimensionnel *via* des forces de van der Waals -figure 9.

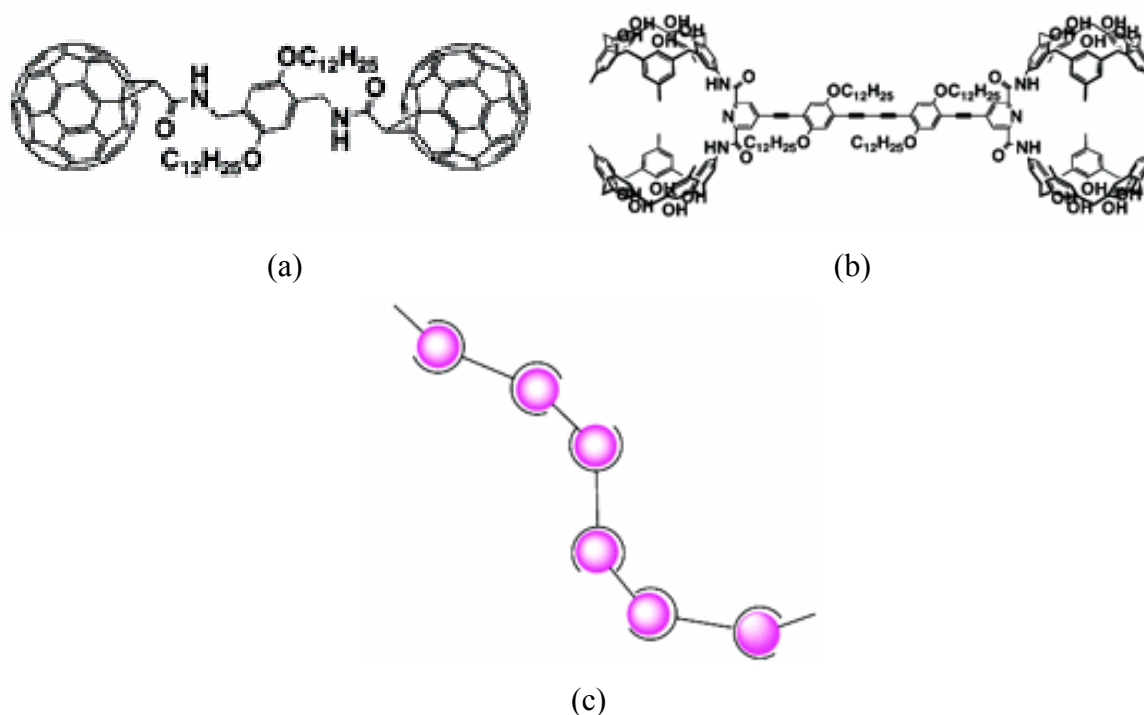


Figure 9 : (a) représentation de la brique à base de C_{60} , (b) représentation de la brique à base de calix[5]arène, (c) représentation schématique du polymère de coordination auto-assemblé.

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.

III.2 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 & col.¹⁹. 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- figure 10.

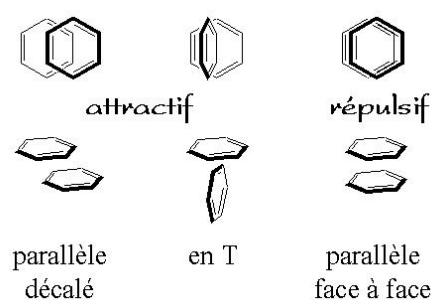


Figure 10 : schéma représentant les trois types de recouvrement π possibles.

Ces interactions sont toutefois utilisables pour former des réseaux par auto-assemblage. Parmi les nombreux exemples récents²⁰ nous pouvons voir celui de P. Blondeau et col²¹. Ils ont obtenu récemment des polymères de coordination grâce à une combinaison des forces de coordination, de liaisons hydrogène et de π -stacking. Ils ont synthétisé des ligands dissymétriques à base de pyridine et de dérivés d'urée- figure 11.

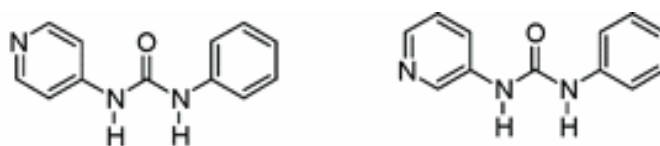


Figure 11 : représentation des deux ligands synthétisés par P. Blondeau.

Des cristaux résultant d'un auto-assemblage ont été obtenus en utilisant des sels d'argent et une méthode de cristallisation par diffusion.

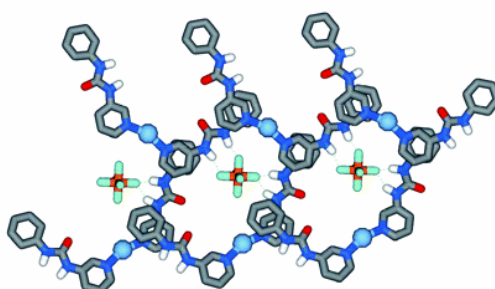
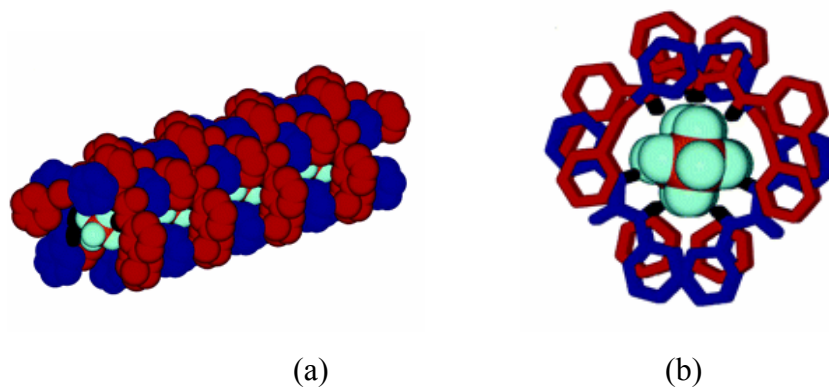


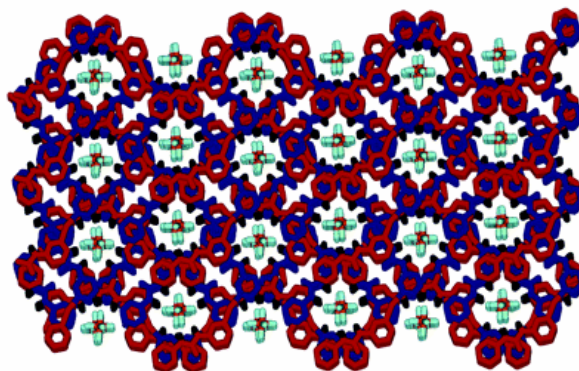
Figure 12 : représentation en bâtonnet de l'arrangement à l'état solide des complexes d'argent.

Les forces de coordination réalisent l'assemblage d'une unité de type ML_2 résultant de la coordination des atomes pyridiniques sur le cation argent. L'assemblage de ces unités est ordonné par le π -stacking généré par le recouvrement des pyridines par les benzènes de la couche adjacente. Il en résulte la formation de tubes contenant les anions hexafluorophosphate- figure 13.



(a)

(b)



(c)

Figure 13 : (a) représentation de l'empilement selon un axe ; (b) vue perpendiculaire du tube – les ions PF_6^- sont représentés en modèle sphérique ; (c) : compaction dans le cristal des tubes de complexes organométalliques.

III.3 La liaison hydrogène

D'énergie comprise entre 10 et 65 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 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 sujet²². Elles peuvent être utilisées seules ou associées à d'autres types d'interactions non covalentes. A l'origine de nombreux mécanismes de reconnaissance biologiques, elles représentent des spécificités de reconnaissance très variables – de l'interaction entre deux molécules d'eau dans la glace au mécanisme de reconnaissance entre paire de bases dans l'A. D. N.

Plusieurs résultats ont été obtenus au laboratoire sur l'emploi dans cette liaison, 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 14.

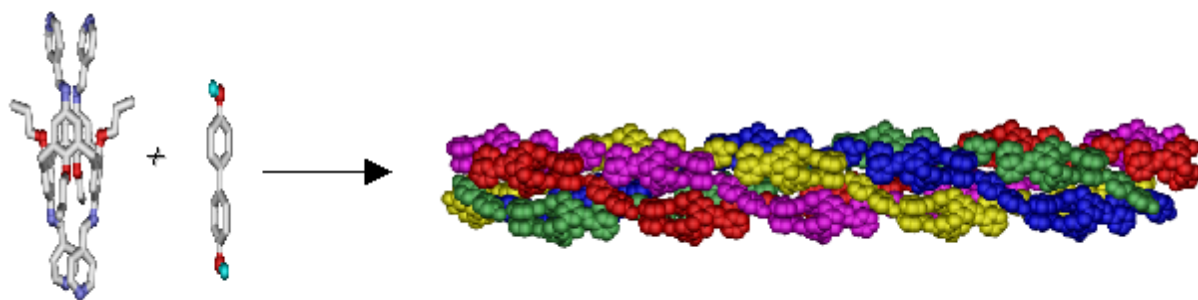


Figure 14: Structure cristallographique d'un réseau formé *via* des liaisons hydrogènes.

De telles liaisons ont été récemment utilisées par C. Ma et col.²⁴ dans l'élaboration des réseaux. En synthétisant des complexes organostanniques ils ont obtenu un composé présentant une structure de réseau bidimensionnel. Les forces de coordination sont responsables de la formation du motif du réseau et les liaisons H de la formation du plan en reliant les motifs – figure 15.

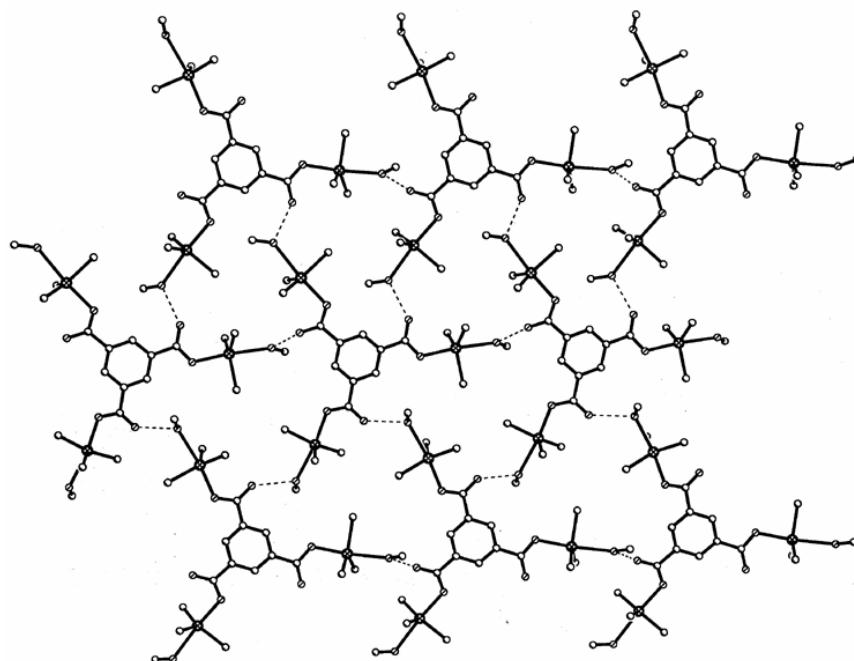


Figure 15 : structure cristallographique du composé $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3(1,3,5\text{-benzènetricarboxylique acide})] \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$

Ceci est un exemple de structure où la dimensionnalité- bidimensionnelle- est le fruit d'interactions différentes -liaisons hydrogène et de coordination. Nous allons à présent voir les caractéristiques du dernier type de liaison non covalente : la liaison de coordination.

III.4 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.

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 décennies²⁵.

Nous allons présenter dans ce qui suit quelques illustrations de la grande diversité de structure que l'on peut obtenir en associant des ligands polyfonctionnels de géométries variées avec des métaux de transition se caractérisant également par une intéressante variabilité structurale.

III.4.1 Les entités finies.

Parmi les entités métallo-organiques discrètes nous pouvons distinguer les métallamacrocycles²⁶, les cages²⁷, les métallo-dendrimères²⁸, les caténanes²⁹, les rotaxanes³⁰, les hélicates³¹, les grilles³² ou encore les cylindres³³.

Les **métallamacrocycles** 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 systématisée par Stang³⁴. Cette approche est basée sur l'utilisation de tectons multidentates 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 16.

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

Figure 16 : 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. La formation de complexes d'inclusion de type macrocycle peut être illustrée par les derniers travaux de P. J. Stang et col.³⁵ qui illustrent les différents types de macrocycles qui sont possibles avec un tecton organique rigide –figure 17.

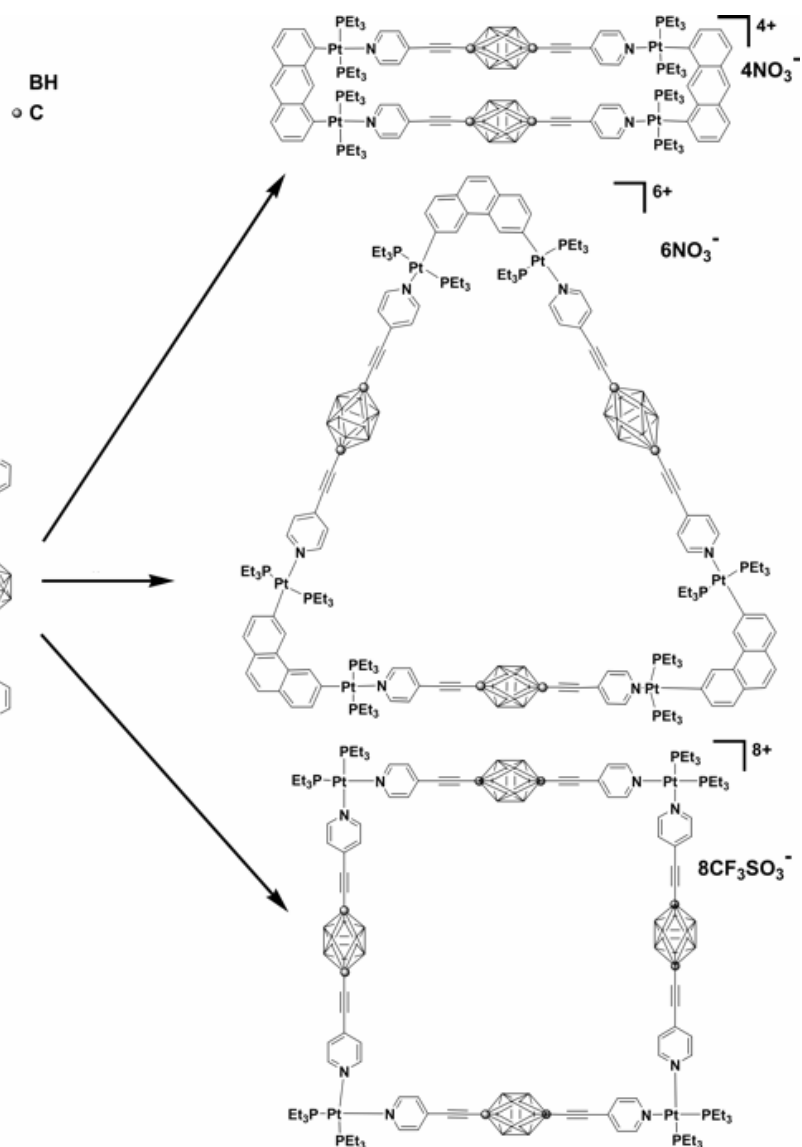


Figure 17 : représentation de trois métallamacrocycles obtenues par P. J. Stang.

Ces travaux portent sur un tecton rigide. Cette rigidité permet une meilleure prédictibilité de l'assemblage avec un tecton métallique. Dans ce cas l'association d'un tecton bis-monodentate rigide et d'un tecton métallique de géométrie carré plane, avec deux sites bloqués par deux ligands non labiles, conduit au métallamacrocycle carré de la figure 17.

Des architectures macrocycliques rectangulaires³⁶ ou triangulaires³⁷ ou plus complexes³⁸, c'est-à-dire résultant de l'assemblage de plusieurs ligands ou de deux ligands différents, sont présentes dans la littérature.

Nous présentons ici une série d'exemples d'entités métallo-organiques discrètes de la chimie supramoléculaire et dont les structures découlent des mécanismes de reconnaissance moléculaire. Il s'agit des rotaxanes, des caténanes, des hélicates puis des grilles moléculaires. Pour toutes ces entités la charpente de l'édifice est construite à partir d'une molécule ou d'un ligand organique servant de poutre, l'ensemble des poutres constituant la charpente étant associées par une ou plusieurs liaisons de coordination entre des sites chélatants se situant latéralement sur les molécules ligand et les centres métalliques choisis pour leur géométrie de coordination.

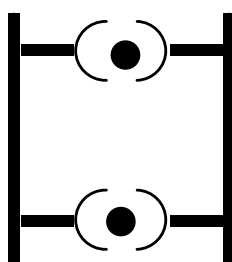


Figure 18 : assemblage type des poutres et des centres métalliques pour former l'édifice.

Le caractère discret de ces entités découle ainsi du caractère fini de la molécule servant de poutre.

L'utilisation de deux ligands différents possédant chacun un seul site de coordination chélatant latéral a permis ainsi l'obtention de caténanes, édifices contenant des anneaux moléculaires. Ceux-ci sont également caractérisés par le caractère cyclique des deux ligands, le fragment polyéthoxy apportant flexibilité et pouvoir complexant plus faible que les sites de type bipyridines ou terpyridines.

L'existence sur un même ligand macrocyclique de deux sites de coordination se distinguant nettement par leurs constantes d'association sur un même centre métallique a permis à J. P. Sauvage^{39, 40} de concevoir des entités pour lesquelles un fragment moléculaire peut pivoter autour d'un brin moléculaire -figure 19.

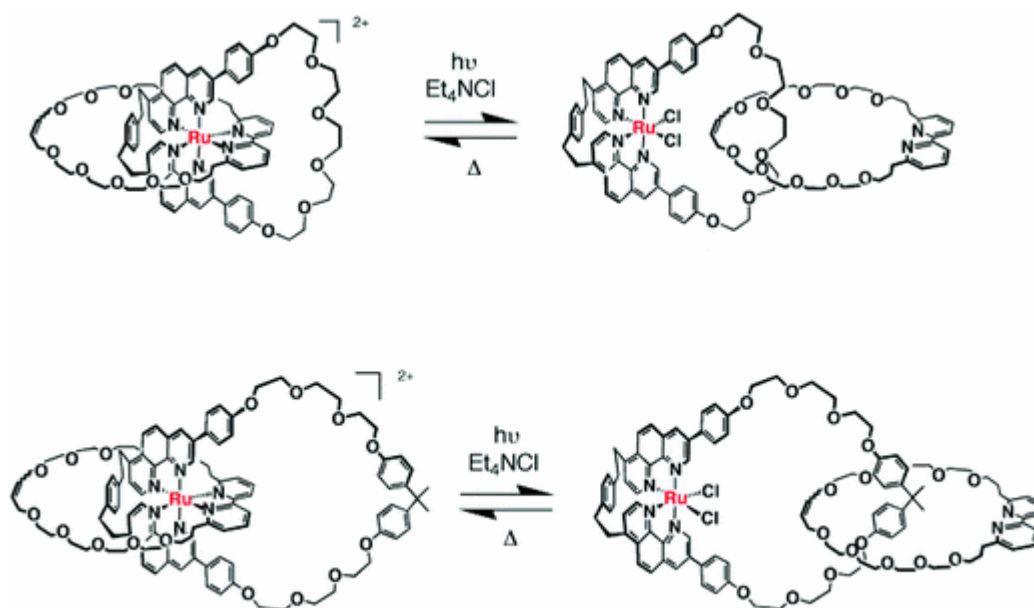


Figure 19 : représentation de deux caténanes synthétisés par l'équipe de J. P. Sauvage et de leur réarrangement sous l'action de la lumière ou de la chaleur.

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 20. Dans cet exemple, le mouvement du macrocycle⁴⁰ est provoqué électrochimiquement en jouant sur le degré d'oxydation du métal.

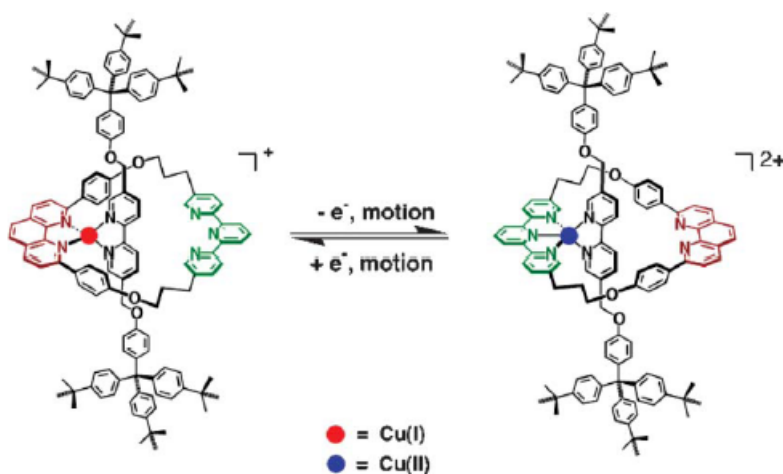


Figure 20: Rotaxane formé par liaisons de coordination entre des unités bi et tripyridine et un atome de cuivre.

Dans le cas de brins moléculaires non cycliques, l'augmentation du nombre de sites chélatants latéraux donne accès à des entités de plus en plus complexes.

Si cette multiplication du nombre de sites chélatants rend théoriquement possible l'obtention d'entités infinies les acquis de la chimie supramoléculaire permettent de supposer qu'en jouant tant sur les paramètres thermodynamiques que cinétiques, on peut favoriser l'obtention des entités discrètes dont la structure est alors quasiment exclusivement contrôlée par les mécanismes de reconnaissance locaux site de coordination \leftrightarrow métal.

L'utilisation de brins moins rigides ou dotés d'une courbure permet quant à elle l'obtention d'hélicates. Les **hélicates** sont des complexes hélicoïdaux discrets dont les plus répandues sont la double et la triple hélice⁴¹.

L'utilisation de brins possédant trois, quatre voire plus de sites latéraux de chélation a conduit à la formation de grilles. 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.⁴²

L'utilisation de deux types de ligands rigides différents a permis l'obtention de cages ou de cylindres moléculaires. Les **cylindres moléculaires**, quant à eux, sont des structures de type "cage" composées de deux ligands différents -figure **21**. 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.

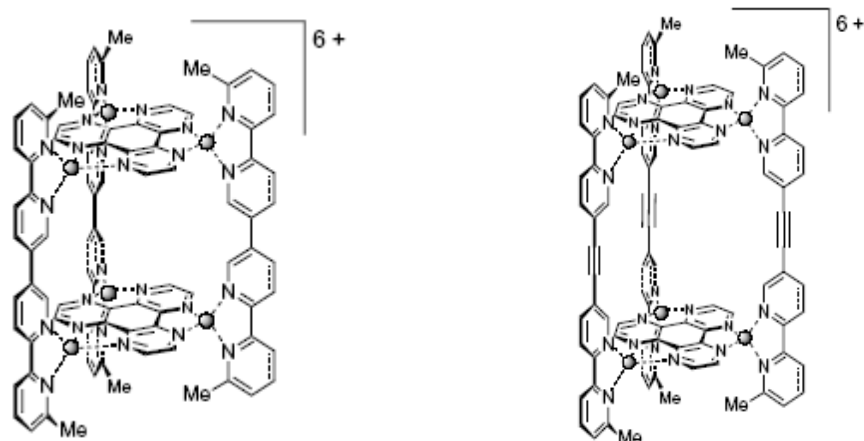


Figure 21: représentation de cylindres moléculaires de différente taille.

De telles architectures ont été décrites avec des métaux de géométrie de coordination octaédriques tels que le Pb (II) ou tétraédriques tels que Ag(I)⁴³ ou Cu(I)⁴⁴.

A ce point nous avons vu de nombreuses entités macromoléculaires finies ; nous pouvons remarquer que le métal peut jouer à la fois le rôle d'agent structurant ainsi que le promoteur de propriétés physiques. Maintenant nous allons observer la diversité importante des entités macromoléculaires infinies basées sur les liaisons de coordination.

III.4.2 Les entités infinies

L'obtention d'entités moléculaires infinies était décrite principalement avant le développement du domaine du "crystal engineering" à partir de deux approches.

Celle des polyméristes dans laquelle la macromolécule provient de l'établissement séquentiel de liaison entre molécules monomères et pour laquelle on obtient un mélange de macromolécules de tailles diverses dans des proportions statistiques que l'on cherche à contrôler. L'objet macroscopique est dans la très grande majorité des cas non-cristallin.

Celle des chimistes élaborant des solides inorganiques cristallins ou microcristallins. Leurs études des structures des solides qu'ils élaborent s'appuient très généralement sur l'identification de fragments structuraux connus mais ne pré-existant que rarement dans les précurseurs utilisés pour leur synthèse. Comme dans le cas des polymères cependant, l'objet macroscopique est caractérisé par l'existence de liaisons chimiques fortes dans au moins une des trois directions de l'espace.

La spécificité des réseaux moléculaires non covalents réside dans le fait qu'en dépit d'un ordre cristallin, aucune liaison covalente n'est associée à cet ordre cristallin. Un élément supplémentaire de distinction entre les réseaux moléculaires non covalents et les cristaux moléculaires "simples" est l'existence pour ces solides de directions privilégiées. Nous pouvons mettre en évidence pour ces directions des lieux d'interactions non covalentes qui vont se retrouver selon une périodicité du cristal et ainsi générer un réseau moléculaire métal-organique infini implique un processus itératif de complexation faisant intervenir un ligand organique et un ion métallique ayant chacun un rôle bien défini. Le réseau résultant de cette complexation itérative peut alors être perçu comme une association de ligands, reliés entre eux par l'intermédiaire de leurs sites d'interaction en utilisant un élément connecteur, rôle joué par le métal.

Le ligand organique joue donc un rôle d'agent structurant et par un choix judicieux de la position spatiale de ces sites d'interaction, il sera possible de moduler la topologie du réseau résultant de l'assemblage. L'ion métallique joue lui aussi un rôle d'élément connecteur et structurant ; il constitue un nœud structural et fait partie intégrante du squelette du réseau. Il peut assurer la génération de propriétés physiques locales ou amplifiées par un "effet coopératif" au sein du réseau résultant de l'assemblage. Enfin, la dimensionnalité finale de l'édifice (réseau 1-D, 2-D ou 3-D) dépendra à la fois de la géométrie du ligand organique, de sa connectivité, ainsi que de la géométrie de coordination qu'adoptera l'ion métallique.

L'intérêt pour ce type d'architectures supramoléculaires a grandement augmenté ces dix dernières années. Les propriétés attendues de ces réseaux en sont la raison majeure. Mais le contrôle de la topologie, de la dimension de ces structures et surtout des propriétés demeure un défi dont les enjeux sont à la mesure des applications visées : capteurs divers, conversion de l'énergie solaire, etc...

III.4.2.1 Les réseaux moléculaires 1-D

Ces réseaux peuvent être classés en deux grandes catégories: les **files simples**, ayant une topologie linéaire⁴⁵, ondulée⁴⁶, en zig-zag⁴⁷, en créneau⁴⁸ ou encore en hélice⁴⁹, et les **files multiples**²³, 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 ; ils sont limités aux polymères de coordination.

Les **fils simples** de topologie linéaire sont, en général, formés par des ligands bidentates, le métal ne servant que de "pont" entre deux ligands consécutifs. Les ligands peuvent être symétriques⁵⁰ ou dissymétriques⁵¹. Ces derniers permettent d'obtenir des fils orientés à l'état solide.

Un exemple simple, d'un point de vue topologique, est le fil en zig-zag⁵² constitué de d'acide crotonique, de 1,3-bis(4-pyridyl) propane, d'eau et de cuivre- fil représenté sur la figure 22.

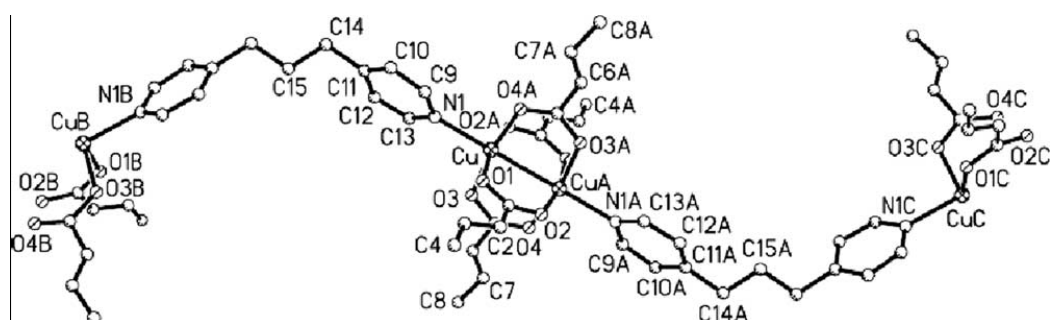


Figure 22 : représentation du motif répété dans le polymère de coordination.

Les fils directionnels nécessitent l'utilisation de ligands bidentates dissymétriques qui présentent deux sites de coordination de nature différente.

Ainsi au laboratoire, A. Jouaiti⁵³ a obtenu à l'état solide un réseau moléculaire unidimensionnel linéaire orienté par complexation d'un ligand de connectivité [1,3] avec une cation métallique adoptant une géométrie de coordination octaédrique tel que le cobalt(II) (CoCl₂) -figure 23. Il est à noter que l'obtention d'un tel réseau est possible dans le cas d'un métal à géométrie octaédrique qu'à condition que le cation métallique conserve ses deux sites de coordination axiaux bloqués, par des anions chlorure par exemple.

Malheureusement, si on peut observer un fil isolé orienté, à l'état solide, le réseau reste globalement centrosymétrique, deux fils consécutifs étant orientés de façon opposée l'un par rapport à l'autre -figure 23.

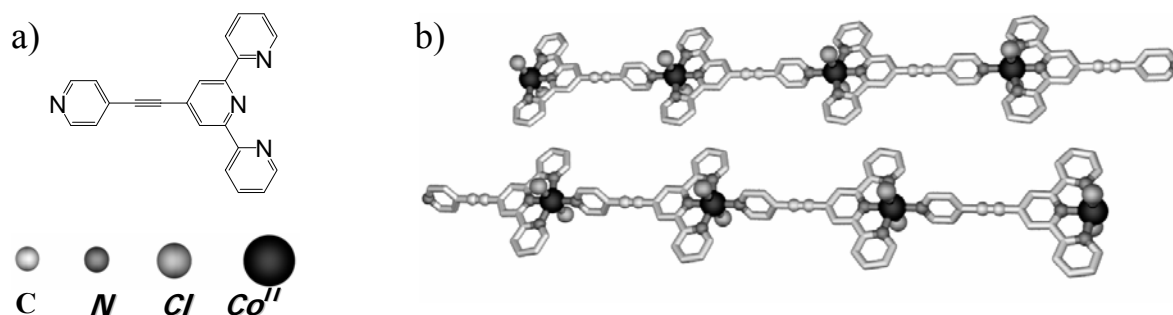


Figure 23 : a) Représentation schématique du ligand de connectivité [1,3]. b) Portion de la structure RX du réseau monodimensionnel linéaire orienté. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par soucis de clarté.

L'introduction de centres chiraux en position latérale sur des ligands topologiquement comparable a permis de contourner cette contrainte électrostatique.

Les **fils multiples** les plus couramment rencontrés font intervenir deux ou plusieurs brins interconnectés. Il s'agit en général de ligands ditopiques de connectivité [1,1] comportant deux sites complexants, et mis en réseau à l'état solide par l'intermédiaire d'ions métalliques adoptant une géométrie de coordination linéaire tel que l'ion Ag^I . La multiplicité de ces fils peut provenir d'un pas d'hélice trop grand et de possibilités d'interactions intimes entre deux, trois, quatre voire cinq brins. La nature des interactions latérales entre brins peut être des différentes forces non-covalentes que nous avons vu précédemment. Dans le cas des polymères de coordination à base de métaux d^{10} , la stabilité de l'édifice en double brin est due, en général, aux interactions inter-métalliques de type $M(d^{10})-M(d^{10})$ ⁵⁴. Celles-ci sont très souvent rencontrées avec les ions métalliques tels que Ag^I , Cu^I et Au^I . La connection des deux brins polymériques peut aussi être assurée par les anions associés à l'ion métallique. En effet, il est courant de rencontrer des structures où les anions assurent un pontage métallique entre deux brins voisins. Toutefois, dans certains cas, la cohésion des deux brins l'un par rapport à l'autre peut provenir d'une interaction entre les ligands du premier brin et les ions métalliques du second.

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 24⁵⁵.

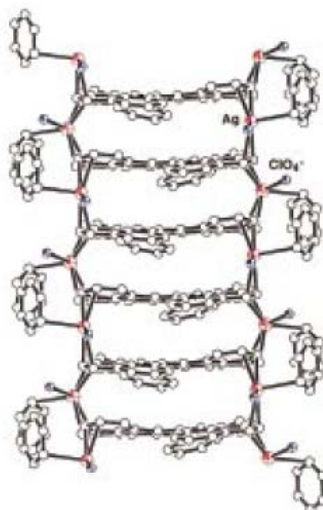


Figure 24 : Structure RX d'un réseau en échelle.

Après avoir pu observer la diversité des réseaux monodimensionnels déjà existants nous allons à présent nous intéresser aux réseaux bidimensionnels.

III.4.2.2 Les réseaux moléculaires 2-D

Tout comme les réseaux unidimensionnels, les réseaux moléculaires 2-D ou bidimensionnels peuvent adopter différentes topologies. Ces dernières dépendent à nouveau de l'information géométrique encodée dans le ligand ainsi que de la géométrie de coordination adoptée par l'ion métallique. De multiples combinaisons topologiques permettent la formation d'un réseau bidimensionnel.

Si le ligand organique est ditopique et rigide alors le centre métallique doit posséder une des trois géométries de coordination suivantes :

- trigonale pour former un réseau hexagonal.
- carré plan pour former une grille.
- octaédrique avec les positions axiales bloquées pour former également une grille.

Si le ligand organique est tritopique rigide alors le centre métallique doit posséder une des quatre géométries suivantes pour permettre la formation d'un réseau bidimensionnel :

- linéaire.

- trigonale avec une position bloquée.
- carré plan avec deux positions bloquées.
- octaédrique avec plan équatorial bloqué.

Nous avons encore d'autres possibilités qui apparaissent avec l'augmentation de la topicité du ligand organique.

Les réseaux moléculaires les plus couramment rencontrés sont en forme de grille carrée, de grille en losange ou en forme de grille rectangulaire⁵⁶. Il est de même fréquent d'observer des topologies en forme de "nid d'abeille"⁵⁷.

Un réseau de coordination 2-D adoptant une topologie en forme de "grille" a été récemment décrit par Y. Mulyana et col.⁵⁸. Ce réseau en grille a été obtenu par auto-assemblage de 1-(4-pyridyl)imino-2-(4-pyridyl)isindoline et de cyanure de fer –figure 25.

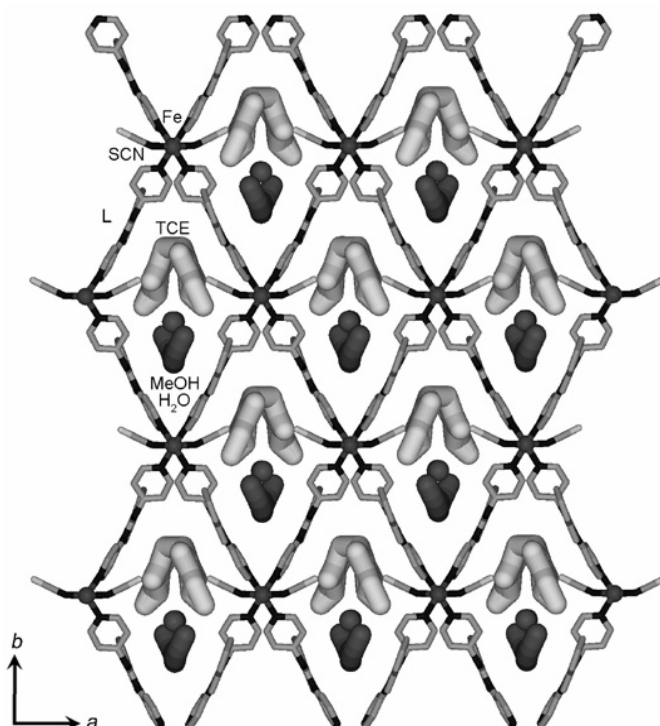


Figure 25 : représentation du réseau bidimensionnel en grille obtenu par Y. Mulyana.

Les pores créés par cette grille sont remplis par les molécules de solvants qui ont été utilisées lors de la formation du cristal. Le volume des cavités présentes de cette structure permet la présence de molécules d'eau, d'éthanol et de trichloroéthylène.

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. Ainsi de nombreux réseaux bidimensionnels présentant de l'interpénétration ont été décrits. Lorsque la taille des cavités devient suffisante pour accepter comme hôte des molécules de ligand assurant la constitution de l'édifice, on peut alors observer un phénomène d'interpénétration. Dans cette situation deux réseaux distincts peuvent coexister dans le même solide, l'un se répartissant dans l'espace laissé vacant par l'autre. Leur mode d'interpénétration a également été sujet à discussion⁵⁹. Proserpio et col.⁶⁰ 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.

A présent nous allons voir la dernière catégorie de réseaux en terme de dimensionnalité : les réseaux tridimensionnels.

III.4.2.3 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 peuvent se présenter sous forme de réseaux interpénétrés^{61, 62}. Cependant, dans certaines conditions bien particulières, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels non interpénétrés.

Q. Yue et col.⁶³ ont obtenu récemment un solide cristallin à base de gadolinium, de nickel, d'eau et de acide quinolique – figure 26.

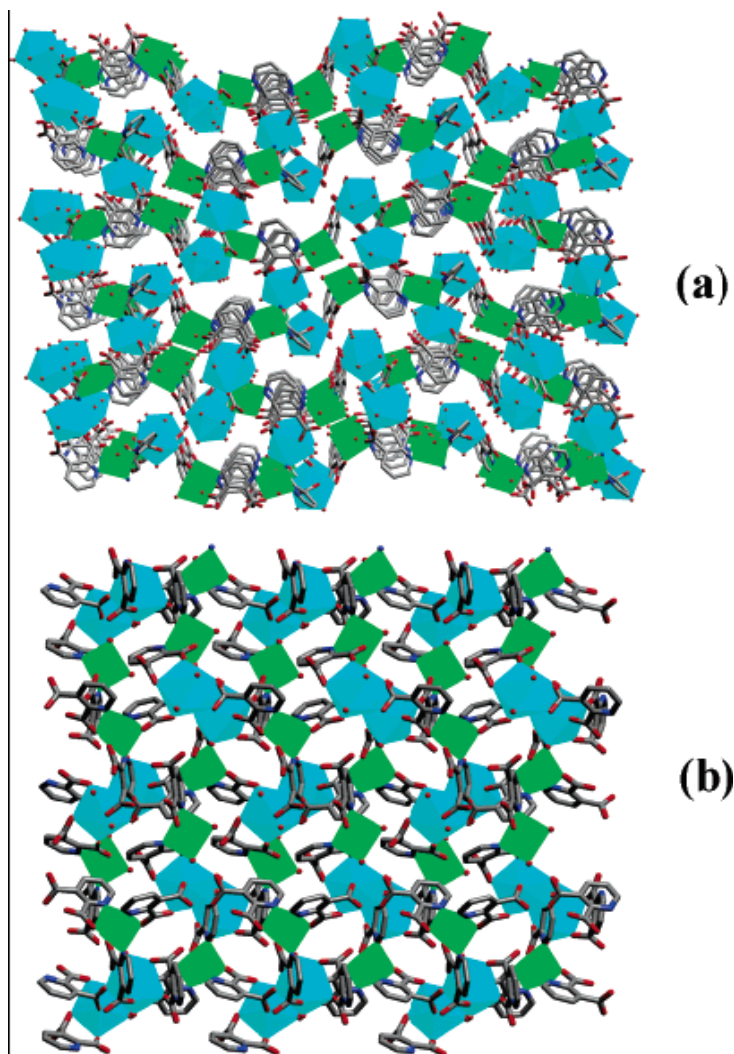


Figure 26 : structure du réseau tridimensionnel du composé $[\text{Gd}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{acide quinolinique})_5].7\text{H}_2\text{O}$ (a) selon l'axe c et (b) selon l'axe b . Les molécules d'eau non coordinantes présentes dans les canaux et les atomes d'hydrogène ont été enlevées pour une meilleure visibilité.

Nous avons choisi ici de classer les réseaux suivant leur dimensionnalité en considérant comme interactions constitutives uniquement les liaisons de coordination. Celles-ci étant en effet d'un pont de vue énergétique les interactions non covalentes les plus fortes, elles nous permettent plus aisément une analyse topologique des réseaux à partir des structures cristallines. Nous verrons dans la suite que l'interaction d'autres forces non-covalentes est aussi possible, la dimensionnalité des réseaux de coordination pouvant être alors plus élevée que celles estimées à partir des seules liaisons de coordination.

Cette volonté de simplification, nous ayant conduit à un classement à partir d'une analyse au premier ordre, continuera de nous guider pour la préparation de nos travaux.

IV. Intérêt de l'utilisation de la liaison de coordination dans la conception d'entités auto-assemblées

L'intérêt de l'utilisation des liaisons de coordination pour la formation d'entités métallo-organiques auto-assemblées et hautement ordonnées est triple :

Tout d'abord, les interactions générées avec des tectons organiques sont d'énergies assez fortes pour permettre une bonne solidité de l'édifice cristallin mais assez faibles pour permettre une éventuelle auto-réparation des défauts structuraux intervenant lors du processus d'auto-assemblage.

De plus, l'utilisation de métaux de transition ayant des propriétés physiques (magnétique, électrique, photochimique...) peut permettre d'introduire des propriétés particulières au sein même du matériau résultant de l'assemblage (par exemple, le processus d'amplification, dû à des phénomènes coopératifs, etc...).

Enfin, les métaux de transition offrent une grande variété de géométrie de coordination, ce qui peut avoir un intérêt quant à la topologie et la dimensionnalité de l'entité résultante de l'assemblage.

Pour aboutir à une entité métallo-organique auto-assemblée discrète ou infinie possédant des propriétés structurales désirées, le concepteur peut agir à la fois sur la symétrie de la composante organique et sur la symétrie de la composante métallique. Pour le réaliser, il suffit de varier les angles existants entre les différents sites d'interaction.

Pour le tecton organique, ceci peut être aisément réalisé par construction, en fixant l'orientation des sites d'interaction dans l'espace par l'utilisation d'espaceur directionnel. Le concepteur n'a de ce fait et dans l'état actuel des choses, aucune limitation exceptée peut-être les frontières de son imagination.

En ce qui concerne le tecton métallique, le concepteur possède une grande variété de symétries, variant tout au long du tableau périodique à travers les différents éléments de transition. En effet, selon la nature de l'ion métallique et selon ses propriétés électroniques, le chimiste a accès à différentes symétries présentant des variations aussi bien dans le nombre de sites d'interaction (coordenance 2, 3, 4, 5, etc...) que dans la valeur des angles présents entre ces derniers (géométrie linéaire, triangulaire, tétraédrique, octaédrique, pyramide à base carrée, bipyramide trigonale, etc...).

Initialement, le chimiste était limité à une géométrie de coordination pour un centre métallique donné. Pour s'affranchir de cette limitation, il découvrit rapidement que l'introduction préalable de ligands fortement liants dans la sphère de coordination du centre métallique lui permettait d'accroître les variétés de symétries exploitables pour ce dernier - figure 27.

En effet, en jouant sur le nombre et la position spatiale des sites potentiellement disponibles et des sites bloqués par des ligands fortement liants, différentes symétries sont désormais accessibles pour un même centre métallique.

Prenons pour exemple une entité auto-assemblée cible dont la conception nécessite l'utilisation d'une composante métallique possédant une symétrie linéaire, c'est-à-dire possédant deux sites vacants et divergents de 180° dans sa sphère de coordination. Initialement, un centre métallique adoptant une géométrie de coordination linéaire est envisageable. En bloquant judicieusement certaines positions par des ligands fortement liants, il devient également possible d'utiliser un centre métallique de géométrie plan carré et possédant initialement deux sites bloqués en position *trans* par rapport à ce dernier. De même, l'utilisation d'un cation métallique de géométrie octaédrique et possédant 4 sites planaires bloqués peut être envisagée et ainsi de suite.

Suivant ce principe, il devient possible d'obtenir des entités auto-assemblées isotopologiques mais aux propriétés modulables selon la nature du centre métallique employé.

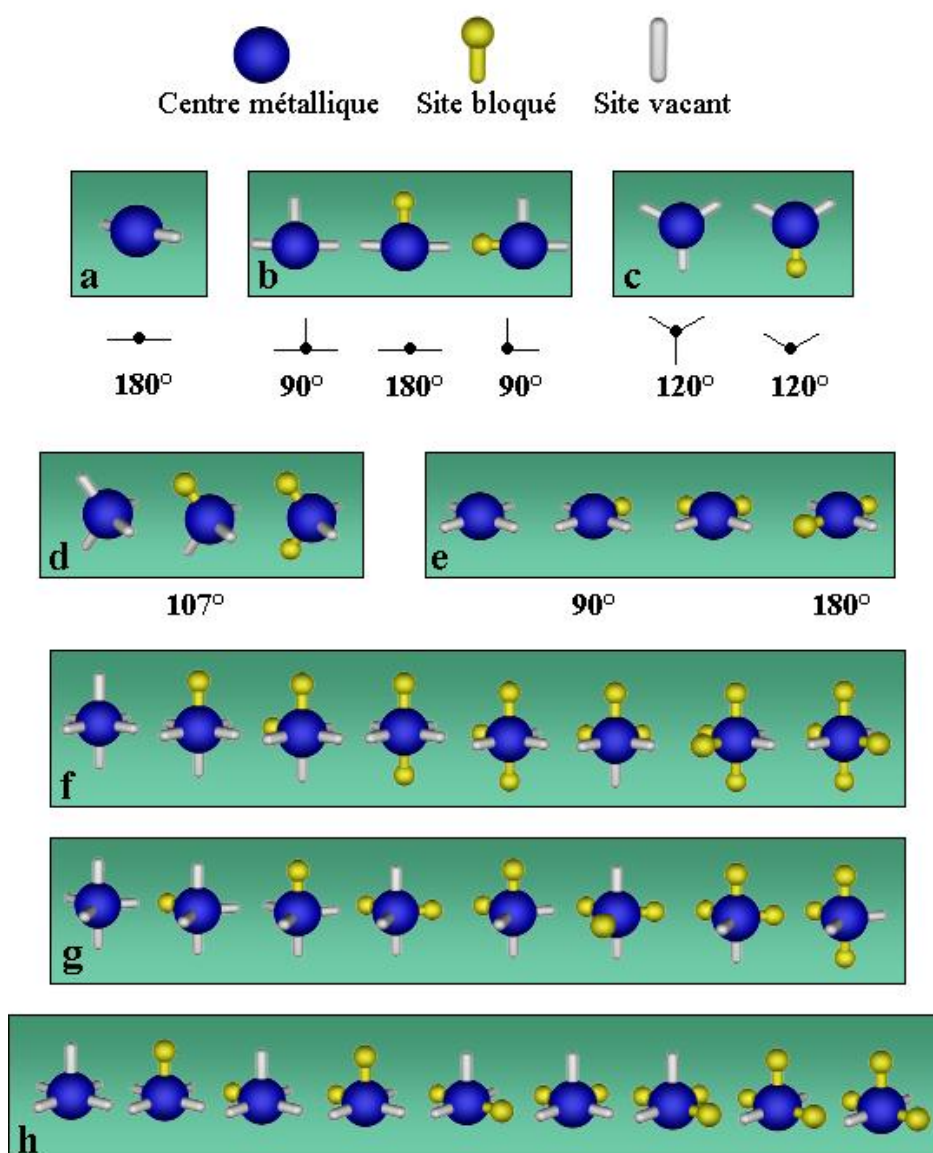


Figure 27 : Représentation schématique des différentes symétries accessibles par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'espèce métallique. Géométrie a) linéaire. b) en T. c) triangulaire. d) tétraédrique. e) plan carré. f) octaédrique. g) bipyramide triangulaire. h) pyramide à base carrée.

Compte tenu de ces variables, les choix du site de coordination présent sur le tecton organique, de la nature de l'espaceur -figure 28- du tecton organique, du centre métallique ainsi que de ses contre-ions sont déterminants.



Figure 28 : schéma représentant un tecton ; le rectangle gras est l'espaceur du tecton et en non gras est représenté le site de coordination et une partie du récepteur de ce site de coordination.

Ces choix permettront un bon contrôle et une bonne prédictibilité du comportement des tectons mis en jeu.

IV.1 Choix du site de coordination

Nous souhaitons synthétiser plusieurs familles de tectons symétriques c'est-à-dire pour lesquels les sites de coordination seront tous équivalents chimiquement et topologiquement.

Le site de coordination que nous avons choisi est la pyridine – figure 29. La pyridine est intéressante pour la localisation de sa densité électronique. Cette densité électronique est essentiellement localisée sur l'atome d'azote de la pyridine. Le site de coordination pyridine est alors fortement coordinant vis-à-vis des métaux, il est aussi basique. Il peut donc être site d'interaction pour les liaisons de coordination mais également pour des liaisons hydrogène comme nous avons pu l'observer précédemment au laboratoire²³.

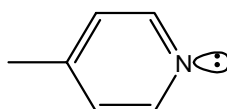


Figure 29 : représentation de la 4-pyridine et du doublet nucléophile de l'atome d'azote.

Dans nos travaux nous nous sommes limités à deux des trois fragments isomériques- figure 30 de la pyridine.

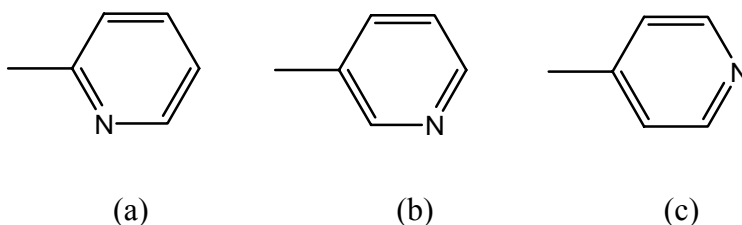


Figure 30 : représentation des trois isomères de position de la pyridine monosubstituée; (a) pyridine avec l'atome d'azote en position ortho ; (b) pyridine avec l'atome d'azote en position méta ; pyridine avec l'atome d'azote en position para.

Nous n'utiliserons lors de nos travaux que des fragments pyridines avec les atomes d'azote en position méta et para.

Il existe de nombreux exemples⁶⁴ dans la littérature de pyridines utilisées comme site coordinant – près de 6400 références dans le "science citation index". Récemment G. Tian et col.⁶⁵ ont obtenu des polymères de coordination chiraux à base de sels de cobalt et de dérivés pyridiniques. Le réseau bidimensionnel qu'ils ont obtenu met en jeu des liaisons de coordination mais également des liaisons hydrogène – figure 31.

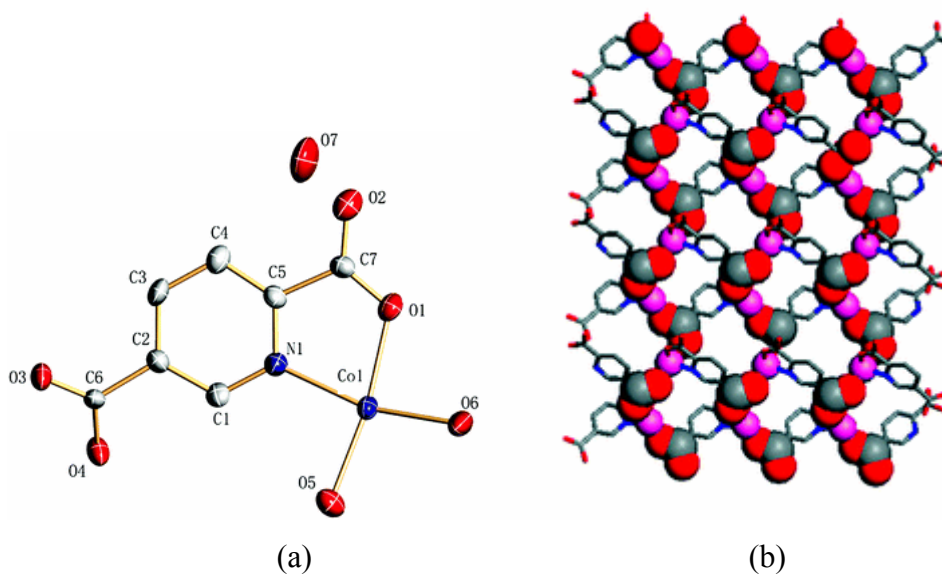


Figure 31 : (a) représentation de la structure du centre de coordination donnant naissance au polymère de coordination ; (b) représentation du polymère de coordination obtenu par G. Tian

Une fois le site de coordination choisi nous devons nous intéresser au tecton métallique, source d'information et de structuration de nos futurs composés.

IV. 2 Choix du tecton métallique

Le tecton métallique, comme les multiples exemples précédents l'ont illustré, est un élément aussi important que le tecton organique dans l'élaboration du réseau. Selon sa nature, nous pouvons plus facilement prévoir les combinaisons possibles avec le tecton organique et de là améliorer notre contrôle de la topologie de nos réseaux. Grâce à la grande variété de sels existants et par sa "souplesse" de coordinence, nous avons choisi d'utiliser préférentiellement le centre cationique Ag (I) comme tecton métallique.

L'argent (I) est un centre métallique mou avec une forte affinité pour les ligands azotés doux⁶⁶. L'argent adopte une grande gamme de géométrie et de nombre de coordination⁶⁷.

De nombreux sels d'argent avec des contre-ions fluorés tels que le triflate (CF_3SO_3^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-) ou l'hexafluorophosphate(PF_6^-) sont solubles dans des solvants organiques ; permettant par la même occasion une meilleure utilisation d'emploi pour des tentatives d'auto-assemblage avec des tectons organiques. Ces contre-ions sont de natures différentes tant en terme de volume – tableau I- que de géométrie ou de capacité coordinante⁶⁸.

	PF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-
Espace occupé par l'ion à l'état du solide en Å^3	109	110	121

Tableau I

Nous utilisons les données calculées par H. B. Jenkins^{69, 70}.

Maintenant que nous avons défini nos axes de recherche nous allons définir nos outils de travail.

Projet de recherche

Notre ambition est de rechercher les lois régissant la tectonique moléculaire en phase cristalline.

Dans la continuité des études effectuées précédemment au laboratoire et dans le but d'approfondir les règles d'auto-assemblage de la tectonique, nous nous sommes intéressés à des tectons organiques flexibles basés sur des chaînes polyéthylène thioglycol. Nous avons souhaité étudier grâce à eux l'influence de la flexibilité d'un espaceur et de la longueur de chaîne polyéthylène thioglycol sur l'architecture formée.

Par la suite, la synthèse de tectons organiques plus "rigides" donc ne laissant qu'une faible liberté conformationnelle au cours de l'auto-assemblage, a été abordée. Nous essayerons de montrer, en jouant sur le squelette des tectons organiques, que le nombre de sites de coordination, leurs orientations relatives ainsi que leur taille influencent la topologie et la dimensionnalité des réseaux formés.

Nous avons également réalisé une étude sur des tectons bis-monodentates soufrés très rigides et leur auto-assemblage avec des sels d'argent. Cette étude représente la suite des travaux effectués au laboratoire avec des tectons azotés et oxygénés rigides.

Enfin nous avons étudiés l'auto-assemblage d'une famille de tectons tris-monodentates semi-rigides avec plusieurs sels d'argent. L'influence des caractéristiques du contre-ion est particulièrement bien illustrée par les multiples structures que nous avons obtenues.

Nous concluons finalement sur les informations que nous avons obtenues grâce à l'intégralité de ces travaux et nous poserons les remarques pertinentes que nous aurons tirer de ce travail.

N.B : les descriptions des synthèses des tectons ainsi que les conditions de cristallisation sont toutes répertoriées dans la partie expérimentale du manuscrit. Il n'y aura donc pas dans les chapitres suivants dans un souci de clarté de description des méthodes de cristallisation pour chaque structure présentée.

La méthode d'analyse principale utilisée au cours de ce travail est la diffraction des rayons X qui nous impose d'obtenir nos solides sous forme de mono-cristaux de taille et de qualité suffisante pour permettre l'observation des tâches de diffraction dont les directions peuvent être correctement identifiées et les intensités correctement mesurées.

Bibliographie :

1. J. Vernes, 1865, *De la Terre à la Lune*.
2. K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1981**, 78, 5275, Chemistry section.
3. J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire-Concepts et perspectives*, De Boeck Université, **1997**, 262.
4. J. M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
5. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 2495.
6. S. Mann, *Nature*, **1993**, 365, 499.
7. J.D. Cram, J.M. Cram, *Container molecules and their guest*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1994**.
8. D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek Jr., *J.Am.Chem.Soc.*, **1997**, 119, 9911 ; E. Roman, C. Peinador, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *J.Org.Chem.*, **1999**, 64, 2577 ; A. R. Far, D. M. Rudkevich, T. Haino, J. Rebek Jr., *Org.Lett.*, **2000**, 2, 3465.
9. L. R. Mac Gilliway, J. L. Atwood, *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **1999**, 38, 1018.
10. B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 34, 2889.
11. C. J. Pedersen, *J.Am.Chem.Soc.*, **1967**, 89, 7017.
12. M. W. Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6, 318. M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
13. M. M. Conn, J. Rebek, *Chem.Rev.*, **1997**, 97, 1647.
14. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1409.
15. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1401.
16. L. Brunsveld, B. J. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 4071. R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1997**, 94, 7132. R. K. Castellano, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3657. W. C. Yount, H. Juwarker, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15302. H. Xu, D. M. Rudkevich, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8609. D. Garozzo, G. Gattuso, F. H. Kohnke, A. Notti, S. Pappalardo, M. Parisi, I. Pisagatti, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4025. L. J. Twyman, A. S. King, *Chem. Commun.*, **2002**, 910. F. Huang, H. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14738. M. Miyauchi, A. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 11418.
17. T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 259. T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3739. T. Haino, M. Yanase, Y. Fukazawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1998**, 37, 997. T. Haino, M. Yanase,

- Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 2781. T. Haino, H. Araki, Y. Yamanaka, Y. Fukazawa, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, *42*, 3203. T. Haino, H. Araki, Y. Yamanaka, Y. Fukazawa, *Chem. Commun.*, **2002**, 402. T. Haino, H. Araki, Y. Fujiwara, Y. Tanimoto, Y. Fukazawa, *Chem. Commun.*, **2002**, 2148.
18. T. Haino, Y. Matsumoto, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 8936.
19. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.
20. C. Schmuck, *Angew. Chem.*, **2003**, *115*, 2552. C. Schmuck, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2448. K. Oh, K.-S. Jeong, J. S. Moore, *Nature* **2001**, *414*, 889. K. Oh, K.-S. Jeong, J. S. Moore, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2448. C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885.
21. P. Blondeau, A. V.d.Lee, M. Barboiu, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 5649.
22. M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120. C. B. Aakeröy, 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. Macnicco, F. Vögtle, Eds., *Elsevier: Oxford, U.K.*, **1996**, 565. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 601. E.A. Archer, H. Gong, M. J. Krische, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 1139-1159. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, *35*, 565.
23. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J. M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
24. C. Ma, Y. Han, R. Zhang, D. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 3024-3033.
25. 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.
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. Yamagushi, 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. Jacopozzi, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed...Engl.*, **1997**, *36*, 613. F. Fochi, P. Jacopozzi, E. Wegelius, K. Rissanen, P. Cozzini, E. Marastoni, E. Fisticaro, 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, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *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. 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.
35. H. Jude, H. Disteldorf, S. Fischer, T. Wedge, A. M. Hawkrige, A. M. Arif, M. F. Hawthorne, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12139.
36. N. L. S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1125. C. Addicott, I. Oesterling, T. Yamamoto, K. Muellen, P. J. Stang, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 797. N. Das, P. S. Mukherjee, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 13950.
37. Y. K. Kryshenko, S. R. Seidel, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5193. Z. Qin, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 3967.
38. M. Rashidi, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *CrystEngComm.*, **2003**, *5*, 65. D. C. Caskey, R. K. Shoemaker, J. Michl, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2093. J. Forniés, J. Gómez, E. Lalinde, M. T. Moreno, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 888. S. J. Lee, J. S. Kim, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 6579. P. Angaridis, J. F. Berry, F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 10327. K. Kumazawa, Y. Yamanoi, M. Yoshizawa, T. Kusukawa, M. Fujita, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5936. T. Yamamoto, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 12309. S. Leininger, M. Schmitz, P. J. Stang, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1921. P. L. Jones, K. J. Byrom, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 1361.

39. J.-C. Chambron , A. Harriman , V. Heitz , J.-P. Sauvage , *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* , 6109. J.-C. Chambron , A. Harriman , V. Heitz , J.-P. Sauvage , *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115* , 7419. J.-C. Chambron , V. Heitz , J.-P. Sauvage , *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1995**, *132* , 340. M.-J. Blanco , J.-C. Chambron , V. Heitz , J.-P. Sauvage , *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 3051.
40. J. P. Sauvage, *Chem. Commun.*, **2005**, 1507-1510.
41. E. C. Constable, *Angew. Chem. Int. Ed.* , **1991**, *30*, 1450. B. Hasenkopf, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1996**, *93*, 1397. E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, *32*, 1465. R. Stiller, J-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 977. M. Albrecht, *Synlett.*, **1996**, 565. M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.*, **1996**, *2*, 1264. M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 1656. M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 5179. M. ElHabiri, R. Scopelliti, J. C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1998**, 2347.
42. A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 1803. 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**, *3*, 517. P. N. W. Baxter, J-M. Lehn, B.O. Kneisel, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 2231.
43. P. N. W. Baxter, J-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 102.
44. P. N. W. Baxter, J-M. Lehn, B.O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 113.
45. J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4637.
46. 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.
47. A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1947.
48. M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 13101.
49. D. Whang, J. Heo, C. A. Kim, K. Kim, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* , **1997**, 2631.
50. 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.

51. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2000**, 1863.
52. X. Luan, Y. Wang, L. Zhou, X. Cai, C. Zhou, Q. Shi, *Journal of Molecular Structure*, **2005**, 750, 58.
53. A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J. M. Planeix, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2001**, 1114.
54. P. Pyykko, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597.
55. M. Munakata, L.P. Wu, G.L. Ning, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4968.
56. 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.
57. 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.
58. Y. Mulyana, C. J. Kepert, L. F. Lindoy, J. C. McMurtrie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2470.
59. S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5385.
60. L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 247.
61. 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.
62. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 18.
63. Q. Yue, G. Li, G. Li, W. Xu, J. Chen, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 5241.
64. K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y. Y. Lin, C. Tsai, S. S. Sun, *Organometallics*, **2001**, 20, 2262. S. J. Hong, J. S. Seo, J. Y. Ryu, J. H. Lee, C. Kim, S. J. Kim, Y. Kim, A. J. Lough, *Journal of Molecular Structure*, **2005**, 751, 22.
65. G. Tian, G. Zhu, X. Yang, Q. fang, M. Xue, J. Sun, Y. Wei, S. Qiu, *Chem. Comm.* **2005**,
66. R. G. Vranka, E. L. Amma, *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 1020. L. Carlucci, G. Ciani, M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2755. D. Venkataraman,

- G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11600. K. A. Hirsch, D. Venkataraman, S. R. Wilson, S. Lee, J. S. Moore, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2199. F. Robinson, M.; J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 2413. O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 295.
67. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V. Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *222*, 155. A. Withersby, A. J. Balke, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2327. S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, *24*, 4561. L. Carlucci, G. Ciani, D. W. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 3812. S. R. Batten, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, *292*, 231. O.-S. Jung, S. H. Park, J. K. Park, *Chem. Lett.*, **1999**, *9*, 923. L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.*, **2001**, *18*, 1762. M.-L. Tong, Y.-M. Wu, X.-M. Chen, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.*, **2002**, *41*, 4846. M. Maekawa, H. Konaka, Y. Suenaga, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4160. G. K. Patra, I. Goldberg, *Cryst. Growth Des.*, **2003**, *3*(3), 321. A. J. Blake, G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4285. O. Vallat, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Cryst.*, **2003**, *33*(1), 39. F. H. Allen, O. Kennar, *Chem. Des. Automat. News*, **1993**, *8*, 31. T. Kawano, C.-X. Du, T. Araki, I. Ueda, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 165. C. Richardson, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.*, **1998**, *1*, 260. S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, *24*, 3577. M.-L. Tong, X.-M. Cheng, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 5278. C. He, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J.-H. Li and Q.-J. Meng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2549. M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Cryst. Eng.*, **1999**, *2*(2/3), 123.
68. W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.*, **1988**, *88*, 1405-1421. O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 295.
69. H. B. Jenkins, H. K. Roobottom, J. Passmore, L. Glasser, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 3609.
70. H. B. Jenkins, J. F. Liebman, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 6359.

Chapitre I

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates flexibles

Chapitre I

I. Objectifs :

Notre premier objectif dans cette étude est la synthèse systématique de toute une famille de tectons basée sur un espaceur flexible. Les tectons seront dotés de deux sites de coordination principaux de type pyridine. La fixation de la pyridine, par sa connexion en positions méta et para, nous permettra d'influer sur l'orientation des sites coordinants de notre tecton.

En second objectif nous visons la formation de réseaux de dimensionnalités diverses par coordination des tectons avec différents sels métalliques. En étudiant tout d'abord quelques exemples de réseaux obtenus précédemment au laboratoire avec des tectons flexibles à base de chaîne polyéthylèneglycol, nous aurons la possibilité de réaliser des parallèles et ainsi de quantifier l'influence de la substitution de l'oxygène par le soufre sur les réseaux formés.

En troisième objectif nous posons la nécessaire réflexion sur les relations que nous pouvons déduire entre les topologies des réseaux obtenus par cristallisation et les différents facteurs que nous avons choisi de moduler, c'est-à-dire la longueur de chaîne et donc directement la flexibilité du tecton, le nombre de points de connectivité et la nature des points de connectivité des espaceurs.

II. Stratégie

Pour obtenir un tecton avec un espaceur flexible, de longueur variable et possédant des sites de coordination actifs nous avons décidé d'utiliser les polyéthylèneglycols. En effet nous pouvons facilement jouer sur la longueur de l'espaceur et ajouter des branches -O-CH₂-CH₂-O- ou -O-CH₂-CH₂-S- ou encore -S-CH₂-CH₂-S-.

Structure générale de l'espaceur de cette famille de tectons :

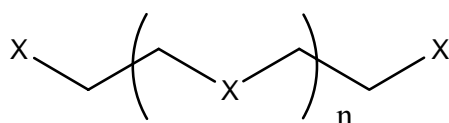


Figure 1 : n variant de 0 à 3 et X étant soit O soit S

La flexibilité du tecton permet une grande diversité d'orientation des sites coordinants primaires - pyridines - liés à l'espaceur et une grande liberté d'orientation des sites coordinants secondaires - hétéroatomes - présents sur l'espaceur.

III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons bidentates à espaceur flexible.

Il existe de nombreux exemples dans la littérature de solides cristallins présentant une structure en réseaux. Ces architectures sont obtenues par auto-assemblage de sels métalliques avec des tectons organiques basés sur des espaceurs flexibles et de sels métalliques.

Réseaux moléculaires monodimensionnels par complexation de métaux et de tectons à espaceur flexible.

Pour illustrer l'utilisation de tectons à espaceur flexible dans la formation de réseaux de coordination, nous présentons quelques résultats obtenus précédemment au laboratoire par P. Grosshans et B. Schmaltz. IL s'agit de l'utilisation de chaînes oligoéthylèneglycol - 1, 2, 3, 4, 5 et 6 ponts éthylèneglycols - fonctionnalisées avec des dérivés de l'acide nicotinoïque ou isonicotinoïque. En effet dans le but d'étudier l'effet de la longueur de l'espaceur sur la topologie des réseaux, des ligands possédant des unités oligoéthylèneglycol ont été synthétisées. L'adjonction de site coordinant de type pyridine à ces chaînes et l'auto-assemblage avec des sels d'argent a permis d'obtenir des métallamacrocycles^{1,2} ainsi que des réseaux à l'état cristallin^{3, 4}. En particulier, avec le tecton possédant une chaîne de type hexaéthylèneglycol le réseau moléculaire monodimensionnel formé est de type double brins entrelacés - figure 2.

Chapitre I

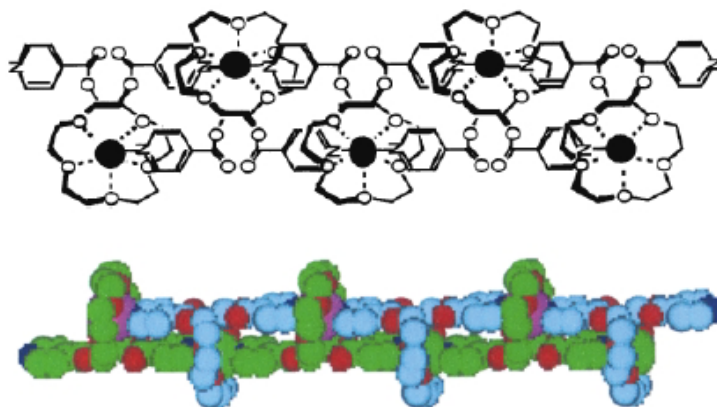


Figure 2 : au dessus: schéma représentant le mode d'assemblage du tecton bidentate avec le centre métallique Ag(I) ; en dessous : structure cristallographique du réseau monodimensionnel.

En passant de six à quatre ponts éthylèneglycol le résultat obtenu est toujours un réseau monodimensionnel mais sa structure est différente. En effet comme nous pouvons le voir sur la figure 3 le réseau est une double hélice⁴.

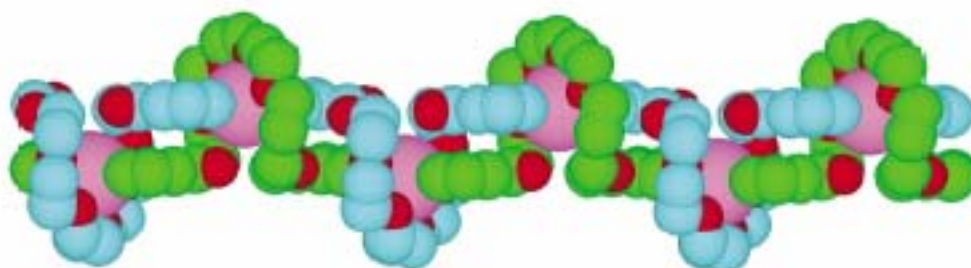


Figure 3: Réseau moléculaire de coordination en forme de double hélice

En diminuant encore la taille des chaînes oligoéthylèneglycol, P. Grosshans a obtenu une série de métallamacrocycles⁵. Avec le tecton à un pont éthylèneglycol et fonctionnalisé par deux pyridines portant l'azote en para, il a obtenu plusieurs métallomacrocycles avec des sels halogénés de zinc, de mercure et de cobalt. Sur la figure 4 nous pouvons observer la structure d'un des métallamacrocycles, formé par un assemblage du tecton à un pont éthylèneglycol avec du chlorure de zinc. Dans ce cas nous avons une entité discrète de type [2 ;2] pour le rapport métal/ligand.

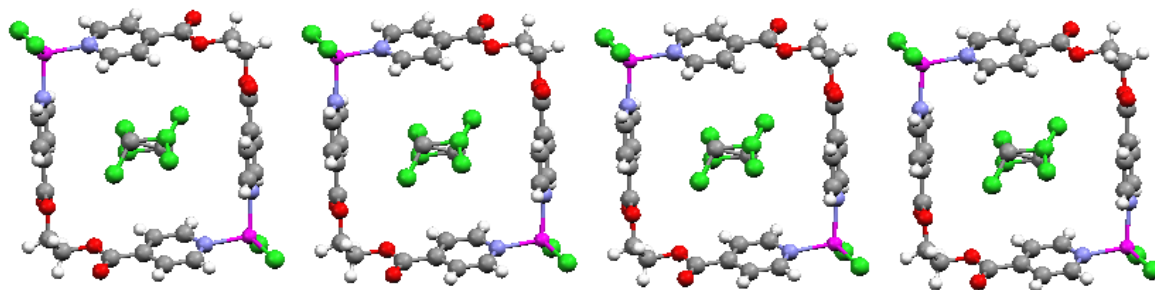


Figure 4 : structure du métallamacrocycle obtenue par réaction entre $ZnCl_2$ et le ligand et sa disposition dans le solide.

Ces cristaux ont été obtenus par diffusion lente d'une solution éthanolique du chlorure de zinc dans une solution de chloroforme où est dissous le ligand. Plus le nombre de ponts éthylèneglycol diminue plus la longueur et la flexibilité de cette chaîne diminuent. Il en résulte une moins grande liberté d'orientation des sites de coordination et cela diminue la possibilité de formation de réseaux en compétition avec la formation d'entités discrètes. Cependant, en modifiant les conditions de cristallisation et la nature des sels métalliques, des réseaux ont été obtenus par d'autres équipes de recherche.

En effet A. Robin et col.^{6, 7} ont obtenu, en utilisant le même ligand, un solide cristallin composé de réseaux monodimensionnels. En dissolvant le ligand - figure 5 - et le chlorure de cuivre(I) dans de l'acétonitrile ils ont obtenu des cristaux jaunes de $[CuCl(L)]$.

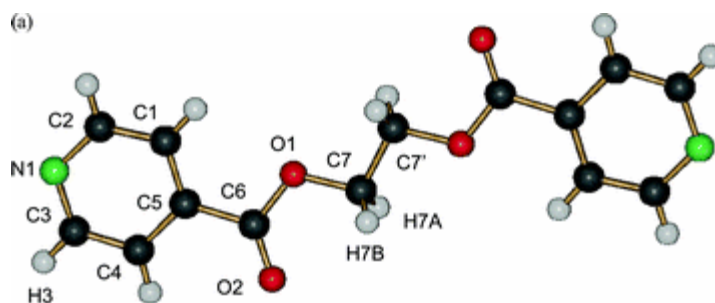


Figure 5 : structure du bis(isonicotinate) ethanediyl.

Ce réseau est formé de chaînes d'atomes de cuivre liés par des ligands. La connexion est réalisée par la coordination de l'azote porté par la pyridine du ligand sur le cuivre. Cela donne un fil présenté sur la figure 6.

Chapitre I

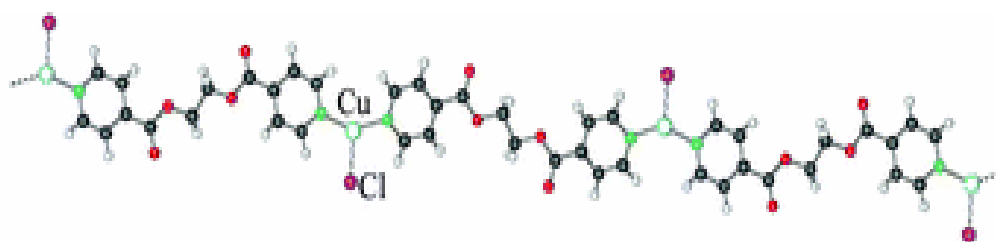


Figure 6 : une partie de la structure cristallographique représentant une chaîne.

Le cuivre présente une géométrie de coordination trigonale dans ce réseau et le chlore bloque une position sur le centre métallique.

Lors de l'étude réalisée sur ce ligand une autre structure a été obtenue en changeant le solvant et les concentrations des espèces dissoutes. En effet dans du THF anhydre et avec un rapport métal/ligand 1/1 ont été obtenus des cristaux rouges d'un composé qui s'est révélé être de groupe spatial différent - P-1 au lieu de C2/c - et de composition différente [(CuClL)0,5THF]. La structure de l'assemblage est différente comme l'illustrent les figures 7 et 8 qui représentent le motif du réseau et son itération dans l'espace^{6,7}.

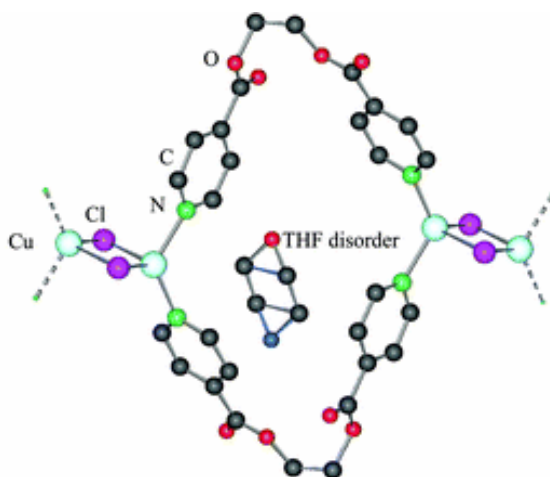


Figure 7 : vue du motif [CuClL] du réseau ainsi que la position du THF dans la structure.

La géométrie de coordination du cuivre est tétraédrique dans ce cas et la formation de liaisons Cl-Cu pontant deux cuivres permet l'obtention d'un réseau - figure 8.

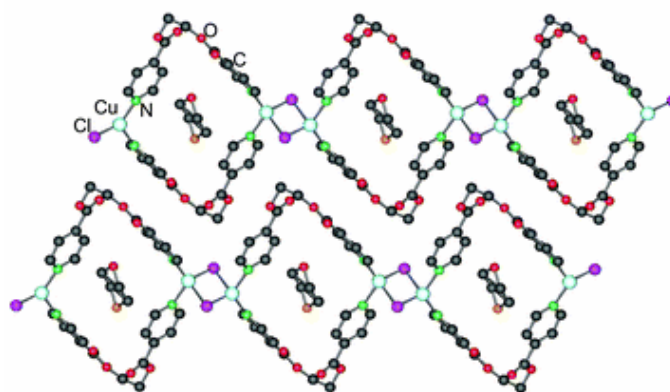
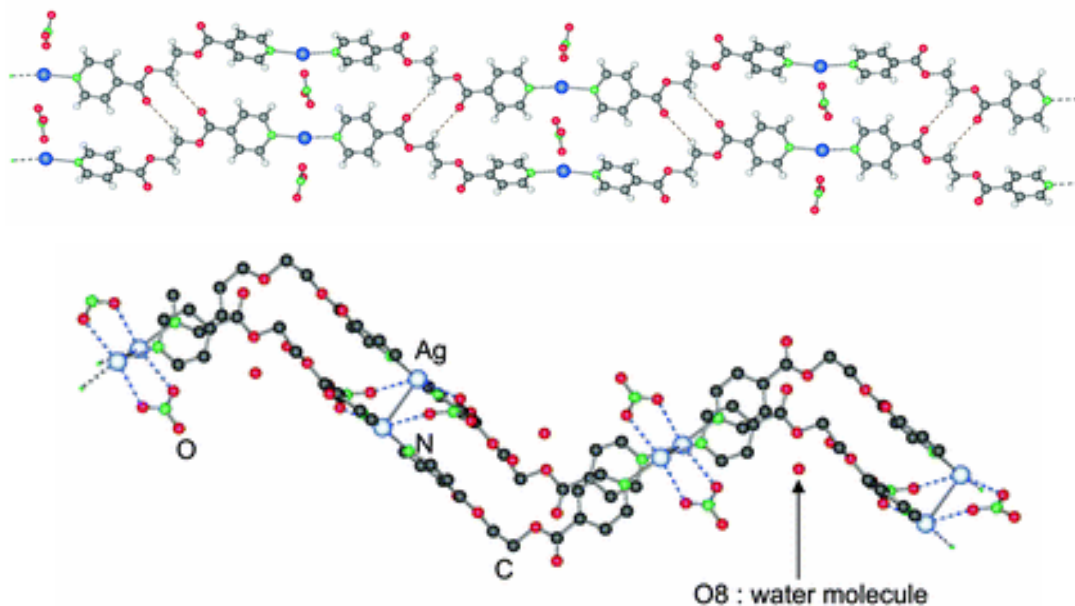


Figure 8 : positionnement des fils dans le composé.

Une structure similaire a été obtenue par L. C. Song et col.⁸ antérieurement avec ce ligand et le sel de bromure de cuivre.

En associant ce ligand avec du nitrate d'argent la même équipe⁷ a pu observer la formation de composés cristallins dont la structure variait en fonction du nombre de molécules d'eau présentes dans la sphère de coordination de l'argent. En variant la concentration des espèces dissoutes dans le solvant et le non-solvant trois composés cristallins ont été obtenus avec trois structures différentes - figure 9. Ces composés ont pour formule : $\{[Ag(L)]NO_3\}$, $\{[Ag(L)](NO_3)(H_2O)\}$ et $\{[Ag(L)](NO_3)(H_2O)_2\}$.



Chapitre I

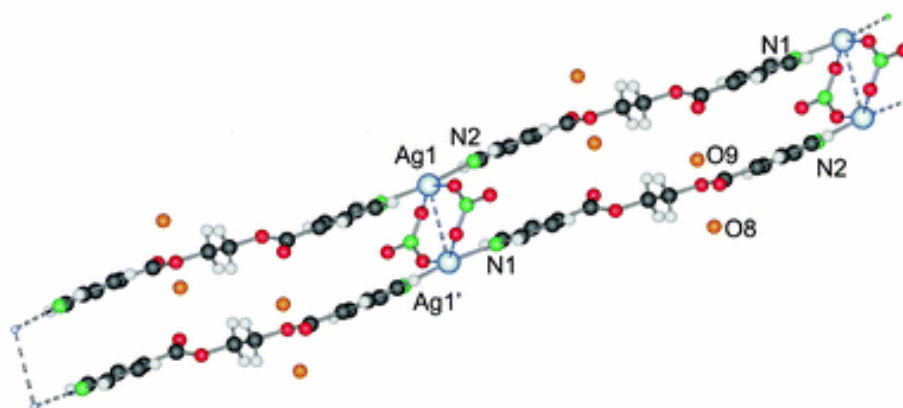


Figure 9 : partie haute : vue présentant deux fils moléculaires parallèles de la structure sans eau et mise en évidence des liaisons H existantes ; partie centrale : échelle formée par deux fils moléculaires du composé avec une molécule d'eau dans la maille élémentaire grâce aux nitrates et aux molécules d'eau pontants ; partie basse : vue présentant deux fils moléculaires vicinaux du composé avec deux molécules d'eau dans la maille élémentaire.

Sans eau une structure formée de simples chaînes est obtenue. Ces chaînes contiennent les ions nitrates qui pontent les cations argent avec leurs trois atomes d'oxygène.

Lorsque l'eau est présente dans la structure, les ions nitrates pontent deux cations argent de deux fils différents comme dans le premier réseau mais la distance Ag-Ag⁹⁻¹³ dans le deuxième réseau est de 3,14 Å - dans le solide sans molécules d'eau cette distance est 8,02 Å - il y a aussi des interactions métal-métal qui aident à la formation de paires de chaînes. Le même effet est présent dans le dernier réseau même s'il a une contribution légèrement plus faible en terme d'énergie à cause de la distance Ag-Ag légèrement plus grande - 3,41 Å.

Cette étude permet d'illustrer l'intérêt de l'emploi de l'argent comme centre de coordination. La souplesse de la coordination de l'argent permet de le considérer comme un centre métallique adaptable à différents modes de coordination. Nous remarquons également l'influence de la concentration des espèces sur les structures obtenues.

Nous avons ainsi observé plusieurs exemples de structures avec des tectons flexibles et différents sels métalliques. Les observations montrent clairement que la topologie du réseau dépend de multiples facteurs (nature du contre-ion, nature du métal, concentration et solvant) et pour cette raison la prédiction est impossible. Nous allons désormais voir en quoi

l'utilisation du soufre au niveau de l'espaceur du tecton peut influencer la topologie du réseau.

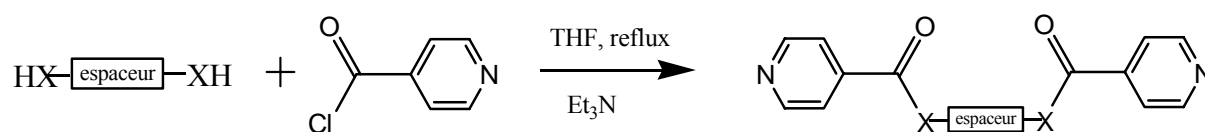
IV. Voie synthétique utilisée

Pour préparer cette famille de tectons nous avons soit utilisé directement des précurseurs commerciaux, soit nous les avons synthétisés en quelques étapes.

Formation du tecton par addition du site coordinant principal :

L'espaceur commercial est dans ce cas le 1,2-ethanedithiol, le diéthylène thioglycol et le 1,7-dihydroxy-4-thiaheptane.

L'ajout du site coordinant se fait par simple condensation selon le mode opératoire décrit par C.O. Badgett et col.¹⁴



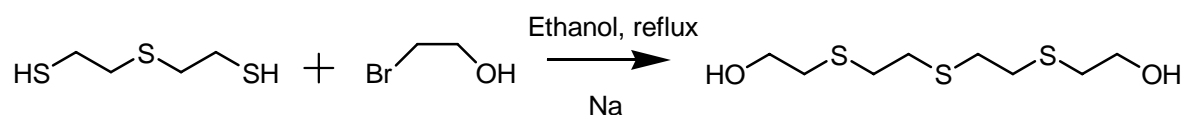
L'ajout du site coordinant suit la même voie synthétique que ce soit pour obtenir l'azote en position para avec le chlorure d'isonicotinoyle ou en position méta avec le chlorure de nicotinoyle.

Pour les tectons comportant des chaînes avec plus de deux ponts éthylène nous devons réaliser des étapes supplémentaires.

Rallongement de la chaîne polyéthylèneglycol :

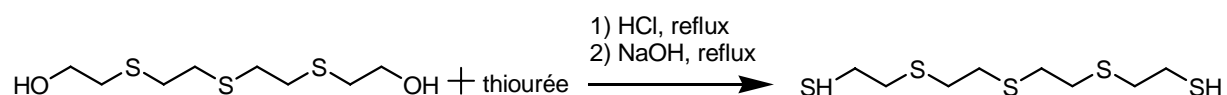
Pour rallonger la chaîne de l'espaceur nous avons utilisé et modifié la voie utilisée par R.E. Wolf et col.¹⁵

Chapitre I

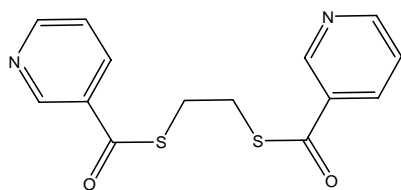


Substitution de l'oxygène par le soufre pour obtenir la chaîne oligoéthylèthioglycol :

Une méthode simple pour obtenir les thiols en bout de chaîne a été employée ; nous suivons un protocole mis au point par W. Rosen et col.¹⁶

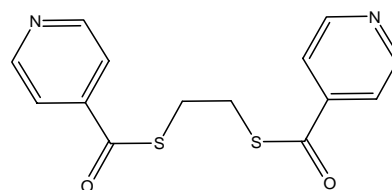


V. Présentation des ligands synthétisés avec nomenclature et numéro de molécules.



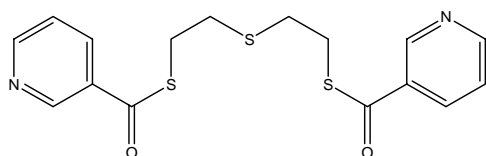
1

1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol



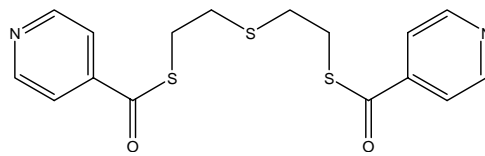
2

1,2-bis(4-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol



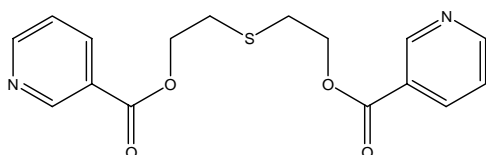
3

1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane



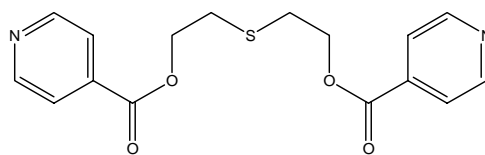
4

1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane



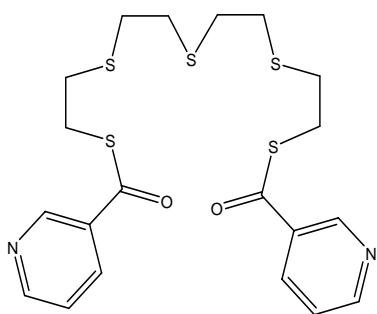
5

1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane



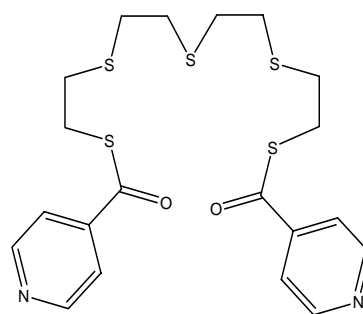
6

1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane



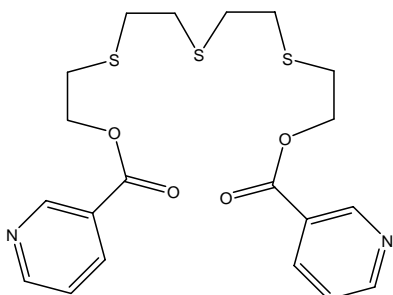
7

1,13-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7,10,13-pentathiatridecane



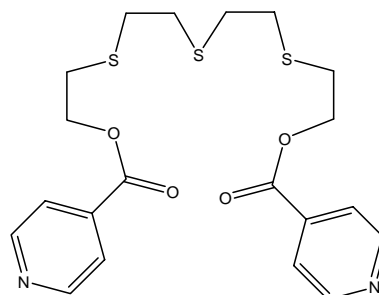
8

1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,4,7,10,13-pentathiatridecane



9

1,13-bis(3-carboxypyridyl)1,13-dioxo-4,7,10-trithiatridecane



10

1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxo-4,7,10-trithiatridecane

VI. Etude des réseaux obtenus.

Dans cette partie, nous allons décrire les différentes structures obtenues par cristallisation des tectons de cette famille avec différents sels métalliques et dans différentes conditions de cristallisation. A cause de la grande diversité de réseaux obtenus en terme de dimensionnalités et de connectivité la présentation et l'étude de ces réseaux se fera en les classant par leur dimensionnalité et non par la nature du tecton qui est à l'origine du réseau.

Pour plus de lisibilité sur les images les atomes d'hydrogène, les molécules de solvants, lorsqu'elles sont présentes dans la structure, et les contre-ions sont enlevés. Il est également à noter que ne sont comparées les distances et les angles que lorsque l'incertitude de mesure sur les valeurs comparées reste raisonnable.

Chapitre I

VI.1 Réseaux monodimensionnels :

VI.1. Réseaux obtenus avec le 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol **1** et les sels chlorés de mercure HgCl_2 et de zinc ZnCl_2 . $[\text{1.HgCl}_2]_n$ et $[\text{1.ZnCl}_2]_n$.

Le 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol est le tecton le plus simple de la famille que nous avons générée. A cause de l'espaceur $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-$ il est flexible et possède deux points de connectivité supplémentaires par la présence de deux atomes de soufre. A ce jour nous avons pu caractériser des réseaux monodimensionnels avec les sels de chlorure de zinc et de mercure. Ces solides cristallins (**25** et **26**) sont isostructuraux - groupe spatial : $C2/c$ et volume de la maille élémentaire : $1736,8(3) \text{ \AA}^3$ pour HgCl_2 et $1729,3(2) \text{ \AA}^3$ pour ZnCl_2 . Nous avons formé par auto-assemblage des fils en ne mettant en action que les sites coordinants azotés en position méta de la pyridine. Etant donné que les mailles obtenues sont quasi identiques en paramètres et en volume - variation de 7 \AA^3 pour le volume de la maille - ainsi que la connectivité du tecton avec ces métaux de coordination, nous n'étudierons ici qu'un des réseaux obtenus. Il s'agit du réseau obtenu avec le chlorure de mercure (II).

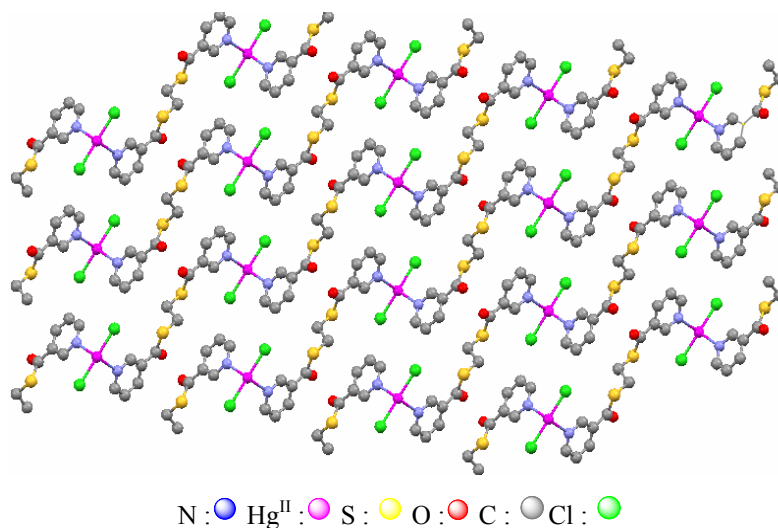


Figure 10 : vue selon l'axe b de la maille mettant en évidence la formation de fils moléculaires.

En utilisant un tecton bis-monodentate et un centre métallique capable d'accepter quatre partenaires, les possibilités topologiques sont multiples cependant lorsque deux points de connexion sont occupés par des ions fortement liés comme les chlorures nous limitons

fortement les combinaisons possibles. Avec deux points bloqués par des atomes de chlore - figure 10, les atomes de mercure sont liés avec deux ligands ainsi qu'à deux atomes de chlore. Il en résulte un réseau monodimensionnel.

Le mercure forme un nœud de connexion de géométrie C_{2v} et non un tétraèdre car les angles N-Hg-N et Cl-Hg-Cl, respectivement de $92,90^\circ$ et $151,41^\circ$, sont très éloignés de $109^\circ 27'$. Les distances N-Hg sont de 2,45 Å alors que les distances Hg-Cl sont de 2,35 Å – en comparaison les distances Hg-Cl dans le sel métallique de départ sont de 2,28 et dans le cas de pyridines coordonnées à du mercure les distances moyennes observées sont de l'ordre de 2,4 Å.

Nous constatons également qu'il n'y a aucune molécule de solvant présente dans le cristal. Toutes ces constatations sont valables pour le réseau obtenu avec le chlorure de zinc. Jusqu'à présent nous n'avons pas pu caractériser de cristaux formés de réseaux avec le tecton bis-4-carboxypyridyl éthylène thioglycol avec les sites de coordination localisés en para sur la pyridine.

VI.1. Réseau obtenu avec le 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 6 et le tétrafluoroborate d'argent.

En augmentant la longueur de la chaîne de l'espaceur nous augmentons sa flexibilité mais également le nombre de points de connectivité secondaires. Cette augmentation de la flexibilité doit permettre un meilleur accès aux sites de coordination de l'espaceur ainsi qu'à augmenter les probabilités d'obtenir l'interpénétration de réseaux. Dans le cas du tecton 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 6 nous avons doublé la longueur de la chaîne et placé un atome de soufre dans la chaîne oligoéthylèneglycol. Par diffusion nous avons obtenu des cristaux - produit 27- résultant de l'auto-assemblage de notre tecton avec un sel d'argent.

Pour mieux comprendre la topologie du réseau il nous suffit tout d'abord d'isoler le motif. Celui-ci apparaît lorsque nous étudions les différents types de centres métalliques présents dans la maille élémentaire.

Dans cette structure nous constatons que l'argent présente deux types de connectivité cependant trois types différents de caractéristiques géométriques : l'argent est soit de coordination deux en reliant un atome d'azote d'une pyridine et un atome de soufre présent

Chapitre I

sur l'espaceur du tecton ; soit de coordination trois en reliant deux atomes d'azote portés par les pyridines terminales et une molécule d'eau. Mais les deux centres Ag de connectivité deux se différencient par leurs caractéristiques géométriques.

Dans la maille élémentaire il y a deux atomes d'argent de connectivité deux pour un atome d'argent de connectivité trois.

Caractéristiques des centres Ag (I) résumées dans le tableau I :

Type de nœud et sa connectivité	d Ag-N (Å)	d Ag-S (Å)	d Ag-O (Å)	θ N-Ag-S (°)	θ N-Ag-N (°)	θ N-Ag-O (°)
Ag Coordination 2	2,18	2,45	X	167,8	X	X
Ag' Coordination 2	2,17	2,41	X	171,8	X	X
Ag Coordination 3	2,14	X	2,55	X	170,5	90,8 et 98,7

Tableau I : récapitulatif des différents types de sites Ag présents dans le réseau et leurs caractéristiques géométriques.

Les deux centres Ag de coordination deux ont une géométrie quasi linéaire (légèrement coude) alors que le centre Ag qui forme trois liaisons possède une géométrie en T.

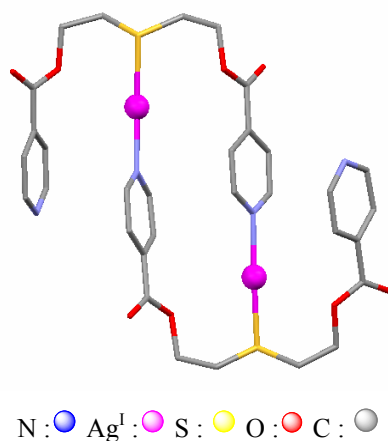


Figure 11 : structure cristallographique d'un motif du réseau.

Une fois ces informations sur les centres métalliques rassemblées nous pouvons réduire notre réseau à son motif simple. Comme l'illustre la figure 11 nous avons deux tectons et deux centres métalliques Ag (I) de coordinence 2. Nous pouvons considérer que notre motif est un métallamacrocycle formé par l'auto-assemblage de deux tectons avec deux centres métalliques et que la pyridine restante de chaque tecton sert de branche de connexion sur le centre Ag tricoordiné (symbolisé Ag_T). Ce centre est alors l'élément qui permet l'itération du motif et la génération du réseau.

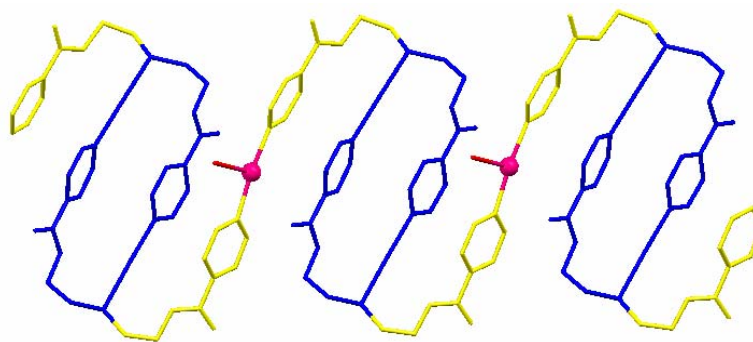


Figure 12 : représentation de plusieurs métallamacrocycles en bleu, des branches les connectant aux centres Ag_T en jaune, les molécules d'eau liées à ces centres en rouge et les centres Ag_T en violet.

La figure 12 permet de visualiser le nœud d'assemblage du réseau et son itération dans une seule dimension.

Le système auto-assemblé cristallin est obtenu avec le sel d'argent AgBF₄ est un réseau monodimensionnel - figure 13. Il a noté que le groupe spatial du cristal est chiral - P2₁ - alors que les éléments introduits dans le milieu ne sont pas chiraux.

Chapitre I

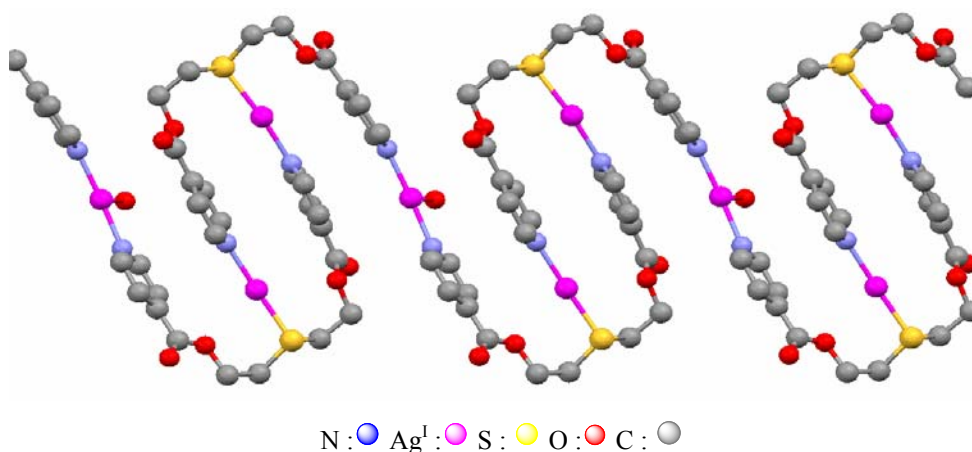


Figure 13 : vue selon l'axe *b* d'un fil.

Cette structure est la première obtenue chronologiquement où le tecton est connecté au centre métallique par l'espaceur central. En effet sur ce tecton trois des cinq sites possibles de connexion sont utilisés et la flexibilité de l'espaceur joue pour permettre simultanément l'accès au soufre situé au centre même du tecton et à l'azote pyridinique de se connecter au centre Ag. Les deux atomes d'oxygène restent libres. Les seules molécules de solvant présentes sont des molécules d'eau présentes dans l'éthanol. Il y a également deux types différents de molécules d'eau :

- les molécules liées au centre Ag_(T).
- les molécules présentes entre les fils de la structure - figure 14 - et ne formant aucune interaction particulière avec ceux-ci.

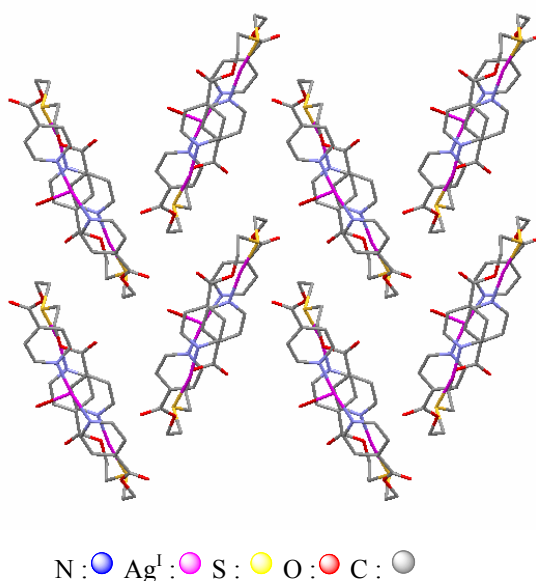


Figure 14 : vue selon l'axe *a* présentant plusieurs fils vus par leur tranche.

Il est également intéressant d'étudier la position des contre-ions dans la structure. Comme nous pouvons le voir sur la figure 15 les tétrafluoroborates sont situés entre les fils et à proximité des centres cationiques.

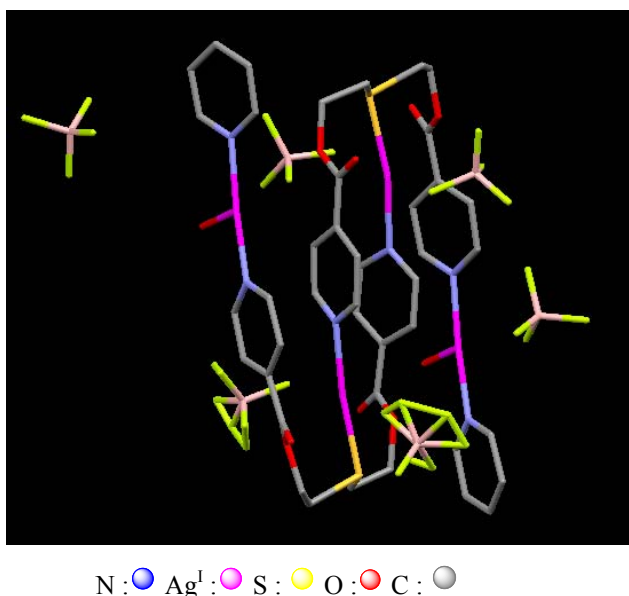


Figure 15 : vue d'un bout d'un fil moléculaire et positionnement des tétrafluoroborates.

Dans ce réseau la coordination des sites secondaires présents sur l'espaceur est possible grâce à la flexibilité des espaceurs permettant ainsi la formation du métallamacrocycle d'une part et son itération dans l'espace conduisant à la formation du réseau d'autre part.

VI.1. Réseau obtenu avec le 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane 5 et le tétrafluoroborate. [5.AgBF₄]_n

En modifiant uniquement l'orientation du site coordinant sur la pyridine du tecton 5 - passage de la position para à méta - et dans les mêmes conditions de cristallisation nous obtenons également par autoassemblage avec le sel de tétrafluoroborate d'argent un cristal constitué - produit 28 - de réseaux monodimensionnels visualisé sur les figures 16 et 17.

Chapitre I

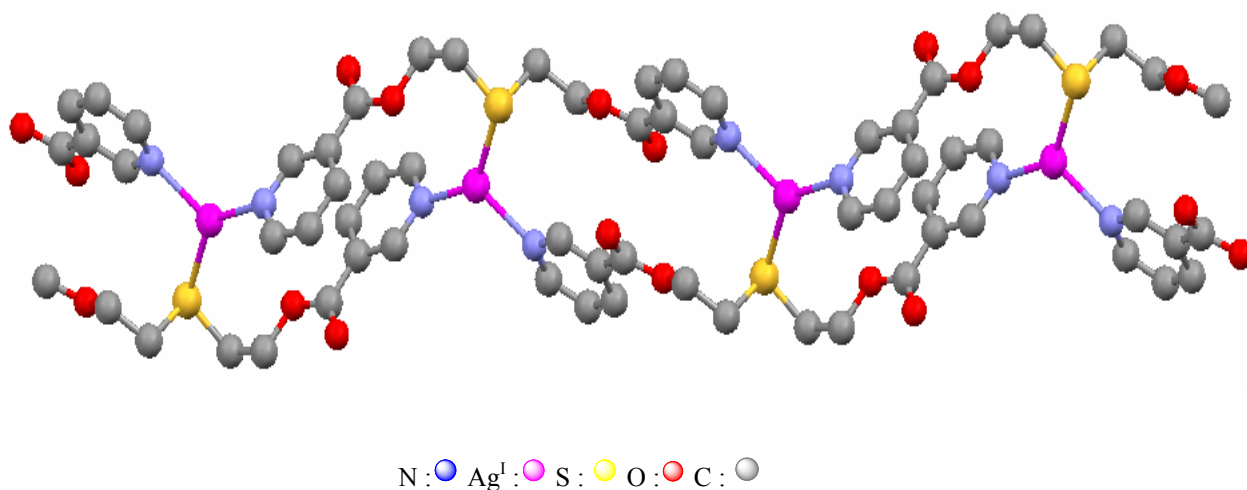


Figure 16 : vue selon l'axe *a* montrant la formation d'une échelle moléculaire.

Contrairement au réseau obtenu précédemment avec le dérivé pour lequel l'azote pyridinique est en position para, nous n'observons qu'un seul type de nœud Ag possédant une connectivité trois. Dans ce réseau l'argent est un point de connexion entre les deux atomes d'azote pyridiniques et l'atome de soufre porté par l'espaceur. Le groupe spatial du cristal - $P2_1/c$ - est centrosymétrique.

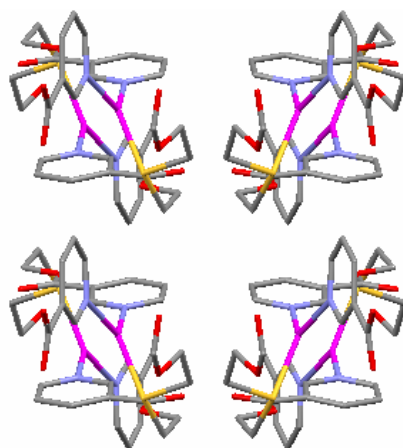


Figure 17 : vue selon l'axe *c* montrant l'arrangement de quatre fils dans la structure.

Les valeurs présentées dans le tableau **II** montrent que la géométrie du cation Ag (I) est trigonale. Les distances Ag-N et Ag-S sont légèrement plus grandes que celles observées dans le cas du réseau précédent.

Distance S-Ag (Å)	distance Ag-N (Å)	angle N-Ag-N (°)	angle : N-Ag-S (°)
2,51	2,24 ; 2,31	122,8	101,3 ; 135,6

Tableau II

Ce type de connectivité couplée à la position en méta de l'atome d'azote conduit à un réseau monodimensionnel en forme d'échelle. En simplifiant la structure nous pouvons schématiquement représenter le réseau comme une échelle - figure 18.

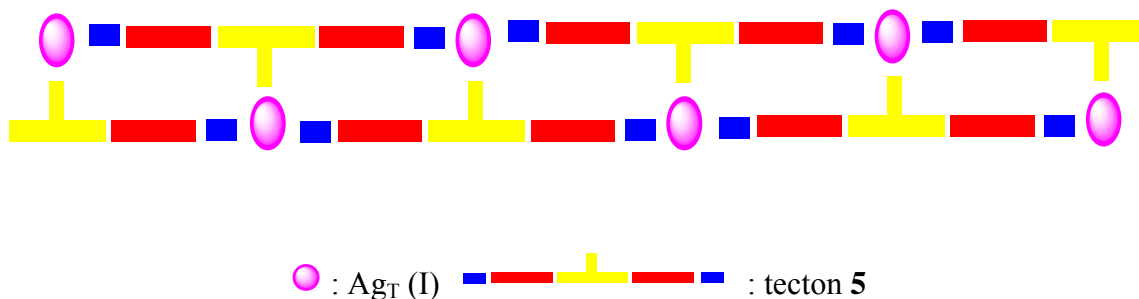


Figure 18 : représentation schématique du réseau monodimensionnel en échelle.

Les ions tétrafluoroborates sont situés entre les fils à proximité des centres Ag (I). La distance entre l'atome de fluor le plus proche et l'argent est de 2,77 Å.

Il est à noter que dans cet édifice auto-assemblé il n'y a pas de solvant présent dans la structure contrairement à ce que nous avons vu avec le réseau précédent avec le tecton 6.

VI.1. Réseau obtenu avec le tecton 1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane 10 et le sel d'hexafluorophosphate d'argent.[10.AgPF₆]_n

Le tecton 10 est parmi les plus grands de la série que nous avons synthétisée. Il possède quatre ponts éthylène et cinq points de connexion interne sur l'espaceur dont trois atomes de soufre. Il est par conséquent un des plus flexibles que nous ayons à notre disposition. Par auto-assemblage avec le sel d'hexafluorophosphate d'argent nous avons obtenu de petits cristaux incolores - produit 29 - qui se révèlent être un réseau moléculaire monodimensionnel - groupe spatial P2₁/n.

Chapitre I

Structure RX	Distance Ag-N	Distance Ag-S ₁	Distance Ag-S ₂	Distance Ag-S ₃

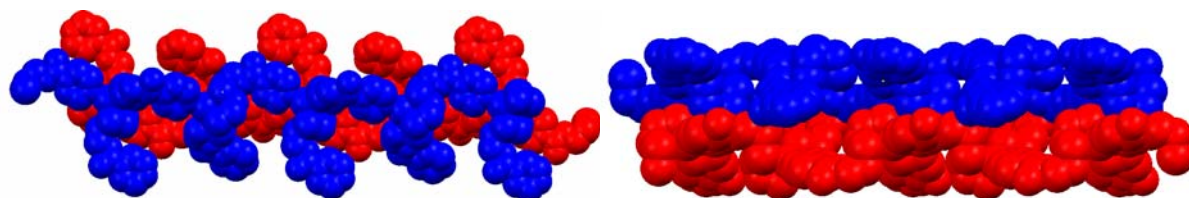


Figure 19 : vue selon deux axes différents de deux fils moléculaires vicinaux. Pour des raisons de clarté, deux fils consécutifs sont différenciés par leur couleur.

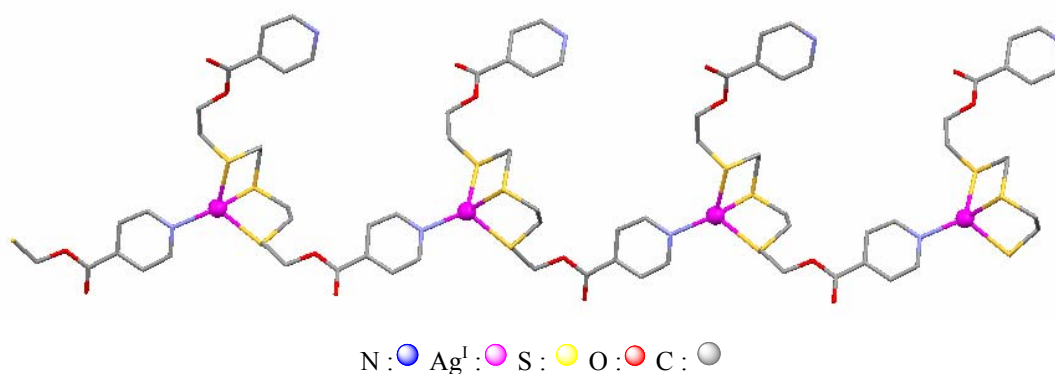


Figure 20 : Zoom sur les pôles de coordination

Comme nous pouvons le voir sur la figure **20** il y a seulement une pyridine connectée au centre Ag (I). Ce cation reste malgré cela un nœud de connexion à quatre liaisons car trois des atomes de soufre portés par la chaîne d'un même tecton se connectent également à ce centre. Il existe déjà dans la littérature¹⁷⁻²⁰ des composés présentant des centres Ag coordonnés à un atome d'azote et trois atomes de soufre mais il s'agit d'entités discrètes et l'argent présente un nombre de liaisons supérieures à 4. En effet les structures déjà existantes présentent des atomes d'argent possédant des coordinations 5 ou 6 (4 liaisons de coordination et une ou deux liaisons métal-métal).

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates flexibles

Réseau obtenu avec le tecton 10	2,22 Å	2,57 Å	2,59 Å	2,62 Å
Tétramère d'Ag Coordinance 6 Réf. 17	2,39 Å	2,48 Å	2,52 Å	2,84 Å
Ag Coordinance 5 Réf. 19	2,58 Å	2,62 Å	2,63 Å	2,67 Å
Tétramère d'Ag Réf.20	2,38 Å	2,49 Å	2,55 Å	2,77 Å

Tableau III : récapitulatif des distances caractéristiques du centre de coordination

Structure RX	Angle N-Ag-S ₁	Angle N-Ag-S ₂	Angle N-Ag-S ₃
Réseau obtenu avec le tecton 10	125,0°	128,1°	118,7°
Tétramère de Ag Réf. 18	100,5°	99,0°	83,5°
Ag Réf. 19	79,0°	78,6°	78,3
Ag Réf. 20	120,4°	93,4°	86,6°

Tableau IV : récapitulatif des angles caractéristiques du centre de coordination

Chapitre I

Les distances Ag-S varient peu mais sont plus longues en comparaison des distances que nous avons pu observer dans les réseaux précédents. Quant à la distance Ag-N elle ne présente aucune particularité. La géométrie de coordination de ce centre est tétraédrique déformée.

Le centre Ag (I), étant déjà tétracoordiné et fortement encombré stériquement par la chélation des trois atomes de soufre, ne peut pas se lier à une autre pyridine. Nous nous retrouvons donc dans la situation où cette chélation revient à avoir un centre avec deux connexions avec deux tectons différents et à deux centres bloqués. Ce cas a déjà été vu avec les sels de chlorure de zinc et de mercure au début de cette étude. Il est donc normal d'aboutir topologiquement sur un fil simple. Il est également intéressant de remarquer que seuls les atomes de soufre se connectent sur le centre métallique alors que, a priori, les deux types d'atomes (O, S) sont des sites potentiels. Cependant le choix de l'argent comme métal doux et son affinité pour le soufre peut expliquer cette sélectivité des points de connexion sur l'espaceur.

Il n'y a pas d'autre nœud de coordination engageant la pyridine libre orientée vers l'extérieur de la chaîne. Par contre, en remarquant l'alternance des pyridines libres d'un même fil, nous avons mis en évidence l'existence d'interactions de type π -stacking présentes entre les fils. La distance entre deux pyridines - barycentre à barycentre - de deux fils adjacents est de 3,5 Å. Comme nous pouvons le voir sur la figure 21 ces pyridines se superposent.

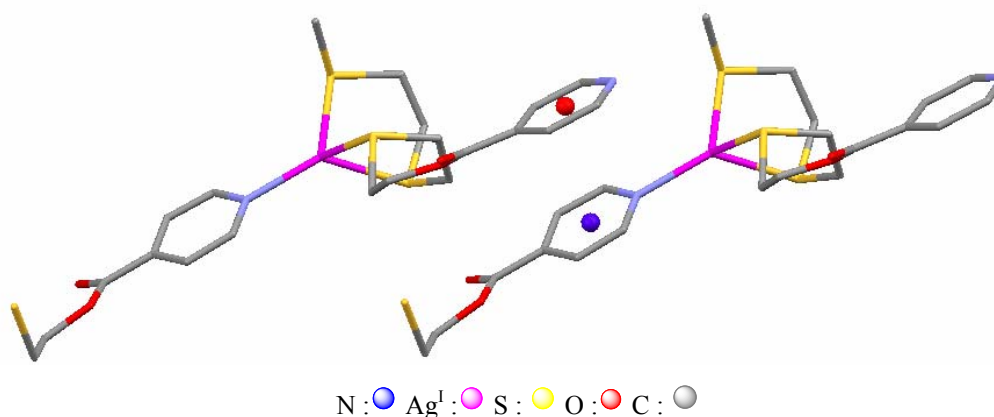


Figure 21 : représentation de deux brins adjacents ; les sphères représentent les barycentres des pyridines.

Ces interactions entre fils voisins créent un plan de fils. Sur la figure 22 sont représentés trois fils voisins et nous voyons apparaître le plan généré par le π -stacking.

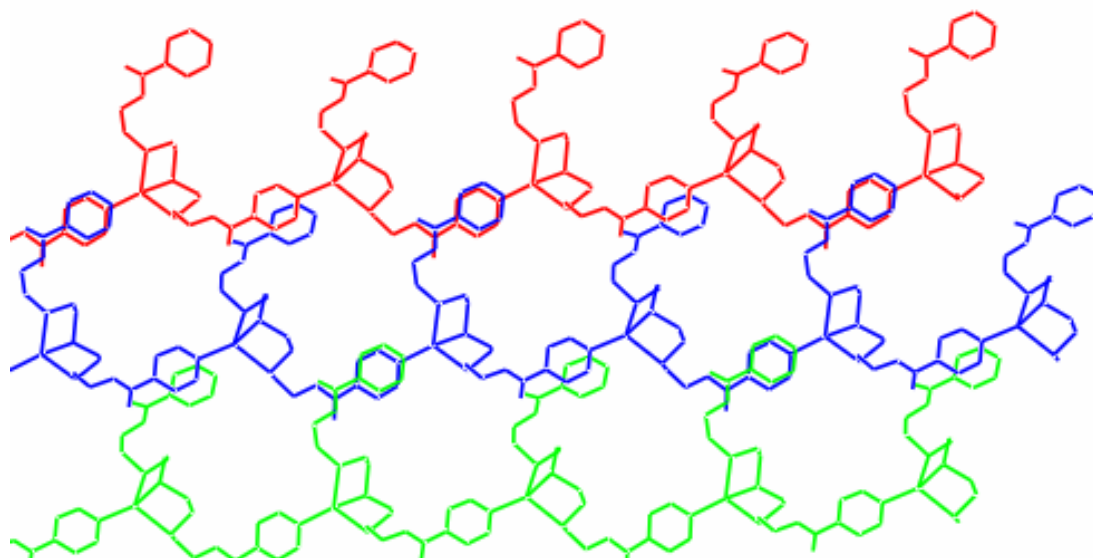


Figure 22 : représentation d'un plan ; les axes a et c sont coplanaires à la feuille.

Les espaces libres du plan sont occupés par le contre-ion et il n'y a pas de molécules de solvant piégées dans la structure. La position du contre-ion et l'agencement des plans sont visibles sur les figures 23 et 24.

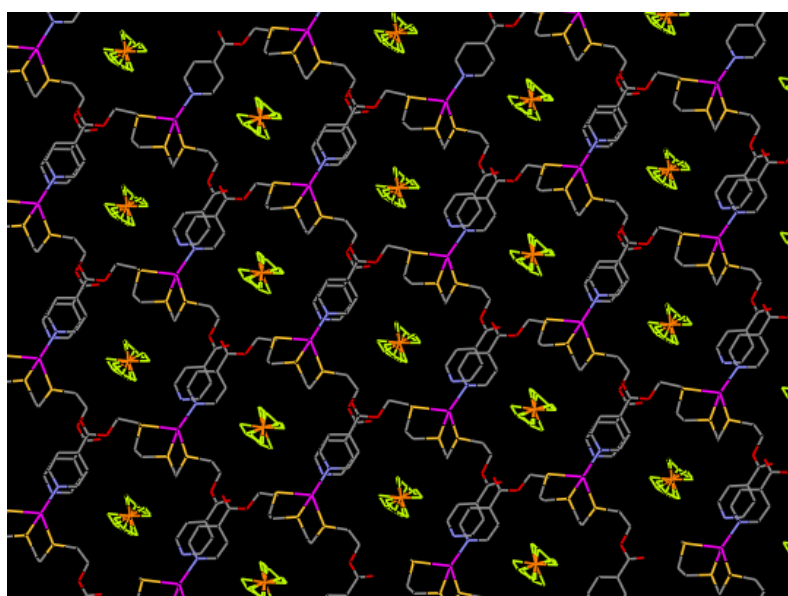


Figure 23 : représentation des contre-ions dans un plan du composé.

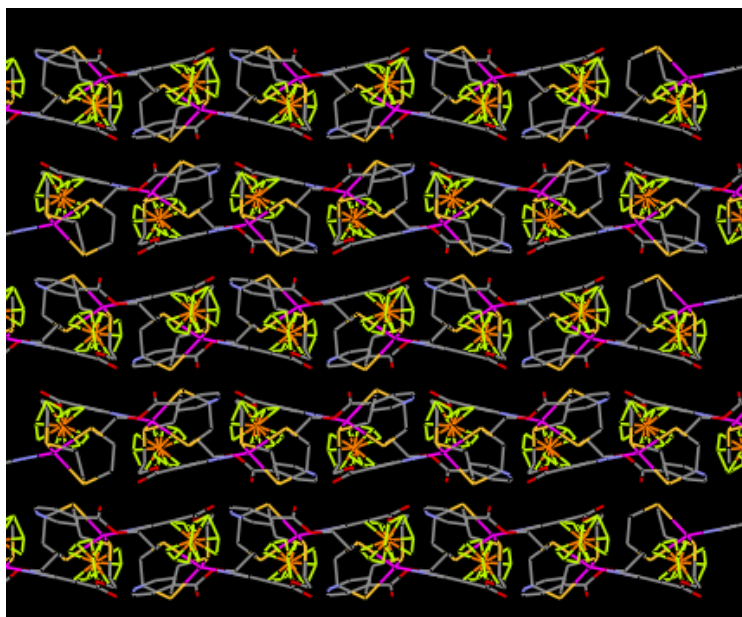


Figure 24 : représentation de cinq plans successifs de fils et des contre-ions qu'ils contiennent.

Il est à noter que l'allongement et l'augmentation du nombre de connecteurs coordinants sur l'espaceur créent une concurrence entre sites terminaux et sites internes qui débouche dans le cas présent sur une exclusion d'un des sites terminaux du jeu de la coordination. Mais ce site terminal, grâce aux interactions de type π - π , permet la formation de plans. Nous allons à présent étudier des composés présentant une structure en réseau bidimensionnel uniquement grâce aux forces de coordination.

VI.2. Réseaux bidimensionnels :

Réseaux obtenus avec le tecton 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane **4 et les sels hexafluorés d'argent. $[4.AgPF_6]_n$; $[4.AgAsF_6]_n$; $[4.AgSbF_6]_n$**

Dans le cas du tecton 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane **4** où tous les points de connexion de l'espaceur sont des atomes de soufre nous n'avons pas obtenus de réseaux auto-assemblés monodimensionnels contrairement à ce que nous aurions pu attendre en tenant compte des résultats avec le tecton **6** porteur de deux atomes d'oxygène et d'un atome de soufre sur l'espaceur. Par contre nous avons obtenu trois solides cristallins - produits **30**, **31** et **32** - de stoechiométrie métal-tecton 1-1 qui se sont révélés être des réseaux isostructuraux bidimensionnels avec les sels d'hexafluorophosphate, hexafluoroarsenate et hexafluoroantimonate d'argent. Nous n'allons donc présenter qu'un des trois réseaux ; les

observations en terme de connectivité et de topologie faites sur ce réseau sont également vérifiées sur les autres structures. Le groupe spatial de ces composés est $P2_1/c$.

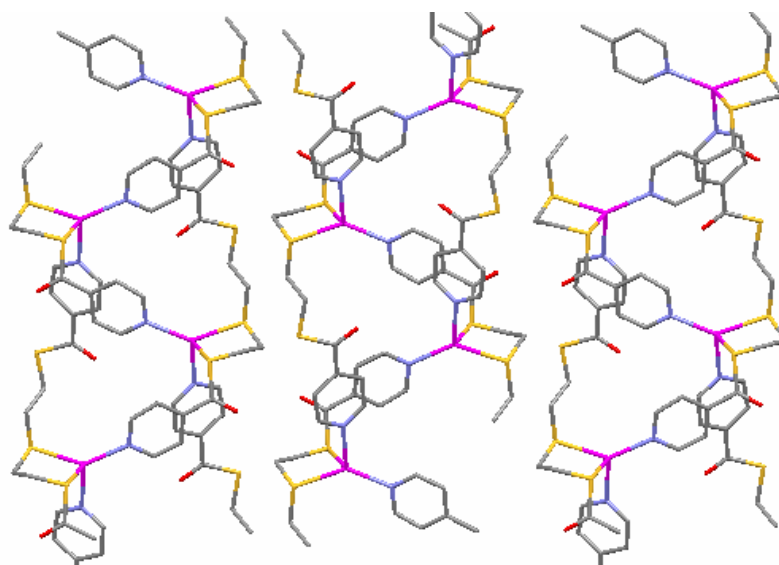


Figure 25 : vue selon l'axe a de trois plans successifs

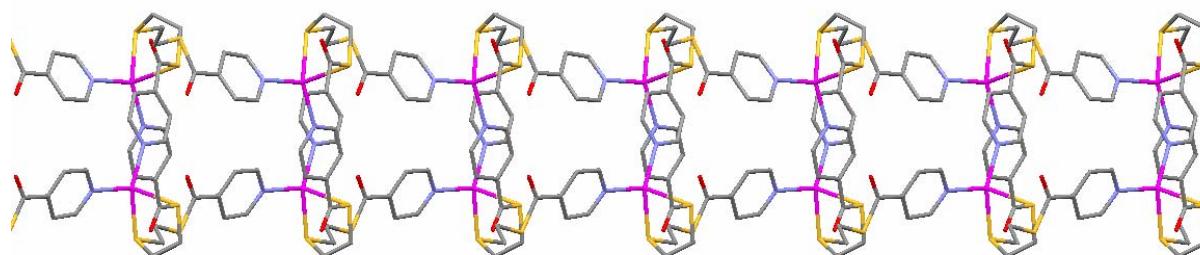


Figure 26 : vue selon l'axe c d'un plan du réseau

Les volumes des mailles élémentaires étant de $2164,5 (3) \text{ \AA}^3$, $2187,85 (14) \text{ \AA}^3$ et de $2235,5 (2) \text{ \AA}^3$ - respectivement pour les composés avec PF_6^- , AsF_6^- et SbF_6^- - la variation de volume est faible car elle est de l'ordre de 3% au maximum.

Compte tenu de la variation de volume des trois contre-ions hexafluorés nous pouvons dire que cette variation de volume de la maille élémentaire est négligeable. Les contre-ions sont donc dans des cavités du réseau de taille suffisante pour accepter les variations de volume du contre-ion.

Chapitre I

Avec les figures 25 et 26 nous mettons en évidence les deux axes d'itération du réseau. En effet le réseau progresse selon les axes a et c du cristal. Ce plan résulte de la connexion d'un tecton à trois centres Ag (I) différents. Il n'y a qu'un seul type de nœud argent dans ce réseau. Il possède une connectivité quatre - les caractéristiques géométriques du pôle de coordination sont rassemblées dans le tableau IV.

Caractéristiques du pôle de coordination	Centre Ag (I)
d (Ag-N) (Å)	2,23 ; 2,34
d (Ag-S) (Å)	2,50 ; 2,80
θ (N-Ag-N) (°)	116,2
θ (S-Ag-S) (°)	81,4
θ (N-Ag-S) (°)	103,5 ; 104,8

Tableau V

Dans ce réseau les deux sites coordinants terminaux sont utilisés ainsi que deux des trois sites portés par l'espaceur- cf la figure 26.

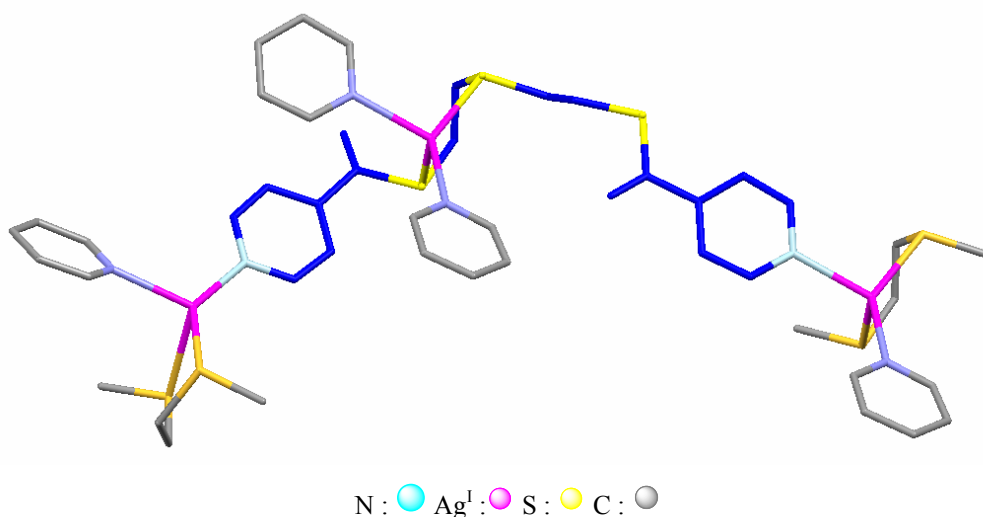


Figure 26 : représentation d'un tecton dans le réseau.

Pour bien visualiser le mode de coordination du tecton nous l'avons colorié en bleu sur la figure 26. Il est entièrement colorié sauf aux pôles de coordination. En bleu clair les atomes d'azotes pyridiniques et en jaune les atomes de soufre de la chaîne de l'espaceur. Les atomes de soufre connectés donnent à l'espaceur un rôle de connecteur chélatant.

Les contre-ions occupent les espaces libres créés à l'intérieur des plans mais pas entre les plans comme le montre la figure 27.

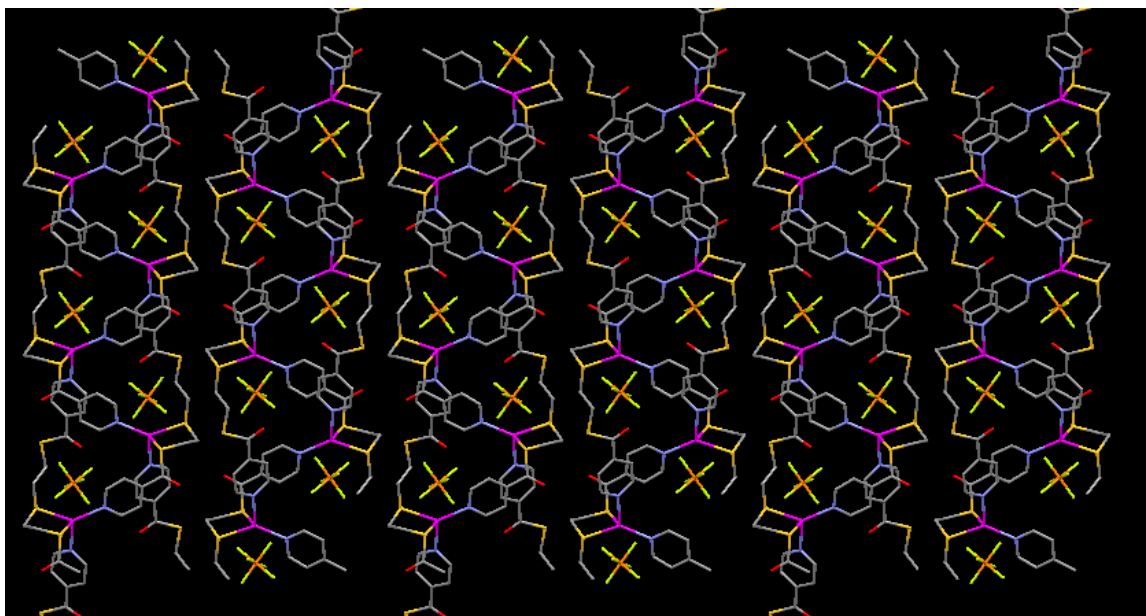


Figure 27 : vue selon l'axe *a* de plusieurs plans successifs et de la position des contre-ions XF_6^- dans la structure.

Nous pouvons également noter qu'aucune molécule de solvant n'est présente dans ces composés.

Après l'étude de ces réseaux bidimensionnels, nous allons nous intéresser au composé avec un réseau tridimensionnel.

VI.3. Réseau tridimensionnel

Nous n'avons obtenu qu'un seul réseau tridimensionnel et ce avec un tecton qui nous avait déjà donné un réseau monodimensionnel. En effet le tecton **6** donnait un tecton monodimensionnel avec le tétrafluoroborate d'argent alors qu'à présent nous allons étudier le réseau tridimensionnel qu'il a formé avec l'hexafluoroantimonate d'argent.

Réseau tridimensionnel obtenu avec le tecton 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane **6 et le sel d'hexafluoroantimonate d'argent. $[[6.\text{AgSbF}_6]_n$**

La cristallisation de ce tecton avec le sel d'hexafluoroantimonate d'argent donne naissance à un produit - produit **33** - présentant un enchevêtrement assez compliqué au premier abord. Pour mieux comprendre la structure du réseau nous allons procéder par étape en ce qui

Chapitre I

concerne son étude. Progressivement nous allons élargir le champ de vision que nous avons du réseau. Nous partirons de la vue du centre métallique Ag(I), nœud de connexion du réseau, pour arriver à une vue d'ensemble présentant les cavités de la structure et la position des contre-ions dans cette même structure.

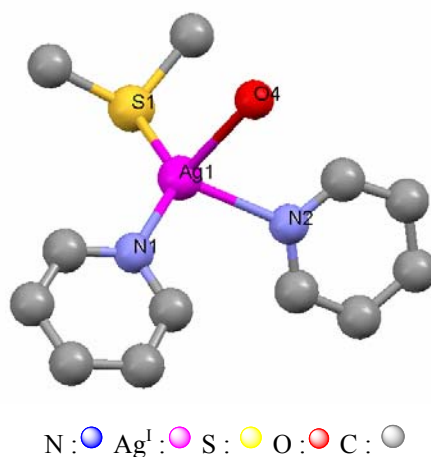


Figure 28 : nœud de connexion du réseau.

La figure 28 représente le seul type de centre Ag(I) présent dans cette structure. Les caractéristiques de ce centre sont décrites dans le tableau.

Distance Ag-O (Å)	2,64	θ N1-A-N2 (°)	106,99
Distance Ag-S (Å)	2,43	θ O4-A-S1 (°)	111,95
Distance Ag-N1 (Å)	2,24	θ O4-A-N2 (°)	84,96
Distance Ag-N2 (Å)	2,33	θ N1-A-S1 (°)	134,20

Tableau VI

Ce centre de coordination a une géométrie qui peut être considérée comme un tétraèdre déformé. Pour former ce nœud de connexion nous avons deux atomes d'azote pyridiniques de deux tectons différents ainsi qu'un atome de soufre porté par la chaîne d'un troisième tecton. Finalement la sphère de coordination est complétée par un oxygène porté par un quatrième tecton distinct des trois autres – une longueur de liaison de 2,64 Å est parfaitement acceptable

pour une liaison de coordination²¹⁻²². Nous avons une structure avec un nœud de connexion composé de quatre liaisons formées avec quatre tectons différents. La figure 29 permet d'illustrer le positionnement des tectons par rapport à un centre métallique.

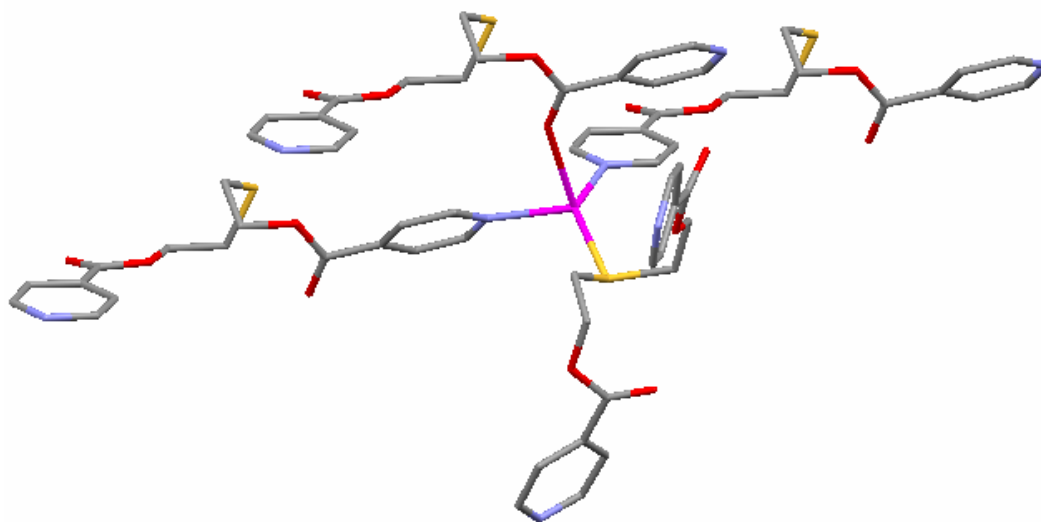


Figure 29 : vue du nœud de connexion du réseau c'est-à-dire le centre Ag (I) et son environnement tétraédrique.

Pour faciliter la compréhension de la structure sur la figure 29 les contre-ions ne sont pas représentés et les liaisons avec les centres métalliques voisins les plus proches des tectons ont été supprimées. Cette disposition des tectons dans l'espace ainsi que cette connectivité engendre un réseau tridimensionnel avec des cavités. Ces cavités vont se retrouver occupées par les contre-ions qui assurent la neutralité du réseau mais aucune molécule de solvant n'est présente dans la structure. Sur la figure 30 nous observons une cavité générée par le réseau.

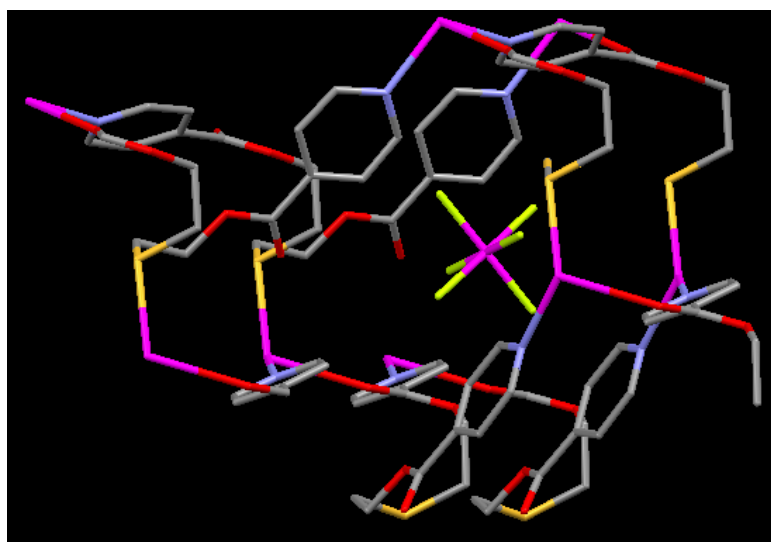


Figure 30 : vue d'une des cages du réseau contenant un ion hexafluoroantimonate.

Chapitre I

L'anion se trouve donc dans une cavité et est positionné relativement au milieu de cette cavité c'est-à-dire qu'il n'est que très faiblement en interaction avec les atomes voisins les plus proches. La distance minimale entre un atome de fluor et un atome du réseau est de 3,15 Å.

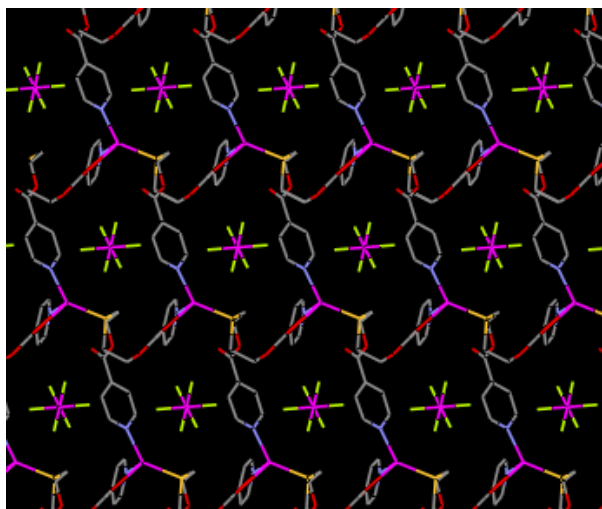


Figure 31 : vue de la structure selon l'axe *b*.

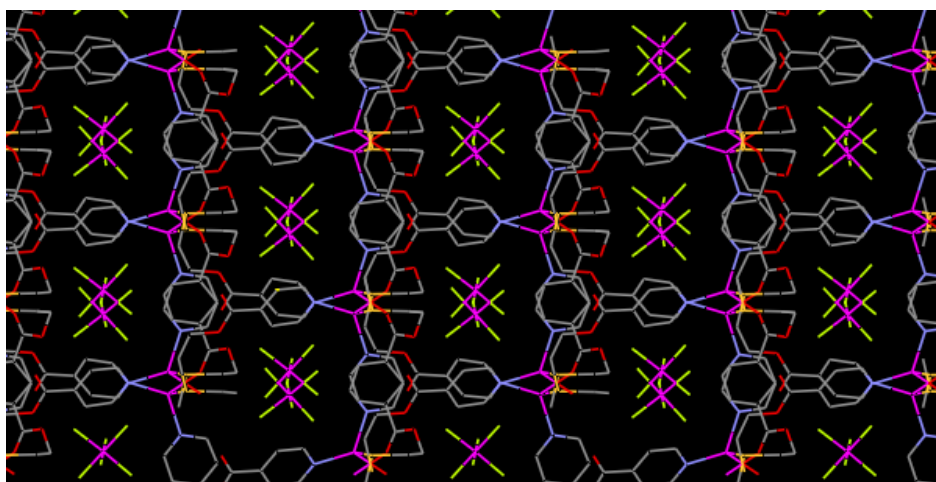


Figure 32 : vue de la structure selon l'axe *c*.

Sur les figures **31** et **32** nous pouvons observer le positionnement des contre-ions dans les cavités générées par le réseau. Nous n'avons pas de molécule de solvant dans la structure de ce composé.

Nous n'avons pas obtenu de composés cristallins avec les autres sels hexafluorés d'argent. L'étude de ces cristaux, si toute fois nous arrivons à les obtenir, nous permettra d'établir plus facilement l'influence du contre-ion.

Conclusion

Après ce travail de description factuelle nous pouvons isoler des informations sur les réseaux obtenus lors de cette étude.

Nous avons synthétisé dix tectons originaux présentant un certain nombre de combinaisons d'hétéroatomes différents sur l'espaceur.

Jusqu'à présent nous n'avons pas obtenu de solides cristallins avec les tectons **2, 3, 7, 8 et 9**. Par contre nous avons obtenu neuf solides cristallins en utilisant toujours les mêmes conditions de cristallisation : cinq réseaux monodimensionnels, trois bidimensionnels et un réseau tridimensionnel.

Nous pouvons déjà remarquer le fait que seuls les atomes de soufre des espaceurs ont agi comme site de coordination secondaires pour les centres métalliques. Les atomes d'oxygène n'ont pas été ciblés par les métaux que nous avons utilisés. Les résultats précédemment obtenus au laboratoire sur les tectons avec des chaînes entièrement oxygénées montraient pourtant des interactions entre les atomes d'oxygène et ces mêmes métaux. Un complément d'information pourra nous être fourni par d'autres essais de cristallisation supplémentaires pour confirmer l'avantage du soufre sur l'oxygène dans nos tectons. L'utilisation de métaux alcalins, plus oxophiles, pourrait aussi nous aider à éclaircir cette sélectivité.

Nous pouvons également observer le fait que la flexibilité de l'espaceur joue pleinement son rôle. Elle permet dans plusieurs de nos solides obtenus l'accès pour les centres métalliques aux hétéroatomes présents sur l'espaceur. Elle autorise également la connexion de un, deux voire trois atomes de soufre sur un même centre métallique.

Nous constatons également que jusqu'à présent tous les solides cristallins, obtenus par auto-assemblage avec de l'argent, l'ont été avec des sels d'argent dont les contre-ions étaient fluorés et faiblement coordinants. En effet nous n'avons pas encore pu isoler de cristaux d'assez bonne qualité avec des sels tels que le nitrate d'argent, le perchlorate d'argent ou le triflate d'argent.

Il sera nécessaire, pour compléter cette étude, de synthétiser d'autres tectons présentant toutes les combinaisons manquantes en terme de nombres et de position pour former un ensemble cohérent allant des tectons avec uniquement des chaînes polyéthylène glycol – jusqu'à six ponts- jusqu'aux tectons équivalent entièrement soufrés en passant par les tectons mixtes.

Chapitre I

Bibliographie

1. 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 ; C. M. Drain, J.-M. Lehn, *Chem. Comm.*, **1994**, 2313.
2. 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.
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. P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J. M. Planeix, M. W. Hosseini, N. Kiritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 453.
6. A. Y. Robin, K. M. Fromm, H. Goesmann, G. Bernardelli, *CrystEngComm.*, **2003**, 5(71), 405.
7. A. Y. Robin, M. Meuwly, K. M. Fromm, H. Goesmann, G. Bernardelli, *CrystEngComm.*, **2004**, 6(60), 336.
8. L. C. Song, W. X. Zhang, J. Y. Wang, Q. M. Hu, *Trans. Met. Chem.*, **2002**, 27, 526.
9. A. J. Blake, G. Baum, N. R. Champness, S. S. M. Chung, P. A. Cooke, D. Fenske, A. N. Khlobystov, D. A. Lemenovskii, W.-S. Li, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 4285.
10. M.-L. Tong, X.-M. Cheng, B.-H. Ye, S. W. Ng, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5278.
11. L. Pan, E. B. Woodlock, X. Wang, K.-C. Lam, A. L. Rheingold, *Chem. Commun.*, **2001**, 1762.
12. R. Horikoshi, T. Mochida, H. Moriyama, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 3017.
13. O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 295.
14. C.O. Badgett, C.F. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 2907.
15. R.E. Wolf, Jr., J. R. Hartman, J. M. E. Storey, B. M. Foxman, S.R. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 4328.

16. W. Rosen, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 4694.
17. T. Kaluo, J. Xianghiu, X. Yun, T. Youqi, *Sci. Sin. Ser. B*, **1986**, 485.
18. S.S. Lee, I. Youn, K. Park, J. Jung, L.F. Lindoy, A. Nezhadali, G. Rounaghi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2180.
19. T. Kaluo, J. Xianghiu, X. Qunong, S. Jianguang, T. Youki, *Chinese J. Struct. Chem.* **1988**, *7*, 245.
20. J.A. Schuerman, F.R. Fronczek, J. Selbin, *Inorg. Chim. Acta*, **1989**, *160*, 43.
21. G. Ferguson, R. McCrindle, M. Parvez, *Acta Crystallogr. , Sect. C : Cryst. Struct. Commun.*, **1984**, *40*, 354.
22. O. Jung, Y. Ju Kim, Y. Lee, H. K. Chae, H. G. Jang, J. Hong, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2105.

Chapitre II

Conception de réseaux à base de pipérazine fonctionnalisée

Chapitre II

I. Objectifs

Notre objectif est dans un premier temps la synthèse de tectons ayant comme espaceur une entité flexible plus compacte que dans la famille de tectons présentée dans le chapitre précédent. Notre choix s'est porté sur un espaceur de type cyclohexane comprenant des hétéroatomes. La pipérazine convient à nos visées et elle a déjà été utilisée au laboratoire⁶ - figure 6 - pour réaliser des réseaux avec des tectons rigides mais avec peu de résultats jusqu'à présent. L'adjonction d'une flexibilité supplémentaire entre les sites coordinants et la pipérazine peut améliorer la formation de systèmes auto-assemblés tout en gardant la souplesse de conformation du cycle.

Ensuite nous souhaitons réaliser l'auto-assemblage de ces tectons avec différents sels de métaux de transition et nous analyserons les différentes possibilités de coordination obtenues. Nous souhaitons pouvoir déterminer la capacité de prédiction sur la topologie d'un réseau. Finalement nous essaierons de corrélérer la topologie des réseaux obtenus avec la nature du métal et la nature de son contre-ion.

II. Stratégie

Pour obtenir les tectons à base de pipérazine nous souhaitons adjoindre deux sites coordinants de type pyridine. La pipérazine fonctionnalisée, portant déjà elle-même deux sites de coordination potentiels avec ses atomes d'azotes, pourra alors être considérée soit comme un tecton bis-monodentate avec un espaceur flexible soit comme un véritable tecton tétrakis-monodentate avec deux types de sites de coordination différents. Ces sites seront différents en terme de position c'est-à-dire de facilité d'accès mais aussi en terme de capacité coordinante. La flexibilité du tecton viendra de deux éléments :

- le groupement méthylène situé entre la pipérazine et la pyridine.
- différentes conformations¹ que peut adopter la pipérazine elle-même - figure 1.

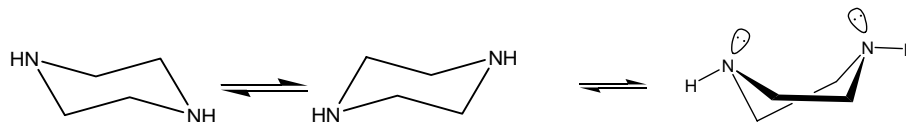


Figure 1 : Conformations chaise et croisé de la pipérazine

Dans le cas des cyclohexanes substitués, la conformation présentant un nombre maximal de substituants équatoriaux est prédominante. Etant donné que nous nous intéressons à la pipérazine comme unité de construction nous avons représenté sur la figure 2 les conformations chaise et croisé de la pipérazine substituée par des groupements alkyles.

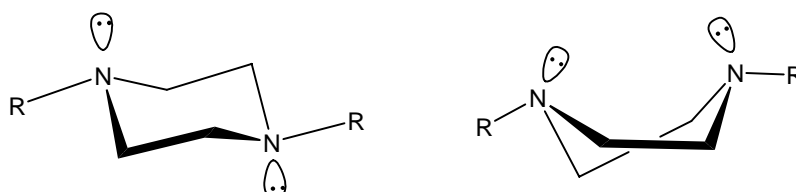


Figure 2 : Conformation chaise et croisé de la pipérazine substituée.

La dimensionnalité du réseau est contrôlée par la connectivité du tecton et par la géométrie de coordination de l'ion métallique dans le polymère de coordination. Les principaux sels métalliques utilisés sont les chlorures de métaux de transition et les sels fluorés d'argent. Les sels chlorés doivent nous permettre grâce à la forte coordination de l'anion sur le centre métallique une bonne prédictibilité de topologie de réseau. En effet en nous assurant de l'invariance du comportement du centre métallique en terme de connexion nous pouvons le prendre comme élément porteur d'information invariant dans la structuration du réseau. Comme nous avons déjà pu le voir dans les exemples présentés dans le premier chapitre l'auto-assemblage de sels chlorés avec un tecton bis-monodentate peut donner naissance à des entités discrètes ou des réseaux infinis.

Les sels d'argent sont, eux, utilisés dans le but d'explorer au maximum la souplesse du tecton en lui laissant plus de liberté de connectivité *vis-à-vis* du centre métallique. Nous verrons si cette augmentation de liberté nuit à notre capacité de prédiction de la topologie du réseau.

III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons azotés multi-sites.

De nombreux solides cristallins de coordination ont déjà été obtenus avec des tectons bidentates rigides² ou semi-rigides azotés, que ce soit des polymères de coordination ou des entités discrètes³. Récemment D. Shin et col.⁴, en utilisant des ligands azotés aromatiques - figure 3 - ainsi que du SCN en tant que co-ligand, ont obtenu une grande diversité de dimensionnalité de réseaux par auto-assemblage avec différents sels métalliques : Co, Mn.

Chapitre II

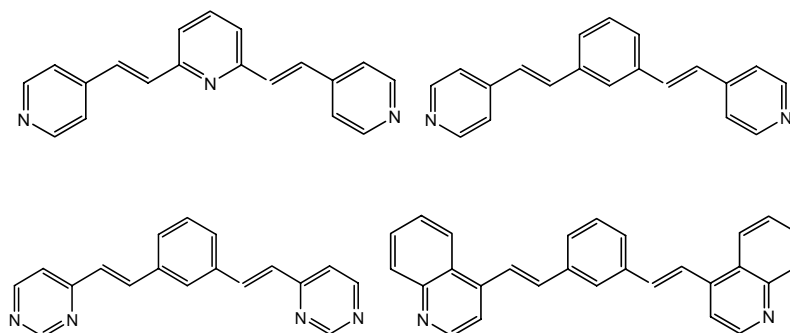


Figure 3 : Quelques exemples de ligands azotés synthésés par D. Shin

Plusieurs solides cristallins ont été obtenus par auto-assemblage de ces ligands. Parmi ces solides certains présentent des centres de coordination intéressants en terme de connectivité et de géométrie. Sur la figure 4 sont illustrés deux centres cobalt adoptant des géométries de coordination différentes avec les ligands azotés synthésés.

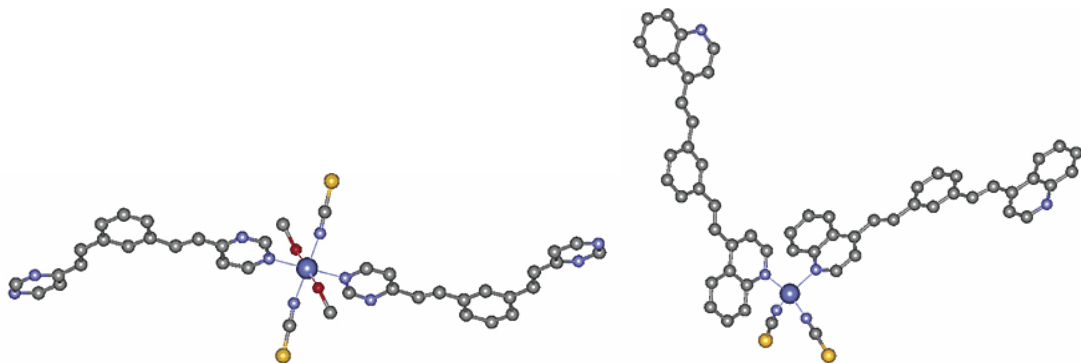


Figure 4 : atome de cobalt octaédrique ou tétraédrique avec des ligands azotés.

Ces ligands semi-rigides azotés permettent de moduler la géométrie - figure 4 - de la sphère de coordination du cobalt et par conséquent d'obtenir un motif différent qui engendre par itération des structures différentes.

Avec des tectons bis-monodentates ayant des sites de coordination azotés a été obtenue une structure en mur de briques par M. Fujita⁵. Le réseau est représenté sur la figure 5 et été élaboré par réaction entre le ligand 2,3,5,6-tétrafluoro-1, 4- bis[(4-pyridyl)-méthyl] benzène

et le nitrate de cadmium. Le cation métallique est pentacoordiné à trois sites pyridiniques et à deux anions nitrates.

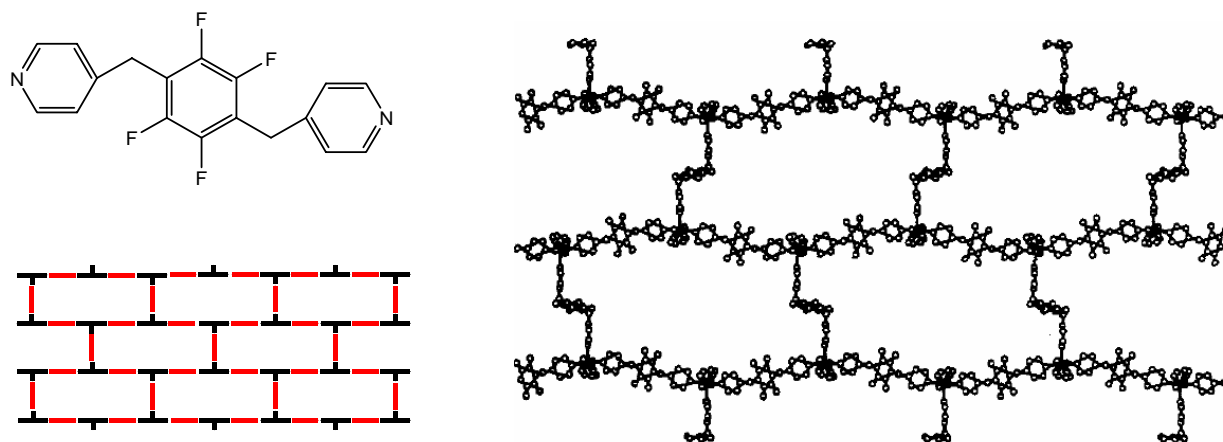


Figure 5

Dans ce cas nous avons un motif de grille avec un ligand bidentate et un centre métallique pentacoordiné.

Lors de travaux⁶ effectués précédemment au laboratoire Valérie Jullien a synthétisé plusieurs tectons de type diazacycloalcanes substitués avec des pyridines et des groupements benzonitrile - figure 6.

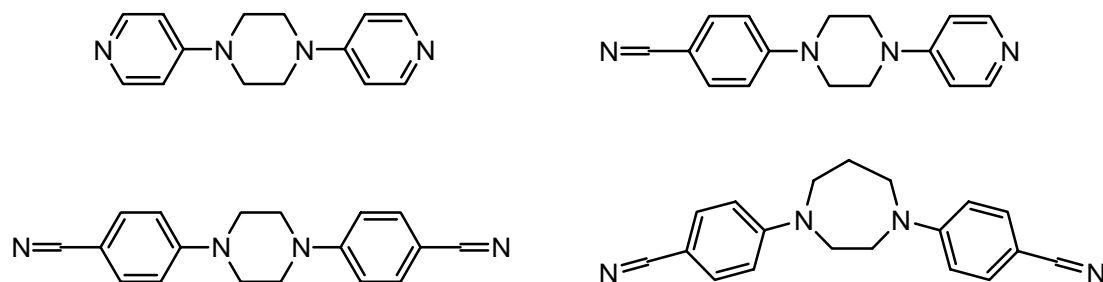


Figure 6 : Quelques tectons azotés synthétisés par Valérie Julien

Par cristallisation elle a ensuite réalisé l'auto-assemblage de plusieurs de ces tectons avec des sels de cuivre et d'argent pour donner naissance à des réseaux monodimensionnels ou des entités discrètes - figure 7 et 8.

Chapitre II

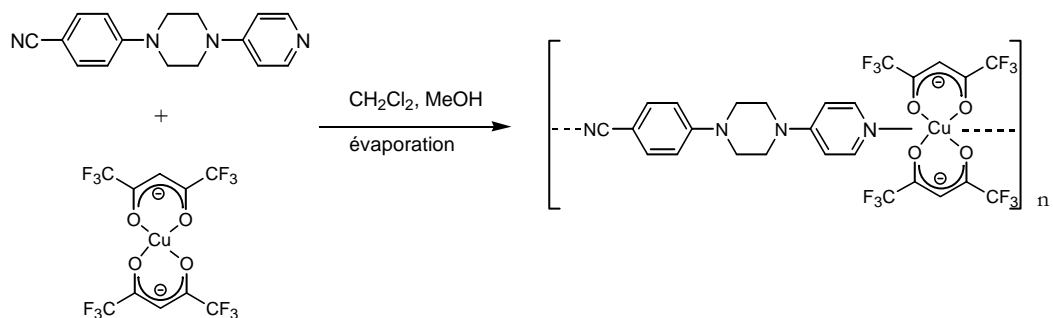


Figure 7 : synthèse par cristallisation du réseau monodimensionnel à base d'un tecton azoté et du sel Cu(hfac)₂

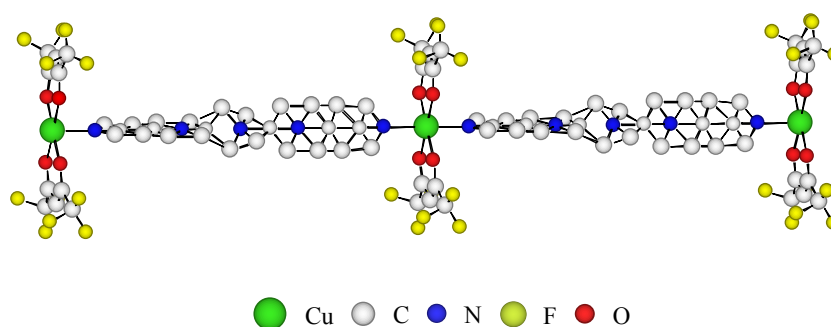


Figure 8 : structure cristallographique du réseau illustré sur la figure 7

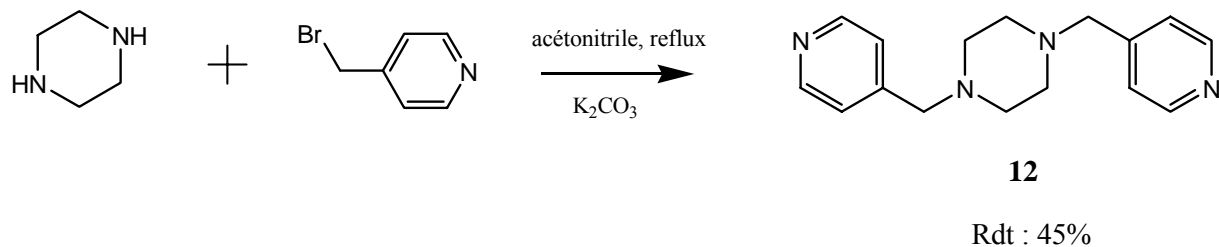
Ces résultats ont été obtenus avec des tectons azotés rigides et nous souhaitons donc mesurer l'influence de cette rigidité. En incluant de la flexibilité entre l'espaceur et les sites de coordination grâce au groupement méthylène et en vue des résultats précédents nous pouvons donc envisager sereinement l'obtention d'éléments de travail - entités discrètes ou solides cristallins - à partir de ces tectons. Les solides cristallins générés peuvent permettre une corrélation entre les structures et les caractéristiques des tectons que nous avons synthétisés pour cette étude.

IV. Voie synthétique utilisée pour les tectons basés sur la pipérazine :

IV.1. Synthèse de la N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine

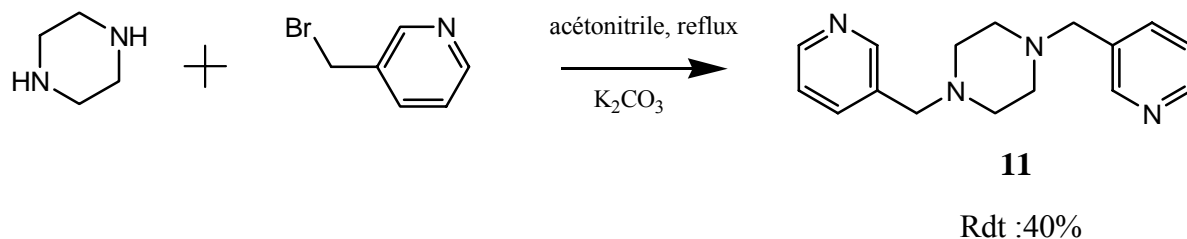
Pour obtenir le tecton basé sur l'espaceur pipérazine et le site terminal de type pyridine nous avons modifié la voie de synthèse mise au point par Y. Niu et col.⁷ en utilisant la 4-chlorométhylpyridine comme agent de couplage. Nous réalisons la réaction en partant de la 4-

bromométhylpyridine et en utilisant l'acétonitrile comme solvant. Nous obtenons un rendement similaire.

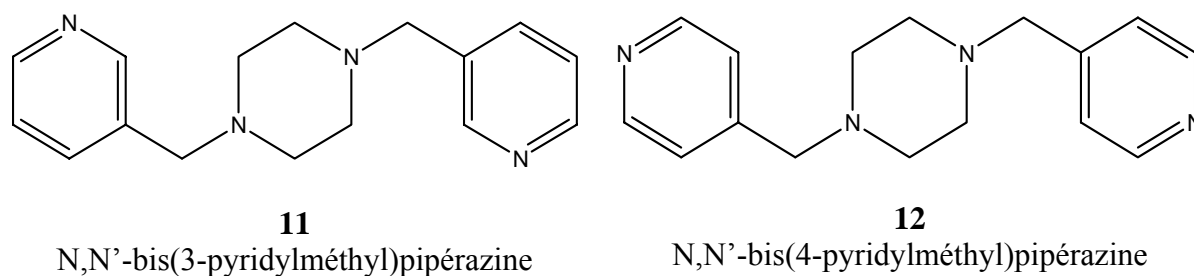


IV.2. Synthèse de la N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine

La première fois que cette molécule fut synthétisée par L. Rondahl⁸ il choisit de faire réagir la 4-chlorométhylpyridine sur la pipérazine. Néanmoins nous avons choisi d'utiliser le même protocole expérimental que pour l'addition de la pyridine en position para.



Tectons synthétisés :



V. Etude des réseaux obtenus

V.1. Entités discrètes

Cristal obtenu avec le tecton N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine **11 et le sel de chlorure de Zinc(II). [11.(ZnCl₂)₂.(C₂H₅OH)₂]_n**

Avec le tecton N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine **11** nous avons obtenu des cristaux incolores - produit **34** - qui, après analyse par diffraction des rayons X, se révèlent être composés d'entités discrètes - figure **9**. Ces entités discrètes sont de type M₂/L, c'est à dire deux centres métalliques avec deux positions de coordination bloquées par les ions chlorures fortement liants, un tecton qui fait connexion entre les centres métalliques par les azotes pyridiniques et de deux molécules de solvants qui, dans ce composé, sont de l'éthanol.

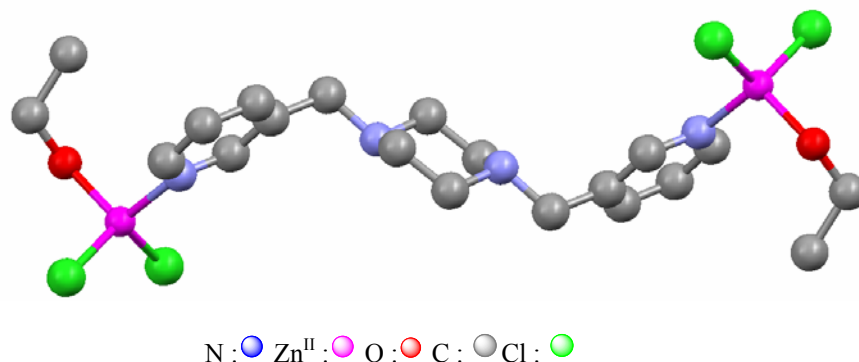


Figure 9 : vue d'une entité dans le cristal

Les distances Cl-Zn sont de 2,22 et 2,23 Å. Il n'y a pas de dissymétrie des anions liés au centre métallique. La distance Zn-N est de 2,03 Å et la distance Zn-O est de 1,98 Å. Les angles Cl-Zn-O sont de 103° et 107°. Les angles N-Zn-Cl sont de 107° et 112 et l'angle N-Zn-O est de 107°. Le centre métallique possède donc une géométrie de coordination tétraédrique légèrement déformée. Ce composé permet d'illustrer le cas de la formation d'une entité discrète.

Nous souhaitons avoir une itération dans l'espace d'un motif en zig-zag mais dans les conditions de cristallisation utilisées les molécules d'éthanol servent de bouchon et bloquent la quatrième position de coordination accessible sur le zinc. Lorsque cette position sur le centre métallique est libre pour réaliser une liaison de coordination, nous pouvons obtenir des fils par itération du motif comme nous allons le voir dans la partie suivante consacrée aux réseaux monodimensionnels.

V.2 Réseaux monodimensionnels :

Réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine **12** et le chlorure de cobalt (II). [12.CoCl₂]_n

Le composé solide - produit **35** - obtenu par cristallisation du sel de chlorure de cobalt avec le tecton **12** est en fait composé de réseaux monodimensionnels de type fil. Le groupe spatial de ce solide est C2/c et le volume de la maille élémentaire est de 1759,0(7) Å³. Ces fils moléculaires sont de composition M/L c'est-à-dire que dans une maille le centre métallique cobalt est connecté à un tecton **12** et à deux atomes de chlorures qui bloquent deux points de connexion sur ce centre. Dans le cas présent l'éthanol, ne se coordonnant pas au centre métallique, n'inhibe pas l'itération du motif conduisant ainsi à la formation du réseau monodimensionnel.

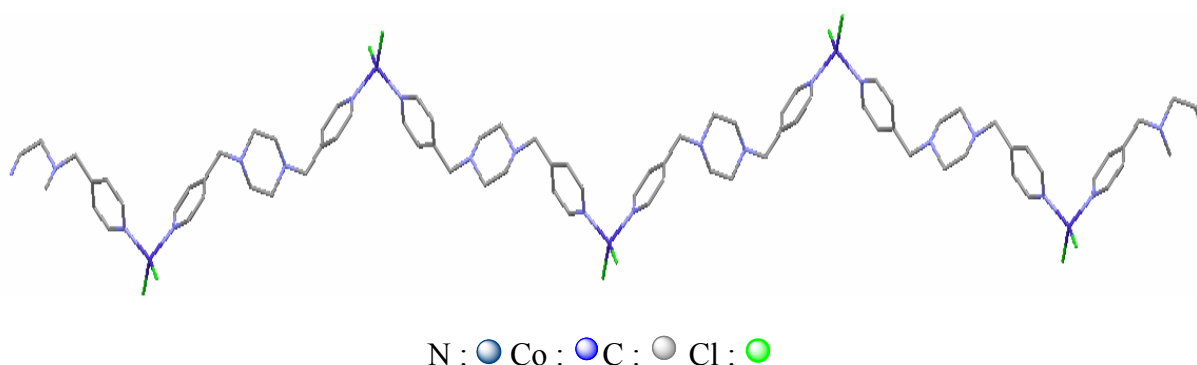


Figure 11 : vue selon l'axe *b*

Sur la figure **11** nous voyons un fil formé par l'auto-assemblage de tectons **12** et de chlorure de cobalt.

La distance Co-N est de 2,04 Å – proche de la valeur de la distance Zn-N de l'entité discrète précédente - et la distance Co-Cl est de 2,23 Å - une distance cation métallique-chlorure quasiment identique à celle de l'entité discrète.

Le centre cobalt présente une coordination de quatre avec deux positions bloquées par les chlorures et a une géométrie proche du tétraèdre parfait avec des valeurs d'angle proches de 109°. Un solide à base de ce tecton et de sel de mercure a été déjà observé et étudié par Y.Niu et col.⁷. La structure R.X met en évidence des fils monomoléculaires également mais avec un motif en zig-zag plus accentué. Cette accentuation du motif en zig-zag est due à une différence de valeur d'angle au niveau du centre métallique. En effet, alors que pour notre

Chapitre II

réseau avec le cobalt nous avons un angle N-Ag-N de 104° , ce même angle a une valeur de 83° avec le mercure pour l'angle N-Hg-N. Ainsi en jouant sur la nature du métal qui sert de point de connexion nous pouvons jouer sur sa géométrie et par conséquent induire une contraction ou une décontraction du motif de la chaîne. Il est également à noter que dans ce réseau il n'y a pas de molécules de solvant.

V.3. Réseaux bidimensionnels.

Réseau bidimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine **12** et le triflate d'argent. $[12.Ag(CF_3SO_3)]_n.H_2O$

Ce solide - produit **36** - a été obtenu par diffusion d'une solution éthanolique du sel d'argent dans une solution du tecton **12** dans du chloroforme. L'analyse par diffraction des rayons X montre que cette combinaison s'auto-assemble sous forme d'un réseau bidimensionnel. Celui-ci est constitué de réseaux monodimensionnels de coordination pontés par des ions triflates situés entre les réseaux monodimensionnels. Le réseau est ainsi classé parmi les réseaux bidimensionnels. Ce réseau est le premier de notre étude dans lequel intervient la coordination des atomes d'azotes de la pipérazine dans le jeu de la coordination. Ainsi deux atomes d'azote de nature différente sont liés au centre métallique. Contrairement au résultat précédent où seuls les atomes d'azote pyridiniques entraient en action, l'intervention de cette nouvelle coordination induit une organisation en réseau monodimensionnel différente. Dans le cas du triflate d'argent nous devons reconsidérer la multiplicité de sites coordinants présents sur le tecton en prenant compte les atomes d'azote portés par l'espaceur. Le tecton **12** se comporte ainsi comme une brique tétra-monodentate.

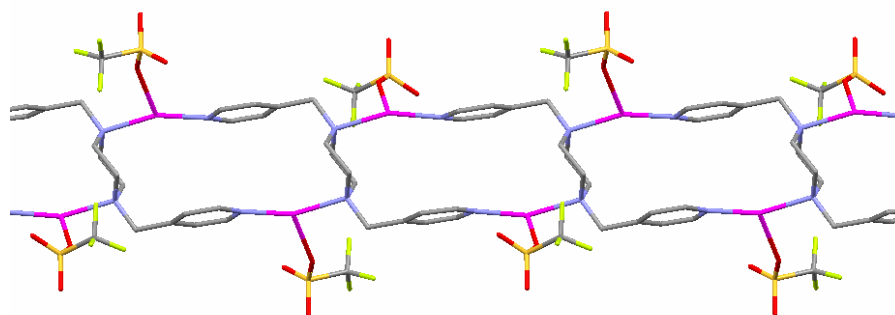


Figure 13 : vue sur le réseau monodimensionnel sans les interactions pontantes

Ce réseau monodimensionnel est une échelle simple où le motif itéré est constitué d'un tecton associé à quatre centres métalliques par quatre points différents. Mais les quatre centres métalliques sont identiques en nature et en géométrie de coordination. La formation de cette échelle - figure 13 - résulte de la formation d'un centre de coordination à trois liaisons qui adoptent une géométrie en T autour du centre métallique. Sur chaque centre métallique Ag (I) il y a, comme nous pouvions nous y attendre, des atomes d'azote du tecton liés mais ce qui est intéressant c'est de noter la présence de l'anion triflate resté lié au centre métallique⁹. En restant ainsi présent sur le centre métallique le triflate oblige alors le tecton à adopter une conformation en Z. La figure 14 permet d'illustrer l'itération de ce motif en Z.

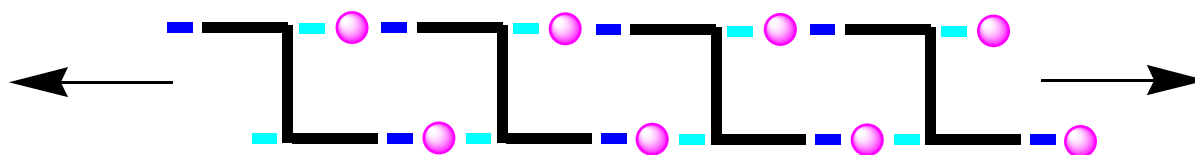


Figure 14 : représentation schématique d'un réseau monodimensionnel de ce solide.

Le centre métallique est en violet et en deux teintes bleues différentes sont visualisées les interactions avec les deux types différents d'atomes d'azote.

En effet en observant la figure 15 nous remarquons que les méthylènes liants pyridine et pipérazine sont en position équatoriale et que l'angle N2-C6-C3 est de 115,4 degrés. Cette conformation ne peut qu'orienter le réseau, en considérant la connectivité du tecton et le type de centre de coordination utilisé, pour donner naissance à cette échelle.

Chapitre II

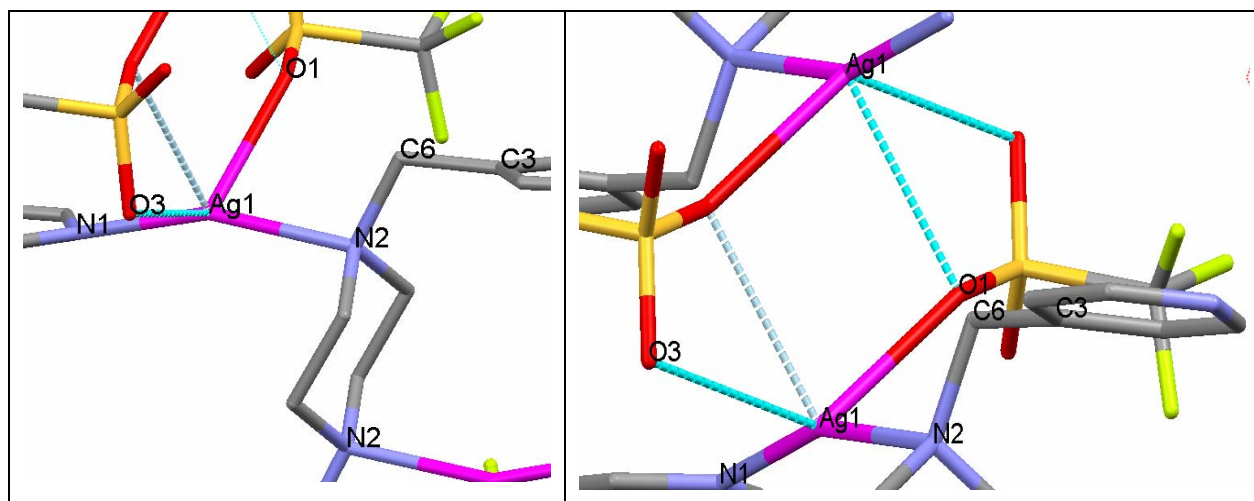


Figure 15 : vues du centre de coordination

Toutes les caractéristiques géométriques tant en terme de distance qu'en terme d'angle de ce centre Ag (I) sont rassemblées dans le tableau I.

	CF_3SO_3^-
D (N1-Ag1) en Å	2,18
D (N2-Ag1) en Å	2,26
D (Ag1-O1) en Å	2,59 ; 2,83
D (Ag1-O3) en Å	2,89
θ (N1-Ag1-N2)	158,8
θ (N2-N2- Ag1)	96,2
θ (O1-Ag1-N2)	87,7
θ (N2-C6-C3)	115,4

Tableau I

Mais une fois que nous intégrons les interactions pontantes des atomes d'oxygènes des triflates avec deux centres Ag (I) portés par deux fils parallèles nous augmentons de fait la dimensionnalité du réseau. Nous avons alors un empilement de réseaux bidimensionnels.

La formation de ces plans et leur juxtaposition donnent naissance à des couches fluorées^{10, 11} dues à l'orientation vers l'extérieur du plan des groupements CF_3^- des ions triflates. D'une couche à la couche supérieure les groupements fluorés se placent de manière à être seuls présents dans l'espace inter-plans vacant - figure 16.

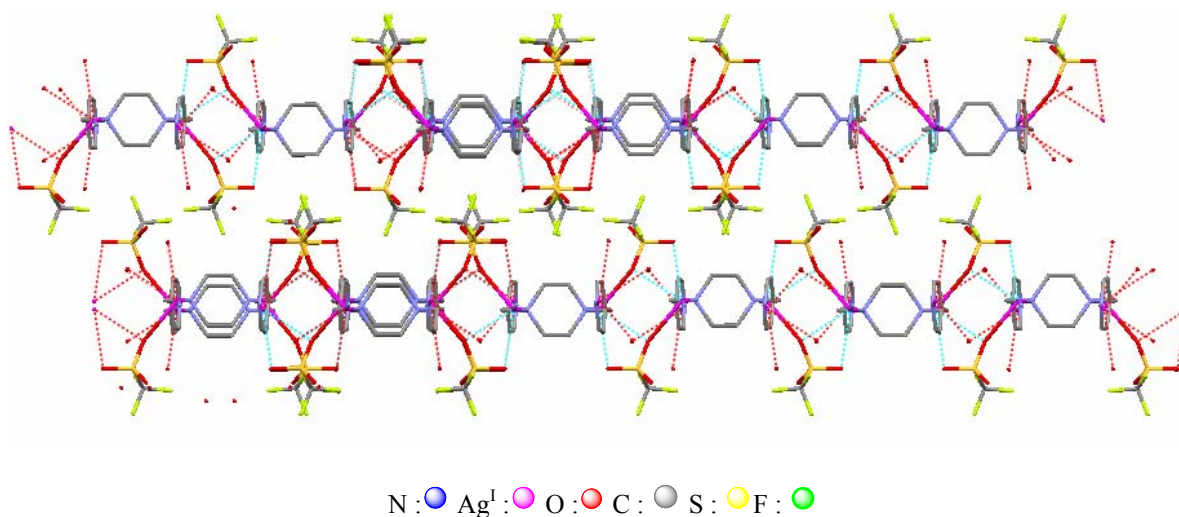


Figure 16 : Compactage des différents plans dans le composé et mise en évidence des couches fluorées

Il y a également des molécules d'eau présentes dans la structure mais de manière désordonnée. Les réseaux bidimensionnels suivants que nous allons étudier sont très différents en ce qui concerne la position des anions dans la structure.

Réseaux bidimensionnels avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine **12 et des sels d'argent. [12.AgPF₆]_n [12.AgAsF₆]_n [12.AgSbF₆]_n**

Avec le tecton **12** qui présente deux pyridines avec l'atome d'azote en position para comme site terminal et qui contient également deux atomes d'azotes sur l'espaceur, nous avons obtenus trois solides cristallins - produits **37**, **38** et **39** - avec les sels d'hexafluorophosphate, d'hexafluoroarsenate et d'hexafluoroantimonate d'argent. Les trois composés sont isostructuraux - groupe spatial C2/c ; nous n'allons par conséquent présenter que l'une de ces structures. Le réseau présent dans le solide est un réseau bidimensionnel en grille que l'on peut observer sur la figure **17**.

Chapitre II

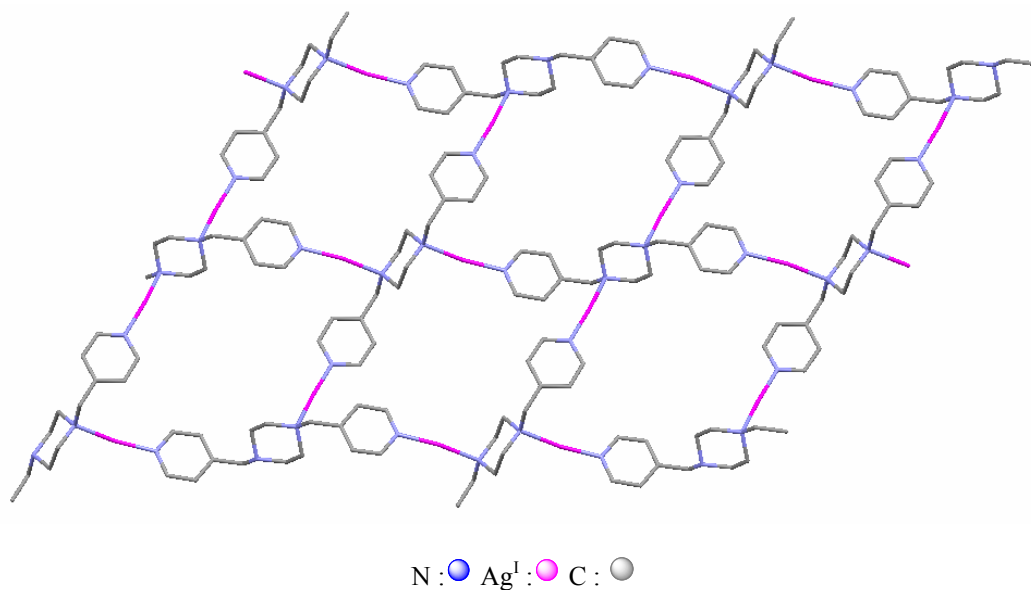


Figure 17 : vue selon l'axe *a*

Pour obtenir cette grille le tecton a formé des liaisons de coordination grâce aux pyridines terminales mais également grâce aux atomes d'azotes portés par la pipérazine. Notre tecton peut être à nouveau envisagé comme tétra-monodentate. Il n'y a qu'un seul type de noeud de coordination dans ce réseau : un centre cationique Ag (I) lié à un atome d'azote pyridinique et à un atome d'azote pipérazinique - caractéristiques géométriques du centre Ag (I) dans le tableau II.

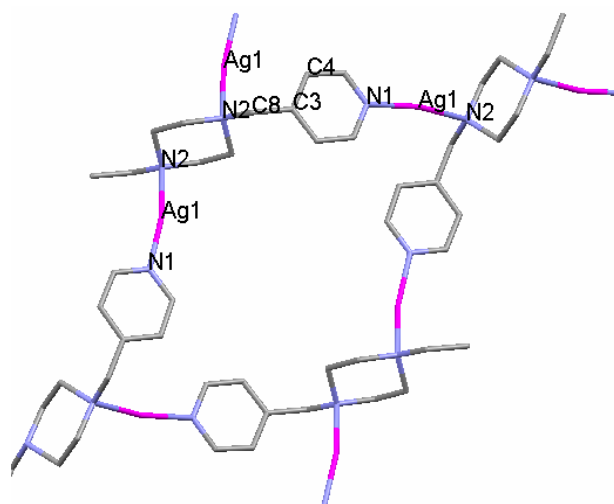


Figure 18 : vue d'un motif de la grille avec labellisation des atomes pour faire les mesures géométriques.

	PF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-
d (N1-Ag) en Å	2,13	2,14	2,14
d (N2-Ag) en Å	2,19	2,20	2,22
d F-Ag en Å	2,89	2,85	2,80
θ (N1-Ag-N2)	168,3	169,24	170,0
θ (N2-N2- Ag)	103,8	103,9	104,0
θ (N2-C8-C3-C4)	83,0	82,8	80,8

Tableau II : Caractéristiques des centres métalliques Ag (I) de coordination

Une fois les liaisons formées nous avons un motif en parallélépipède qui s'itère pour former une grille. Les caractéristiques de ces parallélépipèdes sont l'angle et les longueurs des cotés. Dans le tableau **III** sont inscrits les valeurs de ces caractéristiques pour les trois composés isostructuraux :

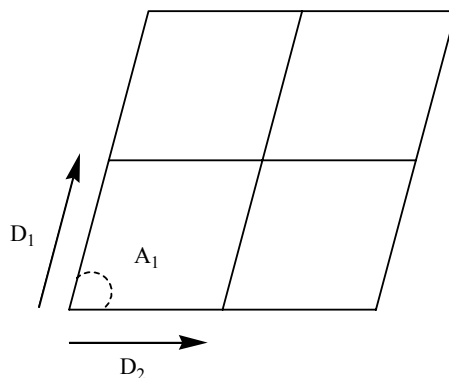


Figure 19 : dessin représentant le pavage du réseau ainsi que les grandeurs mesurées.

	PF_6	AsF_6	SbF_6
A_1 en degré	63,0	64,3	65,9
D_1 en Å	8,95	8,98	9,05
D_2 en Å	10,80	10,84	10,89

Tableau III

En comparant les données présentes dans le tableau **III** nous pouvons conclure qu'il y a peu de différences métriques entre les losanges des trois solides. Il est aussi intéressant de

Chapitre II

regarder la position des contre-ions dans ce composé ainsi que la manière dont s'agencent les plans entre eux.

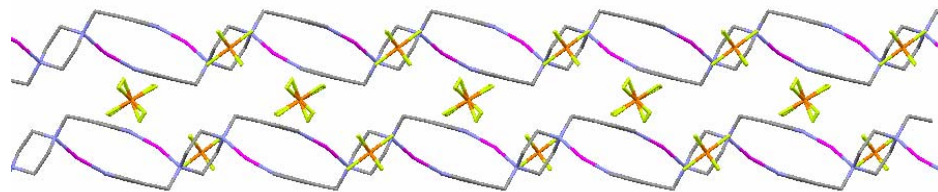


Figure 20 : vue selon l'axe *b* de deux plans successifs du solide et position des anions hexafluorés

Sur cette vue selon l'axe *b* de la maille nous pouvons observer le positionnement des plans - la distance minimale inter-plan est de 3,9 Å - et la position des contre-ions hexafluorés. Une partie, la moitié exactement, de ces anions se trouvent au milieu du motif de la grille et donc sont dans le même plan que le réseau mais l'autre partie se localise entre les plans pour former des couches fluorées. Au final il reste peu d'espace libre dans le composé ce qui peut expliquer l'absence de solvants dans la structure. Les volumes des mailles élémentaires varient moins rapidement que ne varient les volumes des anions présents dans la maille. En effet les volumes des maille élémentaires sont de 2328,12(11) Å³ pour [12.AgPF₆]_n, de 2377,62(10) Å³ pour [12.AgAsF₆]_n et de 2457,82(15) Å³ pour [12.AgSbF₆]_n. Il y a une augmentation de volume de 2% puis de 3,4% en passant du plus petit au plus gros des anions. Nous sommes loin de la variation de volume que nous avons indiqué dans l'introduction - c'est-à-dire augmentation de volume de 0,9% en passant de PF₆⁻ à AsF₆⁻ mais surtout de 10% en passant de AsF₆⁻ à SbF₆⁻. Les anions se trouvent donc dans des cavités du réseau qui sont assez grosses pour absorber ces variations de volume des anions.

Réseau bidimensionnel avec le tecton N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine **12 et le tétrafluoroborate d'argent. [12.AgBF₄]_n**

Le solide cristallin obtenu avec le tecton **12** et le tétrafluoroborate d'argent est également un réseau bidimensionnel en grille - produit **40**. Le groupe spatial de cette structure est *Pbca* et le volume de la maille élémentaire est de 2105,9(7) Å³. La métrique du motif est légèrement supérieure à celle des grilles avec les ions hexafluorés mais il y a également un pavage différent du motif. En effet au lieu d'avoir une juxtaposition simple de quadrilatères

identiques obtenue avec les ions hexafluorés nous observons un pavage alterné où le motif en position N+1 est perpendiculaire au motif en position N.

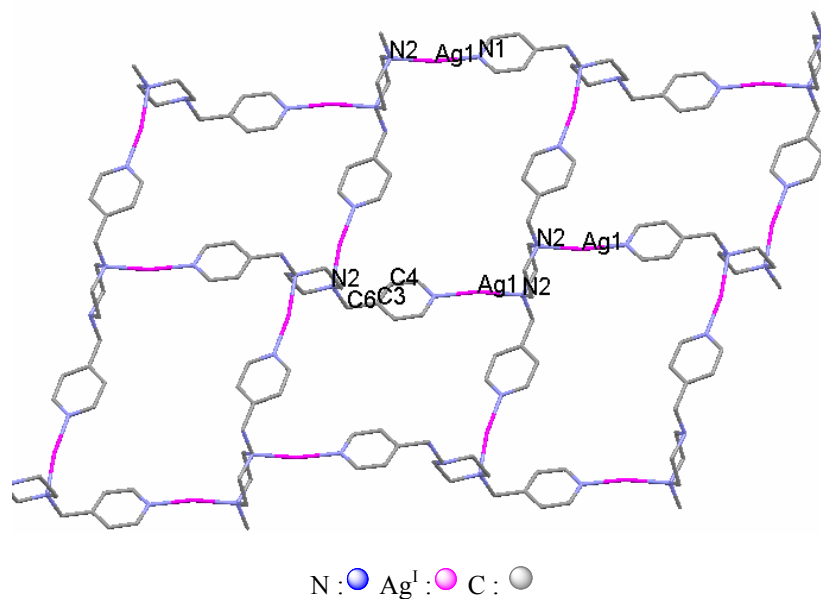


Figure 21 : structure cristallographique d'un plan du solide et label des atomes dont les caractéristiques géométriques sont rassemblées dans le tableau **IV**.

Cette différence de motif et de pavage s'explique par une métrique différente et non par une différence de topologie car la connectivité pour chaque tecton **12** ainsi que la sphère de coordination sont identiques. Il est notable que les distances N1-Ag et N2-Ag s'inversent en passant des anions hexafluorés au tétrafluoroborate.

	BF ₄
D (N1-Ag1) en Å	2,16
D (N2-Ag1) en Å	2,13
θ (N1-Ag1-N2)	169,6
θ (N2- N2- Ag1)	103,0
θ (N2-C6-C3-C4)	100,3
A ₁	78,0
D ₁ en Å	9,35
D ₂ en Å	11,56

Tableau IV

Chapitre II

Au final ce pavage différent couplé à un positionnement de l'ion tétrafluoroborate différent dans le motif itéré donnent un agencement différent des plans entre eux. La distance minimale entre deux points appartenant à deux plans différents est de 3,75 Å et contrairement aux résultats vus ci-dessus il n'y a pas à proprement parlé de couche d'ions fluorés entre les plans. Tous les tétrafluoroborates sont compris dans les couches matérialisées par les grilles. Nous pouvons voir ces plans comme des créneaux¹² où les tétrafluoroborates viennent s'installer pour assurer la neutralité du réseau- figure 22.

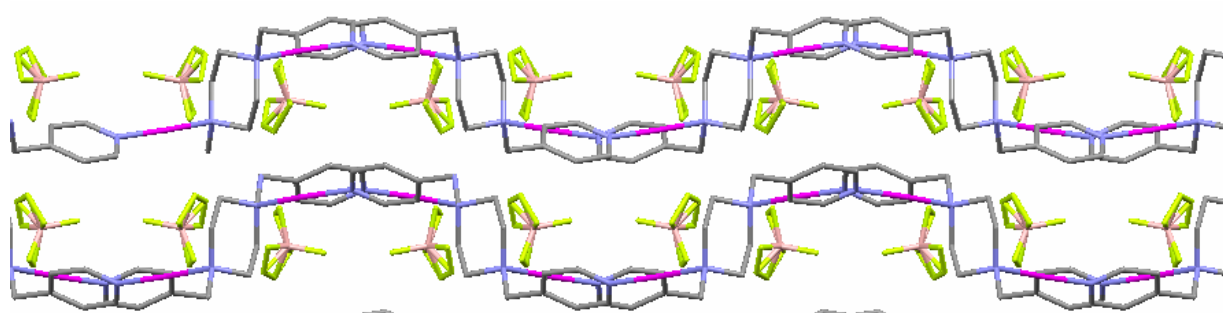


Figure 22

Il n'y a pas non plus de molécules de solvant piégées dans ce composé.

V.4. Réseaux tridimensionnels :

Réseau tridimensionnel obtenu avec le tecton N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine 11 et HgCl₂. [(11)₂.(HgCl₂)₃]_n

Le solide cristallin - produit **41** - que nous avons obtenu par auto-assemblage est assez complexe à observer en terme de réseau. Le groupe spatial de la structure est C2/c et le volume de la maille élémentaire est de 2530,28(15) Å³. Il n'y a aucune molécule de solvant présente dans la structure de ce solide.

Pour établir la dimensionnalité du réseau nous nous sommes d'abord intéressés aux centres de coordination présents dans la structure. Le mercure présent dans ce réseau présente deux types différents de coordinence quatre. La figure 23 est une vue des deux centres de coordination existants dans le solide.

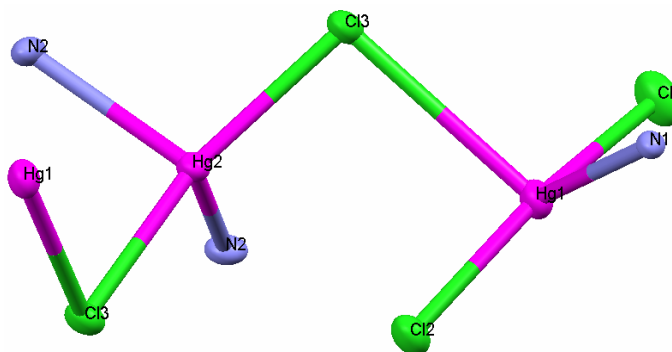


Figure 23 : zoom sur les deux centres de coordination du réseau.

Toutes les informations géométriques sur ces deux centres Hg (II) sont résumées dans les tableaux **V** et **VI** :

	d Hg-N	d Hg-Cl1	d Hg-Cl2	d Hg-Cl3
Centre Hg1	2,58 Å	2,32 Å	2,33 Å	2,99 Å
Centre Hg2	2,38 Å	X	X	2,42 Å

Tableau V sur les distances interatomiques des tétraèdres de coordination

Une distance de 2,99 Å entre le centre Hg (II) et l'ion chlorure est acceptable pour considérer la formation d'une interaction de coordination entre ces deux atomes car plusieurs exemples¹³⁻¹⁶ dans la littérature existent - structures cristallographiques à l'appui - avec des interactions Hg (II)-Cl entre atomes séparés par des distances allant jusqu'à 3,3 Å. Quant à la distance Hg-N elle est tout à fait raisonnable pour la formation d'une liaison de coordination¹⁷⁻¹⁹.

	Cl1-Hg1-Cl2	N1-Hg1-Cl3	N1-Hg-Cl2	Cl3-Hg2-Cl3	N2-Hg2-N2	N2-Hg2-Cl3
Angle	163,5°	104,7°	100,4°	156,0°	101,3°	93,8°

Tableau VI sur les angles des tétraèdres de coordination

Chapitre II

Nous avons ainsi un centre métallique Hg (II) coordonné à deux atomes d'azotes pyridiniques ainsi qu'à deux ions chlorures présentant une géométrie C_{2v} pour la sphère de liaisons et un centre Hg (II), lié à un atome d'azote pyridinique et trois ions chlorures, présentant également une géométrie C_{2v} concernant sa sphère de coordination. Une fois analysé ces centres de coordination, nous pouvons élargir notre vue sur l'agencement des tectons.

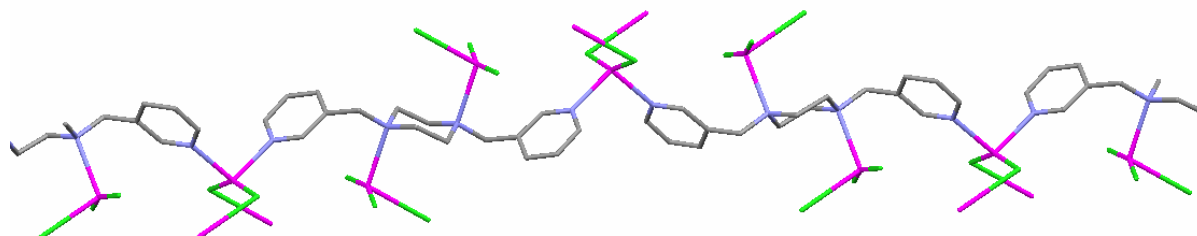


Figure 24 : vue d'une partie du solide $[(11)_2.(HgCl_2)_3]_n$

Sur la figure **24** nous voyons un fil moléculaire. La formation de ce fil moléculaire est basée sur des liaisons de coordination entre les atomes d'azotes pyridiniques et le mercure. Ensuite la présence d'atomes de chlore liés à deux centres mercure différents par des interactions de type "pontant" permet de former un lien entre les fils. Les fils se retrouvent liés à d'autres fils dans les deux autres directions de l'espace - figure **25**.

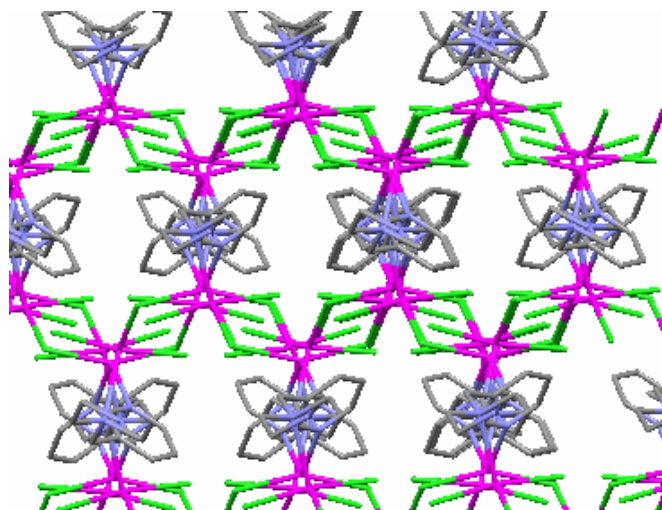


Figure 25 : vue de la structure perpendiculaire à l'axe du fil monomoléculaire défini précédemment.

Finalement nous pouvons décrire la structure de ce solide comme étant un réseau tridimensionnel. Dans le cas présent les atomes de chlore ne sont pas des éléments de contrôle

de la topologie du réseau, contrairement aux cas précédents dans ce chapitre où les tectons étaient liés à des sels métalliques chlorés. Nous ne pouvions pas prévoir le pontage de deux centres métalliques différents par l'anion.

Discussions sur les réseaux :

En ce qui concerne la discussion générale sur l'influence du contre-ion sur la topologie des réseaux obtenus nous avons acquis des résultats avec cette série de tectons qui nous permettent d'illustrer des éléments attendus et certains plus inattendus.

En premier lieu, en vue de nos résultats, l'élément qui influence immédiatement la topologie du réseau est la coordination du contre-ion sur le centre métallique. Les résultats obtenus avec le tecton **12** et les sels d'argent permettent d'illustrer ce point ainsi que le réseau tridimensionnel $[(\mathbf{11})_2(\text{HgCl}_2)_3]_n$.

En restant coordonné au métal le contre-ion force celui-ci à adopter une géométrie de coordination différente mais il faut aussi envisager le fait que l'espace occupé par le contre-ion dans la sphère de coordination est aussi un facteur limitant les possibilités de connexion des sites terminaux des tectons.

Dans le cas où le contre-ion est faiblement coordonnant - BF_4^- ou XF_6^- , et quelque soit sa géométrie, nous avons obtenu un réseau bidimensionnel avec un motif en grille résultant de l'assemblage d'un nœud à géométrie de coordination linéaire et d'un tecton tétra-monodentate alors que le composé cristallin obtenu à partir du même tecton et du triflate d'argent a une topologie différente parce que le triflate est resté coordonné sur le centre métallique. Il en résulte un nœud Ag (I) à cinq liaisons et une impossibilité de former les grilles observées avec les ions hexafluorés.

Lorsque l'anion est très fortement coordonnant nous avons une possibilité de contrôle sur la topologie du réseau. Le réseau obtenu avec le chlorure de cobalt et le tecton **12** est conforme à ce que nous pouvions attendre. Néanmoins le résultat avec le chlorure de mercure nous force à tempérer cette certitude de contrôle sur la topologie. En effet l'action pontante du chlorure donnant naissance à un réseau tridimensionnel n'était pas envisagée.

Il y a donc un véritable levier d'action sur la formation du réseau grâce au choix de la force coordinante du contre-ion.

La deuxième caractéristique du contre-ion qui influence le réseau est sa géométrie avec comme corollaire sa taille. En effet, bien que nous ayons des grilles avec le tecton **12** et quatre sels d'argent, le pavage est différent selon que le contre-ion soit le tétrafluoroborate,

Chapitre II

tétraédrique et le plus petit également de la série, ou les ions hexafluorés octaédriques pour lesquels l'augmentation de taille n'influe que faiblement sur le réseau et uniquement sur sa métrique. Dans le cas des réseaux en grille obtenus l'espace créé dans le motif ainsi qu'entre les plans peut permettre une occupation par les contre-ions.

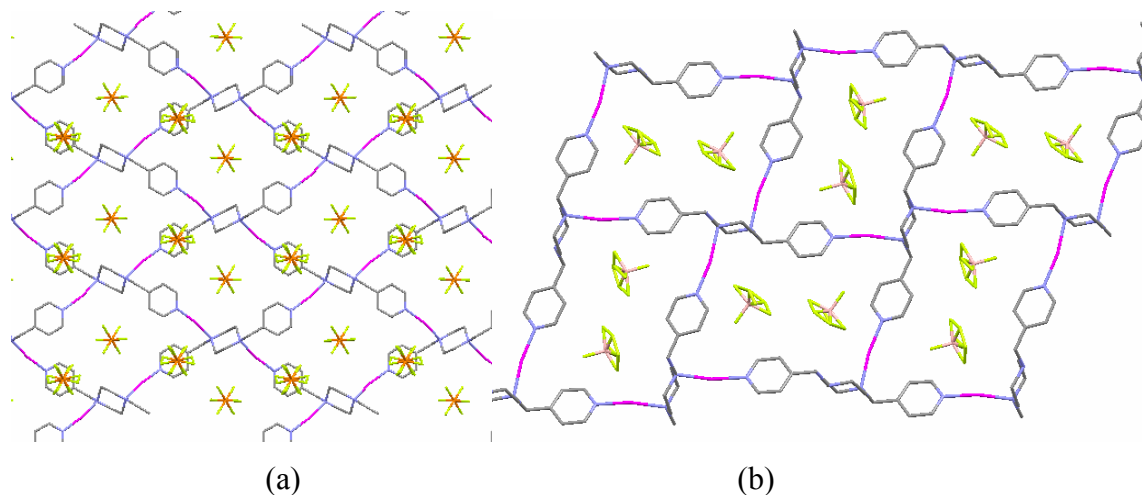


Figure 26 : (a) position des ions XF_6^- par rapport à la grille ; (b) : position des ions BF_4^- par rapport à la grille

Dans le cas des contre-ions octaédriques - figure 18 - il n'y a qu'un ion dans le plan du motif et le deuxième ion se place dans l'espace entre les plans pour former ce qu'on peut appeler des couches d'ions fluorés - figure 20 - et induisent par la même occasion un agencement particulier des grilles entre elles. Dans le cas de l'ion tétraédrique les deux ions sont placés dans le plan du motif et permettent alors un positionnement différent des plans comme la figure 22 le montre. La figure 26 permet de visualiser la position des anions par rapport au plan.

Nous avons donc une mise en évidence forte de l'influence de la taille du contre-ion sur la structure même du solide obtenu par auto-assemblage.

Conclusion

Nous pouvons conclure de ce chapitre que les caractéristiques du contre-ion susceptibles d'influencer la topologie du réseau obtenu par auto-assemblage de tectons rigides bidentates, c'est à dire sa capacité à rester coordonné sur le centre métallique, responsable du pôle de coordination, sa taille et sa géométrie, a pu être mis en évidence grâce aux résultats obtenus avec les tectons ayant la pipérazine, comme espaceur et site secondaire de coordination. Un élément inattendu supplémentaire a été mis en évidence dans cette étude ; il s'agit de la

possibilité des ions chlorure de ponter plusieurs centres métalliques et ainsi d'augmenter la dimensionnalité du réseau. Comme nous ne pouvons pas contrôler ce changement de comportement des ions chlorures nous perdons dans le cas de cette famille de tectons une bonne partie de prédictibilité de la topologie. Nous ne pouvons pas prédire comment la pipérazine se comporte lors de l'auto-assemblage mais la labilité et la taille des anions jouent sur la mise en action des atomes d'azote pipéraziniques. Plus le centre métallique possède des ligands labiles plus les sites secondaires de coordination que sont les atomes d'azote de la pipérazine peuvent entrer en jeu.

Chapitre II

Bibliographie :

1. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley Interscience, **1985**.
2. H. Mao, C. Zhang, G. Li, H. Zhang, H. Hou, L. Li, Q. Wu, Y. Zhu, E. Wang, *Dalton Trans.*, **2004**, 3918.
3. N. N. L. Madhavi, A. K. Katz, H. L. Carrell, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1997**, 1953.
4. D. M. Shin, I. S. Lee, Y. K. Chung, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 8838.
5. M. Fujita, Y. J. Kwong, O. Sasaki, K. Yamagushi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7287.
6. Thèse de V. Jullien, **2002**, ULP, Strasbourg.
7. Y. Niu, H. Hou, Y. Wei, Y. Fan, Y. Zhu, C. Du, X. Xin, *Inorg. Chem. Commun.*, **2001**, *4*, 358.
8. L. Rondahl, *Acta Pharmaceutica Suecica*, **1980**, *17*, 292.
9. D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11600.
10. O. J. Dautel, M. Fourmigué, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6479.
11. J. J. Wolff, F. Gredel, T. Oeser, H. Irngartinger, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, **1999**, *5*, 29.
12. A. L. Pickering, D. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.*, **2004**, *43*, 4953.
13. D. B. Leznoff, N. D. Draper, R. J. Batchelor, *Polyhedron*, **2003**, *22*, 1735.
14. P. I. Van Vliet, M. Kokkes, G. Van Koten, K. Vrieze, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *187*, 413.
15. I. Ercan, F. Ercan, C. Arici, O. Atakol, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **2002**, *58*, m137.
16. F. Hezel, D. Fenske, J. Eisenmann, T. Wetzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, *626*, 290.
17. B. J. Graves, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 2223.
18. C. Bazzicalupi, A. Bencini, E. Berni, A. Bianchi, L. Borsari, C. Giorgi, B. Valtancoli, C. Lodeiro, J. C. Lima, A. J. Parola, F. Pina, *Dalton Trans.*, **2004**, 591.
19. A. J. Canty, N. Chaichit, B. M. Gatehouse, E. E. George, *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 4293.

Chapitre III

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides souffrés

Chapitre III

I. Objectifs

Dans ce chapitre nous exposons l'élaboration de solides cristallins à base de réseaux auto-assemblés de tectons, bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés, et de sels métalliques. Après avoir vu dans le chapitre précédent la possibilité de formation de réseaux avec des tectons dont l'espaceur était la pipérazine, un cycle à six atomes souple, nous allons à présent travailler sur des tectons dont l'espaceur est également un cycle à six atomes mais dont la souplesse sera éliminée. La rigidité de ce cycle viendra de son aromaticité.

Les tectons bis-monodentates rigides seront par conséquent construits sur un espaceur rigide soufré. Les tectons semi-rigides seront basés sur la même base rigide que les tectons rigides mais l'ajout d'un groupement méthylène permettra une faible flexibilité sur les liaisons séparant les sites terminaux de l'espaceur.

Cette rigidité devrait nous permettre d'étudier l'influence de l'orientation des sites de coordination par rapport à l'espaceur. En effet les variations de l'orientation des sites de coordination - figure 1 - couplée à un sel métallique donné devrait conduire à l'obtention de réseaux de topologies différentes.

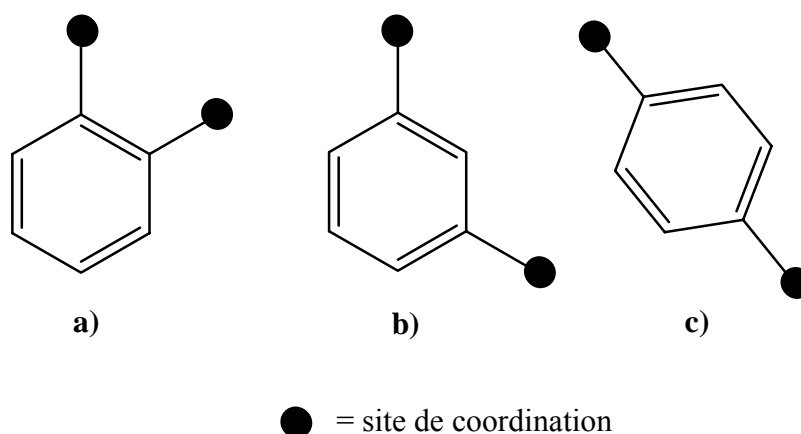


Figure 1 : les trois orientations différentes des sites de coordination fixés à un espaceur rigide de type benzénique.

Chapitre III

Pour chacun des cas présentés dans la figure 1 nous utilisons une variation d'angle $n \times 60^\circ$, n variant de un à trois.

Par exemple si nous couplons un tecton bis-monodentate avec la configuration présentée en c) de la figure 1 et un sel métallique tel que le chlorure de mercure, nous pouvons envisager la formation d'un solide cristallin avec une structure constituée de réseaux monodimensionnels. Ces réseaux monodimensionnels résulteraient de l'itération du motif montré sur la figure 2. Il y a également la possibilité de la formation d'une entité discrète de type M_4L_4 - figure 3.

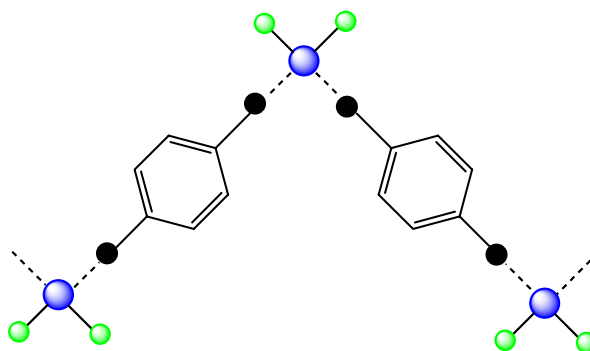


Figure 2 : motif obtenu en combinant un tecton bis-monodentate rigide avec les sites de coordinations divergents et un sel métallique de type chlorure de mercure.

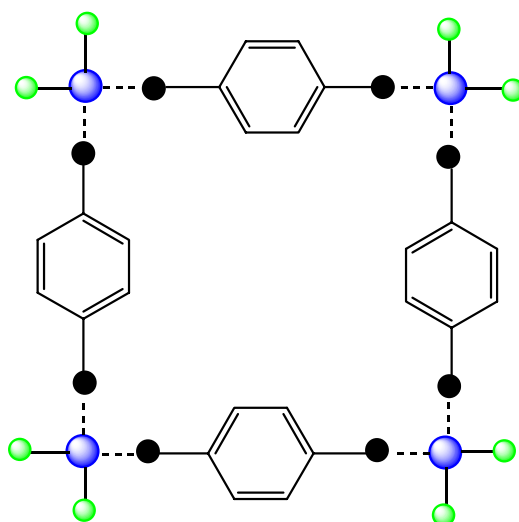


Figure 3 : représentation du complexe discret pouvant être obtenu avec un tecton bis-monodentate rigide et le chlorure de mercure.

Le choix des sels métalliques sera important dans la mesure où il doit nous aider à apporter de l'information en terme de géométrie et de connectivité dans le nœud de connexion des

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

réseaux. L'utilisation de sels de métaux d¹⁰ peut nous conduire également à la formation de liaisons métal-métal ; ce qui influencera l'assemblage de nos tectons et par conséquent la topologie des réseaux obtenus. Il sera également déterminant dans l'affinité que pourra avoir le métal avec les atomes de soufre du tecton. Ceux-ci devraient avoir un impact dans la formation de réseaux car ils sont susceptibles de se comporter en sites de coordination supplémentaires. Jusqu'à présent, comme nous avons pu l'observer dans les chapitres précédents, les éléments intégrés à l'espaceur ont pu participer à la formation de réseaux et induire des résultats difficilement prévisibles. Mais nous avons alors du soufre sur des espaceurs flexibles ou de l'azote sur des espaceurs assez souples également. Ici nous pourrions voir l'importance du soufre dans un tecton rigide.

II. Stratégie

Pour obtenir des tectons bidentates rigides et semi-rigides, nous nous sommes intéressés à deux types de squelettes sur lesquels nous allons adjoindre des pyridines en tant que site de coordination principal. Le squelette rigide choisi est le benzènedithiol - figure 3 - et le squelette semi-rigide choisi est le benzènediméthylthiol - figure 3. Le choix du benzène dithiol comme espaceur rigide paraît judicieux pour deux raisons :

- le contrôle de l'orientation des sites de coordination par la variation de position relative des thiols sur le centre aromatique
- la présence des sulfures sur l'espaceur comme site de coordination possible pour la formation de réseaux.

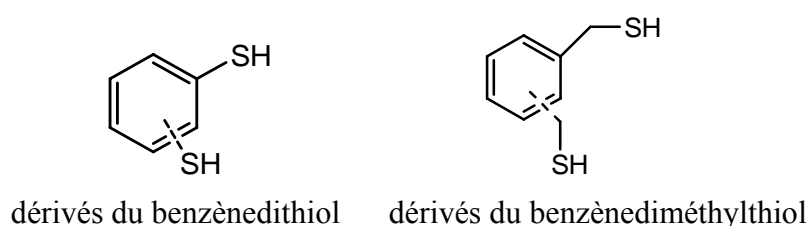


Figure 3

La flexibilité sera apportée par la présence d'un groupement méthylène de jonction entre le cycle benzénique rigide et les sites de coordination de type pyridine - figure 4.

Chapitre III

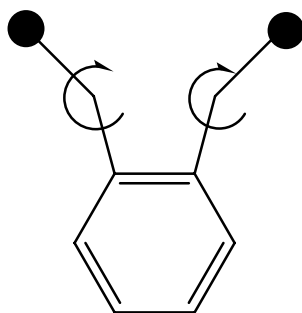


Figure 4 : flexibilité du tecton grâce au groupement méthylène de jonction entre l'espaceur et les sites de coordination.

L'emploi de la pyridine comme site de coordination doit permettre, comme dans les chapitres précédents, un contrôle de l'orientation du pôle de coordination qu'est l'azote. Nous aurons ainsi une série de tectons avec un azote en position para vis-à-vis de la jonction entre l'espaceur et le site de coordination et une série de tectons avec l'azote en position méta.

En ce qui concerne les centres métalliques avec position bloquée nous choisissons des sels chlorés de métaux de transition pour réaliser les auto-assemblages. Nous réaliserons également des composés basés sur l'auto-assemblage des tectons obtenus avec des sels d'argent possédant des contre-ions labiles pour observer l'influence de ceux-ci sur la topologie des réseaux obtenus en comparant avec ceux obtenus en présence de sels métalliques coordonnés à des contre-ions fortement liés au centre métallique.

III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des ligands bis-monodentates avec espaceur rigide.

Pour établir des parallèles entre nos résultats et les éléments que nous avons décidé de contrôler lors de notre étude nous pouvons nous appuyer sur les résultats obtenus précédemment au laboratoire. En effet des réseaux ont été obtenus par J. Pansanel et P. Grosshans sur des molécules aux structures proches de celles que nous visons dans ce chapitre.

III.1. Réseaux obtenus avec des tectons azotés bis-monodentates rigides.

Au laboratoire les premiers tectons synthétisés avec un benzène comme espaceur rigide et des pyridines comme sites de coordination ont été obtenus par J. Pansanel¹. Il a utilisé des jonctions de type amide pour construire ces tectons, les dérivés avec les deux positions possibles d'azote – para et méta- ayant été synthétisés.

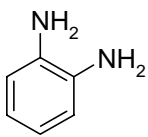
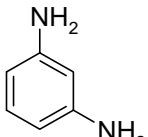
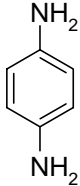
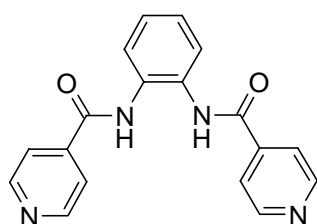
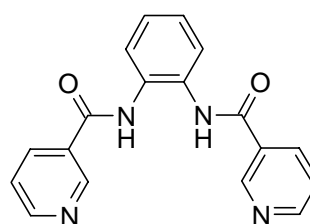
Structure			
Nom	<i>o</i> -phénylènediamine	<i>m</i> -phénylènediamine	<i>p</i> -phénylènediamine
Angle N-Ar-N	60°	120°	180°

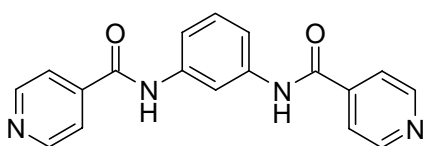
Figure 5 : Représentation des diamines aromatiques, utilisées comme espaceur et indication des angles entre deux fonctions amines.



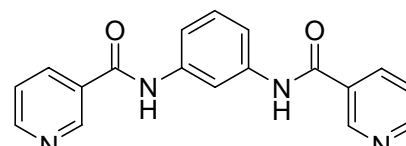
1,2-phénylènedinicotinamide **A1**



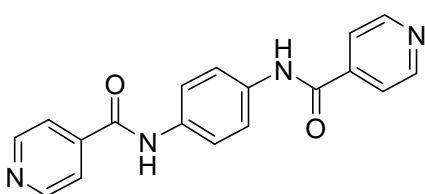
1,2-phénylènediisonicotinamide **A4**



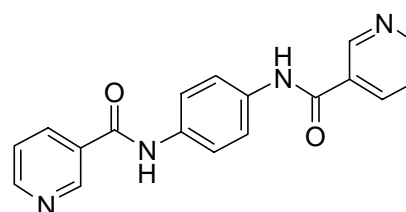
1,3-phénylènediisonicotinamide **A2**



1,3-phénylènedinicotinamide **A5**



1,4-phénylènediisonicotinamide **A3**



1,4-phénylènedinicotinamide **A6**

Figure 6 : représentation de tous les tectons bis-monodentates générés avec les espaceurs choisis et obtenus par J. Pansanel.

Chapitre III

Des monocristaux sont obtenus par diffusion lente d'une solution d'éthanol contenant le chlorure de mercure (II), dans une solution de DMSO contenant le ligand 1,2-phénylènediisonicotinamide. L'analyse radiocristallographique montre que deux ligands s'associent avec deux ions métalliques HgCl_2 , afin de former un métallamacrocycle rectangulaire - figure 7. Ce composé a donc une stoechiométrie [2+2]. Chaque cavité contient une molécule d'éthanol (formule du composé : $[(1,2\text{-phénylènediisonicotinamide})\text{HgCl}_2]_2 \cdot \text{EtOH}$).

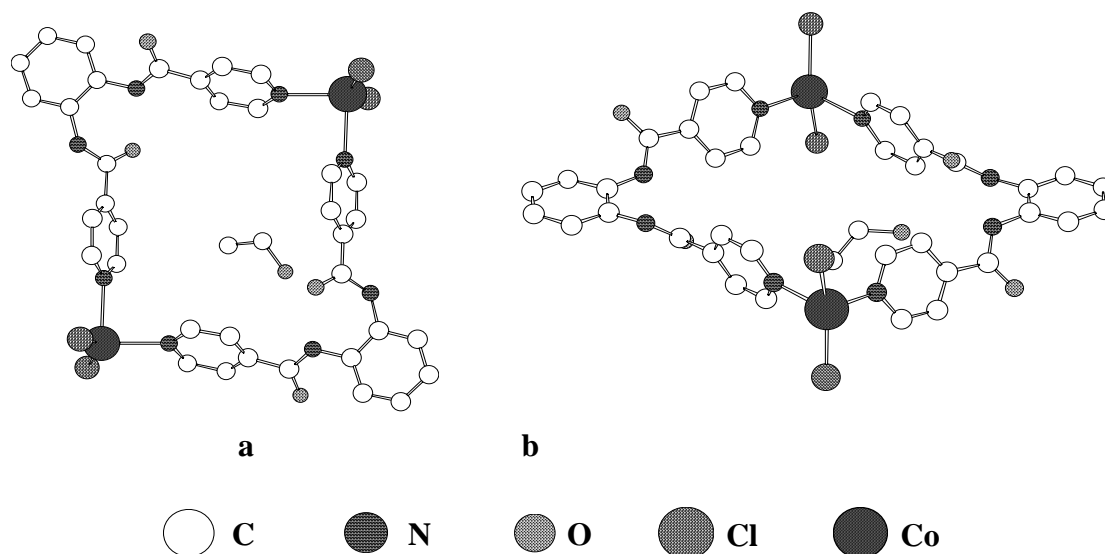


Figure 7 : (a) Vue de dessus et (b) vue de côté de la structure obtenue par diffraction des rayons X du métallamacrocycle $[(1,2\text{-phénylènediisonicotinamide})\text{HgCl}_2]_2$.

Les cations Hg^{2+} adoptent une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique - figure 8. Des centres mercure (II) adoptant cette géométrie avaient été observés au laboratoire par B. Zimmer² sur une structure à base de porphyrine fonctionnalisée avec des pyridines et composée d'entités discrètes.

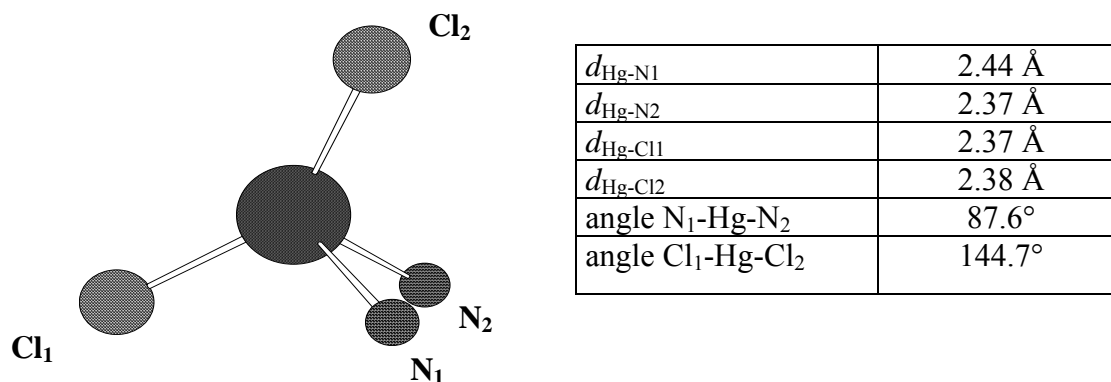


Figure 8 : Détails de la sphère de coordination du cation Hg^{2+} dans le métallamacrocycle $[(1,2\text{-phénylènediisonicotinamide})\text{HgCl}_2]_2$.

L'arrangement des entités binucléaires dans le solide, représenté sur la figure 9, est formé par la superposition des métallamacrocycles, formant ainsi des tunnels. Les côtés de deux métallamacrocycles adjacents se superposent, permettant néanmoins la formation de tunnels. Il n'y a cependant aucune interaction spécifique, autre que celles de van der Waals, entre les métallamacrocycles, la distance la plus courte entre deux macrocycles étant de 3.47 Å.

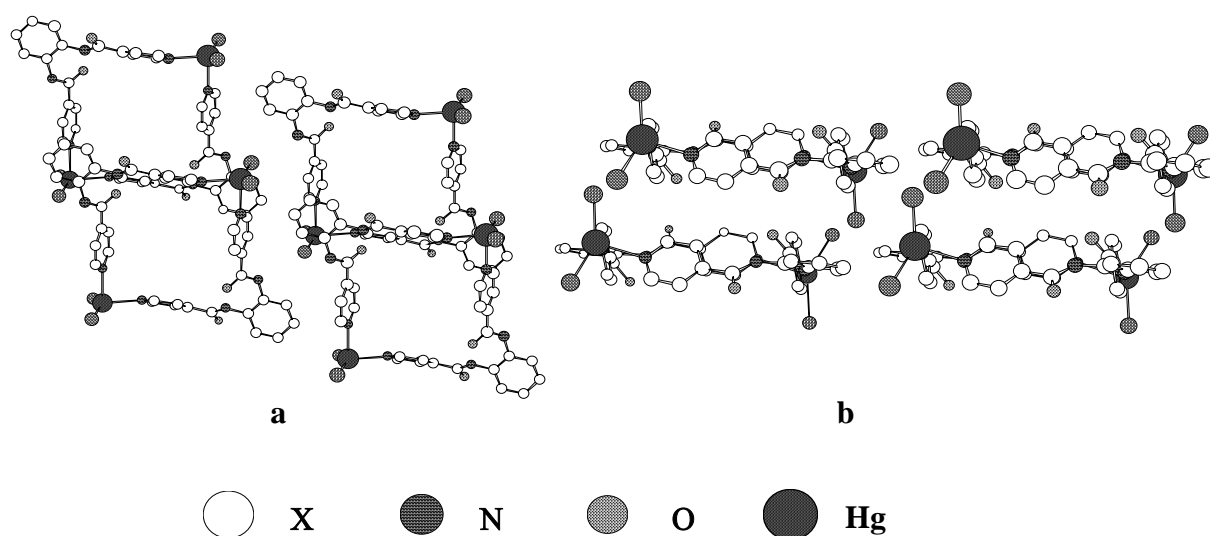


Figure 9 : (a) Vue de dessus et (b) vue latérale du positionnement des métallamacrocycles dans le cristal.

J. Pansanel a également obtenu des polymères de coordination avec des tectons de cette famille. Par exemple en cristallisant le 1,4-bis(isonicotinoylamino)phényle avec le chlorure de mercure, il a obtenu un solide constitué par des réseaux monodimensionnels de coordination reliés entre eux par des interactions de type π -stacking et par des liaisons hydrogène-figure 10.

Chapitre III

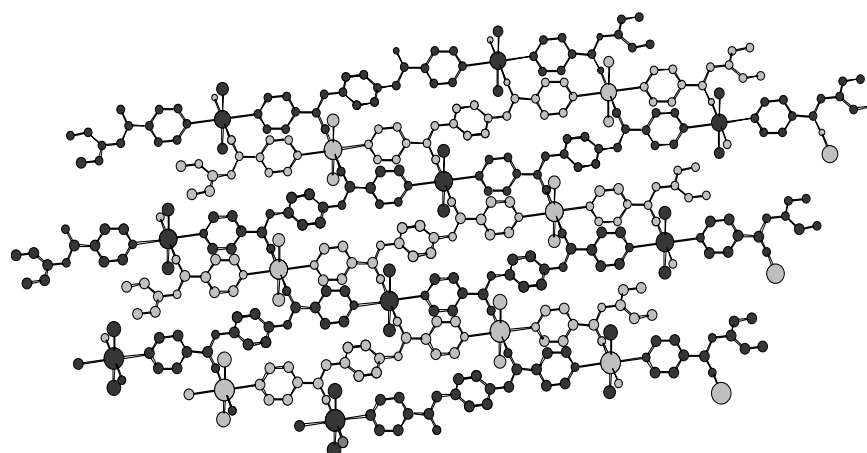


Figure 10 : vue de dessus d'un plan formé entre les polymères de coordination [(1,4-bis(isonicotinoylamino)phényle)(HgCl₂)_n], par l'interaction entre les cations Hg₂⁺ et les atomes d'oxygène.

La géométrie de coordination autour du cation métallique est pseudo-tétraédrique.

Résultats	Tecton (géométrie)	Sel métallique (géométrie de coordination)	Dimension du réseau obtenu
1	A4 (coudé)	HgCl ₂ (coudé)	Entité discrète
2	A3 (linéaire)	HgCl ₂ (coudé)	2-D
3	A6 (linéaire)	HgCl ₂ (coudé)	2-D
4	A4 (coudé)	Cu(Ac) ₂ (linéaire)	1-D
5	A2 (coudé)	Cu(Ac) ₂ (linéaire)	1-D

Ces tectons ont été utilisés pour la formation d'architectures auto-assemblées par liaisons de coordination avec des métaux de transition. Nous avons étudié leur aptitude à la complexation

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

de différents métaux, tel que Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Hg^{2+} . Parmi un grand nombre d'essais effectués, cinq structures ont été obtenues par analyse radiocristallographique : le métallamacrocycle $[(1,2\text{-phénylènediisonicotinamide})(\text{HgCl}_2)]_2$, et les polymères infinis $[(1,4\text{-phénylènediisonicotinamide})\text{HgCl}_2]_n$, $[(1,4\text{-phénylènedinicotinamide})\text{HgCl}_2]_n$, $[(1,2\text{-phénylènediisonicotinamide})(\text{Cu}(\text{Ac})_2)_2]_n$, et $[(1,3\text{-phénylènedinicotinamide})(\text{Cu}(\text{Ac})_2)_2]_n$. Il est intéressant de noter qu'à chaque fois que c'était possible, la liaison amide a permis d'augmenter la dimensionnalité de ces assemblages - passage de réseaux unidimensionnels à des réseaux bidimensionnels. Cette augmentation de dimensionnalité grâce aux liaisons H formées avait déjà été observée⁴⁻⁵. Ces tecton azotés ayant donné des résultats nous nous sommes intéressés aux analogues oxygénés.

III.2. Réseaux obtenus à base de tectons oxygénés bis-monodentates rigides.

La série utilisant un cycle aromatique possédant deux fonctions diols (catéchol, résorcinol et hydroquinone) a été synthétisée, par P. Grosshans³, par estérification avec le chlorure d'acide isonicotinoïque dans le tétrahydrofur en présence de triéthylamine (schéma 4). Ce qui conduit aux ligands présentés sur la figure 5 avec de bons rendements. Les équivalents de ces tectons avec l'azote pyridinique en position méta par rapport à la jonction entre l'espaceur et le site de coordination ont été également synthétisés.

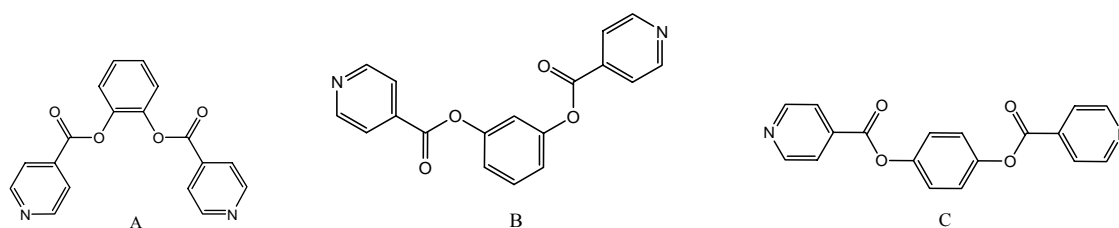


Figure 11 : représentation des trois ligands rigides synthétisés par P. Grosshans ; A : tecton obtenu avec le catéchol ; B : tecton obtenu avec le résorcinol ; C : tecton obtenu avec l'hydroquinone.

La combinaison de ces tectons avec différents sels métalliques tels que $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, HgCl_2 , CoCl_2 , AgBF_4 et AgSbF_6 a permis d'obtenir plusieurs réseaux moléculaires de coordination. Parmi les réseaux obtenus nous pouvons citer le cas d'un composé cristallin obtenu par auto-assemblage du tecton avec comme espaceur rigide l'hydroquinone et le tétrafluoroborate

Chapitre III

d'argent. Ces cristaux ont été obtenus par diffusion à température ambiante d'une solution d'éthanol contenant AgBF_4 dans une solution de DMSO contenant le tecton. Des monocristaux incolores sont obtenus en 24 heures. La diffraction des rayons X révèle un réseau moléculaire monodimensionnel composé de deux fils moléculaires, alternant un tecton et un centre métallique, et reliés entre eux par une interaction Ag-Ag - $d=3,24 \text{ \AA}$ - figure 12. 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° et N-Ag-O de 88° et 94° et Ag-Ag-N de 111° et 77° et Ag-Ag-O de $55,6^\circ$.

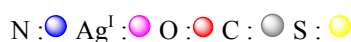
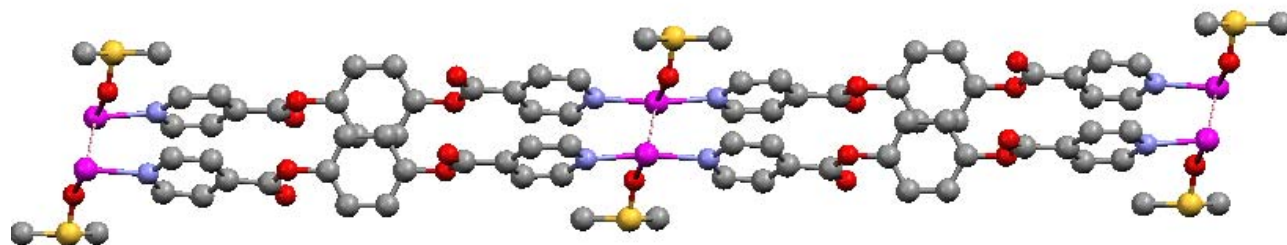


Figure 12: Réseau monodimensionnel associant le tecton C et AgBF_4 .

Nous observons un réseau monodimensionnel bien que le centre métallique ait une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique.

Mais la rigidité du tecton ne diminue pas forcément les possibilités d'obtention de réseaux de plus haute dimensionnalité.

Avec le tecton construit sur le catéchol comme base rigide et de l'hexafluoroantimonate d'argent un réseau tridimensionnel a été obtenu.

Par diffusion lente, à température ambiante, d'une solution d'éthanol contenant le sel métallique AgSbF_6 dans une solution de chloroforme contenant ce tecton, des monocristaux incolores ont été obtenus en 96 heures et étudiés par diffraction des rayons X. Le réseau tridimensionnel révélé est de type diamant avec une légère distorsion. Le tecton 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 du tecton, offrant une

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

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: 10,45 Å et 11,04 Å. 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 **13**- et qui sont reliés par deux atomes d'argent et un tecton.

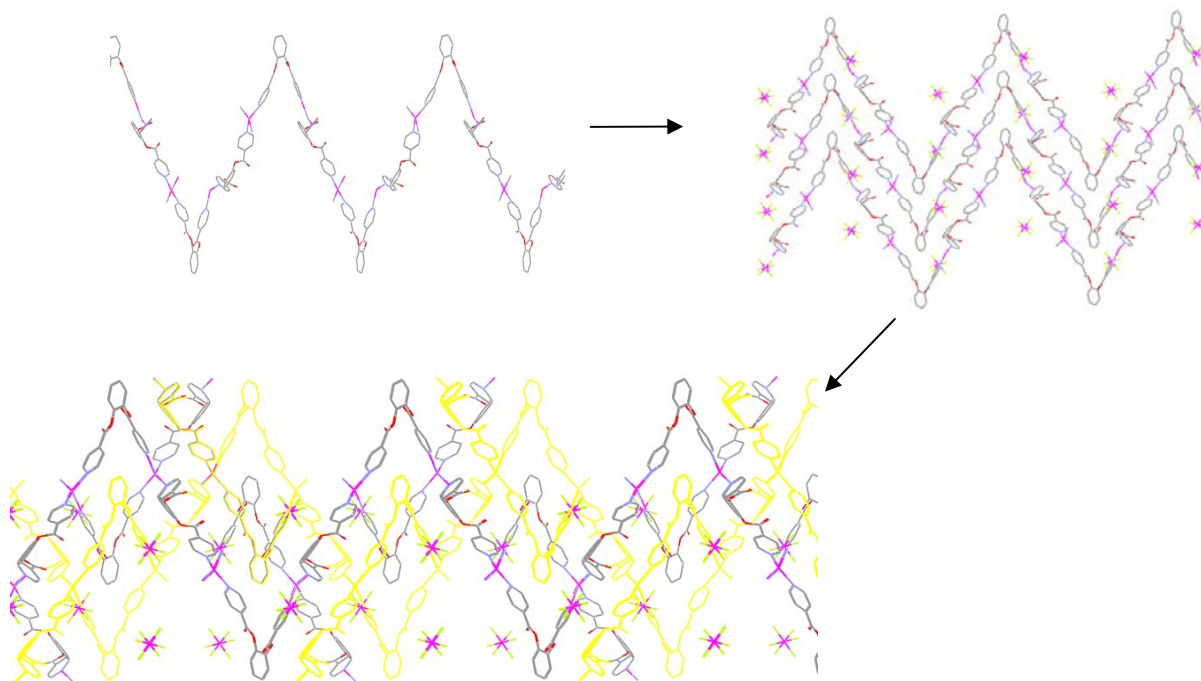


Figure 13 : Réseau tridimensionnel interpénétré formé avec par le tecton et AgSbF_6 .

Cette architecture n'utilise que deux sites de coordination du centre métallique, les deux autres étant occupés 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 - $d_{\text{Ag-N}} = 2,3$ Å - 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° et 137° .

Au total sept réseaux ont été obtenus avec ces trois tectons et différents sels métalliques. Ils présentent différentes dimensionnalités. Cinq sont monodimensionnels, un bidimensionnel et le dernier est tridimensionnel.

Chapitre III

Résultats	Tecton (géométrie)	Sel métallique (géométrie de coordination)	Dimension du réseau obtenu
1	C (linéaire)	Cu(OAc) ₂ (linéaire)	1D
2	C (linéaire)	AgBF ₄ (linéaire)	1D
3	A (coudée)	HgCl ₂ (coudée)	1D
4	B (coudée)	HgCl ₂ (coudée)	1D
5	B (coudée)	CoCl ₂ (plan carré)	1D
6	B (coudée)	AgBF ₄ (tétraédrique)	2D
7	A (coudée)	AgSbF ₆ (tétraédrique)	3D

Tableau I : récapitulatif des résultats obtenus avec ces tectons en terme de réseaux.

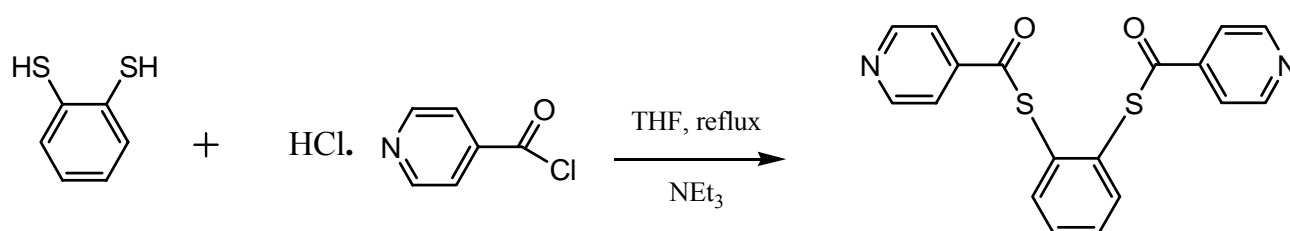
Aucun réseau n'a été obtenu avec les tectons possédant l'azote pyridinique en position méta.

Nous observons qu'un tecton organique bidentate, 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.

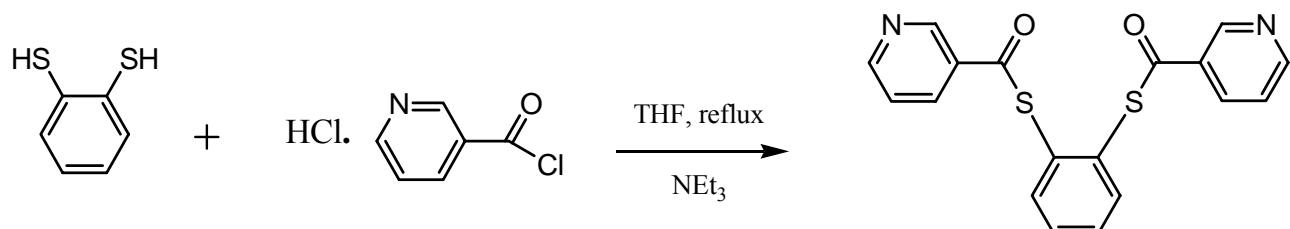
IV. Voie synthétique utilisée :

IV.1. Synthèse des tectons basés sur les dérivés du 1,2-benzènedithiol

Pour obtenir les tectons rigides à base de benzènedithiol, nous avons suivi la même procédure que pour la synthèse des tectons flexibles du premier chapitre, c'est à dire que nous reprenons l'addition simple du chlorure d'acyle avec un thiol telle qu'elle est décrite par C.O. Badgett et col⁴.



L'obtention des tectons avec l'azote pyridinique en position méta suit le même procédé en partant du chlorure de nicotinoyle.

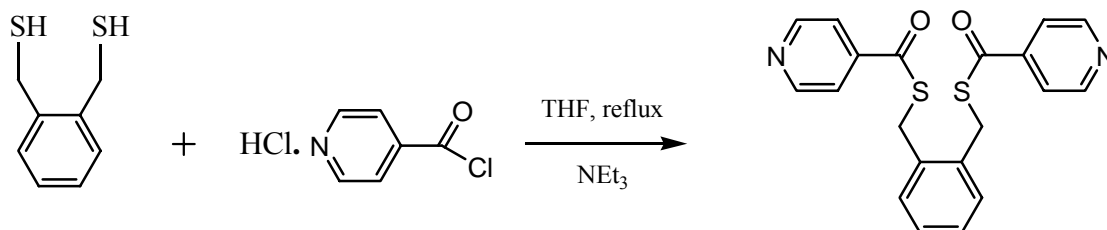


Les rendements des réactions sont toujours suffisants - de l'ordre de 70 % - pour obtenir après purification assez de masse de tecton - plusieurs dizaines de mg - pour réaliser les analyses de caractérisation ainsi que plusieurs dizaines d'essais d'auto-assemblage par cristallisation.

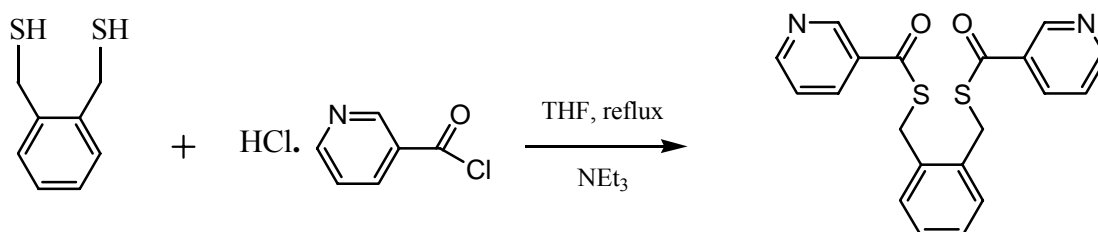
Chapitre III

IV.2. Synthèse des tectons basés sur les dérivés du 1,2-mercaptométhylbenzène

Pour obtenir les tectons rigides à base de mercaptométhylbenzène nous avons suivi la même procédure que pour la synthèse des dérivés du benzènedithiol.



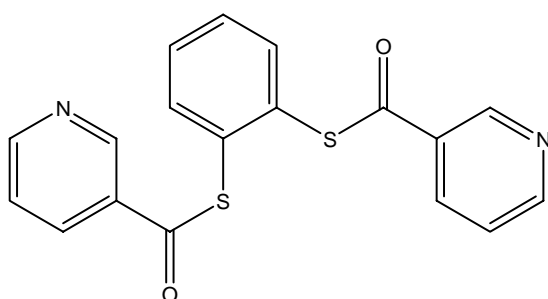
L'obtention des dérivés avec l'azote en méta se fait de la même manière également :



Il n'y a que peu de différence de rendement entre les composés avec l'azote en para et ceux avec l'azote en méta.

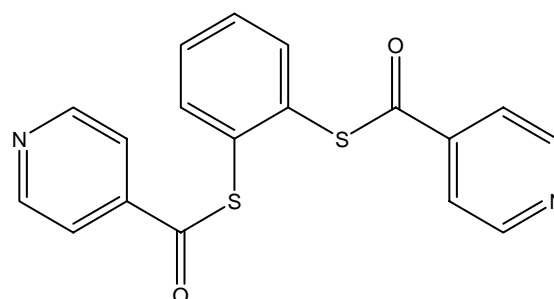
Nous générons ainsi facilement au total dix tectons qui vont nous permettre d'étudier l'influence de l'orientation des sites coordinants ainsi que l'apport de la flexibilité sur la formation de réseaux. Tous les tectons synthétisés sont présentés ci-dessous.

V. Formule développée des ligands synthétisés (avec nomenclature)



13

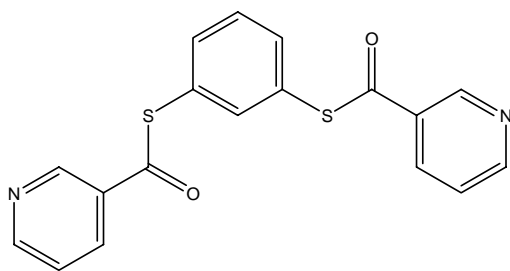
1,2-bis(3-thiocarbonylpyridyl)benzène



14

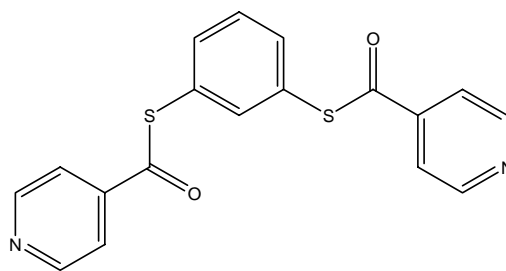
1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés



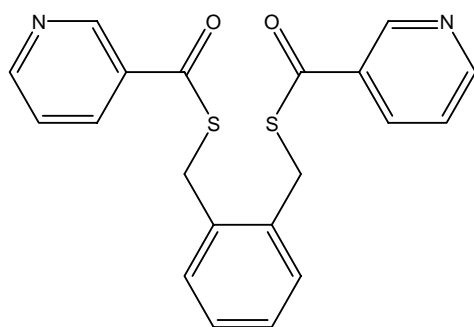
15

1,3-bis(3-thiocarbonylpyridyl)benzène



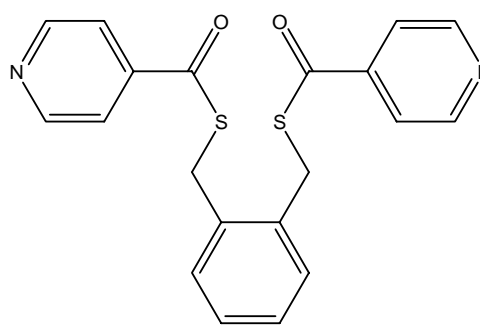
16

1,3-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène



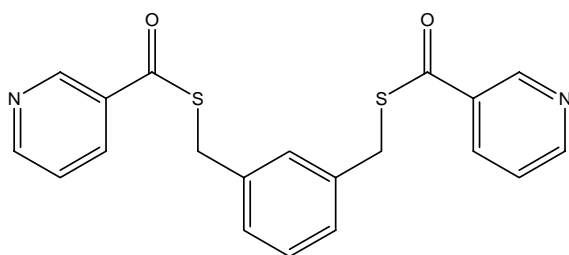
17

1,2-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène



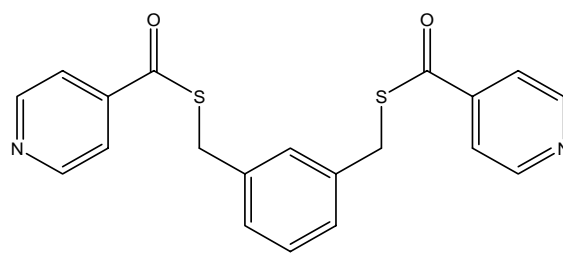
18

1,2-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène



19

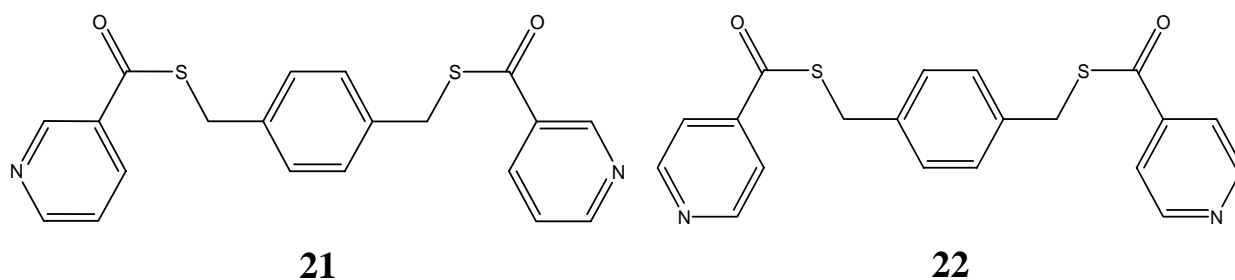
1,3-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène



20

1,3-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène

Chapitre III



1,4-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène 1,4-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène

VI. Etude des réseaux obtenus

Jusqu'à présent nous n'avons obtenu que deux composés solides cristallins.

Pour plus de lisibilité sur les images obtenues par diffraction R. X les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants, lorsqu'elles sont présentes dans la structure, sont enlevés.

VI. Réseaux monodimensionnels avec le tecton soufré 1,2-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène 18 et les sels d'hexafluorophosphate et hexafluoroantimonate d'argent.

Dans la famille de tectons rigides bidentates soufrés le premier composé que nous avons obtenu est constitué d'un assemblage de réseaux monodimensionnels provenant de l'auto-assemblage du tecton **18** et de deux sels d'argent - produits **42** et **43**. Pour ce tecton rigide nous avons donc obtenu à ce jour deux réseaux auto-assemblés isostructuraux à base des sels d'hexafluorophosphate et hexafluoroantimonate d'argent. Le groupe spatial de ces composés est $P2_1/c$ et le volume de la maille élémentaire est de $2198,02(12) \text{ \AA}^3$ pour AgPF_6 et de $2281,42(7) \text{ \AA}^3$ pour AgSbF_6 . Cela représente une augmentation de volume de la maille de 3,7% alors que le seul élément variant est la taille du contre-ion qui dans ce cas augmente de plus de 10% ! Il faudra donc étudier la position du contre-ion hexafluoré dans la maille pour expliquer ce faible impact de la variation de taille du contre-ion.

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

Ces réseaux monodimensionnels sont composés d'un alignement de métallamacrocycles - figure 14 - reliés par des liaisons métalophiliques Ag-Ag. Les métallamacrocycles sont des structures cycliques discrètes composées par pontage de centre métallique entre des ligands organiques ; il existe de nombreux exemples dans la littérature de la grande variété de combinaisons métal-ligand et de géométrie accessibles à ces édifices supramoléculaires⁵⁻⁹. Il découle donc de l'analyse de tous ces résultats qu'il existe différentes configurations pour ces composés dépendants du rapport métal/ligand. Nous avons présentement un empilement de métallamacrocycles de rapport stoechiométrique 2/2 entre le métal et le ligand.

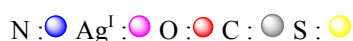
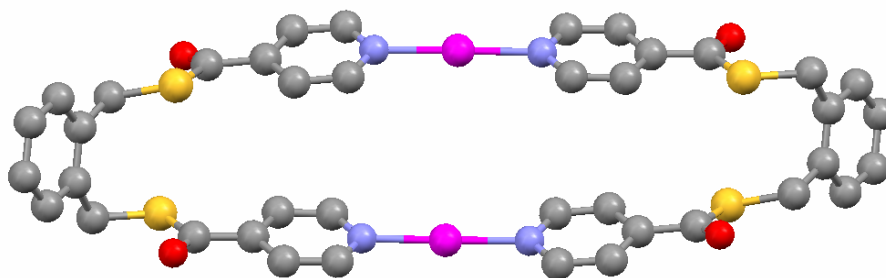


Figure 14 : métallamacrocycle composé de deux tectons **18** et de deux centres Ag (I)

Le métallamacrocycle formé par l'auto-assemblage de deux tectons **18** et de deux centres Ag (I) possède des caractéristiques proches pour les deux composés.

La distance Ag-N est de 2,15 Å pour le composé avec PF₆⁻ et de 2,15 Å pour le composé avec SbF₆⁻ également. L'angle N-Ag-N est de 176,9° pour le premier composé et de 176,9° pour le deuxième composé.

Dans le cas de ce réseau nous considérons que les forces de coordination sont responsables de l'assemblage du motif mais que ce sont les liaisons métal-métal^{10, 11} - une distance de 3,38 Å pour le composé avec PF₆⁻ est parfaitement acceptable pour envisager l'existence de cette liaison - qui sont responsables de la formation du fil et donc de l'itération du motif. Cela donne ainsi naissance à un fil moléculaire.

Pour mieux observer les fils moléculaires deux angles de vue pertinents de la structure sont nécessaires. Ce sont les figures **15** et **16**.

Chapitre III

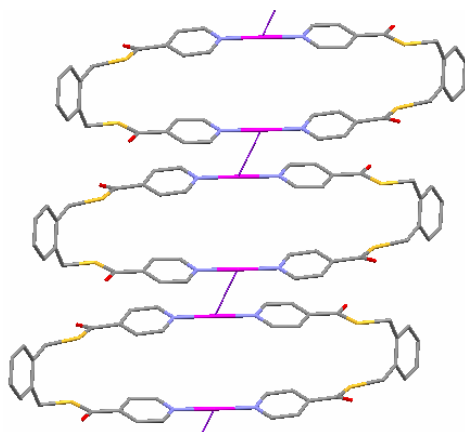


Figure 15 : mise en évidence du fil moléculaire par une vue selon l'axe *c*

Nous observons d'une part les interactions intermoléculaires responsables de la formation du réseau monodimensionnel et d'autre part l'empilement des fils dans l'espace.

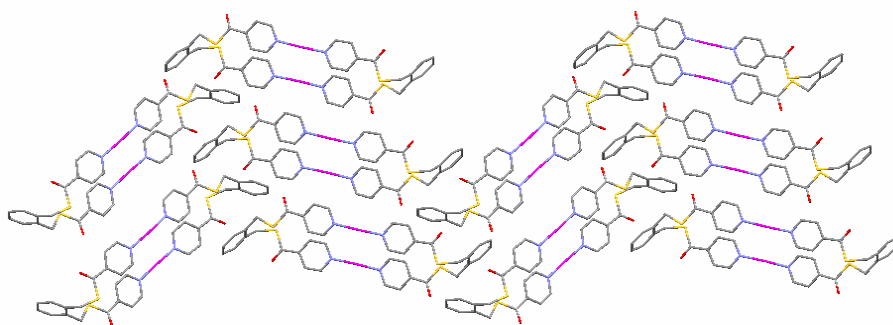


Figure 16 : vue selon l'axe *a* de plusieurs empilements de macrocycles formant les fils moléculaires.

Il n'y a pas d'interaction notable entre les fils. Nous allons à présent observer la position des contre-ions dans la structure avec la figure 17.

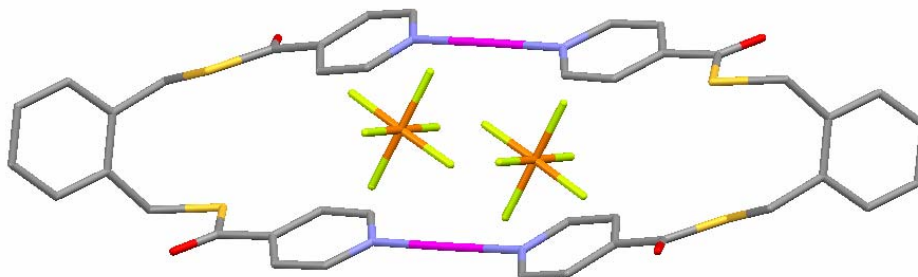


Figure 17 : Vue d'un macrocycle et de la position de deux ions XF_6^- .

Conception de réseaux à base de tectons bis-monodentates rigides et semi-rigides soufrés

Sur cette figure nous voyons deux ions XF_6^- à proximité des centres métalliques du macrocycle. Les distances les plus courtes Ag-F sont de 2,80 et 3,06 Å dans le cas de PF_6^- et de 2,78 et 3,06 Å dans le cas de SbF_6^- . Pour ces deux distances, le fluor appartient au même contre-ion et les distances sont données par rapport aux deux centres métalliques du macrocycle.

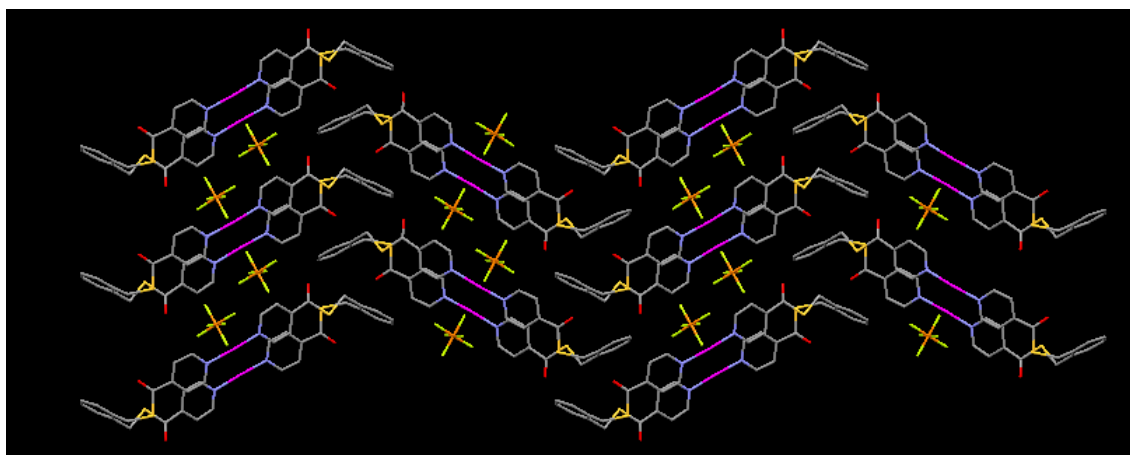


Figure 18 : vue selon l'axe a de la structure ; les contre-ions représentés sont des ions de type XF_6^- .

Sur la figure **18** nous voyons le positionnement des contre-ions entre les fils et à proximité des centres métalliques. Il faut également noter qu'il n'y a pas de molécules de solvant dans cette structure. Compte tenu de la variation de volume de la maille élémentaire et de celle du volume du contre-ion, nous pouvons en déduire que les contre-ions sont positionnés dans des espaces inter-réseaux assez grands pour atténuer l'effet de changement de contre-ions. Pour nous assurer de cette hypothèse nous travaillons sur l'obtention, dans les mêmes conditions d'auto-assemblage, du composé basé sur le tecton **18** et l'hexafluoroarsenate d'argent. Ces composés sont également les premiers obtenus lors de ces travaux dont les réseaux résultent de deux types de liaisons différentes c'est-à-dire la coordination pour la formation du motif - le macrocycle - et les liaisons métal-métal de type $d^{10}-d^{10}$ qui assurent la jonction entre les motifs.

Chapitre III

Conclusion

Nous avons synthétisé pour cette étude dix tectons originaux – **13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22**-. Nous avons obtenu plusieurs solides non cristallins non caractérisables par diffraction R. X sur monocristal. Jusqu'à présent aucun réseau basé sur les tectons **13, 14, 15, 16, 17, 19, 20, 21** et **22** n'a pu être caractérisé. Cette absence de résultats pourrait permettre de conclure sur la différence entre l'azote, l'oxygène et le soufre en ce qui concerne des tectons bis-monodentates rigides avec comme espaceur un cycle benzénique.

Malgré tout nous continuons les tentatives de cristallisation pour les tectons qui n'ont encore pas fait d'auto-assemblage et également pour le tecton **18** qui a déjà donné des résultats avec les sels d'hexafluorophosphate et d'hexafluoroantimonate d'argent mais qui n'a toujours pas cristallisé avec le tétrafluoroborate et l'hexafluoroarsenate d'argent. Cela nous permettra d'étayer nos hypothèses pour interpréter les différences observées sur les réseaux obtenus et l'influence des ions hexafluorés. Dans le cas de l'ion tétrafluoroborate un résultat permettrait de corroborer les résultats des chapitres précédents sur la différence importante entre cet ion et les ions hexafluorés pour la formation de réseaux par auto-assemblage.

Nous ne pouvons pas conclure néanmoins sur l'impossibilité de formation de réseaux avec les tectons synthétisés dans cette étude. Nous allons réaliser encore de multiples essais. Il reste de nombreuses possibilités de conditions de cristallisation à tester tant en terme de concentration d'espèces qu'en terme de nature de solvant ou de méthode - évaporation ou diffusion.

Bibliographie

1. Thèse de J. Pansanel, **2003**, ULP, Strasbourg.
2. Thèse de B. Zimmer, **2002**, ULP, Strasbourg.
3. Thèse de P. Grosshans, **2005**, ULP, Strasbourg.
4. C. O. Badgett, C. F. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2907.
5. V. M. Rao, D. N. Sathyanarayana, H. Manohar, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1983**, 2167.
6. S. Muthu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3577.
7. P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 502.
8. G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3483.
9. D. Braga, M. Polito, M. Braccacini, D. D'Addario, E. Tagliavini, D. M. Proserpio, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2002**, 1080.
10. G. W. Eastland, M.A. Mazid, D. R. Rusell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1282.
11. P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597.

Chapitre III

Chapitre IV

Conception de réseaux à base de tectons semi-rigides tris-monodentates

Chapitre IV

I. Objectifs :

Notre premier objectif dans cette étude est la synthèse de tectons tris-monodentates dont les sites d'interactions sont reliés par un espaceur semi-rigide. La rigidité de l'espaceur doit permettre un meilleur contrôle de l'orientation des sites de coordination en position terminale et le caractère trifonctionnel peut permettre d'envisager la formation de solides cristallins composés de réseaux de haute dimensionnalité - bi ou tridimensionnel.

Le second objectif de ce travail est l'élaboration à partir de ces tectons de solides cristallins et en particulier la recherche des métaux nous permettant le meilleur contrôle et la plus grande diversité de réseaux. Enfin nous étudierons les résultats obtenus afin d'établir des corrélations à propos de l'influence du contre-ion sur la topologie du réseau.

II. Stratégie :

Pour obtenir ces tectons tris-monodentates semi-rigides, nous avons choisi de prendre un site terminal de coordination de type pyridine pour les nombreuses possibilités de coordination qu'il offre - se référer à l'introduction générale - et un espaceur rigide possédant trois points de substitution potentiels divergents dans l'espace reliés à une unité structurale parfaitement rigide : un centre benzénique trisubstitué sur les positions 1, 3 et 5 - figure 1.

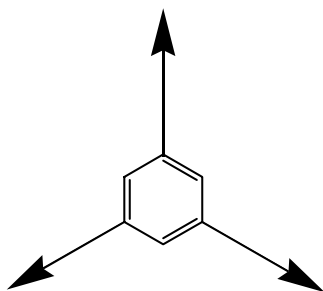


Figure 1 : benzène substitué sur les positions 1, 3, 5.

Nous fixons initialement un angle de 120° entre les différentes branches porteuses des sites de coordination. Cet angle est suffisant dans le cas de tectons entièrement rigides pour assurer la divergence des sites de coordination et permet d'imaginer l'obtention de réseaux bidimensionnels en associant ces tectons avec des sites métalliques acceptant une géométrie

de coordination trigonale. Ces réseaux bidimensionnels devraient alors avoir une structure en alvéoles comme dans une ruche d'abeilles c'est-à-dire un système de pavage du plan par des hexagones comme l'illustre la figure 2.

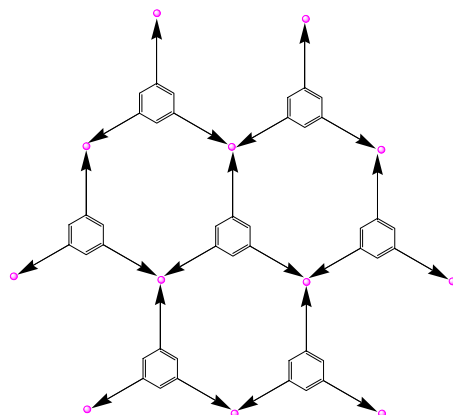


Figure 2 : structure en hexagone résultant de l'association de tectons tris-monodentates rigides et de centres métalliques à géométrie de coordination trigonale.

Un type de structure bidimensionnelle proche, avec nœud de connexion trois et ligand rigide tris-monodentate, a déjà été obtenue par D. Venkataraman et col.¹ avec un ligand tris-monodentate rigide et du triflate d'argent - figure 3 - et elle fut expliquée par A. F. Wells².

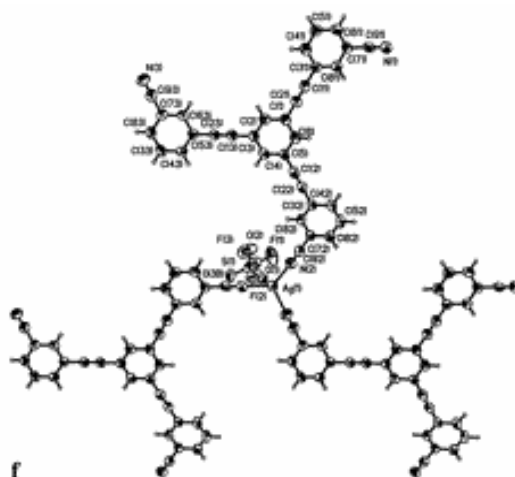


Figure 3 : réseau bidimensionnel avec une structure en alvéole à base de 1, 3, 5 -tris (3-ethynylbenzotrile) benzène et de triflate d'argent.

Le plan formé est pseudo-alvéolaire car il est constitué d'un pavage de motifs à douze cotés dessinant un assemblage de trois hexagones.

Chapitre IV

En utilisant de plus entre le site de coordination et l'espaceur, une jonction possédant un degré de flexibilité contrôlé par une libre rotation autour d'une simple liaison C-C et d'une liaison C-O ces deux caractéristiques structurales permettent de diminuer les possibilités de formation de complexes endo et d'optimiser l'obtention de réseaux bidimensionnels ou tridimensionnels en couplant ces tectons avec des pôles de géométrie de coordination trigonale. Ce degré de liberté est illustré sur la figure 4 :

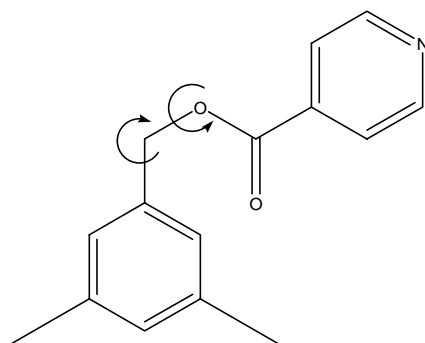


Figure 4 : schéma illustrant la flexibilité du lien entre l'espaceur rigide et le site de coordination azoté.

L'orientation du site de coordination de la pyridine par rapport à l'espaceur peut également être modulée, en utilisant un noyau pyridine fonctionnalisé en méta ou en para. Les tectons ainsi formés sont reportés sur la figure 5 :

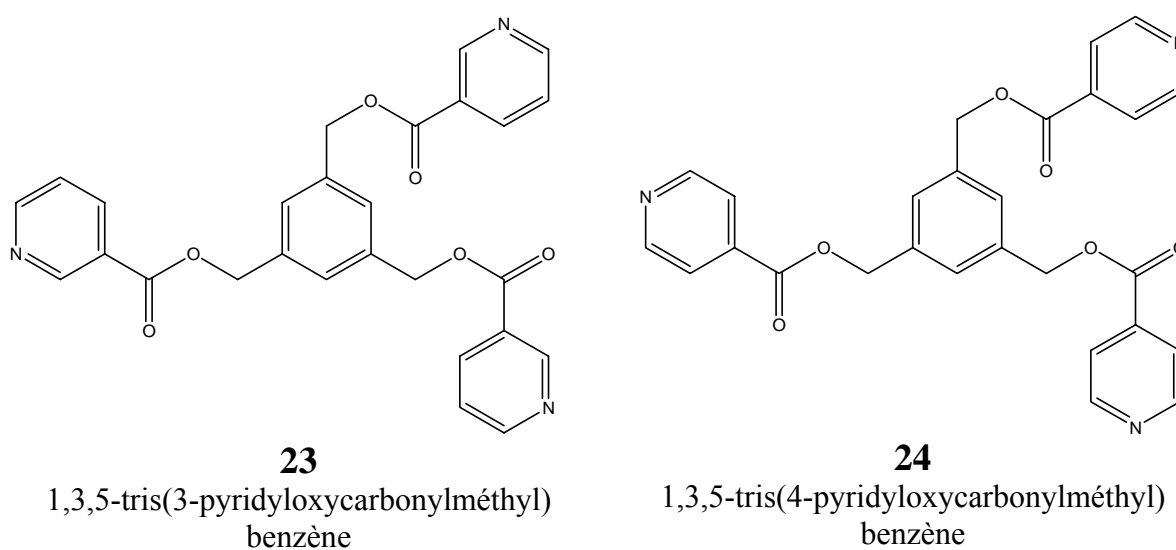


Figure 5 : représentation des deux tectons souhaités.

Passant des pyridines para aux pyridines méta, la possibilité de formation de complexe endo se trouve sensiblement favorisée. En effet nous pouvons envisager que l'action simultanée de la flexibilité et de l'orientation sensiblement différente - 60° d'angle - du point de coordination sur le site pyridine puissent donner naissance à la formation d'un motif de type M-L tout en gardant un centre métallique trigonal. La figure 6 permet d'illustrer ce motif et son itération.

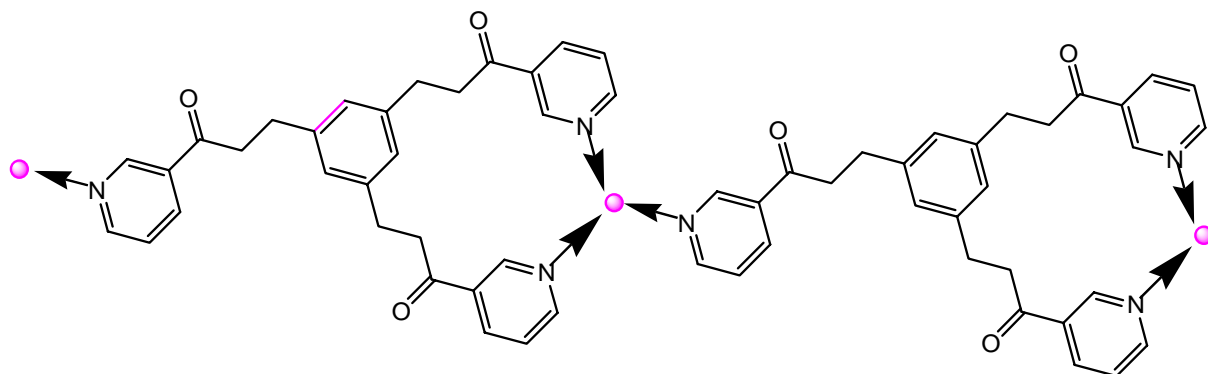


Figure 6 : schéma présentant une possibilité de convergence des sites de coordination sur un centre métallique trigonal induite par la position méta de l'azote pyridinique.

III. Exemples de réseaux précédemment obtenus avec des tectons tris-monodentates rigides

De nombreux exemples dans la littérature illustrent la formation de solides cristallins basés sur des tectons tridentates. De manière caractéristique les ligands rigides multi-sites non chélatants permettent une prédiction satisfaisante de la topologie des réseaux de coordination obtenus quand on les met en présence des cations métalliques adaptés. Il est difficile d'en faire une liste exhaustive mais plusieurs structures obtenues peuvent paraître pertinentes pour éclairer nos choix de tectons ainsi que nos choix de centres de coordination afin d'engendrer la topologie imaginée.

Pour clarifier le rôle que peut jouer le contre-ion dans la formation du réseau, D. Venkataraman et col.³ ont étudié la topologie de différents réseaux formés par des auto-assemblages de sels d'argent avec des ligands azotés trifonctionnels représentés sur la figure 7.

Chapitre IV

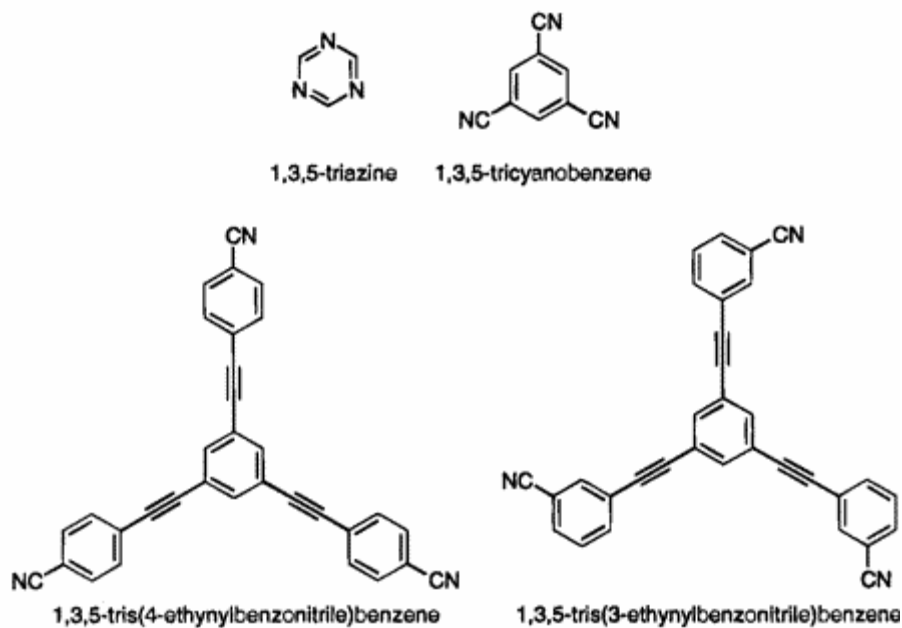


Figure 7 : les différents ligands azotés utilisés pour l'auto-assemblage

Les résultats obtenus par cette équipe - figures 8 et 9 - montrent une différence structurale selon que le contre-ion soit le triflate qui peut être considéré comme un ligand coordonnant, ou soit l'hexafluorophosphate qui est un contre-ion faiblement coordonnant.

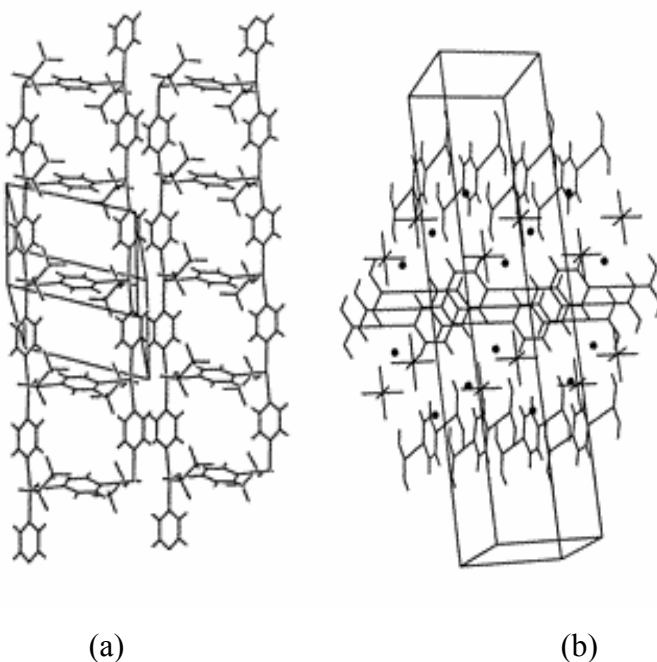


Figure 8: la figure 8(a) montre le réseau obtenu avec le sel de triflate d'argent et la pyrazine et sur la figure 8(b) est représenté le réseau obtenu avec l'hexafluorophosphate d'argent et la pyrazine.

En effet sur la figure 8(a) nous avons une vue selon l'axe *a* de la maille d'un réseau monodimensionnel [Ag (1, 4pyrazine)_{1,5}(CF₃SO₃)]. Le groupe spatial de cette structure est P-1 et le volume de la maille est de 589,4 (4) Å³. La figure 8(b) représente quant à elle la structure du solide [Ag (1, 4pyrazine)](PF₆)_{0,5}(OH)_{0,5}. Le groupe spatial de ce cristal est I4₁/amd et le volume de la maille élémentaire est de 1539,3 Å³. Nous voyons sur cette image deux réseaux monodimensionnels perpendiculaires entre eux et parallèles respectivement aux axes *a* et *b*.

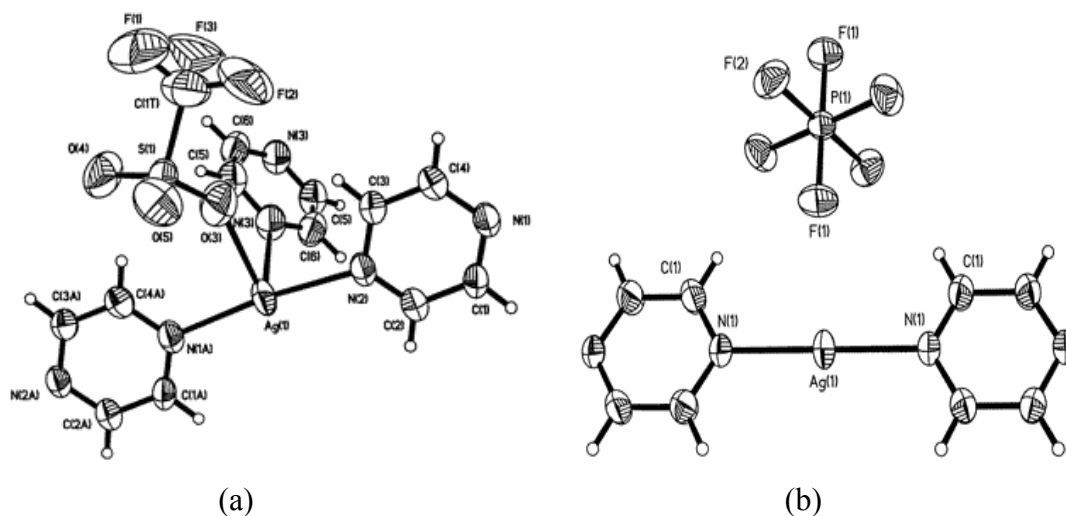


Figure 9 : (a) le centre Ag (I), du composé [Ag(1,4pyrazine)_{1,5}(CF₃SO₃)], coordonné à trois azotes et un ion triflate ; (b) le centre Ag(I), du composé [Ag(1, 4pyrazine)](PF₆)_{0,5}(OH)_{0,5}, coordonné à deux azotes et la non-coordination de l'ion PF₆⁻.

Le centre de coordination qu'est l'argent (I) est un nœud différent en fonction de la présence ou non du contre-ion en tant que ligand. Nous sommes en effet en présence de deux cas :

- un centre Ag(I) tétracoordiné - trois pyridines et un triflate - avec une géométrie de type "selle de cheval" et des distances Ag-N de 2,25-2,31-2,46 Å, une distance Ag-O de 2,59 Å et des angles N-Ag-N de 173,2 et 87,3°.
- un centre Ag (I) dicoordiné linéaire - angle N-Ag-N : 180° et distance Ag-N : 2,19 Å - où l'ion PF₆⁻ ne se coordine pas.

Il y a donc une possibilité de contrôle sur la topologie par le caractère coordinant ou non du contre-ion. Il est à noter que l'influence du volume du contre-ion et de sa place dans le réseau pour le cas de l'hexafluorophosphate n'est pas étudiée. En outre, les conditions de cristallisation différent d'un solide à un autre par les solvants utilisés et il est donc difficile de conclure sur le seul impact du contre-ion sur la topologie du réseau.

Chapitre IV

Une autre étude plus récente menée par F. C. Pigge et col.⁴, portant sur la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination à base de 1,3,5-tris(4-tricyanobenzoyl) benzène - figure 10 - et de sels d'argents, montre également des solides cristallins qui se révèlent bien être le fruit de l'assemblage de leur ligand avec des centres Ag (I). Ceux-ci sont de topologies différentes selon la nature du contre-ion et des solvants, en effet les conditions de cristallisation sont différentes pour chaque composé obtenu lors de cette étude.

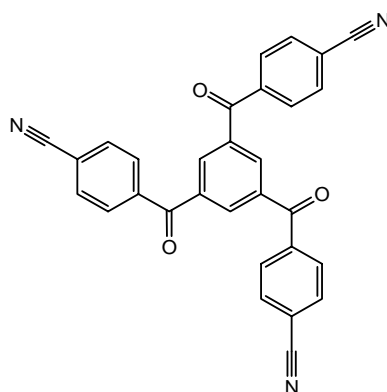
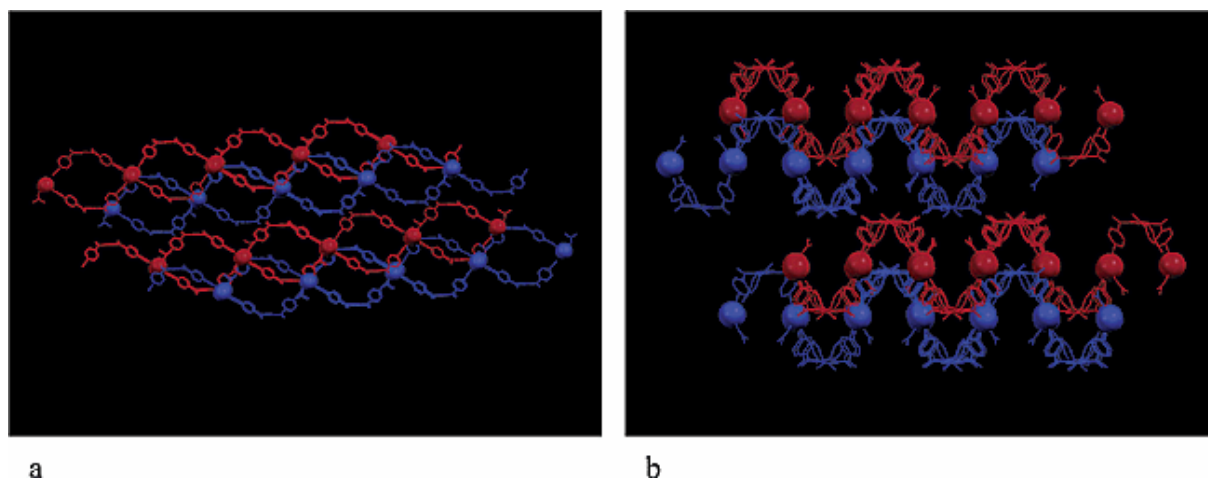


Figure 10 : 1,3,5-tris(4,4',4''-tricyanobenzoyl)benzène



a

b

Figure 11 : deux vues du réseau obtenu avec AgBF_4 par cristallisation dans l'acétone pour mettre en évidence l'entrecroisement des réseaux monodimensionnels. Les ions argent sont représentés par les grosses sphères.

En cristallisant ce ligand avec AgBF_4 dans l'acétone un polymère de coordination- groupe spatial $P2_1/c$ et volume de la maille élémentaire de $10344,9 (6) \text{ \AA}^3$ - a été obtenu. Celui-ci présente une structure assez complexe comme l'illustre la figure 11. En effet il s'agit de

réseaux monodimensionnels qui s'entrecroisent. Dans ce cas la présence d'acétone comme ligand sur certains Ag (I) influe sur leur connectivité et par conséquent sur la topologie du réseau. Les distances Ag-N vont de 2,15 à 2,79 Å et la géométrie de l'ion Ag (I) est carrée plane.

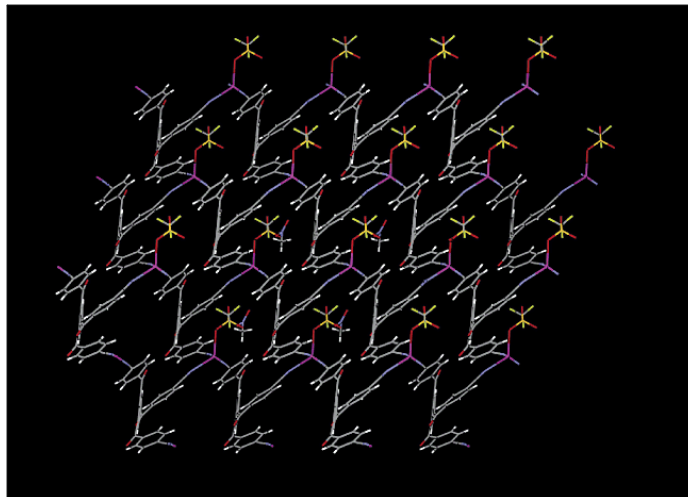


Figure 12 : Vue du réseau obtenu avec Ag(triflate) par cristallisation dans le nitrométhane

Dans le cas de la cristallisation du même ligand avec le triflate d'argent dans le nitrométhane le résultat obtenu en terme de réseau est complètement différent. Le groupe spatial obtenu est Cc qui est un groupe polaire et le volume de la maille est de 3101,9 (4) Å³. Cela s'explique par la coordination du contre-ion triflate sur l'ion Ag (I). En effet il n'y a qu'un seul type de centre de coordination dans ce réseau : un centre Ag(I) sur lequel sont coordonnés trois groupements cyano de trois ligands différents et un ion triflate.

Cela donne une géométrie de tétraèdre déformé pour ce centre métallique avec des distances N-Ag - 2,19 ; 2,19 ; 2,51 Å - et Ag-O - 2,60 Å - qui sont des valeurs régulièrement observées pour ce type de liaisons. Il y a également des molécules de solvant présentes dans les espaces libres de la structure.

Les résultats obtenus avec les contre-ions BF₄⁻ - figure 11, PF₆⁻ - cas non illustré ici- et triflate - figure 12 - qui diffèrent par leur nature coordinante, leur géométrie et leur volume suggèrent d'étudier plus amplement leurs effets sur la topologie du réseau et poussent donc à être plus systématique sur l'approche expérimentale tant sur les différents contre-ions utilisés - AsF₆⁻, SbF₆⁻, tosylate - que sur l'optimisation et l'emploi de conditions de cristallisation identiques, si l'on souhaite pouvoir étudier les facteurs influençant la topologie des réseaux obtenus.

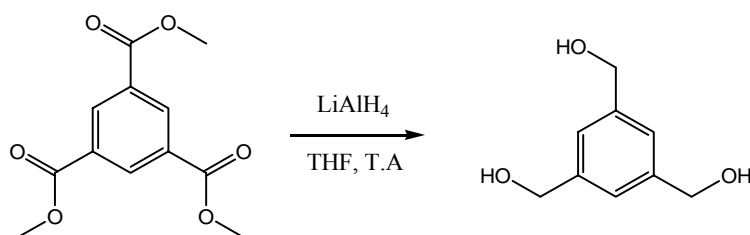
Chapitre IV

Dans le domaine des réseaux basés sur des tectons tris-monodentates rigides et des sels d'argent il y a donc nécessité d'étudier de manière systématique l'impact du contre-ion de l'argent comme seul facteur variant sur la topologie du réseau.

IV. Voie synthétique utilisée :

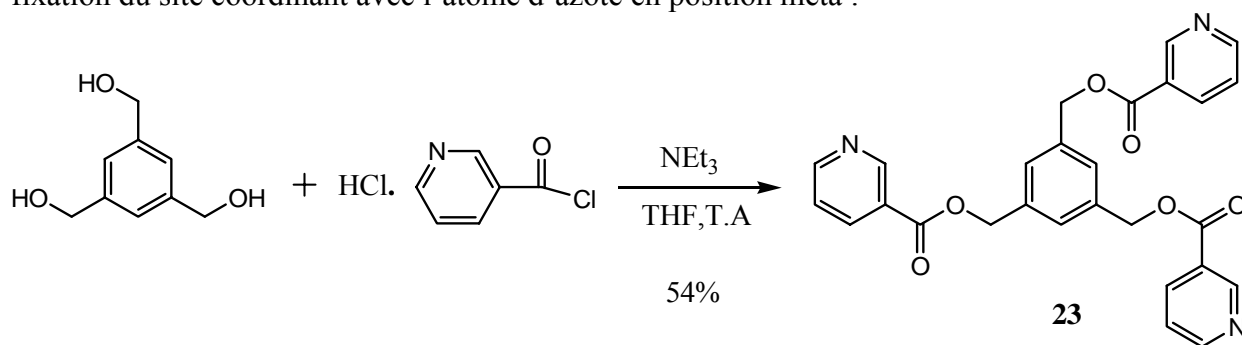
Pour obtenir les tectons imaginés nous avons suivi un cheminement synthétique simple :

- Passage du triméthyl ester de l'acide trimésique au 1,3,5 – trihydroxyméthylbenzène par réduction⁵ pour obtenir l'espaceur :

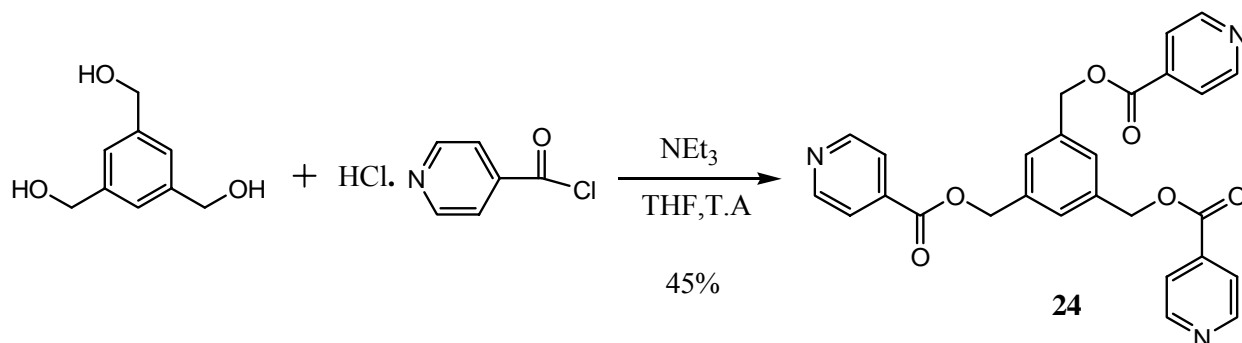


- fixation⁶ du site terminal sur l'espaceur rigide pour obtenir le tecton désiré :

fixation du site coordinant avec l'atome d'azote en position méta :



fixation du site coordinant avec l'atome d'azote en position para :



A ce stade de notre étude nous avons donc bien obtenu les tectons souhaités pour réaliser nos essais d'auto-assemblages.

V. Etude des réseaux obtenus

Nous allons étudier les composés cristallins obtenus par auto-assemblage avec les sels d'argent. Les sels d'argent sont les seuls à avoir permis l'obtention de solides cristallins dans les conditions de cristallisation utilisées. L'étude de ces structures va être réalisée par tecton c'est-à-dire que nous verrons d'abord les réseaux obtenus avec le tecton **23** puis nous analyserons ceux obtenus avec le tecton **24**. Les relations établies par l'étude des structures obtenues par diffraction des rayons X seront présentées dans la discussion suivant cette étude.

Les conditions d'obtention des solides cristallins étudiés dans ce chapitre sont décrites dans la partie expérimentale.

Pour plus de lisibilité sur les images obtenues par diffraction des rayons X les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants, lorsqu'elles sont présentes dans la structure, ne sont pas représentés.

V.1. Réseaux obtenus par auto-assemblage du tecton **23** avec des sels d'argent :

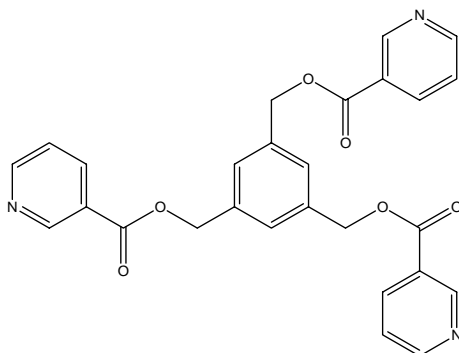


Figure 13 : tecton **23**, le 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène

La position méta de l'azote pyridinique sur le tecton rigide nous a offert toute une série solides cristallins avec une intéressante variété topologique pour ces réseaux. En effet, nous avons pu caractériser quatre solides cristallins par diffraction des rayons X. Ces solides ont été obtenus par l'auto-assemblage du tecton **23** avec les sels hexafluorophosphate, hexafluoroarsenate, hexafluoroantimonate et triflate d'argent.

Chapitre IV

V.1.1. Réseaux monodimensionnels obtenus avec le 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène **23** et l'hexafluoroarsenate et hexafluoroantimonate d'argent. $[23. AgAsF_6]_n$ et $[23. AgSbF_6]_n$

Avec les anions AsF_6^- et SbF_6^- - qui sont les contre-ions les moins coordinants que nous avons utilisés - nous avons obtenus deux solides cristallins - produits **44** et **45** - qui se sont révélés être des solides isostructuraux - groupe spatial P-1 - constitués de réseaux monodimensionnels de type fil. Il y a une faible variation du volume de la maille : $1341,19(10) \text{ \AA}^3$ pour AsF_6^- et $1373,38(11) \text{ \AA}^3$ pour SbF_6^- . Cela représente donc à peine 2,5% d'augmentation de volume.

Cette structure permet d'illustrer un des cas possibles que nous avons prédit dans l'introduction de ce chapitre - figure **6** - à savoir la formation d'un métallamacrocycle de type ML auto-complémentaire.

Un seul pôle de coordination métallique assure l'itération du réseau. Ce pôle est un centre Ag(I) trigonal plan. Deux pyridines d'un tecton se lient à un centre métallique qui complète sa sphère de coordination avec la pyridine libre du tecton voisin. La figure **14** permet d'illustrer l'itération monodimensionnelle du motif.

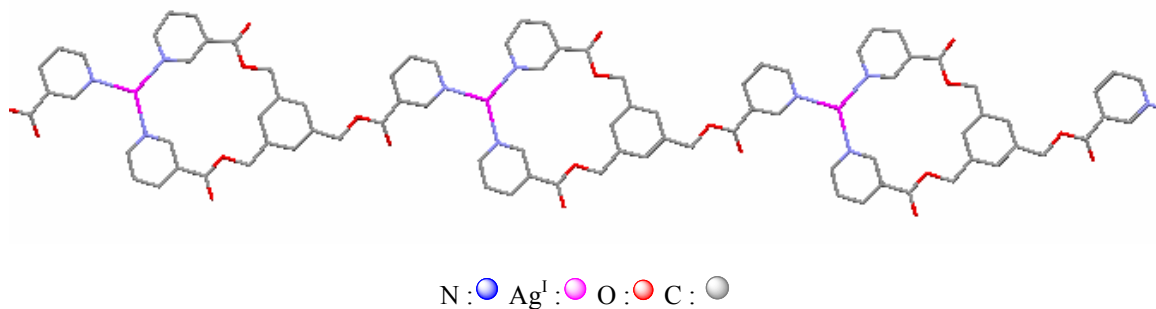


Figure 14

Ces fils sont quasiment plans, c'est-à-dire que tous les groupements aromatiques le constituant se trouvent dans le même plan et deux fils parallèles sont dans le même plan. La distance minimale entre ces plans de fils est de $3,5 \text{ \AA}$. Il n'y a pas de π -stacking⁷⁻¹¹ généré entre les différents fils car les groupements aromatiques de deux fils successifs ne sont à aucun endroit en position de générer du π -stacking.

Les figures **15** et **16** permettent de situer les contre-ions dans la structure.

Les contre-ions placés entre les fils sur la figure 15 sont coplanaires au plan des fils alors que les contre-ions, qui sont à cause de la perspective dans le métallamacrocycle, se situent en fait dans le plan de fils juste au-dessus.

Les deux distances Ag-F mesurées sont :

- d_1 : entre le contre-ion hexafluoré le plus proche d'un centre Ag (I) d'un même plan.
- d_2 : entre le contre-ion hexafluoré le plus proche d'un centre Ag (I) du plan placé juste au-dessus de lui.

Les contre-ions les plus proches des centres Ag (I) sont d'après les données du tableau I ceux qui appartiennent au plan de fils juste au-dessus ou en dessous d'eux.

	Avec AgAsF ₆	Avec AgSbF ₆
d N-Ag (Å)	2,28 ; 2,28 ; 2,30	2,28 ; 2,29 ; 2,30
d_1 Ag-F (Å)	5,29	5,25
d_2 Ag-F (Å)	2,80	2,76
θ (N-Ag-N) (°)	114,6 ; 120,7 ; 124,5	114,9 ; 120,6 ; 124,3

Tableau I

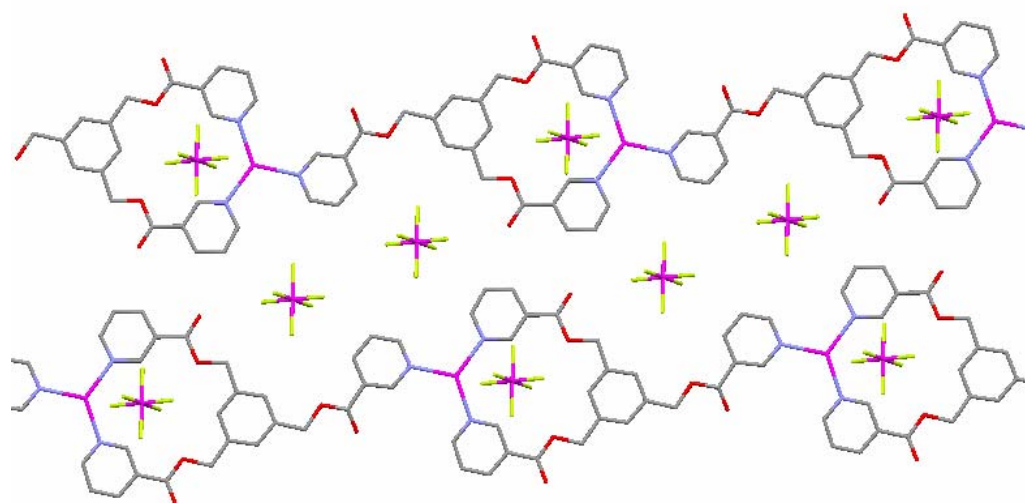


Figure 15 : deux réseaux du même plan de la structure et les ions hexafluorés.

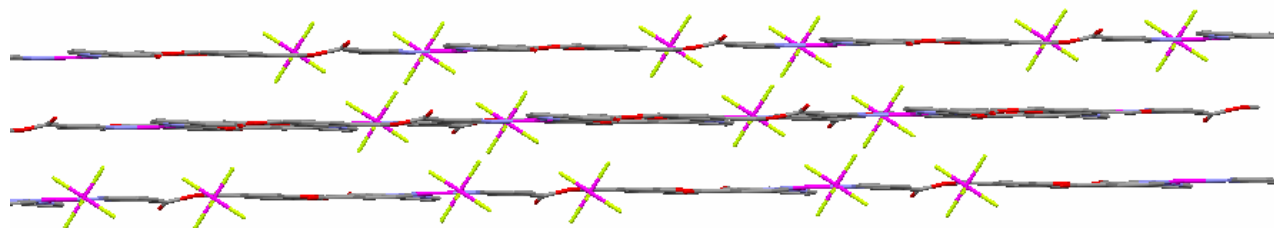


Figure 16 : vue de plusieurs plans de fils qui met en évidence la position des contre-ions dans ces plans.

Sur la figure 16, nous voyons la position des plans successifs et le fait également qu'il n'y a pas de contre-ions entre les plans. Il faut aussi noter l'absence de molécules de solvant dans cette structure.

Dans le cas de ces réseaux, il n'y a aucune différence topologique en augmentant la taille du contre-ion octaédrique - la variation de volume du contre-ion est de 15% alors que la variation du volume de la maille est de 2,5% - et les différences géométriques sont minimales. Ce faible impact de la taille du contre-ion peut signifier le fait que le contre-ion se trouve dans un espace du réseau assez grand pour accepter cette variation de volume sans que cela ne se répercute sur le réseau. Mais a contrario de ce que nous avons pu observer dans les chapitres précédents où des réseaux étaient obtenus avec les trois sels hexafluorés le réseau obtenu avec le plus petit de ces contre-ions, PF_6^- , n'est pas de même topologie comme nous allons le voir à présent.

V.1.2. Réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton 23 et l'hexafluorophosphate d'argent. $[(23)_2 \cdot (\text{AgPF}_6)_3]_n \cdot 2 \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

En effet avec PF_6^- nous obtenons également un réseau monodimensionnel par auto-assemblage avec le tecton 23. Le groupe spatial de la structure est aussi P_1 comme pour les structures avec les anions hexafluorés plus gros par contre le motif itéré dans l'espace est très différent - produit 46. Cette différence de motif induit une forte différence sur les paramètres et le volume de la maille - $1639,82(11) \text{ \AA}^3$. Il y a une augmentation de 19% du volume par rapport à la maille avec AgSbF_6 qui était la maille la plus grosse du paragraphe précédent. Cette augmentation provient d'un arrangement tout autre de notre tecton 23 et du motif qu'il génère.

Ce motif est en fait composé de métallamacrocycles disposés en escalier. Les

métallamacrocyces sont de type M_2L_2 ¹² c'est-à-dire que deux tectons tris-monodentates sont reliés entre eux par deux cations métalliques. Il reste donc pour chaque tecton un bras libre qui se connecte à un autre centre métallique de géométrie différente ; cela permet la formation de la chaîne et donc du réseau monodimensionnel.

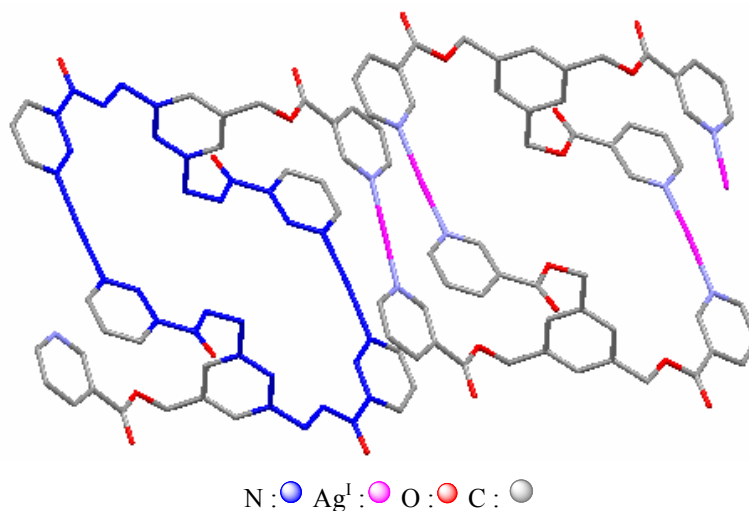


Figure 17 : vue sur deux métallamacrocyces du réseau ; en bleu nous avons un métallamacrocycle M_2L_2 et nous observons les branches restantes connectant les motifs.

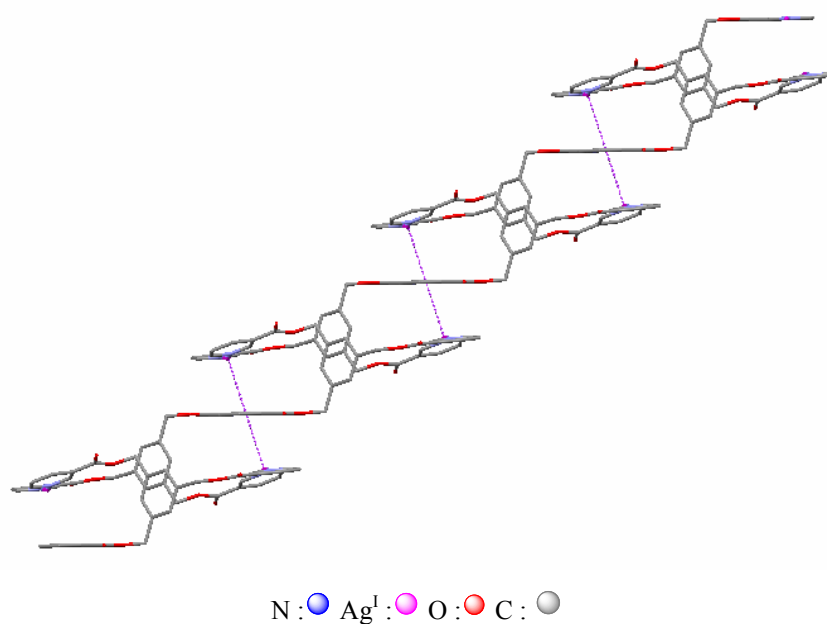


Figure 18 : arrangement en escalier des métallamacrocyces ; les liaisons métal-métal entre les centres Ag (I) sont en pointillé violet.

Les figures **17** et **18** permettent de visualiser les métallamacrocyces M_2L_2 formés ainsi que leur disposition en escalier.

Chapitre IV

Dans ce réseau il y a donc deux centres métalliques de coordination différents : le centre Ag2 responsable de la formation du métallamacrocycle et le centre Ag1 responsable de l'itération du motif et de la formation de l'escalier. La figure 19 permet d'observer les centres de coordination du réseau.

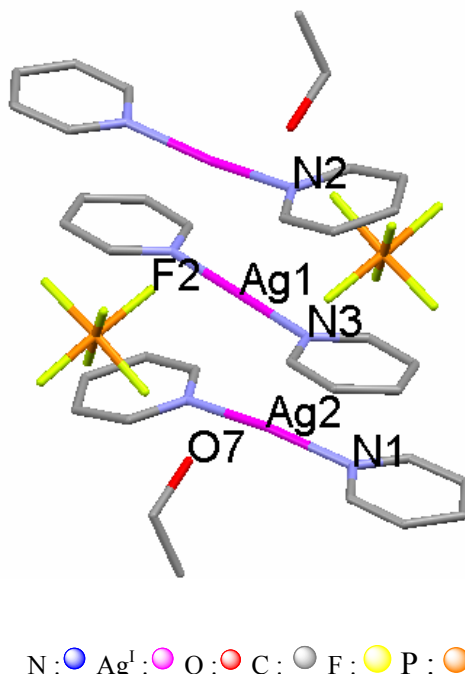


Figure 19 : zoom sur les centres métalliques

Tous les caractéristiques de ces centres sont rassemblées dans le tableau II.

	Centre Ag1	Centre Ag2
d N-Ag-N (Å)	2,14	2,15
d Ag1-Ag2 (Å)	3,31	3,31
d F2-Ag (Å)	2,92	3,02
d O7-Ag (Å)	X	2,77
θ N-Ag-N en degré	180,0	167,0
θ N2-Ag2-Ag1	X	86,8
θ N1-Ag2-Ag1	X	105,1
θ N3-Ag1-Ag2	81,9 ; 98,7	X
θ Ag2-Ag1-Ag2	180	X

Tableau II

Nous avons donc deux types de centres Ag (I) dans le réseau :

- les centres Ag1, responsables de la formation du métallamacrocycle, avec deux atomes d'azotes pyridiniques, deux centres Ag2 ainsi que deux atomes de fluor de deux contre-ions comme plus proches voisins. Les atomes d'azotes forment des liaisons de coordination avec ce centre Ag1 et les deux autres centres métalliques forment des liaisons métal-métal¹²⁻¹⁸ avec ce centre. Compte tenu de la distance séparant les atomes de fluor du centre métallique l'interaction entre ces atomes est faible. Ce centre Ag1 a une géométrie proche du carré plan.
- les centres Ag2, responsables de l'itération du motif en connectant les branches libres des métallamacrocycles, ont pour proches voisins deux atomes d'azotes pyridiniques, un centre Ag1 et un atome d'oxygène d'une molécule d'éthanol. Compte tenu des distances entre ces atomes et des interactions nous avons un centre Ag2 avec une géométrie d'un C_{2v} déformé.

On constate ici une contrainte supplémentaire sur la liberté de mouvement des branches du tecton : la formation de liaisons Ag-Ag de type aurophilique¹³⁻¹⁹. Elle contribue à la disposition en escalier de l'enchaînement des métallamacrocycles décrit avant.

Dans la structure les réseaux monodimensionnels sont parallèles selon l'axe *b* comme nous pouvons le voir sur la figure 20. Sur cette figure ne sont pas représentés les atomes d'hydrogènes pour une meilleure lisibilité mais nous pouvons signaler la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes. En effet les atomes d'oxygènes des groupements ester sont à 2,48 Å d'un atome d'hydrogène porté par un groupement aromatique du fil adjacent.

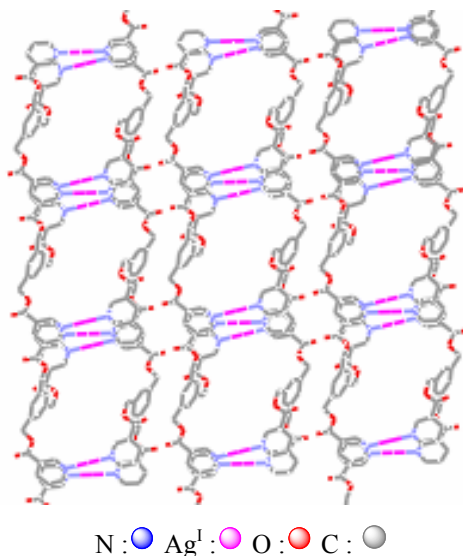


Figure 20 : vue du plan contenant l'axe *b* mettant en évidence la position relative des réseaux monodimensionnels entre eux.

Chapitre IV

Par ailleurs des molécules d'éthanol sont piégées dans l'espace libre des réseaux monodimensionnels. La figure 21 met en évidence la position des molécules de solvants.

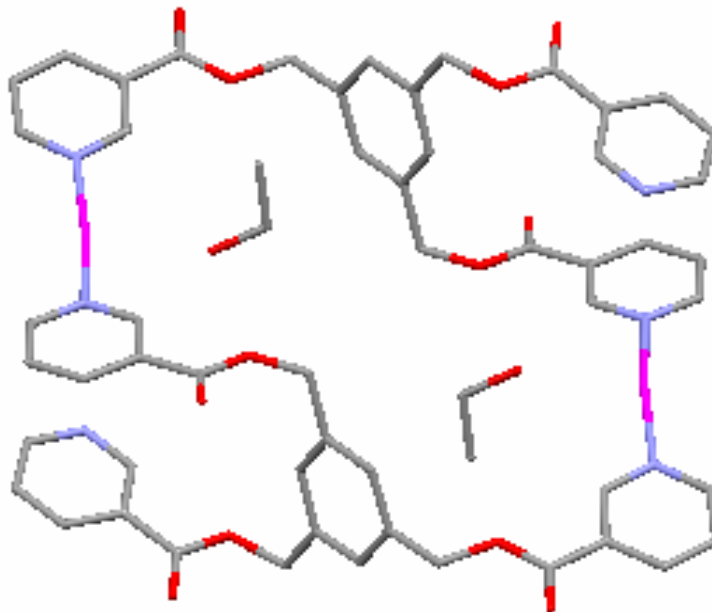


Figure 21 : vue d'un métallamacrocycle et de la position des molécules d'éthanol dans ce macrocycle.

Les contre-ions n'occupent pas de position particulière par rapport aux couches, c'est-à-dire qu'ils ne forment pas de plans entre les plans des fils où ils ne sont pas présents uniquement dans les plans des fils contrairement au cas avec AsF_6^- et SbF_6^- où les contre-ions n'étaient présent que dans les plans de fils.

Nous avons donc une très grande différence entre le plus petit et le plus coordonnant des ions hexafluorés et les autres. Cette différence se traduit par une topologie différente, une métrique et un volume différent ainsi que par la présence de molécules de solvants dans la structure. Maintenant nous allons étudier le résultat de l'utilisation d'un ion encore plus coordonnant c'est-à-dire le triflate.

V.1.3. Dimère et réseau monodimensionnel obtenu avec le tecton 23 et le triflate d'argent $[(23)_2 \cdot (\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3))_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ et $[(23)_4 \cdot (\text{Ag}(\text{CF}_3\text{SO}_3))_6]_n$

L'ion triflate est beaucoup plus coordonnant et a une géométrie différente des ions hexafluorés. Ces différences ont une grande influence sur le réseau du solide cristallin - produit 47 -

obtenu par auto-assemblage. Bien que le groupe spatial soit le même que pour les cas précédents – P-1- le volume de la maille est bien plus grand : 5120,3(4) Å³.

Cette différence de volume s'explique par la nature des motifs présents dans la maille du cristal.

La particularité du solide cristallin obtenu par auto-assemblage du tecton **23** avec le triflate d'argent réside en la présence à l'intérieur du solide de deux éléments distincts :

- une entité métallamacrocyclique de stoechiométrie M₂L₂ discrète qui résulte de la coordination de deux tectons sur deux centres Ag (I) - figure **22** et caractéristiques dans le tableau **III**.
- un réseau monodimensionnel présenté sur les figures **23** et **24**.

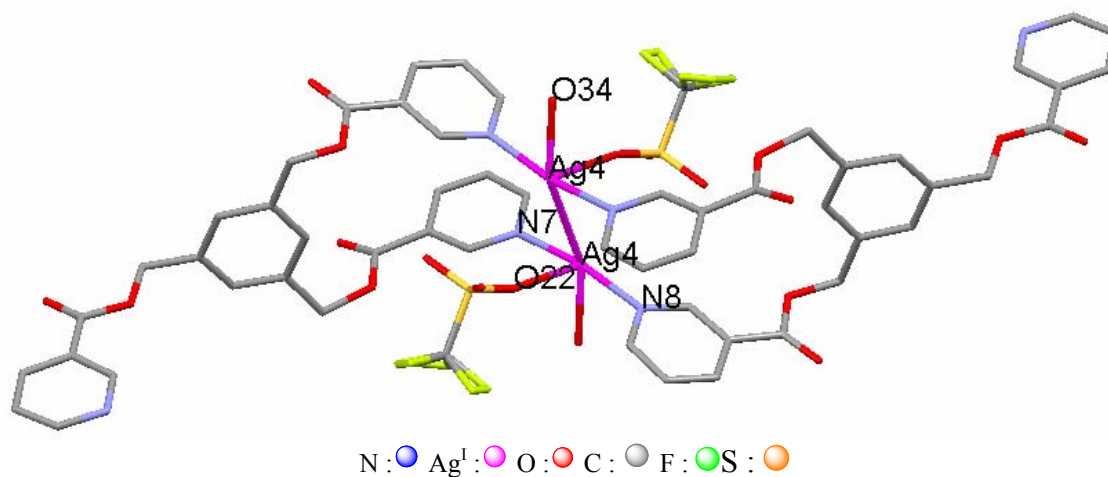


Figure 22 : vue de l'entité discrète.

Dans l'espace des atomes voisins les plus proches du centre métallique Ag4 du métallamacrocycle il y a deux atomes d'azotes pyridiniques, un autre centre Ag4 ainsi que deux atomes d'oxygène. Un des atomes - labelisé O22 - appartient à l'ion triflate alors que l'autre oxygène - O34 - provient d'une molécule d'eau coordonnée au centre métallique.

Il y a deux liaisons de coordination N-Ag, deux liaisons de coordination Ag-O et une liaison de type métal-métal de type aurophilique.¹³⁻¹⁹ Nous avons un centre Ag (I) pentacoordiné. On peut noter la dissymétrie des longueurs Ag-O. En effet la liaison entre l'argent et l'oxygène de l'eau est beaucoup plus courte - 2,17Å - que la liaison argent-oxygène du triflate - 2,71 Å.

Chapitre IV

	Centre Ag4
d Ag-Ag (Å)	3,13
d O34-Ag4 (Å)	2,12
d O22-Ag4 (Å)	2,71
d N-Ag (Å)	2,17
θ N7-Ag-N8 (°)	170,5
θ N7-Ag4-O22	89,4
θ N8-Ag4-O22	89,3
θ O22-Ag4-O32	89,6
θ O22-Ag4-Ag4	60,4
θ O34-Ag4-N8	71,8

Tableau III

A présent nous allons nous intéresser au réseau monodimensionnel présent dans cette structure.

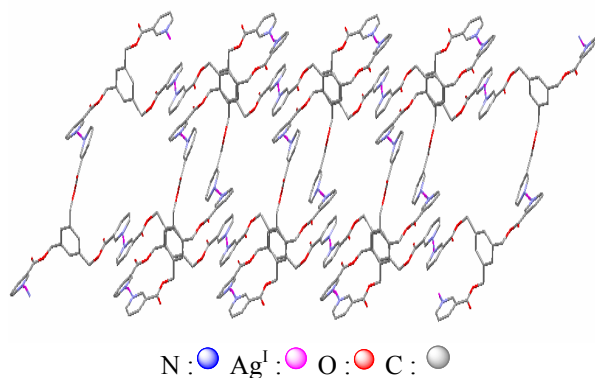


Figure 23

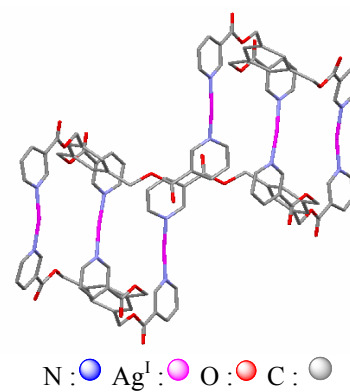


Figure 24 : vue selon l'axe a

L'environnement et par conséquent la géométrie des centres métalliques Ag (I) sont différents dans le réseau monodimensionnel adjacent au dimère. Comme nous pouvons le voir sur les figures 23 et 24 il y a en fait trois centres de coordination nécessaires pour former ce réseau. Ces trois centres Ag (I) ont été isolés du reste de la structure et représentés sur la figure 25.

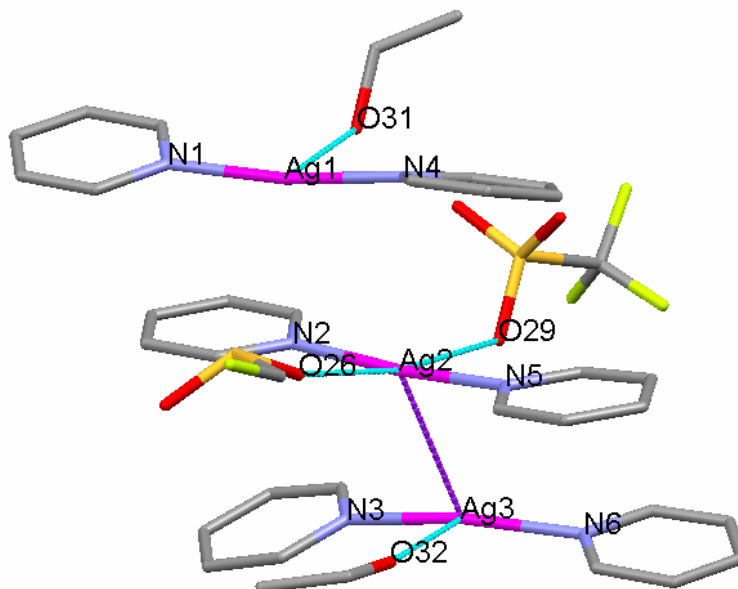


Figure 25 : zoom sur les trois centres de coordination du réseau

Pour une meilleure lisibilité une partie d'un des triflates a été escamotée. Les liaisons bleues du dessin sont les interactions Ag-O avec comme limite maximale d'interaction une distance de 2,95 Å. La liaison violette en pointillée est une liaison métal-métal de type interaction d^{10} - d^{10} d'une longueur de 3,26 Å qui s'établit entre les cations Ag2 et Ag3.

	Centre Ag1	Centre Ag2	Centre Ag3
d N-Ag en Å	2,12	2,15	2,16
θ N-Ag-N en degré	172,5	174,6	169,5
θ O-Ag-N en degré	89,3 ; 89,3	87,7 ; 90,3 ; 90,4 ; 90,6	92,1 ; 93,2

Tableau IV

Par contre il n'y a pas de formation de liaison du même type entre Ag1 et Ag2 ; en effet ces deux ions sont séparés de 3,91 Å. La géométrie de coordination des centres Ag (I) est :

- trigonale déformée pour le centre Ag1.

Chapitre IV

- pyramidale à base carrée pour Ag2. Le sommet de la pyramide est le centre Ag3.
- C_{2V} déformée pour le centre Ag3.

Dans ce solide nous observons également la présence désordonnée de molécules d'éthanol et d'eau - trois molécules d'éthanol sur trois positions et une position est occupée à 90% par une molécule d'éthanol et à 10% par une molécule d'eau dans le réseau monodimensionnel.

Nous pouvons conclure que l'ion triflate influence très fortement la formation du réseau à cause de sa force de coordination. En restant lié au cation métallique il induit un motif totalement différent.

Jusqu'à présent nous avons pu mettre en évidence l'influence de la force de coordination du contre-ion sur la topologie des réseaux. Plus le contre-ion a un pouvoir coordinant fort plus il reste lié au centre métallique dans les réseaux et force ceux-ci à se former avec des motifs différents.

Maintenant nous allons étudier les réseaux obtenus avec le tecton où l'azote est en position para afin de quantifier l'importance de l'orientation du pôle de coordination sur la topologie du réseau et observer l'influence ou non du contre-ion sur la topologie de ces réseaux.

V.2. Réseaux obtenus par auto-assemblage du tecton 24 avec des sels d'argent :

V.2.1. Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 24 et le sel de tétrafluoroborate d'argent. $[(24)_4.(AgBF_4)_6.(H_2O)_{4n}]$

Avec le tecton 24 - figure 26 - portant l'azote de la pyridine en para et le tétrafluoroborate d'argent nous avons obtenu par auto-assemblage un solide cristallin - produit 48 - qui s'est révélé être, après analyse par diffraction des rayons X, un compactage de réseaux de coordination monodimensionnels.

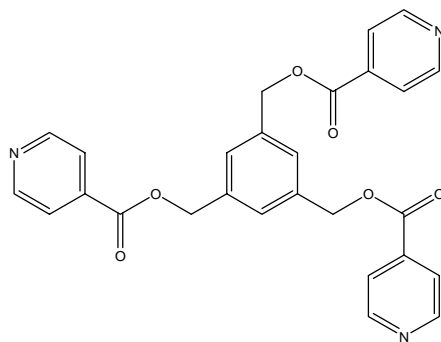


Figure 26 : tecton 24

Le groupe spatial de cette structure est $P2_{(1)}/n$ et le volume de la maille élémentaire est de $2924.95(14) \text{ \AA}^3$.

Les pôles de coordination sont de deux types dans cette structure :

- un centre Ag (I) de coordinence trois avec une géométrie en T, due à deux atomes d'azotes pyridiniques et une molécule d'eau.
- un centre Ag (I) avec une coordinence deux avec une géométrie linéaire, due à deux atomes d'azotes pyridiniques.

Les caractéristiques principales de ces pôles de coordination sont rassemblées dans le tableau V. Nous désignerons par $Ag_{(L)}$ le centre Ag (I) de géométrie linéaire et $Ag_{(T)}$ le centre Ag (I) de géométrie en T.

	$Ag_{(L)}$	$Ag_{(T)}$
d N-Ag (Å)	2,15	2,16
d O-Ag (Å)	X	2,67
θ (N-Ag-N) (°)	180	169,6
θ (O-Ag-N) (°)	X	90,5 ; 99,9

Tableau V

Comme la figure 27 permet de l'illustrer le réseau provient de l'enchaînement selon une direction d'entités de type métallamacrocycle par les deux extrémités pendantes. Ce métallamacrocycle est constitué de deux tectons 24 coordonnés sur deux centres Ag(I) en T. L'itération est permise par la pyridine libre sur chaque tecton 24 du métallamacrocycle. En effet, cette pyridine se coordine sur un centre Ag(I) qui adopte une géométrie linéaire.

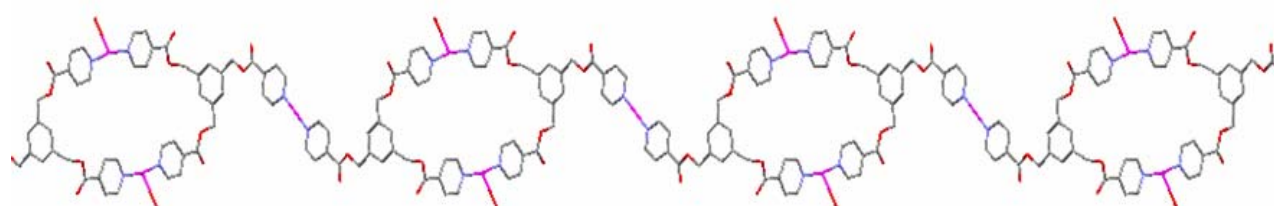


Figure 27 : vue selon l'axe *b* d'un seul fil auto-assemblé

En faisant une rotation de 90° d'angle selon l'axe *b* de la figure 27 et augmentant le nombre de fils sur la figure nous obtenons la figure 28. Nous voyons que chaque fil dessine un motif en escalier.

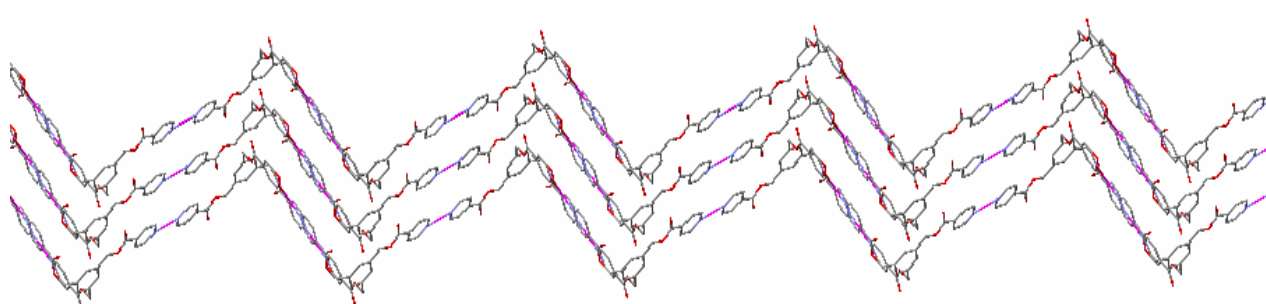


Figure 28 : plusieurs fils vu de profil et leur empilement en escalier dans le composé.

Le motif en marche d'escalier - figure 28 - de ce réseau permet un empilement des fils les uns sur les autres. Tous les métallamacrocycles des fils empilés les uns sur les autres sont alignés. La figure 29 montre deux réseaux parallèles ; compte tenu de l'empilement selon l'axe *b* nous avons des canaux qui se forment grâce à l'alignement des métallamacrocycles. La distance $Ag_{(T)}-Ag_{(T)}$ étant de 8,77 Å - ces deux ions argent étant ceux du macrocycle - il y a assez d'espace pour contenir un ion BF_4^- dans la cavité créée par le métallamacrocycle. La distance $Ag_{(T)}-F$ pour le contre-ion présent dans le métallamacrocycle est de 3,09 Å alors que pour l'ion BF_4^- présent entre les fils la distance $Ag_{(L)}-F$ est de 2,83 Å.

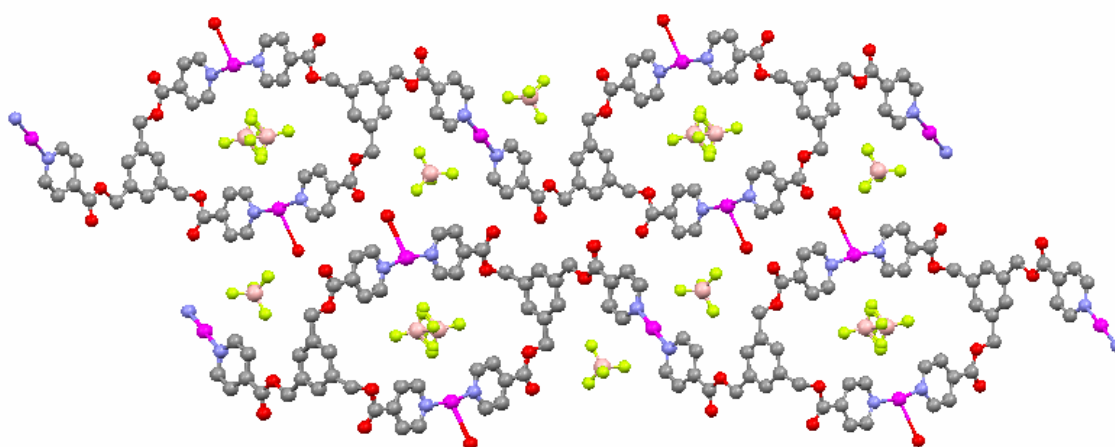


Figure 29

Il est également à noter qu'aucune molécule des solvants utilisés pour la cristallisation n'est présente dans la structure du solide obtenu si ce n'est l'eau. Nous pouvons nous interroger sur le rôle que joue le contre-ion BF_4^- , le plus coordonnant et le plus petit des contre-ions fluorés utilisés, car nous n'avons pas, comme nous pouvions l'imaginer au départ, formé un réseau bidimensionnel par auto-assemblage d'un tecton tris-monodentate et d'un centre métallique trigonal.

V.2.2. Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène **24 et le triflate d'argent.**

Nous avons également obtenu un solide cristallin - produit **49** - avec le tecton **24** et le sel de triflate d'argent. Le groupe spatial de la structure est P-1 et le volume de la maille élémentaire est de $1419,91(11) \text{ \AA}^3$. Pour définir la dimensionnalité du réseau nous allons tout d'abord identifier le motif, né de l'auto-assemblage, responsable de la formation du réseau. Nous commençons par isoler sur la figure **30** un métallamacrocycle de stoechiométrie M_2/L_2 présente dans le solide.

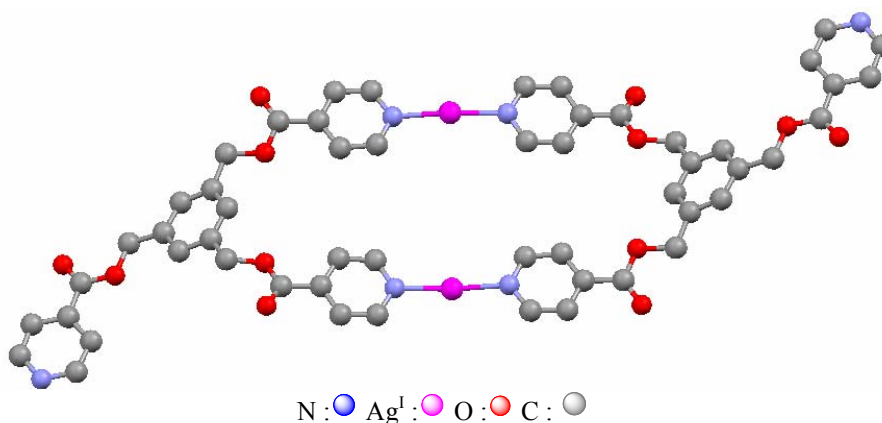


Figure 30 : vue du métallamacrocycle M_2L_2 .

Nous pouvons comparer ce métallamacrocycle à celui obtenu précédemment avec le tétrafluoroborate d'argent. Il s'agit en effet du même type de connectivité entre l'argent et les atomes d'azote pyridiniques. Les caractéristiques géométriques de ce centre de coordination sont les suivantes : distance Ag-N : $2,15 \text{ \AA}$; angle N-Ag-N : $175,08^\circ$; distance Ag-Ag intramacrocycle : $7,59 \text{ \AA}$.

Chapitre IV

La distance Ag-N est quasiment identique - 2,15 et 2,16 Å - à la distance Ag_T-N que nous avons dans le réseau précédent basé sur le même métallamacrocycle. Nous avons pour le moment une entité discrète mais ce serait oublier l'anion triflate ainsi que les métallamacrocyces proches. En élargissant la vue que nous avons sur ce métallamacrocycle nous obtenons la figure 31. Sur cette figure nous avons représenté les liaisons métal-métal en violet et les liaisons de coordination entre les atomes d'oxygène et le centre métallique Ag (I) en noir.

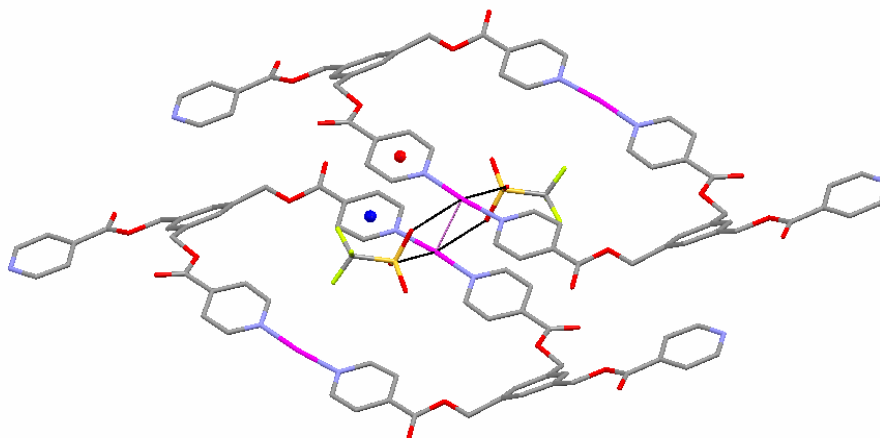


Figure 31 : représentation de deux métallamacrocyces et des interactions liant les centres métalliques.

En effet la distance Ag-Ag intermacrocycle est de 3,33 Å nous pouvons donc accepter l'existence de liaisons de type aurophilique¹³ entre les centres de coordination des deux métallamacrocyces adjacents. Les distances Ag-O mesurées sont de 2,83 et 2,91 Å. Nous avons donc des liaisons de coordination certes faibles mais existantes entre ces atomes. Les deux anions triflates pontent les deux centres métalliques. Enfin sur la figure 31 nous avons représentés en rouge et bleu les barycentres de deux pyridines. La distance inter-barycentres est de 3,59 Å ce qui peut paraître comme trop important pour avoir du π -stacking mais la distance entre le barycentre rouge et l'atome d'azote de la pyridine placée en dessous est de 3,38 Å. Nous nous trouvons dans un des cas de π -stacking proposés par C. A. Hunter⁷ où nous avons une interaction positive entre deux cycles aromatiques superposés avec un décalage d'un demi-cycle. Nous avons sur ces centres de coordination une liaison métal-métal, deux liaisons de coordination Ag-O par centre dues aux anions triflates et à proximité immédiate du π -stacking qui permet une augmentation de l'interaction entre les deux métallamacrocyces. Nous pouvons alors dire que le motif présent dans la structure est ce métallamacrocycle et que toutes les interactions entre deux métallamacrocyces vicinaux permettent de générer un

réseau monodimensionnel - figure 32. Les pyridines des tectons non liées à des centres métalliques ne créent pas de liens entre les réseaux ainsi formés.

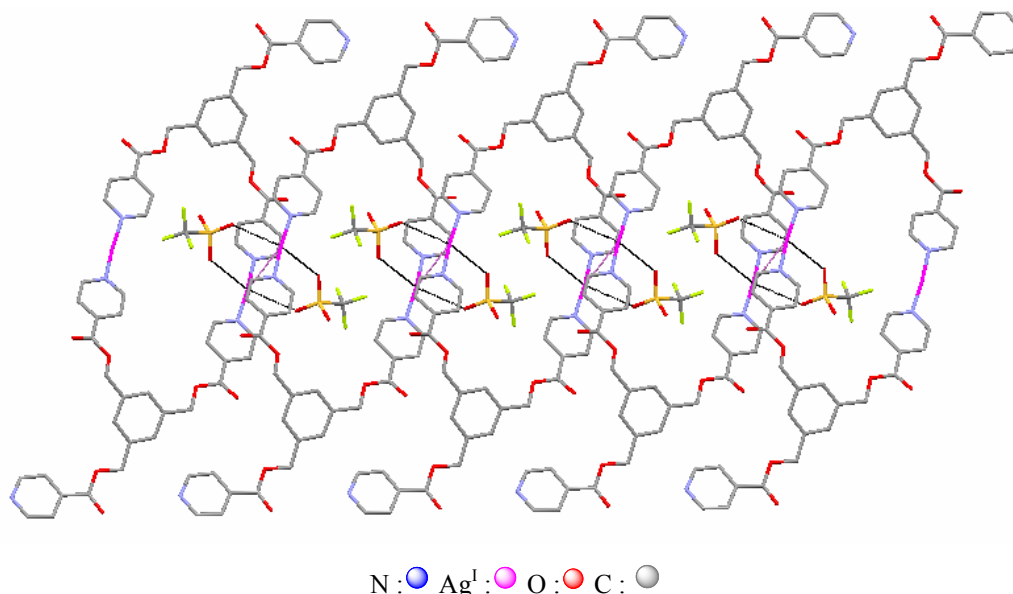


Figure 32 : représentation d'un réseau monodimensionnel à base de métallamacrocycles.

L'arrangement de ces réseaux monodimensionnels entre eux est illustré sur la figure 33. Nous pouvons voir sur cette image la manière dont s'orientent les anions triflates dans l'espace et comment la partie fluorée de l'anion se place pour minimiser les interactions.

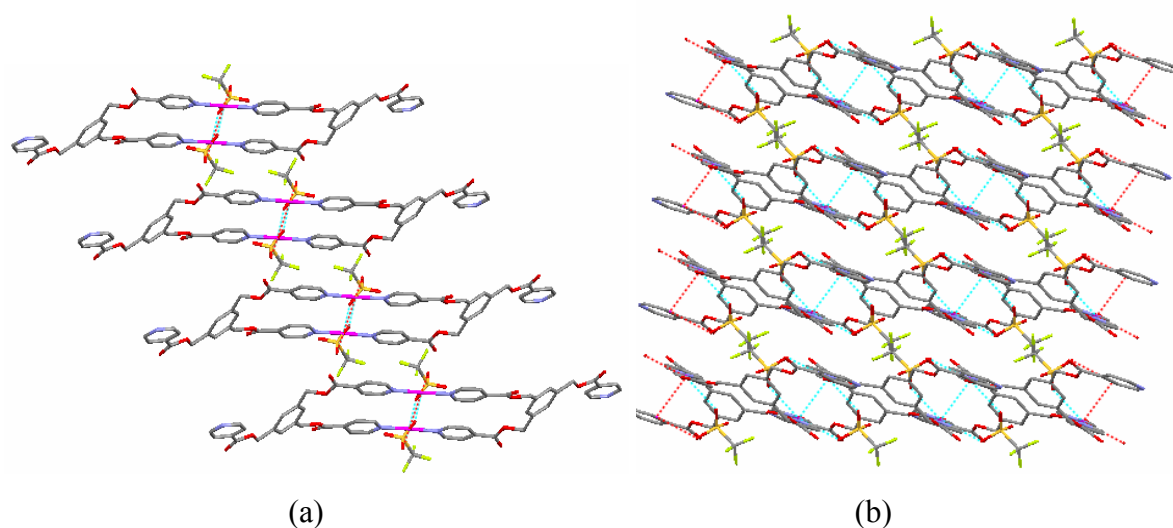


Figure 33 : a : vue selon l'axe b de la structure ; b : vue de la structure mettant en évidence le placement des anions triflate.

Le groupement trifluorométhyle des anions triflate s'oriente de manière à former des couches fluorées dans la structure. Entre chaque réseau monodimensionnel nous ne trouvons que ces

Chapitre IV

groupements fluorés. Il est noté également qu'il n'y a aucune molécule de solvant présente dans le solide.

Dans le cas présent nous pouvons facilement faire des analogies avec le réseau obtenu avec le tétrafluoroborate d'argent. Le seul élément distinctif est l'anion. Faiblement coordonnant dans le cas du tétrafluoroborate alors que le triflate reste lié au centre métallique dans le solide présenté. Nous avons bien le même métallamacrocycle dans les deux solides mais leur disposition dans l'espace et la connexion ou non de la pyridine libre du métallamacrocycle amènent deux types différents de réseaux monodimensionnels. Nous avons un fil simple dans le cas du tétrafluoroborate, absent des centres de coordination, et un fil moléculaire relié par des interactions de trois types -coordination, métal-métal et π -stacking- dans le cas du triflate qui reste coordonné et qui plus est sur deux centres métalliques différents. Nous allons à présent étudier le dernier réseau que nous avons obtenu avec ce tecton et un sel d'argent. Le solide obtenu va nous aider confirmer nos hypothèses initiales sur la topologie. Surtout quand le réseau obtenu avec l'hexafluoroantimonate d'argent va adopter la topologie imaginée initialement comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

V.2.3. Réseau obtenu avec le 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène **24 et l'hexafluoroantimonate d'argent. $[24.AgSbF_6]_n$, $CHCl_3$**

Ce solide cristallin - produit **50** - est le deuxième obtenu avec le tecton **24** et un sel d'argent mais, contrairement au cas vu précédemment avec le tétrafluoroborate d'argent, nous n'obtenons pas le réseau monodimensionnel. En effet l'analyse de la structure par diffraction des rayons X fait apparaître un réseau bidimensionnel - figure **34**. C'est un résultat que nous pouvions attendre pour le tecton tris-monodentate -figure **2**.

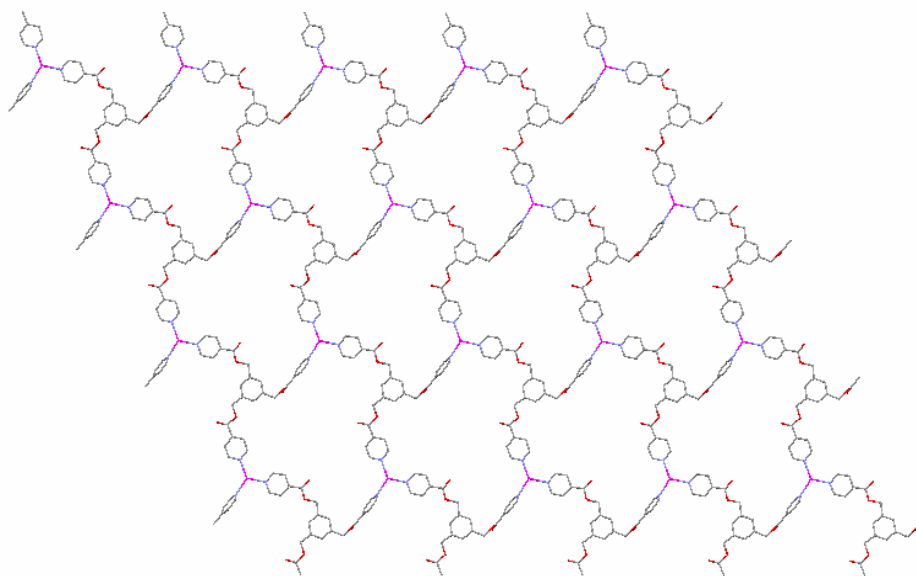


Figure 34 : vue d'un plan du réseau.

Le groupe spatial de cette structure est P-1 et le volume de la maille élémentaire est de $1681,31 (12) \text{ \AA}^3$.

La structure de ce composé permet d'illustrer une prédiction possible du réseau avec un tecton semi-rigide. Ce résultat est dû vraisemblablement au contre-ion. SbF_6^- étant quasiment non-coordinant le cation $\text{Ag}(\text{I})$ est libre pour se lier à trois pôles de coordination différents de trois tectons différents et prendre ainsi une géométrie trigonale plane. Comme le montre la figure 35 les contre-ions se placent entre les plans du réseau pour former des couches fluorées.

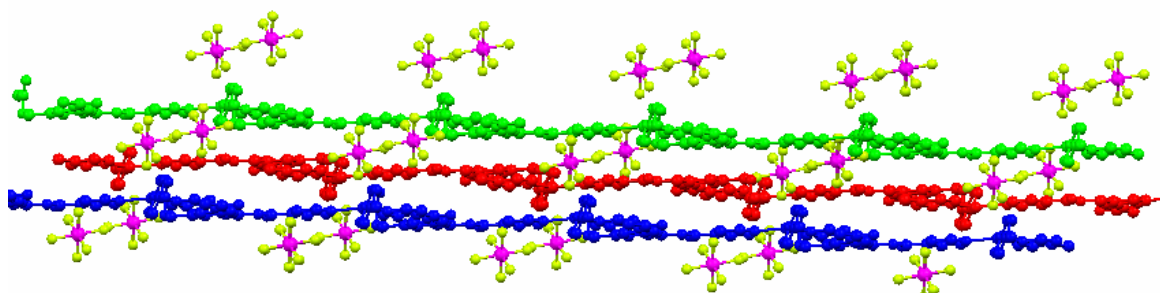


Figure 35 : vue de trois plans successifs du réseau –bleu, rouge et vert- et position des contre-ions par rapport à ces plans.

Des molécules de chloroforme sont présentes dans cette structure dans les plans. La vue selon l'axe a de celle-ci - figure 36 - nous indique le positionnement des molécules de solvant dans

Chapitre IV

des "canaux" dessinés par la superposition des plans. Il n'y a pas de π -stacking entre les différents plans.

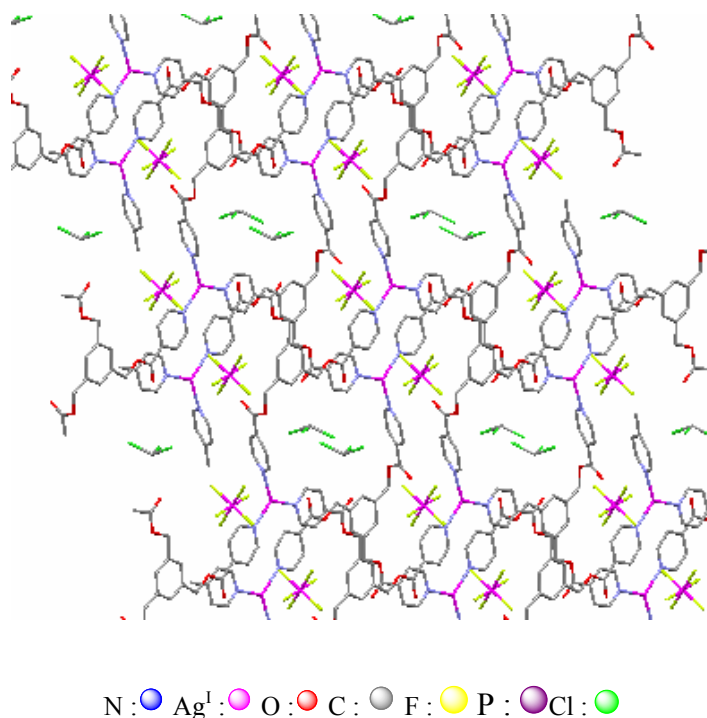


Figure 36 : vue selon l'axe *a*

Pour le moment nous n'avons pas obtenu d'autres composés cristallins avec les sels hexafluorophosphate et hexafluoroarsenate d'argent. Il sera intéressant de pouvoir étudier leur topologie et ainsi d'affiner nos hypothèses sur l'influence de la labilité du contre-ion.

VI. Réflexions sur l'influence du contre-ion ainsi que de la position de l'azote pyridinique sur la topologie des réseaux obtenus.

Compte tenu des résultats obtenus avec les tectons **23** et **24** deux types de comparaison peuvent être envisagés :

- l'influence de la position de l'atome d'azote pyridinique sur la topologie des réseaux formés avec l'hexafluoroantimonate d'argent.
- l'influence de la nature coordinante et de la taille du contre-ion sur la topologie des réseaux obtenus avec le tecton **23**.

Tout d'abord nous allons comparer l'influence de la position de l'azote pyridinique.

En effet en utilisant les mêmes conditions de cristallisation en terme de solvant, non-solvant, quantité déposée pour la diffusion, température de la pièce, protection à la lumière et sel métallique, nous obtenons des solides cristallins par auto-assemblage des tectons **23** et **24** présentant soit un réseau monodimensionnel avec l'azote en méta soit un réseau bidimensionnel pour l'azote en para. Initialement le changement d'angle du site accepteur est de 60° d'angle. Dans le cas de l'azote en position méta ce changement d'orientation permet la chélation sur un centre de coordination de deux sites terminaux d'un même tecton alors que la position para ne permet pas, malgré la légère souplesse apportée par la liaison $-\text{CH}_2-\text{CO}_2-$ par rapport à l'espaceur central, d'obtenir la même connectivité de coordination.

Lorsque l'azote se trouve en position para l'itération d'un motif avec un tecton tris-monodentate divergent et un connecteur métallique acceptant une connectivité de trois mène à une topologie de réseau bidimensionnel - figure **37**.

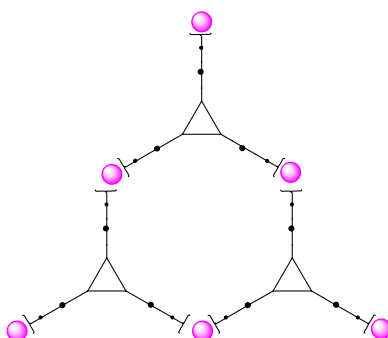


Figure 37 : réseau en alvéole obtenu avec le tecton **24** tris-monodentate semi-rigide.

En jouant uniquement sur l'orientation finale du point de coordination sur le site terminal du tecton nous arrivons à influencer sur le mode de coordination du centre métallique et par la même occasion à changer la topologie du réseau. Mais dans le cas des tectons tris-monodentates le contre-ion influence également cette topologie comme nous allons le voir maintenant.

En effet dans le cas du tecton **23**, toutes conditions de cristallisations étant égales par ailleurs les topologies obtenues des solides auto-assemblés sont différentes selon la nature du contre-ion - coordinant comme le triflate ou faiblement coordinant comme les ions hexafluorés - mais également selon la taille du contre-ion hexafluoré.

Chapitre IV

Nous avons toujours obtenu des réseaux monodimensionnels quelque soit le contre-ion mais le motif itéré et la présence de solvant inclus dans la structure sont différents. Dans le cas le plus simple des réseaux obtenus, avec AsF_6^- et SbF_6^- comme contre-ion, le réseau monodimensionnel est un fil où le solvant est absent et où les contre-ions ne jouent pas de rôle sur le pôle de coordination. Les tailles d'environ 110 et 121 Å³ - respectivement AsF_6^- et SbF_6^- - de ces ions sont à comparer aux 109 Å³ de PF_6^- et cette différence de 1% par rapport à AsF_6^- et de 11% par rapport à SbF_6^- associée à une capacité de coordination plus faible que pour PF_6^- semble suffisante pour imposer une contrainte au système lors de l'auto-assemblage. Celui-ci choisit un motif de type ML qui diffère de celui obtenu avec PF_6^- . Avec le plus petit contre-ion il faut également noter la présence de solvant dans le composé à l'état solide.

Enfin la nature coordinante du triflate permet la formation d'un dimère lors de l'auto-assemblage du tecton **23** avec le sel d'argent. Le triflate agit également sur les pôles de coordination du réseau monodimensionnel mais la présence du dimère et de solvants dans la structure peut être un facteur expliquant la formation d'un motif différent.

Conclusion

Dans cette étude nous avons atteint les objectifs fixés initialement : la synthèse des tectons tris-monodentates semi-rigides originaux et la caractérisation de solides cristallins produits par auto-assemblage des tectons avec des sels métalliques divers. Enfin nous avons pu observer et étudier l'influence du contre-ion du sel métallique sur la topologie des réseaux obtenus. Cette influence, liée à la capacité coordinante du contre-ion, a pu être mise en évidence dans au moins deux réseaux différents. Il reste malgré tout de nombreuses possibilités de recherche sur les conditions de cristallisation pour essayer d'obtenir des composés solides cristallins avec le tecton **24** et les sels d'argent pour nous permettre de réaliser une comparaison avec les réseaux obtenus avec le tecton **23** et ainsi améliorer nos capacités de prédiction sur les topologies que peuvent adopter des tectons tris-monodentates semi-rigides avec des sels d'argent.

Bibliographie :

1. D. Venkataraman, G. B. Gardner, S. Lee, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 11600.
2. A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press: New York, **1993**, 63.
3. D. Venkataraman, S. Lee, J. S. Moore, P. Zhang, K. A. Hirsch, G. B. Gardner, A. C. Covey, C. L. Prentice, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2030.
4. F. C. Pigge, M. D. Buggard, N. P. Rath, *Crystal Growth and Design*, **2003**, *Vol. 3, No. 3*, 331.
5. Y. Yamagiwa, Y. Koreishi, S. Kiyozumi, M. Kobayashi, T. Kamikawa, M. Tsukino, H. Goi, M. Yamamoto, M. Munakata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1996**, *69*, 3317.
6. C.O. Badgett et C.F. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, *69*, 2907.
7. C. H. Hunters, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.
8. C. A. Hunters, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Trans Perkins I*, **1989**, 547.
9. a) J. Langlet, P. Claverie, F. Caron, J. C. Boeue, *Int. J. Quantum Chem.*, **1981**, *19*, 299. b) S. L. Price, A. J. Stone, *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 2859.
10. A. V. Muehldorf, D. Van Engen, J. C. Warner, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 6561.
11. a) M. Rigby; E. B. Smith, W. A. Wahckam, G. C. Maitland, *The Forces between Molecules*; Clarendon: Oxford, **1986**. b) A. D. Buckingham, B. Pullman, *Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers*, Ed. Wiley: Chichester, **1978**, 1-68.
12. M. Loï, M. W. Hosseini, A. Jouaiti, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1981.
13. P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 597.
14. M. Jansen, *Angew. Chem.*, **1987**, *99*, 1136-1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1987**, *26*, 1098.
15. A. J. Welch, S. K. Chapman, Eds. *The Chemistry oh the Copper and Zinc Triads*; RSC: Cambridge, **1993**.
16. G. Van Koten, S. L. James, J. T. B. H. Jastrzebski, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon: Oxford, **1995**, 57.

Chapitre IV

17. G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 1682.
18. H. H. Karsch, U. Z. Schubert, *Naturforsch.*, **1982**, 37b, 186.
19. K. T. Potts, M. Keshavarz-K, F. S. Tham, H. D. Abruna, C. Arana, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32, 4450.

Conclusions et perspectives

Ces réseaux moléculaires obtenus par une approche de tectonique moléculaire sont des solides susceptibles d'applications dans le domaine des matériaux. Leurs propriétés découlant des propriétés physiques et/ou chimiques de leurs constituants moléculaires (tectons). Cependant, à ce jour, l'influence de la flexibilité du tecton, de la nature du métal et de son contre-ion sur la topologie du réseau n'avait pas été étudiée de manière systématique.

Pour conduire cette étude sur les facteurs agissant sur la topologie des réseaux nous avons élaboré quatre familles de tectons organiques et étudié leur propension à former des réseaux moléculaires par coordination.

La première famille synthétisée est basée sur un espaceur flexible de type thioéthylèneglycol fonctionnalisé avec des entités coordinantes de type pyridine dans le but d'étudier l'influence de la flexibilité et de la longueur de l'espaceur sur la topologie des réseaux et de conduire une étude comparative avec des analogues basés sur des oligoéthylèneglycols obtenus précédemment au laboratoire. Nous avons synthétisé dix tectons organiques originaux possédant des ponts oligoéthylène glycol et thioglycol variant en nombre de un à quatre. Ces tectons nous ont permis par la suite l'obtention de multiples cristaux métallo-organiques. Après analyse cristallographique, nous avons pu étudier huit structures de réseaux. Plusieurs réseaux ont été obtenus avec des liaisons de coordination mais certains mettaient également en jeu des liaisons de type π -stacking ou aurophiliques. L'utilisation des sels dont les contre-ions sont fortement coordinants, mais également de sels d'argent aux contre-ions faiblement coordinants a permis l'étude du rôle de la longueur de chaîne de l'espaceur sur la topologie des réseaux. Cette flexibilité a permis l'accès aux centres de coordination de l'espaceur et ainsi a autorisé une grande diversité dans la topologie des réseaux obtenus. Cette flexibilité diminue notre capacité à prédire le mode d'association entre le tecton métallique et le tecton organique. Pour étayer nos hypothèses nous pourrions synthétiser encore plusieurs tectons organiques, lien entre les tectons avec espaceur entièrement oxygéné et ceux avec espaceur soufré.

Par la suite, en utilisant des ligands bis-monodentates basés sur des espaceurs semi-rigides de type pipérazine 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 trio métal-ligand-contre-ion métallique. En effet l'étude des sept structures obtenues met clairement en évidence la différence de topologie de réseaux obtenus

à partir d'un même tecton organique mais avec des sels métalliques dont la labilité des contre-ions varient fortement. Plus le contre-ion reste coordonné au centre métallique plus nous pouvons prédire facilement le mode d'assemblage entre le tecton métallique et le tecton organique. Mais nous avons également pu constater avec des topologies identiques des structures cristallines différentes. Ces différences ne peuvent être imputées qu'à la nature du contre-ion – labilité, taille et géométrie. De manière plus générale, nous avons montré que l'utilisation de ligands semi-rigides permet une certaine prédiction de la topologie des réseaux.

La troisième famille de ligands était basée sur un espaceur rigide de type benzènedithiol difonctionnalisé avec des entités coordinantes de type pyridine. Jusqu'à présent nous n'avons obtenu que deux structures. Les réseaux analysés sont le résultat d'auto-assemblage impliquant les forces de coordination mais également des liaisons de type aurophiliques. Nous avons comparé les résultats obtenus en terme de réseaux avec les équivalents azotés et oxygénés obtenus précédemment au laboratoire mais de plus amples recherches seront nécessaires pour pouvoir véritablement établir des corrélations entre la topologie des réseaux obtenus et l'influence de l'azote, de l'oxygène et du soufre.

Finalement nous avons synthétisé une dernière famille de tectons tris-monodentates semi-rigides qui ont généré de nombreux réseaux par auto-assemblage avec les sels d'argent. Cette série de tectons a permis la mise en évidence la plus flagrante de la différence de comportement des anions hexafluorés lors de la formation du motif itéré dans le réseau. En effet il s'agit de la seule série où l'anion hexafluorophosphate n'influe pas sur la topologie du réseau de la même manière que les anions hexafluoroarsenate et hexafluoroantimonate. Nous avons pu montrer que la flexibilité relative des tectons permettait une diversité de la topologie en fonction du contre-ion.

En conclusion après avoir synthétisé plus de vingt tectons originaux nous avons montré que l'utilisation d'une composante métal/contre-ion judicieusement choisie permet l'obtention d'une grande diversité de topologie toute condition de cristallisation étant égale par ailleurs. Ces études illustrent aussi le fait que plus nos tectons ont de degrés de liberté – flexibilité, longueur de l'espaceur pour le tecton organique ou contre-ion labile pour le tecton métallique - moins la prédictibilité du mode d'assemblage, avec pour corollaire la topologie du réseau généré, est bonne.

Le potentiel présenté par ces nouveaux tectons n'a pas été systématiquement exploré, et de ce fait, il sera intéressant de travailler sur les conditions de cristallisation pour permettre la combinaison de nos tectons avec des sels métalliques ouvrant sur de nouvelles géométries de coordination.

Solvants et appareillages

Solvants et appareillages

Solvants & appareillages

I. Solvants analytiques et solvants anhydres

1. Solvants analytiques

Acétonitrile (SDS-99.5%)	Ethanol (Carlo Erba-99.8%)
Chlorobenzène (Acros-99%)	Méthanol (Carlo Erba-99.8%)
Chloroforme (Carlo Erba-99%)	Nitrométhane (Aldrich-96%)
Dichlorométhane (Carlo Erba-99.5%)	Tétrahydrofuranne (Prolabo-99.9%)
Diméthylsulfoxyde (SDS-99.5%)	Toluène (Carlo Erba-99.5%)

2. Solvants anhydres

THF distillé sur Na/Benzophénone
DMF séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon
Acétonitrile séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon
Ethanol séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon

II. Supports chromatographiques

1. Chromatographies sur colonne

Silice : Kieselgel 60 (0.063-0.2 mm), Merck
Alumine : Aluminiumoxid 90 (0.063-0.2 mm), Merck

2. Chromatographies sur couche mince (CCM)

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

III. Appareils et services

1. RMN

Les spectres RMN- ^1H et ^{13}C ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AC 300 (300 MHz) à 298 K.

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (en proton- ^1H : CDCl_3 ; 7.26 ppm. En Carbone ^{13}C : CDCl_3 ; 77 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, q : quadruplet, ..., m : multiplet)
- Nombre de protons impliqués
- Constante de couplage, s'il y a lieu

2. Point de fusion

Les points de fusion ont été pris en tube capillaire sur un appareil de type Stuart Scientific Melting Point SMP-1 et les valeurs ne sont pas corrigées.

3. Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été réalisées au Service de Microanalyse de Strasbourg, ou par le Service Commun de l'Institut Charles Sadron de Strasbourg.

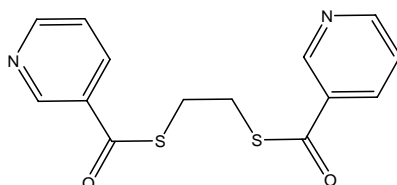
4. Radiocristallographie

Les structures RX ont été résolues dans notre laboratoire par Nathalie Gruber-Kyritsakas sur un diffractomètre X8apex, radiation $\text{MoK}\alpha$ graphite monochromatique.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Synthèse du 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol 1

1 g de 1,2-éthanedithiol dissout dans 50 mL de THF est mis dans un bicol de 250 mL. 7,5 g de chlorure de nicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont additionnés lentement à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est arrêtée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (2,23 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Rendement : 70%

Formule brute : C₁₄H₁₂N₂O₂S₂

Masse molaire : 304.38 g.mol⁻¹

Pf : 113° C

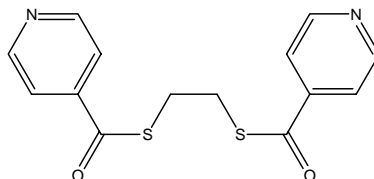
R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 3,4 (s, 4H) ; 7,41 (ddd, 2H, J = 0,9 ; 5,1 ; 8,1) ; 8,2 (dd, 2H, J = 2,1 ; 8,1) ; 8,80 (dd, 2H, J = 1,8 ; 4,8) ; 9,18 (dd, 2H, J = 0,9 ; 2,7).

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 28,81 ; 123,56 ; 132,28 ; 148,56 ; 154 ; 189,8.

Microanalyse : % calculé : C 55,24 ; H 3,97 ; N 9,20 ; O 10,51 ; S 21,07; % trouvé : C 55,3 ; H 4,0 ; N 9,3 ; O 10,5 ; S 21,1.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,2-bis(4-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol 2



1 g de 1,2-éthanedithiol dissous dans 50 mL de THF est mis dans un bicol de 250 mL. 7,5 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont additionnés lentement à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont versés également dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est stoppée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (2,16 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Rendement : 67%

Formule brute : C₁₄H₁₂N₂O₂S₂

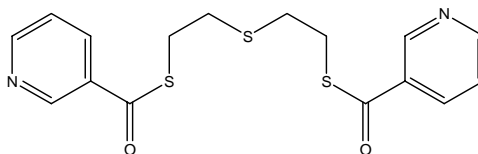
Masse molaire : 304.38 g.mol⁻¹

Pf : 147° C

R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 3,4 (s, 4H) ; 7,75 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5) ; 8,80 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 29,8 ; 120,3 ; 142,7 ; 150,9 ; 190,6.

Microanalyse : % calculé : C 55,24 ; H 3,97 ; N 9,20 ; O 10,51 ; S 21,07 ; % trouvé C 55,3 ; H 4,01 ; N 9,3 ; O 10,5 ; S 21,1.

Synthèse du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane 3

1 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL de THF est mis dans un bicol de 250 mL. 4,62 g de chlorure de nicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont additionnés lentement à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est stoppée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (1,8 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre orangée.

Rendement : 76%

Formule brute : C₁₆H₁₆N₂O₂S₃

Masse molaire : 364,50 g.mol⁻¹

Pf : 45° C

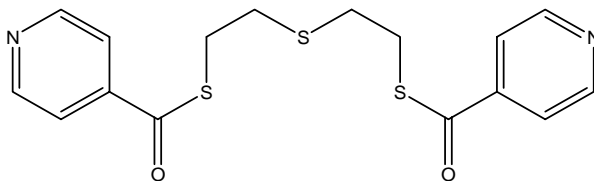
R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,91 (m, 4H) ; 3,37 (m, 4 H) ; 7,40 (ddd, 2 H, J = 0,9 ; 4,5 ; 8,1) ; 8,2 (dt, 2 H, J = 1,8 ; 8,1) ; 8,79 (dd, 2H, J = 1,8 ; 4,8) 9,16(dd, 2H, J = 0,9 ; 2,4) .

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 29,15 ; 31,7 ; 123,54 ; 132,54 ; 148,53 ; 153,94 ; 190.

Microanalyse : % calculé : C 52,72 ; H 4,42 ; N 7,69 ; O 8,78 ; S 26,39; % trouvé : C 52,7 ; H 4,4 ; N 7,4 ; O 8,7 ; S 26,4.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane 4



1 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL de THF est placé dans un bicol de 250 mL. 4,62 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont additionnés lentement à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est stoppée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (1 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre orangée.

Rendement : 43%

Formule brute : C₁₆H₁₆N₂O₂S₃

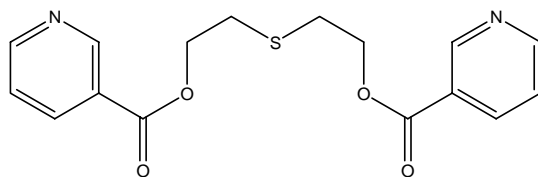
Masse molaire : 364,50 g.mol⁻¹

Pf : 72° C

R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,89 (m, 4H) ; 3,35 (m, 4H) ; 7,71 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5) ; 8,77 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 29,23 ; 31,53 ; 120,27 ; 142,84 ; 150,9 ; 190,8.

Microanalyse : % calculé : C 52,72 ; H 4,42 ; N 7,69 ; O 8,78 ; S 26,39 ; % trouvé : C 52,8 ; H 4,4 ; N 7,4 ; O 8,7 ; S 26,4.

Synthèse du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 5

1 g de 1,7-dihydroxy-4-thiaheptane dissous dans 50 mL de THF est placé dans un bicol de 250 mL. 5,83 g de chlorure de nicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont additionnés lentement à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est arrêtée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (2,18 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre orangée.

Rendement : 80%

Formule brute : C₁₆H₁₆N₂O₄S

Masse molaire : 332,37 g.mol⁻¹

Pf : 91° C

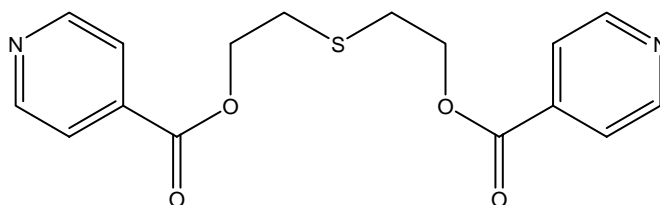
R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,99 (t, 4H, J = 6,6) ; 4,54 (t, 4H, J = 6,6) ; 7,39 (dd, 2H, J = 4,8 ; 7,8) ; 8,27 (dt, 2H, J = 1,8 ; 7,8) 8,77 (dd, 2H, J = 1,8 ; 4,8) 9,21 (d, 2H, J = 2,1).

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,78 ; 64,00 ; 123,34 ; 137,13 ; 150,95 ; 153,61 ; 165,03.

Microanalyse : % calculé : C 57,82 ; H 4,85 ; N 8,43 ; O 19,25 ; S 9,65 ; % trouvé : C 57,78 ; H 4,84 ; N 8,40 ; O 19,2 ; S 9,78.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane 6



1 g de 1,7-dihydroxy-4-thiaheptane dissous dans 50 mL de THF est mis dans un bicol de 250 mL. 5,83 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 50 mL de THF sont lentement additionnés à l'aide d'une ampoule à addition. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le ballon avant de faire chauffer l'ensemble à reflux. Après 4 jours de reflux la réaction est stoppée - le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le brut obtenu est passé sur une colonne de chromatographie et le produit (1,3 g) sort dans la portion obtenue avec l'éluant suivant : dichlorométhane/méthanol 98/2. Le produit se présente sous la forme d'une poudre orangée.

Rendement : 48%

Formule brute : C₁₆H₁₆N₂O₄S

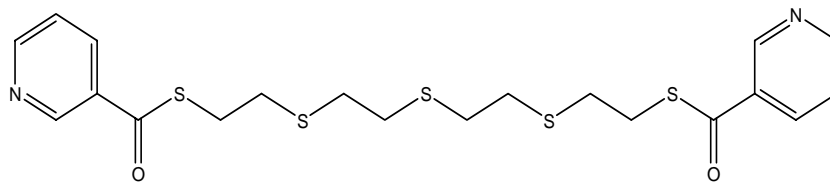
Masse molaire : 332,37 g.mol⁻¹

Pf : 65° C

R.M.N. ¹H (CDCl₃, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,9 (t, 4H, J = 6,9) ; 4,5 (t, 4H, J = 6,9) ; 7,81 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5) ; 8,75 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ¹³C (CDCl₃, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,70 ; 64,30 ; 122,82 ; 136,98 ; 150,69 ; 164,90.

Microanalyse : % calculé : C 57,82 ; H 4,85 ; N 8,43 ; O 19,25 ; S 9,65 ; % trouvé : C 57,78 ; H 4,84 ; N 8,40 ; O 19,20 ; S 9,78.

Synthèse du 1,13-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7,10,13-pentathiatridecane 7

2 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL d'éthanol anhydre sont mis dans un bicol de 250 mL. 600 mg de sodium métallique sont dissous dans la solution. 3,25 g de 2-bromoéthanol sont additionnés très lentement à l'aide d'une seringue. L'ensemble est porté à reflux pendant 18 h. Le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6 et en révélant les taches avec un mélange sulfochromique. La solution se refroidit seule à température ambiante puis la solution est filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du diéthyl éther puis séché toute la nuit à la pompe à palettes. 1,72 g d'un solide couleur crème sont obtenus. 1 g de ce solide est ensuite prélevé pour être déposé dans un bicol de 25 mL, 640 mg de thiourée et 5 mL d'acide chlorhydrique qui fait office de solvant y sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 4 jours, il revient à température ambiante seul après arrêt du chauffage puis 1,4 g de KOH dissous dans 10 mL d'eau distillée sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à nouveau reflux pendant une nuit. Après ce temps le chauffage est stoppé, une extraction eau/dichlorométhane est réalisée et la phase organique est séchée avec MgSO_4 puis évaporée. 600 mg de 1,13-dimercapto-4,7,10-trithiatridecane sont obtenus.

300 mg de 1,13-dimercapto-4,7,10-trithiatridecane sont ensuite dissous dans 30 mL de THF fraîchement distillé ainsi que 780 mg de chlorure de nicotinoyl. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le tout qui est chauffé à reflux pendant 24 h. Le solvant est ensuite évaporé à la pompe à membrane et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et évaporée. 170 mg d'un solide orange pateux sont obtenus.

Rendement : 32%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$

Masse molaire : $484.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

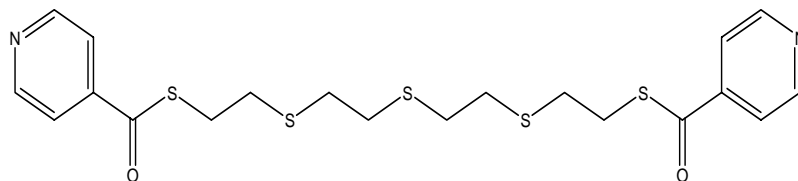
T_{fus} : 62° C

Partie expérimentale

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,87 (m, 12H) ; 3,30 (m, 4H) ; 8,18 (m, 2H) ; 8,64 (m, 2H) 8,79 (m ; 2H) ; 9,16 (m ; 2H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 29,18; 31,6 ; 32,11 ; 38,56 ; 123 ; 134 ; 147 ; 148 ; 150 ; 154.

Microanalyse : % calculé : C 49,56 ; H 4,99 ; N 5,78 ; O 6,60 ; S 33,07; % trouvé : C 49,0 ; H 5,0 ; N 5,7 ; O 6,5 ; S 33,0.

Synthèse du 1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,4,7,10,13-pentathiatridecane 8

2 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL d'éthanol anhydre sont mis dans un bicol de 250 mL. 600 mg de sodium métallique sont dissous dans la solution. 3,25 g de 2-bromoéthanol sont additionnés très lentement à l'aide d'une seringue. L'ensemble est porté à reflux pendant 18 h. Le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6 et en révélant les taches avec un mélange sulfochromique. La solution se refroidit seule à température ambiante puis la solution est filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du diéthyl éther puis séché toute la nuit à la pompe à palettes. 1,72 g d'un solide couleur crème sont obtenus. 1 g de ce solide est ensuite prélevé pour être déposé dans un bicol de 25 mL, 640 mg de thiourée et 5 mL d'acide chlorhydrique qui fait office de solvant y sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 4 jours, il revient à température ambiante seul après arrêt du chauffage puis 1,4 g de KOH dissous dans 10 mL d'eau distillée sont ajoutés. L'ensemble est chauffé à nouveau reflux pendant une nuit. Après ce temps le chauffage est stoppé, une extraction eau/dichlorométhane est réalisée et la phase organique est séchée avec MgSO_4 . La phase organique est évaporée et 600 mg de 1,13-dimercapto-4,7,10-trithiatridecane sont obtenus. 300 mg de 1,13-dimercapto-4,7,10-trithiatridecane sont ensuite dissous dans 30 mL de THF fraîchement distillé ainsi que 780 mg de chlorure d'isonicotinoyl. 5 mL de triéthylamine sont également versés dans le tout qui est chauffé à reflux pendant 24 h. Le solvant est ensuite évaporé à la pompe à membrane et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et évaporée. 150 mg d'un solide jaune sont obtenus.

Rendement : 34%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_5$

Masse molaire : $484.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

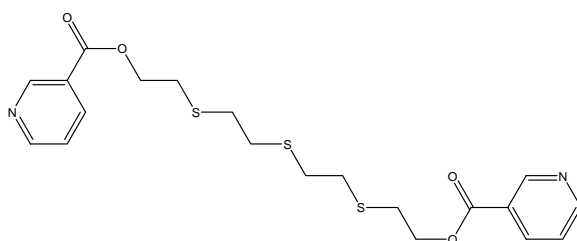
Pf : 42°C

Partie expérimentale

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,85 (m, 12H) ; 3,30 (m, 4H) ; 7,72 (m, 4H) ; 8,77 (m, 4H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 29,33; 31,59 ; 32,2 ; 120,27 ; 139,00 ; 142,8 ; 150,88 ; 190,82.

Microanalyse : % calculé : C 49,56 ; H 4,99 ; N 5,78 ; O 6,60 ; S 33,07; % trouvé : C 49,0 ; H 5,0 ; N 5,7 ; O 6,5 ; S 33,0.

Synthèse du 1,13-bis(3-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane 9

2 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL d'éthanol anhydre sont mis dans un bicol de 250 mL. 600 mg de sodium métallique sont dissous dans la solution. 3,25 g de 2-bromoéthanol sont additionnés très lentement à l'aide d'une seringue. L'ensemble est porté à reflux pendant 18h. Le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6 et en révélant les taches avec un mélange sulfochromique. La solution se refroidit seule à température ambiante une fois le chauffage coupé puis la solution est filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du diéthyl éther puis séché toute la nuit à la pompe à palettes. 1,72 g d'un solide couleur crème sont obtenus. 200 mg de ce solide sont introduits dans un bicol de 50 mL avec 375 mg de chlorure de nicotinoyl. L'ensemble est dissous dans 30 mL de THF distillé et 5 mL de triéthylamine sont ajoutés. La solution est portée à reflux pendant 18 h. Le solvant est évaporé à la fin de la réaction puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique obtenue est séchée avec $MgSO_4$ et évaporée. 203 mg d'un solide orangé sont obtenus.

Rendement : 58%

Formule brute : $C_{20}H_{24}N_2O_4S_3$

Masse molaire : $452.60 \text{ g.mol}^{-1}$

Pf : 90° C

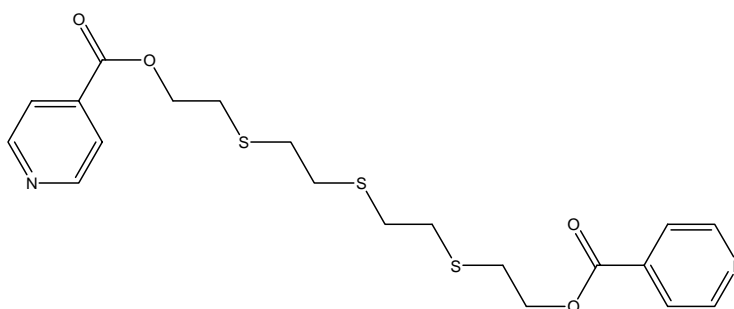
R.M.N. ^1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,82 (s, 8H) ; 2,93 (t, 4H, $J = 6,9$) ; 4,41 (t, 4H, $J = 6,9$) ; 7,40 (ddd, 2H, $J = 0,6$; 4,8 ; 7,8) ; 8,30 (dt, 2H, $J = 0,6$; 7,1) ; 8,78 (dd, 2H, $J = 4,8$; 1,8) ; 9,23 (d, 2H, $J = 1,8$) .

R.M.N. ^{13}C ($CDCl_3$, 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,64 ; 32,33 ; 64,18 ; 91,12 ; 123,37 ; 137,20 ; 150,89 ; 153,53 ; 165,01.

Microanalyse : % calculé : C 53,08 ; H 5,34 ; N 6,19 ; O 14,14 ; S 21,25% ; trouvé : C 53,1 ; H 5,4 ; N 6,2 ; O 14,0 ; S 21,2.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane 10



2 g de diéthylène thioglycol dissous dans 50 mL d'éthanol anhydre sont mis dans un bicol de 250 mL. 600 mg de sodium métallique sont dissous dans la solution. 3,25 g de 2-bromoéthanol sont additionnés très lentement à l'aide d'une seringue. L'ensemble est porté à reflux pendant 18h. Le suivi de l'avancement de la réaction est réalisé par CCM sur silice en éluant avec un mélange dichlorométhane/méthanol 94/6 et en révélant les taches avec un mélange sulfochromique. La solution se refroidit seule à température ambiante une fois le chauffage coupé puis la solution est filtrée. Le solide obtenu est lavé avec du diéthyl éther puis séché toute la nuit à la pompe à palettes. 1,72 g d'un solide couleur crème sont obtenus. 200 mg de ce solide sont introduits dans un bicol de 50 mL avec 375 mg de chlorure d'isonicotinoyl. L'ensemble est dissous dans 30 mL de THF distillé et 5 mL de triéthylamine sont ajoutés. La solution est portée à reflux pendant 18 h. Le solvant est évaporé à la fin de la réaction puis une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique obtenue est séchée avec MgSO_4 et évaporée. 189 mg d'un solide orangé sont obtenus.

Rendement : 54%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$

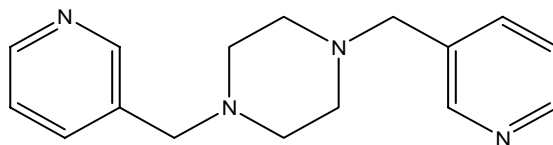
Masse molaire : $452.60 \text{ g.mol}^{-1}$

Pf : 65°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,82 (s, 8H) ; 2,93 (t, 4H, $J = 6,9$) ; 4,45 (t, 4H, $J = 6,9$) ; 7,84 (d, 4H, $J = 4,5$) ; 8,79 (d, 4H, $J = 4,5$).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,58 ; 32,32 ; 64,49 ; 122,91 ; 139,66 ; 150,57 ; 179,30 ; 192,92.

Microanalyse : % calculé : C 53,08 ; H 5,34 ; N 6,19 ; O 14,14 ; S 21,25% ; trouvé : C 53,0 ; H 5,4 ; N 6,2 ; O 14,1 ; S 21,2.

Synthèse du N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine 11

265 mg de pipérazine sont placés dans un bicol de 250 mL ainsi que 1 g de 3-bromométhylpyridine et 1,1 g de KCO_3 dans 100ml d'acétonitrile provenant d'une bouteille de qualité analytique mise sur tamis moléculaire. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 96 h puis le traitement de la réaction est réalisé. Le solvant est évaporé, un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ est utilisé pour l'extraction, la phase organique est séchée à l'aide de MgSO_4 et cette phase est finalement évaporée à l'évaporateur rotatif. Ensuite une filtration sur colonne d'alumine est réalisée avec comme éluant du dichlorométhane au début pour éliminer l'excès de bromométhylpyridine dans la première fraction de 50 ml puis en continuant avec du dichlorométhane. Le produit sort sur 23 fractions de 100 ml. 342 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 41%

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4$

Masse molaire : $268.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 95°C

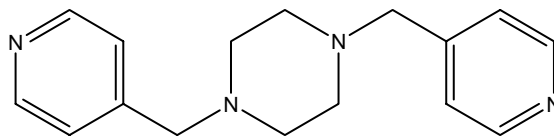
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,47 (s, 8H) ; 3,52 (s, 4H) ; 7,24 (dd, 2H, $J = 5,1 ; 8,4$) ; 7,64 (d, 2H, $J = 8,4$) ; 8,50 (dd, 2H, $J = 1,5 ; 5,1$) ; 8,53 (d, 2H, $J = 1,5$) .

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : 52,95 ; 60,14 ; 123,29 ; 136,73 ; 148,61 ; 150,49 ; 151,86.

Microanalyse : % calculé: C 71,61 ; H 7,51 ; N 20,88 ; % trouvé : C 71,3 ; H 7,4 ; N 20,8.

Partie expérimentale

Synthèse du N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine 12



265 mg de pipérazine sont placés dans un bicol de 250 mL ainsi que 1 g de 4-bromométhylpyridine et 4,8 g de KCO_3 dans 100ml d'acétonitrile provenant d'une bouteille de qualité analytique mise sur tamis moléculaire. L'ensemble est chauffé à reflux pendant 96 h puis le traitement de la réaction est réalisé. Le solvant est évaporé, un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ est utilisé pour l'extraction, la phase organique est séchée à l'aide de MgSO_4 et cette phase est finalement évaporée à l'évaporateur rotatif. Ensuite une filtration sur colonne d'alumine est réalisée avec comme éluant du dichlorométhane au début pour éliminer l'excès de bromométhylpyridine dans la première fraction de 50 ml puis en continuant avec du dichlorométhane. Le produit sort sur seize fractions. 1,4 g d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 45%

Formule brute : $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_4$

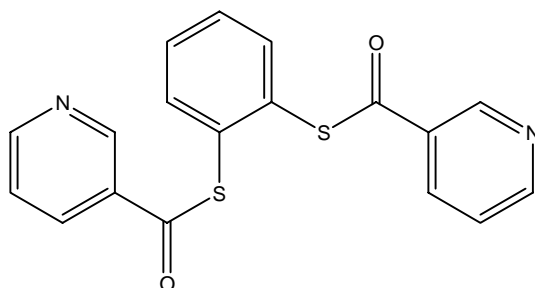
Masse molaire : $268.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 180°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 2,49 (s, 8H) ; 3,51 (s, 4H) ; 7,24 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5) ; 8,53 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : 53,11 ; 61,68 ; 123,85 ; 147,5 ; 149,79.

Microanalyse : % calculé: C 71,61 ; H 7,51 ; N 20,88 ; % trouvé : C 71,0 ; H 7,5 ; N 20,9.

Synthèse du 1,2-bis(3-thiocarbonylpyridyl)benzène 13

250 mg de 1,2-benzènedithiol dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés sont placés dans un bicol de 50 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de triéthylamine. Puis 1,25 g de chlorure de nicotinoyl dissous dans 25 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 350 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 56%

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

Masse molaire : $352,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 57°C

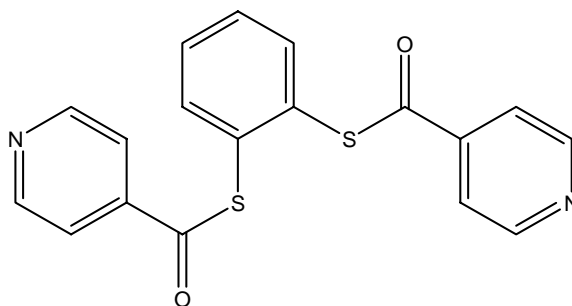
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 7,42 (ddd, 4H, $J = 0,9 ; 4,8 ; 8,1$) ; 7,61 (m, 2H) ; 7,77(m, 2H) ; 8,23 (dt, 2H, $J = 1,8 ; 8,5$) ; 8,8 (dd ; 2H ; $J = 2,1 ; 4,8$).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 123,7 ; 131,1 ; 132,3 ; 132,35 ; 134,95 ; 148,64 ; 154,12 ; 187,75.

Microanalyse : % calculé : C 61,35; H 3,43; N 7,95 ; O 9,08 ; S 18,19; % trouvé : C 61,3; H 3,4 ; N 8,0 ; O 9,1 ; S 18,2.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,2-bis(4-thiocarboxypyridyl)benzène 14



250 mg de 1,2-benzènedithiol dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés sont placés dans un bicol de 50 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de triéthylamine. Puis 1,25 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 25 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 450 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 73%

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

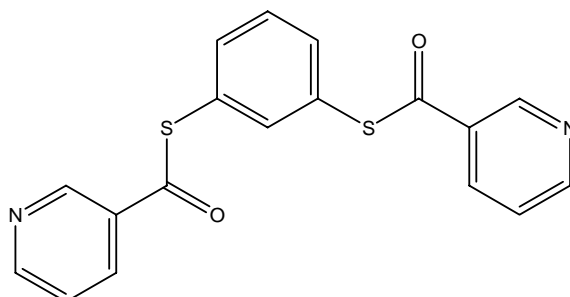
Masse molaire : $352,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 136°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 7,61 (m, 4H) ; 7,77 (m, 6H) ; 8,81 (d, 2H, J = 4,8).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 120,48 ; 131,25 ; 132,1 ; 137,31 ; 142,42 ; 151,00 ; 188,5.

Microanalyse : % calculé : C 61,35; H 3,43; N 7,95 ; O 9,08 ; S 18,19; % trouvé : C 61,4; H 3,4 ; N 7,98 ; O 9,1 ; S 18,2.

Synthèse du 1,3-bis(3-thiocarbonylpyridyl)benzène 15

250 mg de 1,3-benzènedithiol dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés sont placés dans un bicol de 50 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de triéthylamine. Puis 1,25 g de chlorure de nicotinoïl dissous dans 25 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 420 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 68%

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

Masse molaire : $352,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 86°C

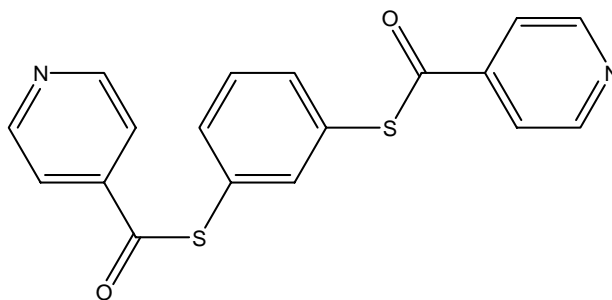
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 7,38-7,70 (m, 6H) ; 8,23 (m, 2H) ; 8,8 (m; 2H) ; 9,25(m, 2H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 123,73 ; 127,76 ; 130,16 ; 132,07 ; 134,87 ; 148,62 ; 154,18 ; 188,07.

Microanalyse : % calculé : C 61,35; H 3,43; N 7,95 ; O 9,08 ; S 18,19; % trouvé : C 61,4; H 3,4 ; N 7,9 ; O 9,1 ; S 18,2.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,3-bis(4-thiocarboxypyridyl)benzène 16



250 mg de 1,3-benzènedithiol dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés sont placés dans un bicol de 50 mL auxquels sont ajoutés 5 mL de triéthylamine. Puis 1,25 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 25 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 140 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 23%

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

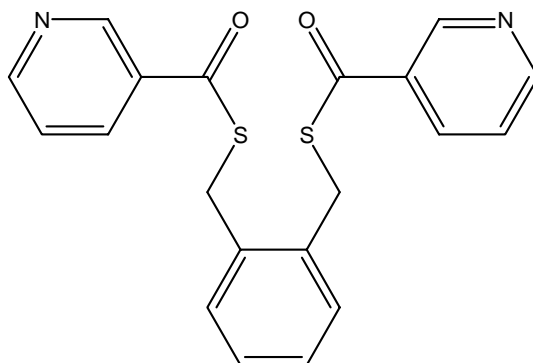
Masse molaire : $352,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 98°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 7,50 (m, 4H) ; 7,75 (m, 4H) ; 8,8 (m, 4H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 120,53 ; 127,41 ; 130,30 ; 133,43 ; 136,29 ; 142,52 ; 150,92 ; 188,88.

Microanalyse : % calculé : C 61,35 ; H 3,43 ; N 7,95 ; O 9,08 ; S 18,19 ; % trouvé : C 61,4 ; H 3,4 ; N 7,9 ; O 9,1 ; S 18,2.

Synthèse du 1,2-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène 17

125 mg de 1,2-dimercaptométhylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. 530 mg de chlorure de nicotinoyl dissous dans 15 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 230 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 82%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Masse molaire : $380,42\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 114°C

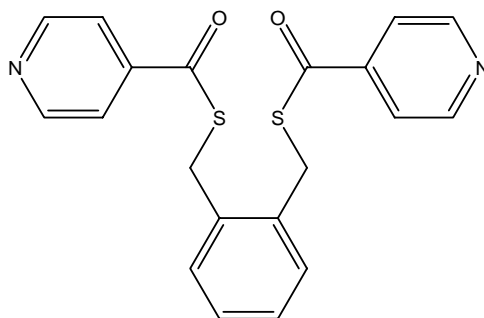
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,48 (s, 4H) 7,27 (m, 2 H) ; 7,40 (m, 4H) ; 8,19 (dt, 2H, $J = 1,8 ; 8,1$) ; 8,77 (dd, 2H, $J = 1,5 ; 4,8$) ; 9,15 (d, 2H, $J = 1,8$).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,83 ; 123,56 ; 128,43 ; 130,97 ; 132,26 ; 134,64 ; 135,11 ; 148,53 ; 153,91 ; 189,63.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,0 ; H 4,3 ; N 7,4 ; O 8,4 ; S 16,8.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,2-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène 18



125 mg de 1,2-mercaptométhylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. 530 mg de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 15 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 190 mg d'un solide jaunâtre sont obtenus.

Rendement : 68%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

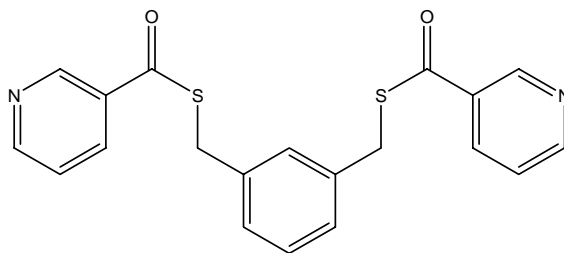
Masse molaire : $380,42 \text{ g.mol}^{-1}$

Pf : 54°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,4 (s, 4H) 7,27 (dd, 2H, $J = 3,6 ; 5,7$) ; 7,42 (dd, 2H, $J = 3,6 ; 5,7$) ; 7,72 (dd, 4H, $J = 4,5 ; 1,5$) ; 8,79 (d, 4H, $J = 5,7$).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 30,98 ; 120,31 ; 128,53 ; 130,98 ; 134,86 ; 142,70 ; 150,90 ; 190,39.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,1 ; H 4,2 ; N 7,3 ; O 8,4 ; S 16,8.

Synthèse du 1,3-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène 19

125 mg de 1,3-mercaptopméthylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. Puis 530 mg de chlorure de nicotinoyl dissous dans 15 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 270 mg d'un solide couleur crème sont obtenus.

Rendement : 97%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Masse molaire : $380,42\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 56°C

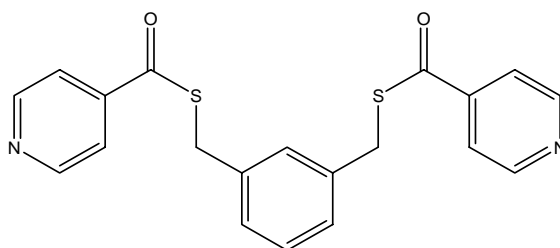
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,33 (s, 4H) 7,29 (m, 3H) ; 7,40 (m, 3 H) ; 8,19 (dt, 2H, $J = 1,8 ; 8,1$) ; 8,77 (d, 2H, $J = 4,8$) ; 9,15 (s, 2H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 33,125 ; 123,54 ; 128,23 ; 129,17 ; 129,54 ; 132,33 ; 134,59 ; 137,53 ; 148,54 ; 153,87 ; 189,73.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,2 ; H 4,2 ; N 7,4 ; O 8,4 ; S 16,8.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,3-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène 20



125 mg de 1,3-mercaptométhylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. Puis 530 mg de chlorure d'isonicotinoyl dissous sont additionnés dans 15 mL de THF. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 250 mg d'un solide couleur crème sont obtenus.

Rendement : 89%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

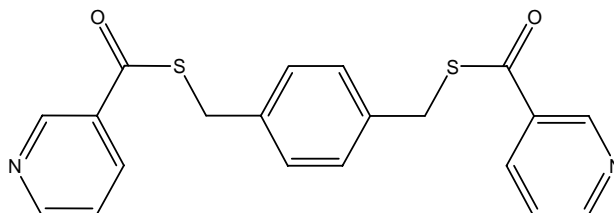
Masse molaire : $380,42\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 53°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,29 (s, 4H) 7,29 (m, 3H) ; 7,34 (s, 1H) ; 7,67 (m, 4H) ; 8,74 (m, 4H).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 33,33 ; 120,28 ; 128,28 ; 129,22 ; 129,52 ; 136,99 ; 142,73 ; 150,86 ; 190,42.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,1 ; H 4,2 ; N 7,3 ; O 8,4 ; S 16,8.

Synthèse du 1,4-bis(méthyl-3-thiocarbonylpyridyl)benzène 21

125 mg de 1,4-mercaptopméthylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. Puis 530 mg de chlorure de nicotinoïl dissous dans 15 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 200 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 83%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

Masse molaire : $380,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 127°C

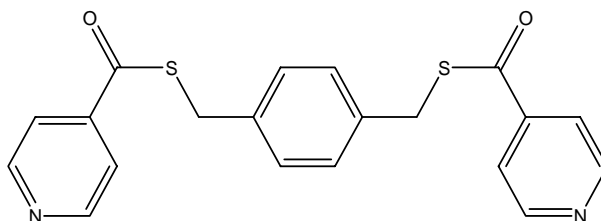
R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,33 (s, 4H) 7,33 (s, 4H) ; 7,40(dd, 2H, J = 5,1 ; 7,8) ; 8,20 (dt, 2H, J = 2,1 ; 8,1) ; 8,77 (dd, 2H, J = 1,5 ; 4,5) ; 9,16 (d, 2H, J = 1,5).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 32,99 ; 123,55 ; 129,39 ; 134,62 ; 136,34 ; 148,49 ; 153,82.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,1 ; H 4,2 ; N 7,3 ; O 8,4 ; S 16,8.

Partie expérimentale

Synthèse du 1,4-bis(méthyl-4-thiocarbonylpyridyl)benzène 22



125 mg de 1,4-mercaptométhylbenzène placés dans un bicol de 50 mL sont dissous dans 15 mL de THF fraîchement distillés auxquels sont ajoutés 3 mL de triéthylamine. Puis 530 mg de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 15 mL de THF sont additionnés. L'ensemble est porté à reflux durant toute une nuit. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé et une extraction eau/dichlorométhane est réalisée. La phase organique est séchée avec MgSO_4 et est évaporée à la pompe à membrane. Le brut obtenu est passé sur colonne de filtration SiO_2 avec comme éluant du dichlorométhane puis un mélange dichlorométhane/méthanol 99/1. 171 mg d'un solide blanc sont obtenus.

Rendement : 71%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$

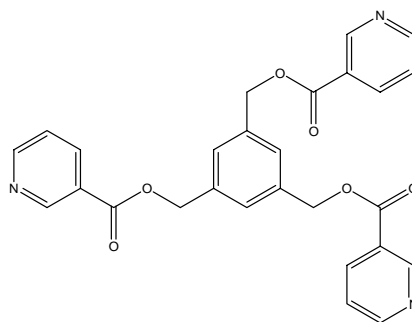
Masse molaire : $380,42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 134°C

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 4,31 (s, 4H) 7,33 (s, 4H) ; 7,73 (dd, 4H, J = 1,5 ; 4,5) ; 8,77 (dd, 4H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 33,14 ; 120,31 ; 129,41 ; 136,18 ; 142,83 ; 148,82 ; 150,85.

Microanalyse : % calculé : C 63,14 ; H 4,24 ; N 7,36 ; O 8,41 ; S 16,85 ; % trouvé : C 63,1 ; H 4,2 ; N 7,3 ; O 8,4 ; S 16,8.

Synthèse du 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 23

3 g de LiAlH_4 dissous dans 15 mL de THF sont placés dans un bicol de 250 mL. L'addition de 4,97 g du triméthyl ester de l'acide trimésique dissous dans 80 mL se fait lentement à l'aide d'une ampoule à addition pendant 1h et le ballon est placé dans la glace pendant toute l'addition. Le mélange est ensuite agité a température ambiante et le suivi de l'avancement de la réaction se fait par CCM sur silice avec comme éluant un mélange dichlorométhane/méthanol 95/5. Au bout de deux heures l'excédent du réducteur est neutralisé avec 3 mL d'eau puis 3 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 15%. L'ensemble est filtré ensuite sur fritté pour enlever les hydroxides obtenus et le solide est rincé plusieurs fois avec du THF. La phase organique est évaporée et le résidu solide est séché 12 h avec une pompe à palette. 2 g d'un solide blanc, qui se révèle être le bon intermédiaire de réaction grâce à la R.M.N, sont obtenus. 1 g de ce produit est ensuite utilisé pour réaliser la réaction d'estérification avec le chlorure de nicotinoyl. 3,4 g de chlorure de nicotinoyl dissous dans 30 mL de THF fraîchement distillé sont placés dans un bicol de 250 mL ainsi que 15 mL de triéthylamine, puis le triol est lentement additionné en goutte à goutte - dissous dans 50 mL de THF. Le mélange est agité pendant quatre jours et l'avancement de la réaction est quantifiée par des CCM régulières. Les CCM sont réalisées sur plaque de silice et l'éluant utilisé est un mélange dichlorométhane/méthanol 95/5. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé puis une extraction dichlorométhane/ Na_2CO_3 saturé est réalisée. Ensuite la phase organique obtenue est séchée sur MgSO_4 . 1,55 g d'un solide blanc sont finalement obtenus.

Rendement : 54%

Formule brute : $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$

Masse molaire : $483,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

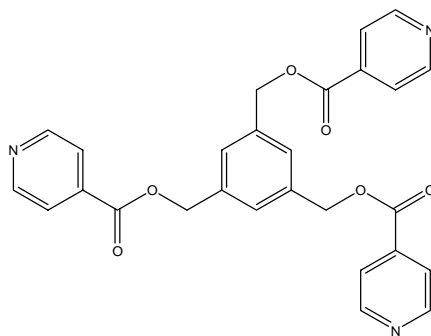
Pf : 118°C

Partie expérimentale

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 5,43 (s, 6H) ; 7,39 (ddd, 3H, J = 0,9 ; 4,8 ; 8,1) ; 7,53 (s, 3H) ; 8,31 (dt, 3H, J = 1,8 ; 8,1) ; 8,78 (dd, 3H, J = 1,8 ; 4,8) ; 9,26 (dd, 3H, J = 0,9 ; 2,1).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 66,45 ; 123,36 ; 125,78 ; 128,12 ; 150,99 ; 153,67 ; 165,01

Microanalyse : % calculé : C 67,08 ; H 4,38 ; N 8,69 ; O 19,86 ; trouvé : C 66,63 ; H 4,41 ; N 8,63 ; O 19,80.

Synthèse du 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène 24

3 g de LiAlH_4 dissous dans 15 mL de THF sont placés dans une bicol de 250 mL. L'addition de 4,97 g du triméthyl ester de l'acide trimésique dissous dans 80 mL se fait lentement à l'aide d'une ampoule à addition pendant une heure et le ballon est placé dans la glace pendant toute l'addition. Le mélange est ensuite agité à température ambiante et le suivi et l'avancement de la réaction se fait par CCM sur silice avec comme éluant un mélange dichlorométhane/méthanol 95/5. Au bout de deux heures l'excédent du réducteur est neutralisé avec 3 mL d'eau puis 3 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 15%. L'ensemble est filtré ensuite sur fritté pour enlever les hydroxides obtenus et le solide est rincé plusieurs fois avec du THF. La phase organique est évaporée et le résidu solide est séché 12 h avec une pompe à palette. 2 g d'un solide blanc, qui se révèle être notre bon intermédiaire de réaction grâce à la R.M.N., sont obtenus 1 g de ce produit est ensuite utilisé pour réaliser la réaction d'estérification avec le chlorure d'isonicotinoyl. 3,4 g de chlorure d'isonicotinoyl dissous dans 30 mL de THF fraîchement distillé ainsi que 15 mL de triéthylamine sont placés dans un bicol de 250 mL puis le triol est lentement additionné en goutte à goutte – dissous dans 50 mL de THF-. Le mélange est agité pendant quatre jours et l'avancement de la réaction est quantifiée par des CCM régulières. Les CCM sont réalisées sur plaque de silice et l'éluant utilisé est un mélange dichlorométhane/méthanol 95/5. Une fois la réaction terminée le solvant est évaporé puis une extraction dichlorométhane/ Na_2CO_3 saturé est réalisée. Ensuite la phase organique obtenue est séchée sur MgSO_4 . 1,3 g d'un solide blanc sont finalement obtenus.

Rendement : 45%

Formule brute : $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_6$

Masse molaire : $483,48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pf : 123°C

Partie expérimentale

R.M.N. ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K, ppm) : δ 5,42 (s, 6H) ; 7,51 (s, 3H) ; 7,85 (dd, 6H, J = 1,5 ; 4,5) ; 8,77 (dd, 6H, J = 4,5 ; 1,5).

R.M.N. ^{13}C (CDCl_3 , 50 MHz, 298K, ppm) : δ 66,74 ; 122,84 ; 128,26 ; 136,98 ; 150,71 ; 164,88.

Microanalyse : % calculé : C 67,08 ; H 4,38 ; N 8,69 ; O 19,86 ; trouvé : C 66,63 ; H 4,41 ; N 8,63 ; O 19,80.

Mode opératoire d'obtention des composés cristallins métallo-organiques.

Produit 14 : **1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène**

Dans un tube de cristallisation ($L = 15$ cm, $\varnothing = 0,4$ cm) est introduit du 1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène (1,5 mg, $4 \cdot 10^{-5}$) dissous dans 0,5 ml de chloroforme suivie par la déposition lente de 0,5 ml d'une solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50). On dispose finalement un ml d'une solution éthanolique de tétrafluoroborate d'argent (1 mg, $3,7 \cdot 10^{-5}$). Le tube est ensuite fermé par un septum en caoutchouc, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et laissé à température ambiante. Après sept jours des cristaux incolores sont apparus, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X. Après analyse nous avons réalisé que les cristaux formés étaient composés uniquement du tecton de départ et qu'ils ne contenaient pas de sel métallique.

Produit 25 : **[1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol.HgCl₂]**

Dans un tube de cristallisation ($L = 15$ cm, $\varnothing = 0,4$ cm) est introduit du 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol (3 mg, $9,8 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans un ml de chloroforme suivie d'une solution éthanolique de chlorure de mercure (1 mg dissous dans 1 ml ; $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Partie expérimentale

Produit 26 : [1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol.ZnCl₂]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol (3 mg, $9,8.10^{-5}$ mol) dissous dans un ml de chloroforme suivie d'une solution éthanolique de chlorure de zinc (1 mg dissous dans 1 ml ; $7,3.10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 27 : [1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane.Ag(BF₄)]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane (1,5 mg, $4,5.10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de tétrafluoroborate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $4,8.10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après diffusion complète on obtient des cristaux incolores de petite taille sur toute la surface du tube et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 28 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane. Ag(BF₄)]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane (1,5 mg, $4,5.10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de tétrafluoroborate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $4,8.10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex.

Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 29 : [1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane. AgPF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane (1,5 mg, $3,3 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluorophosphate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines de diffusion et une semaine d'évaporation des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de tampon initiale, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 30 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane. AgPF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane (1,5 mg, $4,1 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluorophosphate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines de diffusion des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de tampon initiale, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Partie expérimentale

Produit 31 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane.AgAsF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane (1,5 mg, $4,1 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroarsenate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,4 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines de diffusion des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de tampon initiale, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 32 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane.AgSbF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane (1,5 mg, $4,1 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroantimonate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines de diffusion des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de tampon initiale, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 33 : [1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane.Ag(SbF₆)]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane (1,5 mg, 4,5.10⁻⁵mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroantimonate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, 3.10⁻⁵mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après diffusion complète – environ quatre semaines- on obtient des cristaux incolores de petite taille sur toute la surface du tube et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 34 : [N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine.(C₂H₅OH)₂.(ZnCl₂)₂]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine (3 mg, 11.10⁻⁵mol) dissous dans un ml de chloroforme suivie d'une solution éthanolique de chlorure de zinc (1 mg dissous dans 1 ml ; 7,3.10⁻⁵mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 35: [N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.CoCl₂]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine (3 mg, 11.10⁻⁵mol) dissous dans un ml de chloroforme suivie d'une solution éthanolique de chlorure de cobalt (1 mg dissous dans 1 ml ; 7,7.10⁻⁵mol). Le tube est

Partie expérimentale

ensuite laissé à température ambiante et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 36 : **[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.Ag(triflate)]**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine (1,5 mg, $11 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de triflate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après quatre jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 37 : **[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgPF₆]**

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine (1,5 mg, $11 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluorophosphate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 4 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Partie expérimentale

Produit 40 : [N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgBF₄]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine (1,5 mg, $11 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de tétrafluoroborate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $4,8 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 4 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 41 : [N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine.HgCl₂]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine (3 mg, $11 \cdot 10^{-5}$ mol) dissous dans un ml de chloroforme suivie d'une solution éthanolique de chlorure de mercure (1 mg dissous dans 1 ml ; $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante et fermé par un bouchon en latex. Après deux semaines des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 42 : [1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène.AgPF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène (1,5 mg, $4 \cdot 10^{-5}$) dissous dans 0,5 ml de chloroforme suivie par la déposition lente de 0,5 ml d'une solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50). On dispose finalement un ml d'une solution éthanolique d'hexafluorophosphate d'argent (1 mg, $3,7 \cdot 10^{-5}$). Le tube est ensuite fermé par un septum en caoutchouc, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et laissé à température ambiante. Après sept jours des

cristaux incolores sont apparus, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 43 : [1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène.AgSbF₆]

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène (1,5 mg, $4 \cdot 10^{-5}$) dissous dans 0,5 ml de chloroforme suivie par la déposition lente de 0,5 ml d'une solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50). On dispose finalement un ml d'une solution éthanolique d'hexafluoroantimonate d'argent (1 mg, $3 \cdot 10^{-5}$). Le tube est ensuite fermé par un septum en caoutchouc, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et laissé à température ambiante. Après sept jours des cristaux incolores sont apparus, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 44 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgAsF₆]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroarsenate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,4 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Partie expérimentale

Produit 45 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgSbF₆]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroantimonate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 46 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgPF₆]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluorophosphate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 47 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.Ag(CF₃SO₃)]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de triflate d'argent (1 mg dissous

dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 48 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.AgBF₄]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de tétrafluoroborate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $4,8 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

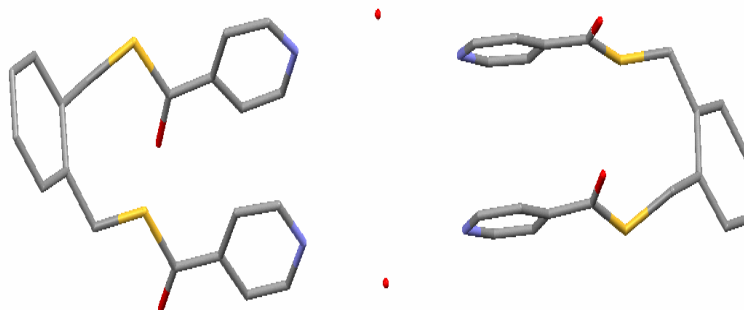
Produit 49 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.Ag(CF₃SO₃)]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de triflate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3,7 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Partie expérimentale

Produit 50 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.AgSbF₆]

Dans un tube de cristallisation (L= 15 cm, Ø= 0,4 cm) est introduit du 1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène (1,5 mg, $3,1 \cdot 10^{-6}$ mol) dissous dans 0,5 ml de chloroforme. Un ml de solution tampon (chloroforme/éthanol, 50/50) est déposé lentement sur la phase organique, suivie d'une solution éthanolique de hexafluoroantimonate d'argent (1 mg dissous dans 1 ml, $3 \cdot 10^{-5}$ mol). Le tube est ensuite laissé à température ambiante, protégé de la lumière par un film d'aluminium sur toute la surface et fermé par un bouchon en latex. Après 7 jours des monocristaux incolores sont apparus dans la zone de diffusion, de taille et de qualité suffisante pour permettre une analyse par diffraction de R. X.

Produit 14 :**1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène**

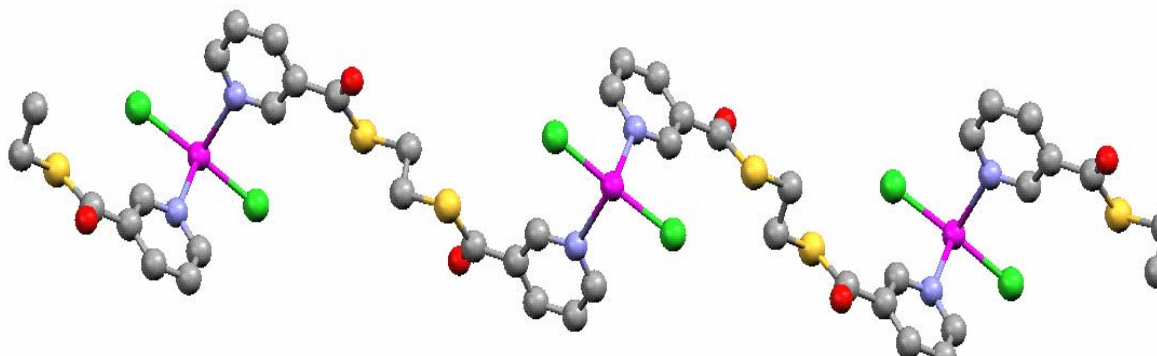
N: ● S: ● O: ● C: ●

Empirical formula	C ₄₀ H ₂₈ N ₄ O ₄ S ₄ , 2.H ₂ O	
Formula weight	792.94	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.3245(11) Å	α = 90°.
	b = 23.792(2) Å	β = 107.413(4)°.
	c = 14.4313(18) Å	γ = 90°.
Volume	3710.1(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.420 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.311 mm ⁻¹	
F(000)	1648	
Crystal size	0.12 x 0.08 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.71 to 30.06°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 12, -30 ≤ k ≤ 33, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	32486	
Independent reflections	10833 [R(int) = 0.0948]	
Completeness to theta = 30.06°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9938 and 0.9637	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10833 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F²	1.172	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1539, wR2 = 0.3461	
R indices (all data)	R1 = 0.2291, wR2 = 0.3865	
Largest diff. peak and hole	1.042 and -1.362 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s330	

Partie expérimentale

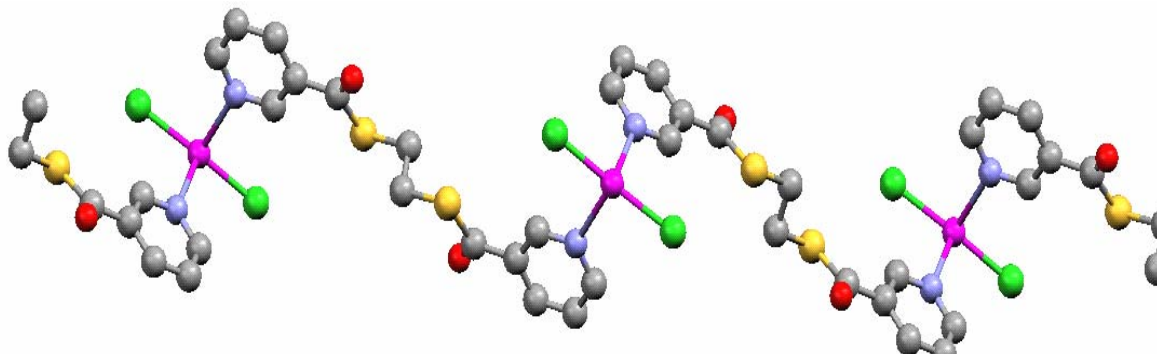
Produit 25:

[1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol.HgCl₂]



N : ● Hg^{II} : ● S : ● O : ● C : ● Cl : ●

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ Hg N ₂ O ₂ S ₂
Formula weight	575.87
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 22.182(2) Å α = 90° b = 5.3430(5) Å β = 97.368(3)° c = 14.7916(13) Å γ = 90°
Volume	1738.6(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.200 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.408 mm ⁻¹
F(000)	1088
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.78 to 30.10°.
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 31, -7 ≤ k ≤ 7, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	12612
Independent reflections	2553 [R(int) = 0.0542]
Completeness to theta = 30.10°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8342 and 0.4530
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2553 / 0 / 111
Goodness-of-fit on F²	1.000
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0291, wR2 = 0.0520
R indices (all data)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0548
Largest diff. peak and hole	1.387 and -1.145 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s202

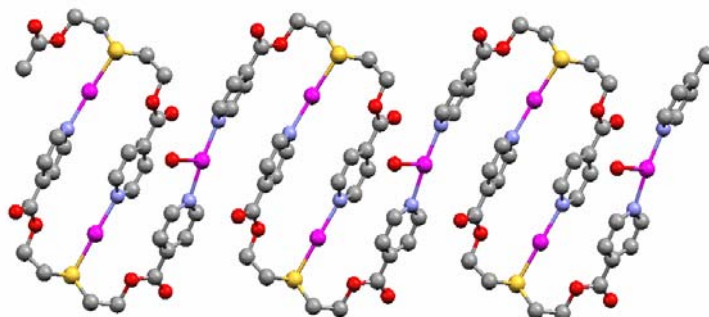
Produit 26:**[1,2-bis(3-carboxypyridyl)1,2-éthanedithiol.ZnCl₂]**

N: Zn^{II}: S: O: C: Cl:

Empirical formula	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O ₂ S ₂ Zn
Formula weight	440.65
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 22.1737(19) Å α = 90° b = 5.3803(4) Å β = 98.246(4)° c = 14.6470(12) Å γ = 90°
Volume	1729.3(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.692 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.978 mm ⁻¹
F(000)	888
Crystal size	0.26 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.86 to 28.61°
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, -5 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	9541
Independent reflections	2210 [R(int) = 0.0287]
Completeness to theta = 28.61°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9076 and 0.6273
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2210 / 0 / 105
Goodness-of-fit on F²	1.000
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0592
R indices (all data)	R1 = 0.0381, wR2 = 0.0643
Largest diff. peak and hole	0.357 and -0.219 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s234

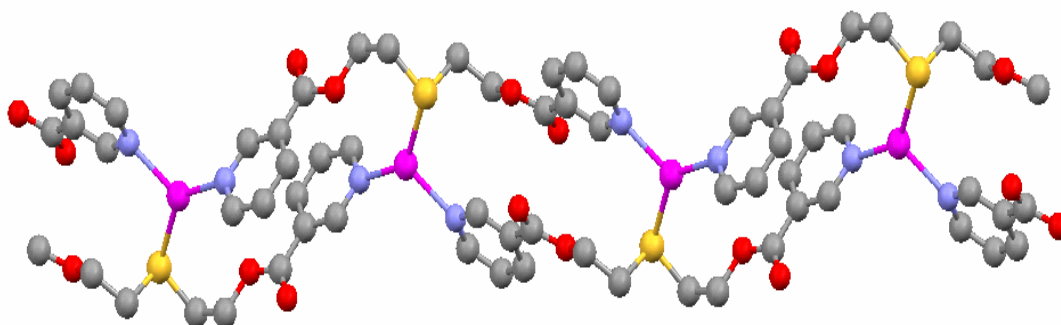
Partie expérimentale

Produit 27 : [1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane.Ag(BF₄)]



N: ● Ag^I: ● S: ● O: ● C: ●

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂ Ag ₃ B ₃ F ₁₂ N ₄ O ₁₁ S ₂ · C ₃₂ H ₃₂ Ag ₃ N ₄ O ₉ S ₂ , 3 (BF ₄), 2(O)'
Formula weight	1296.78
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 11.4371(4) Å α = 90° b = 15.7024(5) Å β = 113.432(2)° c = 13.1493(4) Å γ = 90°
Volume	2166.74(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.988 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.551 mm ⁻¹
F(000)	1272
Crystal size	0.18 x 0.13 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	1.94 to 27.51°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -20 ≤ k ≤ 20, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	33160
Independent reflections	9907 [R(int) = 0.0341]
Completeness to theta = 27.51°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9127 and 0.7676
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9907 / 1 / 601
Goodness-of-fit on F²	1.042
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0916
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0946
Absolute structure parameter	-0.013(19)
Largest diff. peak and hole	1.544 and -0.713 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s232

Produit 28 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane.Ag(BF₄)]

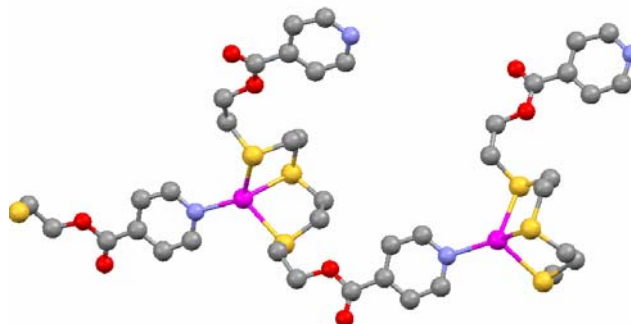
N: ● Ag^I: ● S: ● O: ● C: ●

Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Ag N ₂ O ₄ S, BF ₄
Formula weight	527.05
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 7.3449(3) Å α = 90° b = 14.0738(6) Å β = 95.905(2)° c = 18.6398(7) Å γ = 90°
Volume	1916.58(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.827 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.225 mm ⁻¹
F(000)	1048
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.63 to 29.54°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -16 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	23547
Independent reflections	5333 [R(int) = 0.0545]
Completeness to theta = 29.54°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9413 and 0.7918
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5333 / 9 / 278
Goodness-of-fit on F²	1.005
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0431, wR2 = 0.1066
R indices (all data)	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1166
Largest diff. peak and hole	0.956 and -1.598 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s328

Partie expérimentale

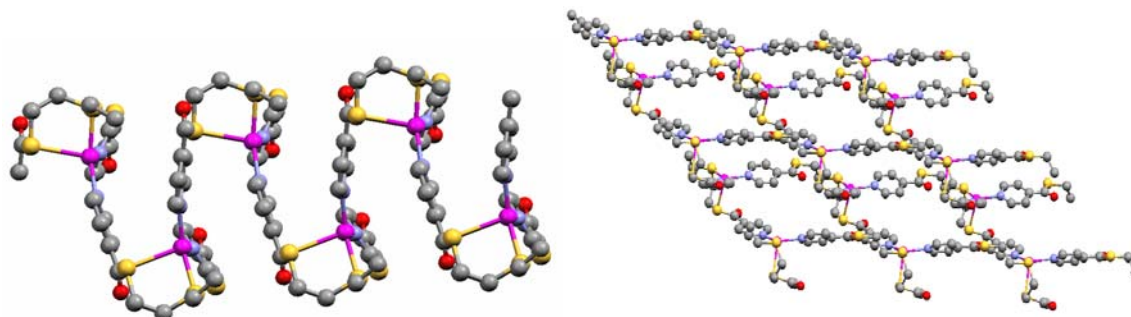
Produit 29 : [1,13-bis(4-carboxypyridyl)1,13-dioxa-4,7,10-trithiatridecane.

AgPF₆]



N : ● Ag^I : ● S : ● O : ● C : ●

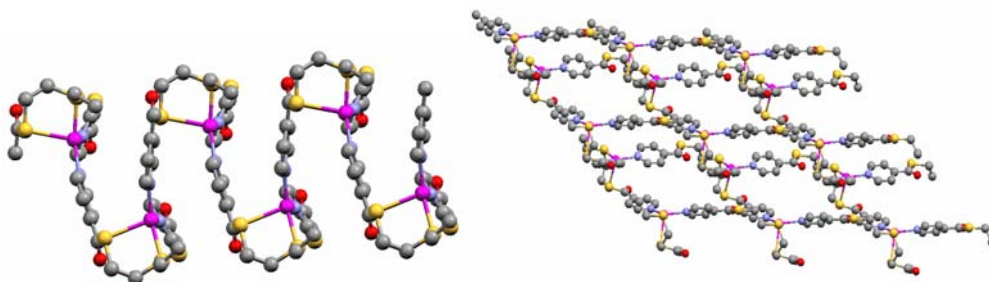
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ Ag N ₂ O ₄ S ₃ , PF ₆
Formula weight	705.43
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 10.8485(10) Å α = 90° b = 12.7465(11) Å β = 92.772(2)° c = 19.0683(18) Å γ = 90°
Volume	2633.7(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.779 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.137 mm ⁻¹
F(000)	1416
Crystal size	0.09 x 0.05 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	2.47 to 27.64°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	22757
Independent reflections	6078 [R(int) = 0.0470]
Completeness to theta = 27.64°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9559 and 0.9046
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6078 / 0 / 328
Goodness-of-fit on F²	1.022
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1827
R indices (all data)	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2096
Largest diff. peak and hole	1.498 and -1.179 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s329

Produit 30 :**[1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane.AgPF₆]**

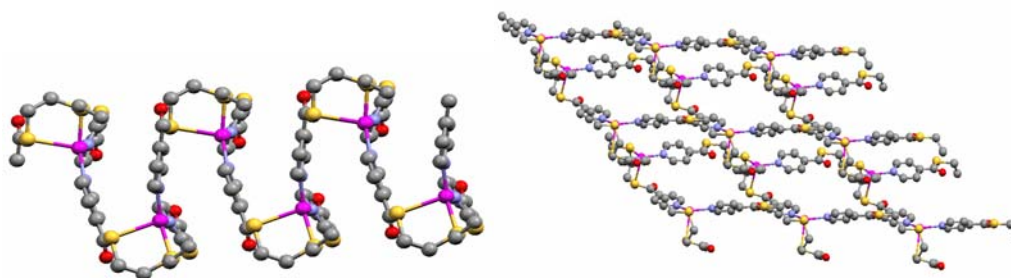
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Ag N ₂ O ₂ S ₃ , PF ₆
Formula weight	617.33
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.3063(7) Å α = 90° b = 23.6062(19) Å β = 106.664(3)° c = 11.5228(9) Å γ = 90°
Volume	2164.5(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.894 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.363 mm ⁻¹
F(000)	1224
Crystal size	0.20 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.53 to 27.61°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, -15 ≤ l ≤ 11
Reflections collected	54684
Independent reflections	4947 [R(int) = 0.0842]
Completeness to theta = 27.61°	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9350 and 0.7723
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4947 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F²	0.987
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0791, wR2 = 0.1878
R indices (all data)	R1 = 0.1336, wR2 = 0.2268
Largest diff. peak and hole	1.942 and -1.369 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s153

Partie expérimentale

Produit 31 : [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane.AgAsF₆]



Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Ag N ₂ O ₂ S ₃ , As F ₆
Formula weight	661.28
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.4205(3) Å α = 90° b = 23.7536(9) Å β = 106.880(2)° c = 11.4308(4) Å γ = 90°
Volume	2187.85(14) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.008 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.776 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.53 to 30.18°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 9, -33 ≤ k ≤ 33, -16 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	24532
Independent reflections	6420 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 30.18°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8737 and 0.7687
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6420 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F²	1.016
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0492, wR2 = 0.1214
R indices (all data)	R1 = 0.0972, wR2 = 0.1405
Largest diff. peak and hole	1.090 and -0.868 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s324

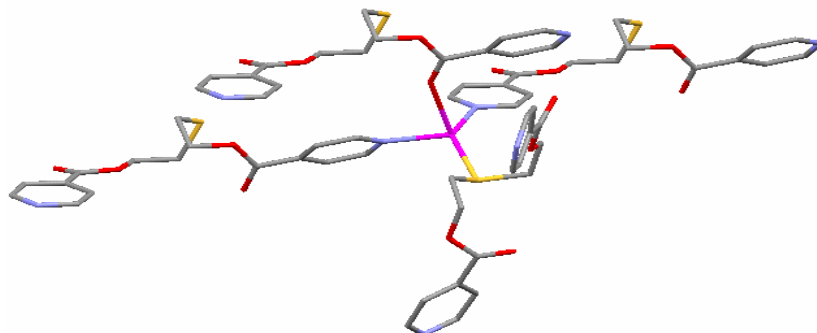
Produit 32: [1,7-bis(3-carboxypyridyl)1,4,7-trithiaheptane.AgSbF₆]

N: ● Ag⁺: ● S: ● O: ● C: ●

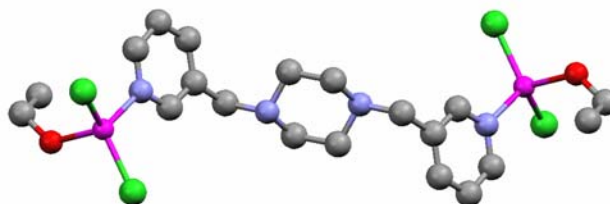
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Ag N ₂ O ₂ S ₃ , Sb F ₆
Formula weight	708.11
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 8.6422(6) Å α = 90° b = 23.9308(14) Å β = 107.247(2)° c = 11.3182(7) Å γ = 90°
Volume	2235.5(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.104 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.430 mm ⁻¹
F(000)	1368
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	2.47 to 30.53°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -34 ≤ k ≤ 34, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	27913
Independent reflections	6782 [R(int) = 0.0743]
Completeness to theta = 30.53°	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9307 and 0.7119
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6782 / 0 / 280
Goodness-of-fit on F²	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0547, wR2 = 0.1200
R indices (all data)	R1 = 0.1224, wR2 = 0.1412
Largest diff. peak and hole	1.124 and -1.250 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s322

Partie expérimentale

Produit 33 : [1,7-bis(4-carboxypyridyl)1,7-dioxa-4-thiaheptane.Ag(SbF₆)]



Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆ Ag N ₂ O ₄ S, SbF ₆	
Formula weight	675.99	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 19.2865(5) Å	α = 90°.
	b = 7.9973(2) Å	β = 107.7590(10)°.
	c = 14.6376(4) Å	γ = 90°.
Volume	2150.12(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	2.088 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.341 mm ⁻¹	
F(000)	1304	
Crystal size	0.17 x 0.11 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.22 to 30.02°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 27, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	15528	
Independent reflections	5970 [R(int) = 0.0218]	
Completeness to theta = 30.02°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7996 and 0.6917	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5970 / 2 / 280	
Goodness-of-fit on F²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0453	
R indices (all data)	R1 = 0.0220, wR2 = 0.0470	
Absolute structure parameter	-0.008(11)	
Largest diff. peak and hole	0.670 and -0.530 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s228	

Produit 34 : [N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine.(C₂H₅OH)₂.(ZnCl₂)₂]

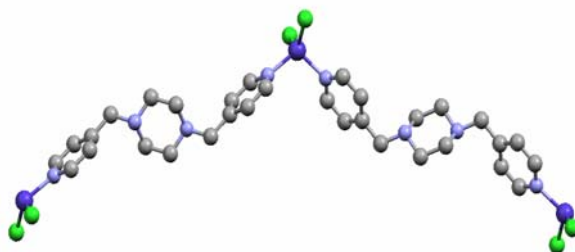
N : Zn^{II} : S : O : C : Cl :

Empirical formula	C ₁₈ H ₂₀ Cl ₄ N ₄ O ₂ Zn ₂	
Formula weight	596.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.4981(4) Å	α = 90°.
	b = 7.3885(3) Å	β = 97.164(2)°.
	c = 17.8492(6) Å	γ = 90°.
Volume	1242.82(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.595 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.381 mm ⁻¹	
F(000)	600	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.30 to 30.10°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -10 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	19520	
Independent reflections	3607 [R(int) = 0.0269]	
Completeness to theta = 30.10°	98.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8323 and 0.7966	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3607 / 2 / 149	
Goodness-of-fit on F²	1.138	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0921	
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0940	
Largest diff. peak and hole	1.066 and -1.393 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s183	

Partie expérimentale

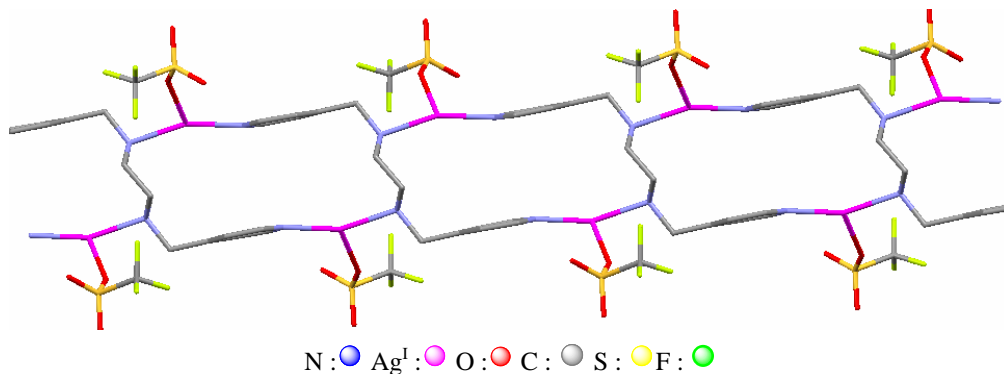
Produit 35 :

[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.CoCl₂]



N: ● Co: ● C: ● Cl: ●

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₂ Co N ₄
Formula weight	398.19
Temperature	273(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 22.063(5) Å α = 90° b = 5.8127(12) Å β = 106.856(7)° c = 14.332(3) Å γ = 90°
Volume	1759.0(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.504 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.283 mm ⁻¹
F(000)	820
Crystal size	0.30 x 0.15 x 0.03 mm ³
Theta range for data collection	1.93 to 30.21°
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 31, -8 ≤ k ≤ 7, -17 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	11148
Independent reflections	2586 [R(int) = 0.0675]
Completeness to theta = 30.21°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9625 and 0.6995
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2586 / 0 / 105
Goodness-of-fit on F²	0.988
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1503
R indices (all data)	R1 = 0.0954, wR2 = 0.1675
Largest diff. peak and hole	1.465 and -1.668 e.Å ⁻³

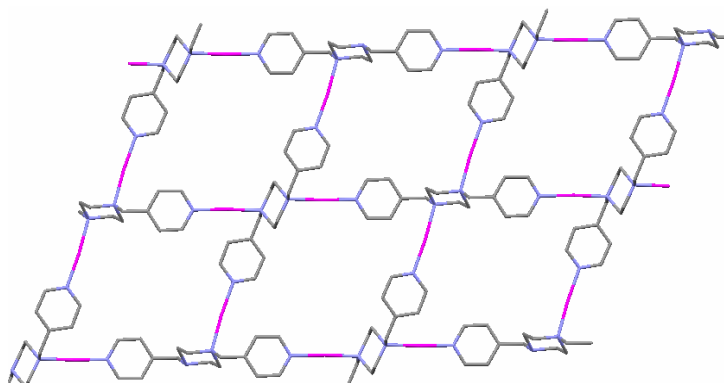
Produit 36 : [N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.Ag(triflate)]

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ Ag N ₂ , CF ₃ SO ₃ , H ₂ O	
Formula weight	409.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.2433(5) Å	α = 90°.
	b = 17.3023(6) Å	β = 94.3470(10)°.
	c = 10.1299(3) Å	γ = 90°.
Volume	2664.02(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.040 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.720 mm ⁻¹	
F(000)	1610	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.61 to 30.04°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 15, -21 ≤ k ≤ 24, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	23047	
Independent reflections	3905 [R(int) = 0.0241]	
Completeness to theta = 30.04°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9038 and 0.8747	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3905 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F²	1.001	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0603	
R indices (all data)	R1 = 0.0273, wR2 = 0.0626	
Largest diff. peak and hole	0.778 and -0.565 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	e373	

Partie expérimentale

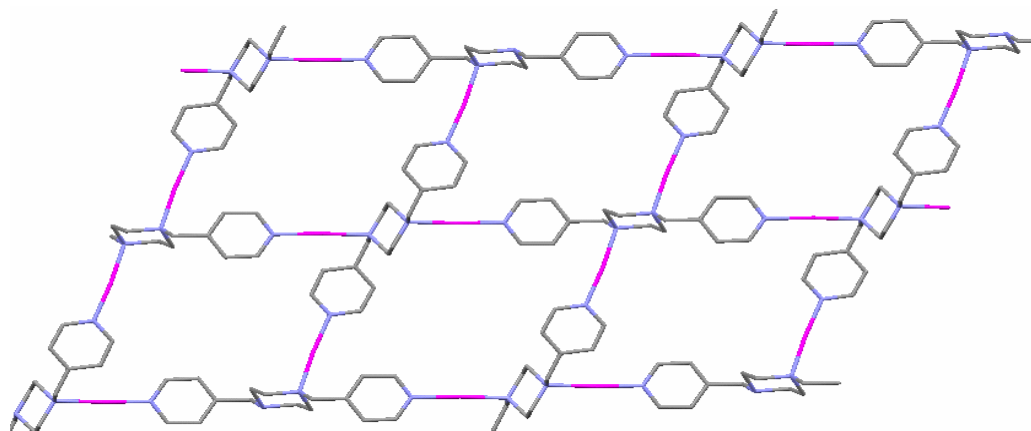
Produit 37 :

[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgPF₆]



N : ● Ag^I : ● C : ●

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ AgN ₂ , PF ₆
Formula weight	387.02
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.3034(3) Å α = 90° b = 10.1981(3) Å β = 105.0770(10)° c = 19.2165(6) Å γ = 90°
Volume	2328.12(11) Å ³
Z	8
Density (calculated)	2.208 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.930 mm ⁻¹
F(000)	1504
Crystal size	0.15 x 0.08 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.63 to 30.02°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	20706
Independent reflections	3399 [R(int) = 0.0281]
Completeness to theta = 30.02°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9097 and 0.7606
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3399 / 0 / 193
Goodness-of-fit on F²	1.001
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0261, wR2 = 0.0713
R indices (all data)	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0756
Largest diff. peak and hole	1.069 and -0.534 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s370

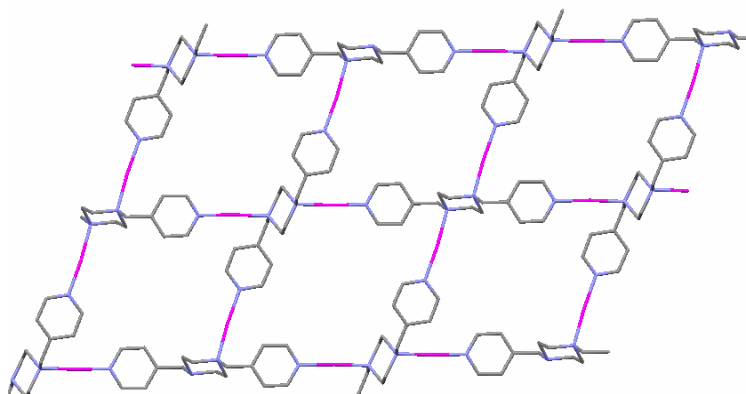
Produit 38 :**[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgAsF₆]**N: ● Ag⁺: ● C: ●

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ Ag N ₂ , AsF ₆
Formula weight	430.97
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.2972(3) Å α = 90° b = 10.3781(3) Å β = 103.598(2)° c = 19.1675(4) Å γ = 90°
Volume	2377.62(10) Å ³
Z	8
Density (calculated)	2.408 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.518 mm ⁻¹
F(000)	1648
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.97 to 34.77°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -17 ≤ k ≤ 14, -31 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	23492
Independent reflections	5179 [R(int) = 0.0380]
Completeness to theta = 34.77°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7139 and 0.6608
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5179 / 0 / 192
Goodness-of-fit on F²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0684
R indices (all data)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0733
Largest diff. peak and hole	0.972 and -0.532 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s365

Partie expérimentale

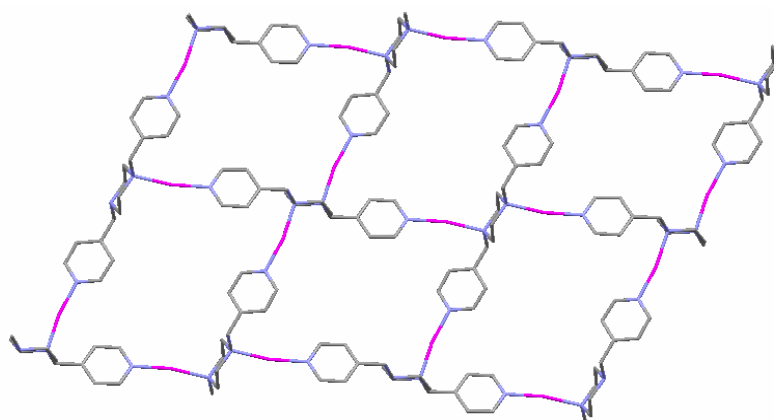
Produit 39 :

[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgSbF₆]



N: ● Ag^I: ● C: ●

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ Ag N ₂ , SbF ₆	
Formula weight	477.80	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 12.3792(5) Å	α = 90°.
	b = 10.6135(3) Å	β = 101.732(2)°.
	c = 19.1059(7) Å	γ = 90°.
Volume	2457.82(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.582 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.849 mm ⁻¹	
F(000)	1792	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.55 to 30.03°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 8, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	10233	
Independent reflections	3591 [R(int) = 0.0270]	
Completeness to theta = 30.03°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8612 and 0.6768	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3591 / 0 / 193	
Goodness-of-fit on F²	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0641	
R indices (all data)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0667	
Largest diff. peak and hole	1.478 and -0.930 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s366	

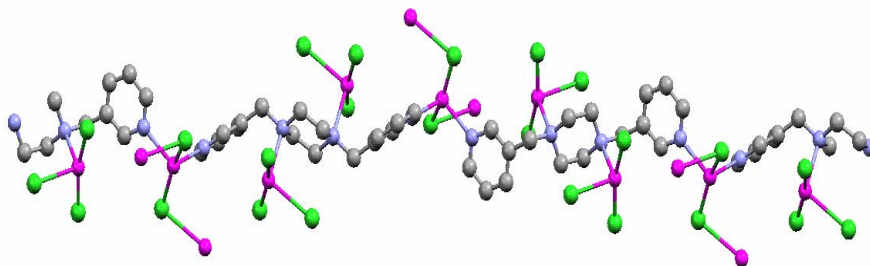
Produit 40 :**[N,N'-bis(4-pyridylméthyl)pipérazine.AgBF₄]**N: ● Ag^I: ● C: ●

Empirical formula	C ₈ H ₁₀ Ag N ₂ · BF ₄	
Formula weight	328.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 11.830(2) Å	α = 90°.
	b = 10.034(2) Å	β = 90°.
	c = 17.741(4) Å	γ = 90°.
Volume	2105.9(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	2.074 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.941 mm ⁻¹	
F(000)	1280	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	2.87 to 30.07°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	41497	
Independent reflections	3082 [R(int) = 0.0309]	
Completeness to theta = 30.07°	99.8 %	
Absorption correction	Multi_scan	
Max. and min. transmission	0.8447 and 0.8005	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3082 / 0 / 173	
Goodness-of-fit on F²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0595	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0638	
Largest diff. peak and hole	1.090 and -0.856 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s372	

Partie expérimentale

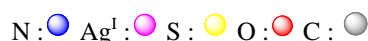
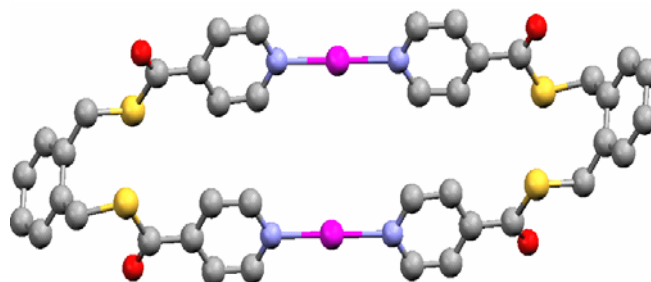
Produit 41 :

[N,N'-bis(3-pyridylméthyl)pipérazine.HgCl₂]



N : ● Hg^{II} : ● C : ● Cl : ●

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ Cl ₆ Hg ₃ N ₄
Formula weight	1082.83
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 17.3436(6) Å α = 90°. b = 12.6878(4) Å β = 118.194(2)°. c = 13.0465(5) Å γ = 90°.
Volume	2530.28(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	2.842 Mg/m ³
Absorption coefficient	18.803 mm ⁻¹
F(000)	1944
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	2.29 to 30.09°.
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 24, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	39110
Independent reflections	3708 [R(int) = 0.0362]
Completeness to theta = 30.09°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.1769 and 0.1700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3708 / 0 / 132
Goodness-of-fit on F²	1.113
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0169, wR2 = 0.0427
R indices (all data)	R1 = 0.0192, wR2 = 0.0433
Largest diff. peak and hole	0.610 and -1.246 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s149

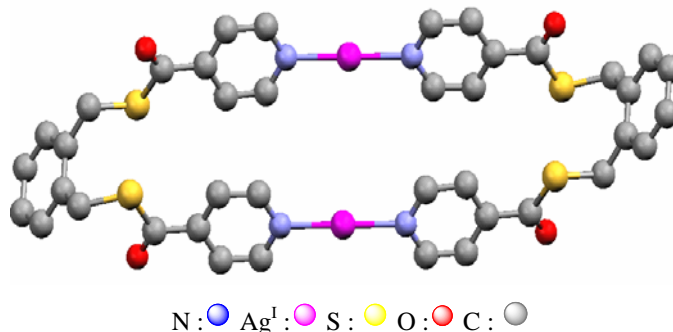
Produit 42:**[1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène.AgPF₆]**

Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ Ag ₂ N ₄ O ₄ S ₄ , 2.PF ₆	
Formula weight	1266.62	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.4063(2) Å	α = 90°.
	b = 33.3025(11) Å	β = 109.805(2)°.
	c = 9.4718(3) Å	γ = 90°.
Volume	2198.02(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.914 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.253 mm ⁻¹	
F(000)	1256	
Crystal size	0.11 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.37 to 28.99°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -45 ≤ k ≤ 45, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	54661	
Independent reflections	5817 [R(int) = 0.0630]	
Completeness to theta = 28.99°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9400 and 0.8744	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5817 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F²	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.0871	
R indices (all data)	R1 = 0.0630, wR2 = 0.0952	
Largest diff. peak and hole	0.688 and -0.632 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	e231	

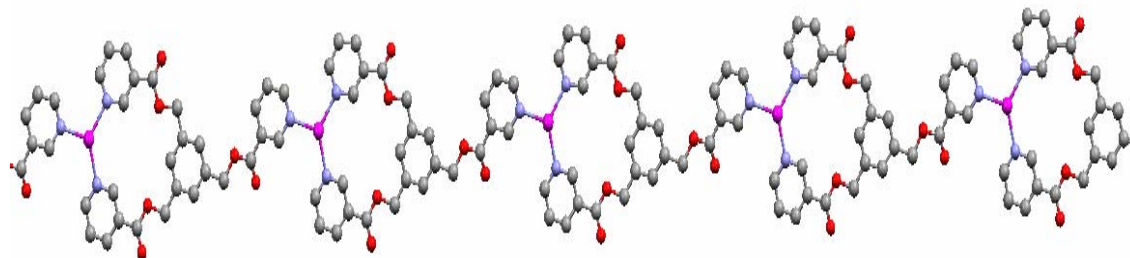
Partie expérimentale

Produit 43 :

[1,2-bis(4-thiocarbonylpyridyl)benzène.AgSbF₆]



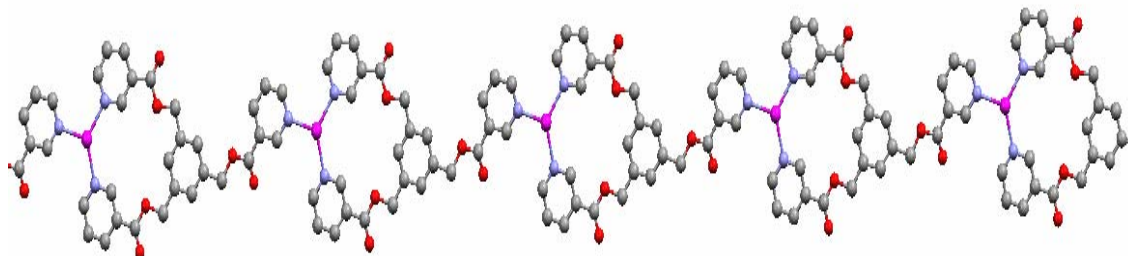
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₂ Ag ₂ N ₄ O ₄ S ₄ , 2.SbF ₆
Formula weight	1448.18
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/c
Unit cell dimensions	a = 7.31300(10) Å α = 90° b = 33.6650(7) Å β = 108.3980(7)° c = 9.7660(2) Å γ = 90°
Volume	2281.42(7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.108 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.296 mm ⁻¹
F(000)	1400
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	2.42 to 30.00°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -47 ≤ k ≤ 31, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	11101
Independent reflections	6647 [R(int) = 0.0541]
Completeness to theta = 30.00°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9555 and 0.8029
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6647 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F²	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0482, wR2 = 0.0680
R indices (all data)	R1 = 0.1150, wR2 = 0.0784
Largest diff. peak and hole	0.632 and -0.571 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	e226

Produit 44 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgAsF₆]N : ● Ag^I : ● O : ● C : ●

Empirical formula	C ₂₇ H ₂₁ Ag N ₃ O ₆ , AsF ₆
Formula weight	780.26
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.8222(4) Å α = 74.154(2)° b = 10.4886(4) Å β = 83.144(2)° c = 15.4336(7) Å γ = 78.077(2)°
Volume	1341.19(10) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.932 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.068 mm ⁻¹
F(000)	772
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	2.05 to 30.04°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	21960
Independent reflections	7781 [R(int) = 0.0509]
Completeness to theta = 30.04°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8860 and 0.8199
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7781 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F²	1.089
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0684
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0751
Largest diff. peak and hole	0.854 and -0.483 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s257

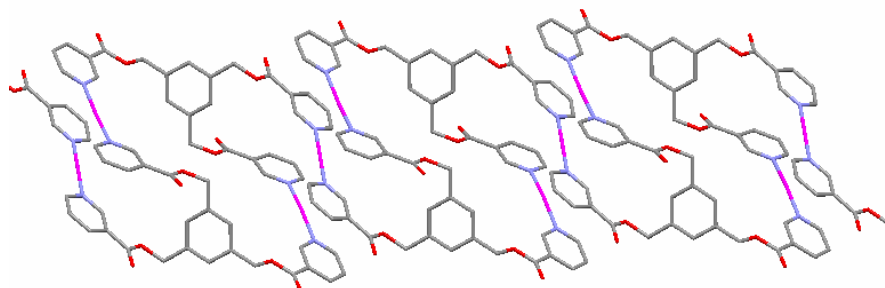
Partie expérimentale

Produit 45 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgSbF₆]



N : ● Ag^I : ● O : ● C : ●

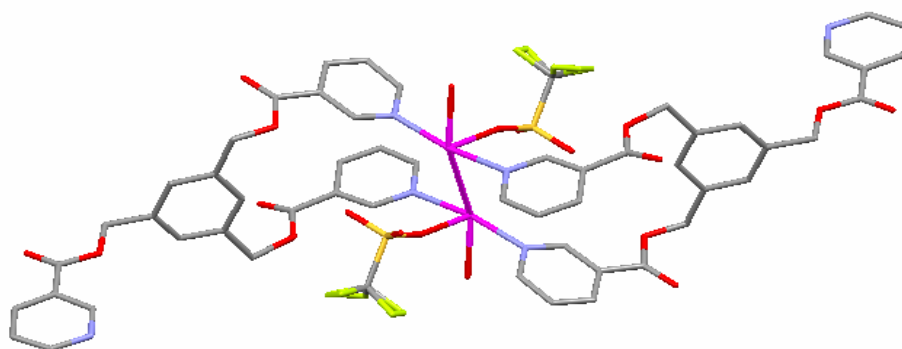
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₁ Ag N ₃ O ₆ . SbF ₆
Formula weight	827.09
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 8.7701(4) Å α = 72.515(2)° b = 10.7091(4) Å β = 82.428(2)° c = 15.7485(8) Å γ = 77.4180(10)° 1373.38(11) Å ³
Volume	
Z	2
Density (calculated)	2.000 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.786 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.10 to 30.15°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	29222
Independent reflections	8029 [R(int) = 0.0475]
Completeness to theta = 30.15°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9160 and 0.7754
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8029 / 0 / 397
Goodness-of-fit on F²	0.992
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0430, wR2 = 0.1040
R indices (all data)	R1 = 0.0703, wR2 = 0.1181
Largest diff. peak and hole	1.572 and -2.020 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s160

Produit 46 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl) benzène.AgPF₆]N : ● Ag^I : ● O : ● C : ●

Empirical formula	C ₅₄ H ₄₄ Ag ₃ N ₆ O ₁₂ , 3.PF ₆ , 2. C ₂ H ₆ O	
Formula weight	1817.59	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.2928(4) Å	α = 74.3490(10)°.
	b = 12.0549(5) Å	β = 76.7740(10)°.
	c = 13.8547(5) Å	γ = 65.6620(10)°.
Volume	1639.82(11) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.841 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.080 mm ⁻¹	
F(000)	904	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.54 to 27.52°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	35185	
Independent reflections	7476 [R(int) = 0.0364]	
Completeness to theta = 27.52°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9480 and 0.9186	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7476 / 1 / 447	
Goodness-of-fit on F²	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0615, wR2 = 0.1787	
R indices (all data)	R1 = 0.0793, wR2 = 0.2011	
Largest diff. peak and hole	1.429 and -1.605 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	e360	

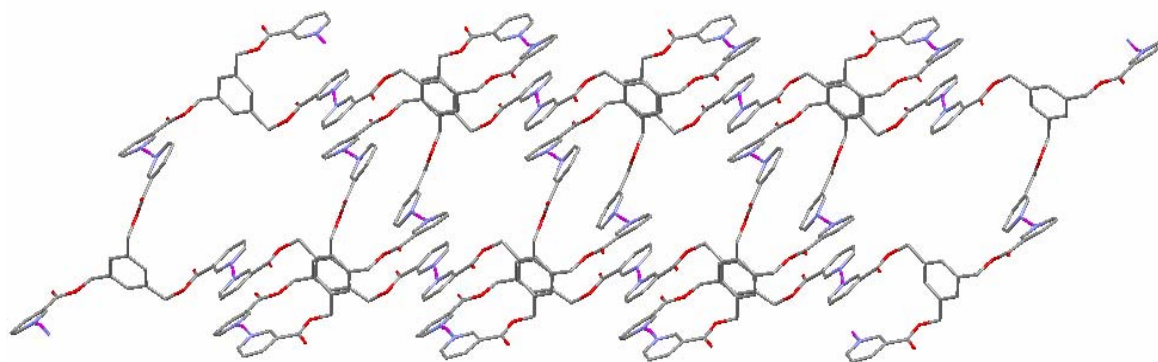
Partie expérimentale

Produit 47 : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.Ag(CF₃SO₃)]



N : ● Ag^I : ● O : ● C : ● S : ● F : ●

Entité dimérique : [(1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène)₂.Ag(triflate)₂.(H₂O)₂]



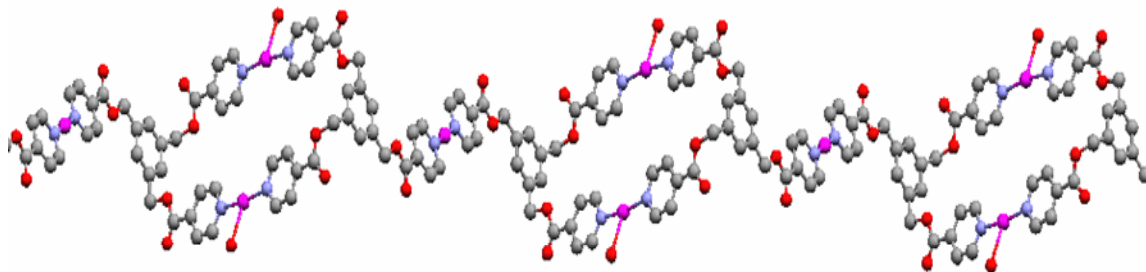
N : ● Ag^I : ● O : ● C : ●

Réseau monodimensionnel : [1,3,5-tris(3-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.Ag(CF₃SO₃)]

Empirical formula	C _{92.80} H ₈₁ Ag ₄ F ₁₂ N ₉ O ₃₄ S ₄ 'C ₈₁ H ₆₃ Ag ₄ N ₆ O ₁₈ , 4(CF ₃ O ₃ S), 3(C ₂ H ₆ O), 0.10(H ₂ O), 0.90(C ₂ H ₆ O)'	
Formula weight	2654.03	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.8542(7) Å	α = 88.022(2)°.
	b = 13.8685(6) Å	β = 82.740(2)°.
	c = 29.0197(14) Å	γ = 86.477(2)°.
Volume	5120.3(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.721 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.945 mm ⁻¹	
F(000)	2665.6	
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 29.36°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 19, -40 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	40485	
Independent reflections	28060 [R(int) = 0.0560]	
Completeness to theta = 29.36°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9115 and 0.8636	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	28060 / 55 / 1293	
Goodness-of-fit on F²	1.015	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1065, wR2 = 0.2669	
R indices (all data)	R1 = 0.2378, wR2 = 0.2704	
Largest diff. peak and hole	2.284 and -1.363 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	e298	

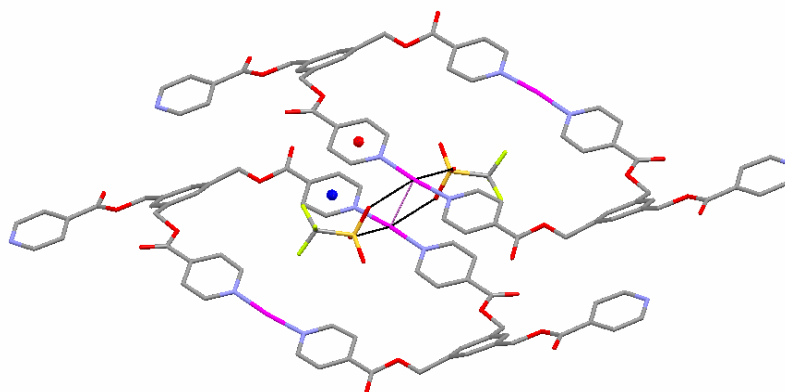
Partie expérimentale

Produit 48 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxy-carbonylméthyl)benzène.AgBF₄]



N : ● Ag^I : ● O : ● C : ●

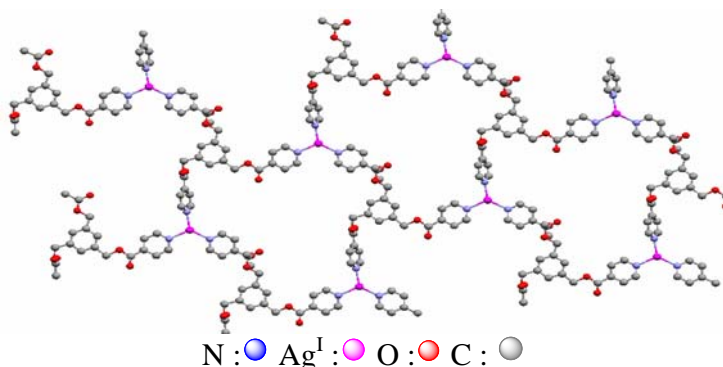
Empirical formula	C ₁₀₈ H ₈₄ Ag ₆ N ₁₂ O ₂₈ ; 6.BF ₄
Formula weight	3165.95
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 23.2675(7) Å α = 90°. b = 5.02730(10) Å β = 105.321(2)°. c = 25.9268(8) Å γ = 90°.
Volume	2924.95(14) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.797 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.103 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.81 to 27.50°.
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 29, -6 ≤ k ≤ 6, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	33453
Independent reflections	6721 [R(int) = 0.0762]
Completeness to theta = 27.50°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9572 and 0.9367
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6721 / 10 / 415
Goodness-of-fit on F²	1.028
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1300
R indices (all data)	R1 = 0.0938, wR2 = 0.1499
Largest diff. peak and hole	1.566 and -1.368 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s207

Produit 49 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.Ag(CF₃SO₃)]

Empirical formula	C ₅₄ H ₄₂ Ag ₂ N ₆ O ₁₂ .2(CF ₃ SO ₃)	
Formula weight	1480.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.2814(4) Å	α = 97.027(2)°.
	b = 9.0100(4) Å	β = 93.794(3)°.
	c = 19.2428(9) Å	γ = 92.541(2)°.
Volume	1419.91(11) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.732 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.864 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.14 to 30.04°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 11, -27 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	35735	
Independent reflections	8188 [R(int) = 0.0453]	
Completeness to theta = 30.04°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9186 and 0.8600	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8188 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F²	1.026	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327, wR2 = 0.0744	
R indices (all data)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.0791	
Largest diff. peak and hole	0.531 and -0.584 e.Å ⁻³	
Référence structure (labo)	s415	

Partie expérimentale

Produit 50 : [1,3,5-tris(4-pyridyloxycarbonylméthyl)benzène.AgSbF₆]



Empirical formula	C ₂₈ H ₂₂ Ag Cl ₃ F ₆ N ₃ O ₆ Sb
Chemical formula moiety	'C ₂₇ H ₂₁ Ag N ₃ O ₆ , SbF ₆ , CHCl ₃ '
Formula weight	946.46
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.5015(4) Å α = 71.688(2)° b = 12.9442(5) Å β = 87.478(2)° c = 14.8397(6) Å γ = 76.143(2)°
Volume	1681.31(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.870 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.703 mm ⁻¹
F(000)	924
Crystal size	0.20 x 0.05 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	1.45 to 30.17°
Index ranges	-13<=h<=13, -17<=k<=18, -20<=l<=20
Reflections collected	44164
Independent reflections	9845 [R(int) = 0.0457]
Completeness to theta = 30.17°	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9197 and 0.7270
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9845 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F²	1.088
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.1092
R indices (all data)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.1307
Largest diff. peak and hole	0.930 and -1.230 e.Å ⁻³
Référence structure (labo)	s156

Résumé

Cette thèse présente la conception, la synthèse, et l'étude structurale de réseaux moléculaires, réalisés selon les concepts de la tectonique moléculaire. Ce domaine de la chimie supramoléculaire traite de la construction d'architectures moléculaires de grande taille par l'auto-assemblage de briques actives (tectons). Afin de synthétiser ces réseaux les interactions choisies pour élaborer nos édifices sont principalement les forces de coordination. Nous avons élaboré quatre familles de tectons organiques et étudié leurs capacités à former des réseaux moléculaires par coordination.

La première famille synthétisée est basée sur un espaceur flexible de type thioéthylèneglycol fonctionnalisé avec des entités coordinantes de type pyridine dans le but d'étudier l'influence de la flexibilité de l'espaceur sur la topologie des réseaux et de conduire une étude comparative avec des analogues basés sur des éthylèneglycols obtenus précédemment au laboratoire. Plusieurs réseaux ont été obtenus et ont permis l'étude du rôle de la longueur de chaîne de l'espaceur sur la topologie des réseaux. Par la suite, en utilisant des ligands bis-monodentates basés sur des espaceurs semi-rigides de type pipérazine 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 trio métal-ligand-contre-ion métallique. De manière plus générale, nous avons montré que l'utilisation de ligands semi-rigides permet une certaine prédiction de la topologie des réseaux. La troisième famille de ligands était basée sur un espaceur rigide de type benzènedithiol difonctionnalisés avec des entités coordinantes de type pyridine. Nous avons comparé les résultats obtenus en terme de réseaux avec les équivalents azotés et oxygénés obtenus précédemment au laboratoire. Finalement nous avons synthétisé une dernière famille de tectons tris-monodentates semi-rigides qui ont permis l'obtention de nombreux réseaux avec les sels d'argent. Nous avons pu montrer que la flexibilité relative des tectons permettait une diversité de la topologie en fonction du contre-ion.

Pour conclure après avoir synthétisé plus de vingt tectons originaux nous avons montré que l'utilisation d'une composante métal/contre-ion judicieusement choisie permet l'obtention d'une grande diversité de topologie toute condition de cristallisation étant égale par ailleurs.

Mots-clés

Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, reconnaissance moléculaire, auto-assemblage, liaison de coordination, réseau moléculaire, topologie, flexibilité, contre-ion, dimensionnalité.

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 coordinating group and based on polyethylenethioglycol 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, we synthesized a last family of tris-monodentates semi-rigid tectons which allowed to obtain many networks with silver salts. We have demonstrated that the relative flexibility of tectons allowed a great topology's diversity influenced by the counter-ion.

We have synthesized twenty new tectons and we showed that the combinaison metal-counter-ion has a heavy impact on topology.