

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR — STRASBOURG

2007

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

*Spécialité Chimie*

par

Julien BOURLIER

**Tectons coordinants polyfonctionnels :  
intervention d'espaceurs susceptibles de  
moduler l'auto-assemblage.**

UMR 7140 — Tectonique Moléculaire du Solide  
Laboratoire de Chimie de Coordination Organique

Soutenue publiquement le 15 OCTOBRE 2007

devant la commission d'examen composée de :

Pr. R. Welter	ULP, Strasbourg	Rapporteur interne
Pr. F. Denat	Université de Dijon	Rapporteur externe
Pr. A. Marsura	Université de Nancy	Rapporteur externe
Pr. M. W. Hosseini	ULP, IUF, Strasbourg	Co-directeur de thèse
Pr. J-M. Planeix	ULP, Strasbourg	Co-directeur de thèse





*À mes parents.*

---

---

## – Remerciements –

Je tiens, dans un premier temps, à remercier les professeurs Richard Welter, Franck Denat et Alain Marsura d’avoir accepté de juger ce travail de thèse.

Je remercie aussi le Pr. Mir Wais Hosseini de m’avoir accueilli au sein de son laboratoire au cours de ces quatre dernières années et de m’avoir ainsi permis de réaliser cette thèse.

Ensuite, je désire remercier le Pr. Jean-Marc Planeix, mon co-directeur, de m’avoir fait découvrir le monde de la recherche. Jean-Marc, merci pour ta présence, ton soutien et tes explications scientifiques.

Mes prochains mots seront bien entendu pour mon ami et voisin de paillasse, le Dr. Abdelaziz Jouaiti. Mon cher Aziz, merci pour Tout, tes conseils, ta patience, nos longues discussions, ton aide et tes idées...

Un grand merci aussi à Nathalie Kyritsakas pour toute la partie cristallographique d’une part, mais aussi pour sa bonne humeur matinale et son humour lors du fameux café-thé de 9h, ce fut un plaisir de te côtoyer, et je t’interdis formellement de verser ta petite larme !

La liste est longue, mais je tiens aussi à remercier tous les autres permanents du laboratoire, le Dr. Mohamedally Kurmoo pour ses explications scientifiques, son aide concernant la synthèse hydrothermale ainsi que le prêt de son matériel concernant cette partie. Merci aussi au Dr. Stéphane Baudron pour les rouages du badminton et ses conseils lors de la rédaction. Que ceux qui n’ont pas été cités personnellement m’en excusent, je leur adresse tout de même tous mes remerciements.

Le meilleur étant traditionnellement réservé pour la fin, je tiens bien évidemment à remercier Françoise Rothhut, notre adorable secrétaire.

Pour en finir avec les remerciements ”scientifiques”, je voudrais adresser un petit mot à toutes les personnes de l’équipe du service de RMN qui sont d’une efficacité redoutable et d’une gentillesse incomparable. Et en dernier lieu le Dr. André De Cian et ses doigts de fée de cristallographe.

---

Je tiens aussi à adresser un petit mot à mes colocataires... de bureau : l'adorable Aurélie Guenet qui aura supporté mes sarcasmes pendant quatre ans, Domingo Salazar, la force tranquille et Pierre Dechambenoit dit le jeune, qui heureusement pour lui est bien plus doué au badminton et en chimie qu'à Hatrick. Une pensée aussi pour les autres étudiants Kepon : Jérôme Ehrardt, le suisse : Fabrice Eckes et tous les autres.

Non, je ne les ai pas oubliés, les deux anciens, mes acolytes et amis, les Dr. David Pocic et Philippe Grosshans, les copains merci pour votre soutien et vos coups de main, les bouffes, les soirées, les grim et tout le reste... Ceci nous amène donc au reste de la bande avec les anciens d'autres labos : Riri, Piou-piou, Rveu, Valérie (Gruliette) et Seb (Groméo), Ronan et enfin p'tit Seb qui m'a initié à L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X (private joke : ne pas confondre "à" avec "au").

Pour finir, je tiens à remercier ma Schotzele Nathalie, mes parents, mes beaux parents, mes amis pour leur soutien constant et leur gentillesse. Et Michael Muller, mon pote Mika pour ton amitié. Merci à vous.

---

## – Liste des abréviations & formules –

Å : angström

Ag : argent

AgAsF<sub>6</sub> : hexafluoroarsenate d'argent

AgPF<sub>6</sub> : hexafluorophosphate d'argent

AgSbF<sub>6</sub> : hexafluoroantimonate d'argent

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> : 1,2-dichloroéthane

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : dichlorométhane

CHCl<sub>3</sub> : chloroforme

Co : cobalt

CoCl<sub>2</sub> : chlorure de Cobalt

Cu : Cuivre

Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> : tétrafluoroborate de cuivre<sup>II</sup>

Cu(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> : hexafluorophosphate de cuivre<sup>II</sup>

EtOH : éthanol

Hg : mercure

HgCl<sub>2</sub> : chlorure de mercure

J : Joule

ML : métal-ligand

mol : mole

N : azote

O : Oxygène

PEG : Polyéthylène glycol

RMN : résonance magnétique nucléaire

---



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>5</b>
0.1 La chimie supramoléculaire . . . . .	8
0.2 La tectonique moléculaire . . . . .	9
0.2.1 Les principes de la tectonique moléculaire . . . . .	9
0.2.2 Les facteurs géométriques . . . . .	11
0.2.3 Les facteurs énergétiques . . . . .	13
0.3 Les architectures auto-assemblées . . . . .	14
0.3.1 Les interactions de van der Waals . . . . .	14
0.3.2 Les interactions $\pi$ - $\pi$ . . . . .	16
0.3.3 La liaison Hydrogène . . . . .	18
0.3.4 Entités discrètes obtenues grâce à la liaison de coordination . . . . .	20
0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires . . . . .	28
0.4.1 Quelques généralités . . . . .	28
0.4.2 Etude de quelques métaux . . . . .	34
0.4.3 Effet de la nature et de la longueur de l'espaceur sur quelques exemples	36
0.5 Projet de recherche . . . . .	42
<b>1 Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination</b>	<b>45</b>
1.1 Objectifs et stratégie . . . . .	45
1.2 Quelques exemples d'auto-assemblage de tectons ayant pour site de reconnaissance des fonctions nitriles . . . . .	47
1.3 Voie synthétique . . . . .	48
1.4 Présentation des ligands synthétisés . . . . .	49
1.5 Étude des structures obtenues . . . . .	49
1.5.1 Structures des ligand 1 et 2 . . . . .	50

## TABLE DES MATIÈRES

---

1.5.2	Réseau de coordination formé par assemblage du ligand 1 avec des sels d'argent . . . . .	51
1.5.3	Réseau de coordination formé par assemblage du ligand 2 avec des sels d'argent . . . . .	55
1.5.4	Réseau de coordination formé par assemblage du ligand 3 avec des sels d'argent . . . . .	58
1.5.5	Réseau de coordination formé par assemblage du ligand 4 avec des sels d'argent . . . . .	60
1.5.6	Réseau de coordination formé par assemblage du ligand 5 avec un sel d'argent . . . . .	62
1.6	Conclusion . . . . .	64
<b>2</b>	<b>Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur</b>	<b>67</b>
2.1	Objectifs et stratégie . . . . .	67
2.2	Exemples d'arrangements obtenus avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléine	69
2.3	Voie synthétique . . . . .	71
2.3.1	Dérivés de 8-hydroxyquinoléine . . . . .	71
2.3.2	Dérivés de 6-hydroxyquinoléine . . . . .	72
2.4	Présentation des ligands synthétisés . . . . .	73
2.4.1	8-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol . . . . .	73
2.4.2	6-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol . . . . .	74
2.4.3	6-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type xylène . . . . .	75
2.5	Étude des structures obtenues avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléine . . . . .	75
2.5.1	Complexe obtenu par auto-assemblage de cation $\text{Ag}^+$ et le ligand ayant un espaceur de type diéthylène glycol . . . . .	75
2.5.2	Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage d'un sel de mercure et le ligand ayant un espaceur de type diéthylène glycol . . . . .	79
2.5.3	Complexes dinucléaires obtenus par auto-assemblage entre le ligand ayant le triéthylène glycol pour espaceur et des sels d'argent. . . . .	81
2.5.4	Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage entre le ligand 9 et le chlorure de mercure . . . . .	83

2.6	Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type PEG . . . . .	85
2.6.1	Réseau moléculaire de coordination monodimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le ligand 10 et du chlorure de mercure . . . . .	85
2.6.2	Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage du ligand ayant le tétraéthylène glycol pour espaceur et un sel de mercure . . . . .	88
2.6.3	Complexe trinucléaire obtenu par auto-assemblage du ligand ayant le pentaéthylène glycol pour espaceur et un sel d'argent . . . . .	90
2.7	Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type xylène . . . . .	95
2.7.1	Réseau de coordination monodimensionnel obtenu par association du ligand 15 et de chlorure de cobalt . . . . .	95
2.7.2	Métallamacrocycle ( $M_2L_2$ ) obtenu par association du ligand 16 et de chlorure de cobalt . . . . .	97
2.8	Conclusion . . . . .	99
<b>3 Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires</b> <span style="float: right;"><b>103</b></span>		
3.1	Objectifs et stratégie . . . . .	103
3.2	Quelques exemples de composés supramoléculaires obtenus à partir d'acides carboxyliques et de bisamidiniums. . . . .	106
3.2.1	Réseaux moléculaires à base de tecton porteur d'acides carboxyliques	107
3.2.2	Exemples d'auto-assemblage avec des molécules de type bisamidinium	108
3.3	Voie synthétique . . . . .	109
3.4	Présentation des ligands synthétisés . . . . .	112
3.4.1	Ligands ayant deux fonctions acides carboxyliques . . . . .	112
3.4.2	Ligands ayant quatre fonctions acides carboxyliques . . . . .	112
3.4.3	Ligands ayant une fonction acide carboxylique et une fonction benzamidinium . . . . .	113
3.5	Étude des structures obtenues . . . . .	114
3.5.1	Réseaux obtenus par auto-assemblage du ligand ayant deux acides isophthaliques reliés par un éthylène glycol et du chlorure de cobalt .	114
3.5.2	Ligand 27 . . . . .	125
3.5.3	Auto-assemblage du ligand 27 et l'ion $Cu^{2+}$ . . . . .	127
3.5.4	Auto-assemblage du ligand 28 et l'ion $Cu^{2+}$ . . . . .	130

## TABLE DES MATIÈRES

---

3.5.5	Auto-assemblage du ligand 29 et l'ion $\text{Cu}^{2+}$ . . . . .	133
3.6	Conclusion . . . . .	136
<b>4</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>137</b>
<b>5</b>	<b>Partie Expérimentale</b>	<b>141</b>
5.1	Solvants anhydres . . . . .	141
5.2	Supports chromatographiques . . . . .	141
5.3	Analyses & caractérisations . . . . .	142
5.4	Synthèse de composés . . . . .	143
5.4.1	Ligands de type bis-paracyanobenzoxy poly-éthylène glycol . . . . .	143
5.4.2	Ligands de type bis-hydroxyquinoléine . . . . .	148
5.4.3	Ligands de type di ou tétra acide . . . . .	159
5.4.4	Ligands ayant un acide carboxylique et un amidine . . . . .	169
5.5	Structures cristallographiques . . . . .	173
	<b>Bibliographie</b>	<b>217</b>

# Introduction générale

Du silex à la technologie de demain...

Lorsqu'il découvrit le feu [1] à l'époque des pithécanthropes <sup>1</sup>, Edouard ne se doutait pas qu'il était un des premiers chimistes de l'humanité. On ne retiendra malheureusement de lui que le festin qu'Ernest, son fils, fit de lui grâce à sa découverte. Pourtant, en découvrant et maîtrisant le feu, il réussissait là une réaction reproductible. En alliant un carburant, un comburant et une énergie d'activation, il obtint une source de lumière et d'énergie. Cette réaction de pyrolyse, enfin maîtrisée, permit à l'Homme, bien entendu de cuire ses aliments mais aussi de transformer la matière première brute, il chauffait des morceaux de silex afin de les débiter plus facilement <sup>2</sup>. Il utilisait aussi des pigments naturels, des oxydes de Manganèse ou l'ocre rouge pour peindre les murs des grottes qui l'abritaient.

Vers -3000 av J.C., avec l'invention de la métallurgie, on assiste à l'apparition des premières "fabriques" chimiques. Le bronze est en effet un alliage à base de cuivre et d'étain. A l'antiquité, les grecs commencèrent à poser les premiers principes fondamentaux. Le philosophe Anaxagore pensait déjà que le monde changeait, sans création ni destruction de matière mais par des réarrangements de particules élémentaires. Concepts développés ensuite par Leucippe et Démocrite qui pensaient que la matière était composée d'entités élémentaires : les atomes. Par la suite, vers le IX<sup>e</sup> siècle, naissait l'ancêtre de la chimie moderne : l'alchimie. Les alchimistes pensaient pouvoir transformer un métal en or grâce à la pierre philosophale [2].

---

<sup>1</sup>Homo erectus (ou archanthrope)

<sup>2</sup>La confection de pointes solutréennes par exemple

## Introduction générale

---

A la fin du Moyen-âge, Paracelse<sup>3</sup>, dans ses recherches en médecine, extrait des essences de plantes. Au XVIII<sup>e</sup> siècle, Lavoisier [3] reprend le principe d'Anaxagore « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme » et le quantifie, permettant ainsi d'effectuer des mesures sur les quantités de matière mises en jeu dans les transformations chimiques. Dalton conceptualise la structure de cette matière en reprenant la théorie atomique [4] de Démocrite.

Le XIX<sup>e</sup> siècle est celui de l'émergence de la chimie moderne. Les chimistes européens et principalement français et allemand découvrent des familles de molécules et réalisent les premières synthèses de composés qui vont permettre le développement de la chimie industrielle. En 1791, Samuel Peal découvre une méthode d'imperméabilisation de tissus grâce à du caoutchouc. La chimie commence à prendre place dans la vie quotidienne. En 1839, Charles Goodyear cuit du caoutchouc en présence de soufre et supprime ainsi les effets indésirables de la gomme. Peu avant, fût décrite la première synthèse [5] d'une molécule organique, l'urée. La chimie progresse dans tous les domaines, notamment, lorsqu'en 1899, la société Bayer brevète [6] la synthèse de l'aspirine dont plusieurs sources naturelles étaient connues, et dont les propriétés curatives avaient été mises en évidence. C'est la naissance de l'industrie pharmaco-chimique.

Dans les années 20, grâce aux travaux d'Hermann Staudinger, la notion de macromolécule est enfin bien acceptée, mais il faudra attendre l'après-guerre, pour voir le développement industriel consécutif à la science macromoléculaire s'accélérer. Aujourd'hui, nous sommes cernés par les applications de la chimie. Bons nombres de nos vêtements, de nos meubles, les composants de nos voitures, nos habitations, nos repas regorgent de matériaux et substances issus de l'industrie chimique. A l'ère de la miniaturisation, de nouveaux concepts sont apparus, l'un des plus importants est la nanotechnologie [7], terme qui n'est apparu qu'en 1981 malgré les travaux déjà réalisés pour illustrer les concepts d'auto-réparation et de reconnaissance moléculaire.

La nanotechnologie est abordée de deux façons opposées :

- la voie des physiciens, dite voie descendante, puisqu'elle vise à réduire la taille des objets habituellement manipulés, vers des micro, puis des nano-objets. Le domaine le plus marquant de cette évolution est l'informatique avec la vérification de la loi de

---

<sup>3</sup>Philippus Aureolus Theophrastus Bombast von Hohenheim

---

Moore qui énonça en 1980 que le nombre de transistors des microprocesseurs double tous les deux ans. Et en effet, avec la diminution de la taille de gravure, nos ordinateurs et processeurs sont de plus en plus puissants et petits. D'autres domaines ont profité des avancées technologiques liées à cette miniaturisation, la microchirurgie notamment. Aujourd'hui, le chirurgien dispose de micro-outils afin d'opérer le patient. Malheureusement, en ce qui concerne l'informatique, les limites technologiques liées aux propriétés macroscopiques semblent être atteintes, la diminution de la taille de gravure devient difficile, l'échauffement provoqué par effet Joule dû à la circulation d'électricité sur de si petites surfaces est de plus en plus ardu à maîtriser et par la distance infime entre les différentes pistes, l'isolation de celles-ci devient impossible et on assiste à des fuites de courant par effet tunnel. Le comportement quantique de la matière s'impose à l'échelle de l'infiniment petit marquant ainsi une "discontinuité" physique dans cette démarche descendante.

- la voie des chimistes, qui au contraire des physiciens, tentent d'aborder la nanotechnologie par voie ascendante. Les progrès réalisés en chimie au cours du XX<sup>e</sup> siècle ont donné aux chimistes les outils réactionnels leur permettant de réaliser quasiment toutes les molécules envisageables. Ainsi, ils peuvent élaborer des édifices macromoléculaires contenant de nombreuses informations, entre autres, des fonctions chimiques contenant une information énergétique. Il leur est ensuite possible d'associer différentes unités entre elles, spontanément, afin d'aboutir à de nano-objets, tels des moteurs moléculaires et même une voiture [8] (*voir FIG. 1*) de quelques nanomètres.

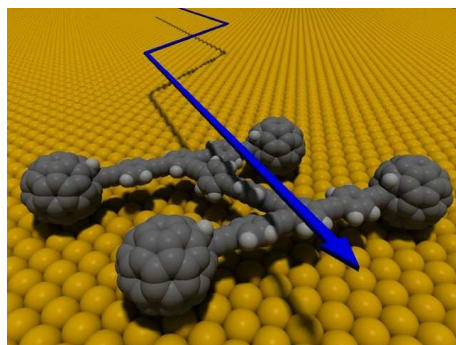


FIG. 1 – *Première voiture moléculaire circulant sur une surface d'or.*

Un des concepts explorés par les chimistes pour aboutir à ce genre de résultat est la chimie supramoléculaire.

### 0.1 La chimie supramoléculaire

Le terme de chimie supramoléculaire [9] fut introduit par Jean-Marie Lehn en 1978. C'est une branche de la chimie qui s'intéresse aux interactions non covalentes entre molécules. La chimie organique traditionnelle implique la création et la rupture de liaisons de covalence pour conduire à la molécule désirée. Au contraire, la chimie supramoléculaire utilise des interactions faibles et réversibles, comme la liaison hydrogène, la liaison de coordination, les forces de van der Waals, l'interaction  $\pi$ - $\pi$  ou l'interaction électrostatique pour assembler les molécules en architectures poly-moléculaires complexes. Les plus importants concepts démontrés en chimie supramoléculaire sont : l'auto-assemblage et la reconnaissance moléculaire.

- L'auto-assemblage consiste en un assemblage de molécules sans intervention externe, il peut être intra ou inter moléculaire. Ainsi, l'auto-assemblage intermoléculaire reflète la capacité qu'ont des molécules à former des assemblages supramoléculaires. L'auto-assemblage existe spontanément dans la nature, dans les bicouches lipidiques de la membrane cellulaire par exemple. Cet arrangement spontané n'est donc gouverné que par la thermodynamique et conduit à l'organisation la plus stable.
- La reconnaissance moléculaire est par exemple le processus où une molécule "hôte" est capable de former un complexe avec une deuxième molécule "invitée". Ces processus de reconnaissance font intervenir des interactions non covalentes telles que la liaison hydrogène ou la liaison de coordination. Les premiers travaux sur la reconnaissance moléculaire datent de 1967 et concernaient les propriétés d'association des éthers couronnes de Pedersen [10]. Ces processus sont possibles grâce aux informations géométriques contenues dans les molécules : complémentarité en taille, orientation des zones d'interaction et(ou) par les informations énergétiques : nature des forces intermoléculaires.

L'utilisation des concepts de la chimie supramoléculaire afin de construire des entités macroscopiques ayant des propriétés structurales contrôlées est un des principaux axes de recherche au sein de notre laboratoire.

En effet, un bon moyen d'élaborer des solides cristallins, en tentant de contrôler leurs propriétés macroscopiques, est de les construire en se basant sur les différents principes de



la chimie supramoléculaire, tout en choisissant judicieusement les entités microscopiques qui les composeront.

## 0.2 La tectonique moléculaire

La branche de la chimie supramoléculaire qui a pour objectif la maîtrise des interactions inter-motifs à l'état solide est appelée tectonique moléculaire [11–15]. Elle traite de la construction d'architectures moléculaires organisées de grande taille par un processus d'auto-assemblage de briques moléculaires ou tectons<sup>4</sup> [16] complémentaires, également nommés plénomères<sup>5</sup>. La tectonique moléculaire est fondée sur deux principes :

- la **reconnaissance moléculaire** qui repose sur les interactions entre les différentes briques mises en jeu. Ces briques doivent, par leur nature, être complémentaires ou auto-complémentaires.
- l'**itération du processus de reconnaissance**, qui aboutit à une translation du motif d'itération, encore appelé : nœud d'assemblage. Cette translation peut avoir lieu selon une, deux ou trois directions de l'espace, générant ainsi des réseaux mono, bi ou tridimensionnels.

### 0.2.1 Les principes de la tectonique moléculaire

La réalisation de réseaux moléculaires demande une programmation particulière des tectons qui le composent afin de conduire à l'édifice macromoléculaire désiré. Ainsi, le chimiste endosse un rôle de "designer" et jongle judicieusement avec les outils dont il dispose : géométrie, nature atomique des éléments composant les briques, charges électriques, taux de protonation, polarisabilité, etc...

Comme le suggère la *FIG. 2*, selon les briques élémentaires utilisées, le résultat de l'assemblage sera différent. Deux types d'objets peuvent être construits, des entités finies (**a**, **b** et **c**) ou des réseaux moléculaires infinis (**d** à **i**). La dimensionnalité de ces réseaux infinis dépendra, elle aussi, de la nature des briques utilisées, ils pourront être monodimensionnels (**d** et **e**), bidimensionnels (**f**, **g** et **h**) ou tridimensionnels (**i**). Comme avec un jeu de construction classique, la seule limite est imposée par la variété des briques élémentaires et par la disposition (ou la répartition topologique) de leurs points d'ancrage (leurs sites

---

<sup>4</sup>du grec : éléments de construction

<sup>5</sup>du grec : complément

## Introduction générale

---

d'interaction). Cette approche montre l'infinité des possibilités offertes aux chimistes de concevoir et réaliser de nouveaux réseaux moléculaires.

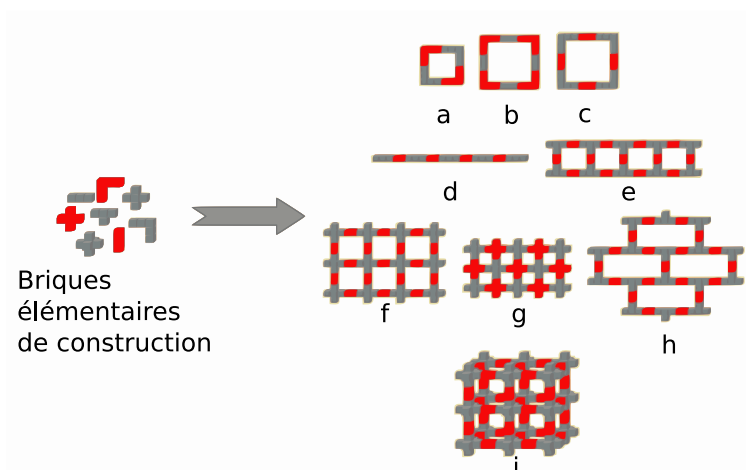


FIG. 2 – Représentation schématique d'assemblages possibles avec des unités de base de géométrie différente.

Ces derniers doivent tout de même agir sur deux facteurs pour contrôler l'architecture de leurs édifices :

- Tout d'abord, il est nécessaire de définir la connectivité des différentes briques, la connectivité est la capacité d'un système à se connecter à d'autres systèmes. Afin de construire une entité macromoléculaire, les tectons doivent au minimum être de connectivité deux, ce qui pourra conduire, soit à un réseau monodimensionnel, soit à une entité macrocyclique.
- Ensuite, il faudra définir la nature des jonctions entre tectons. La robustesse de ces jonctions sera modulée par la nature des interactions non-covalentes mises en jeu, c'est à dire par le choix du mode de reconnaissance.

En principe les réseaux moléculaires peuvent être obtenus en solution, en milieu gel ou à l'état solide. L'état solide se caractérise par deux types d'arrangement :

- Soit, les molécules ou les atomes ne possèdent pas d'agencement ordonné à grande échelle, ces solides sont donc amorphes.
- Soit il existe une périodicité spatiale à grande échelle de la distribution des constituants, ces solides sont cristallins.

L'intérêt de l'état cristallin réside entre autre en la facilité d'analyse des composés par diffraction des rayons X.

### 0.2.2 Les facteurs géométriques

Les différentes briques élémentaires peuvent être classées en deux familles distinctes, les endo-récepteurs et les exo-récepteurs, seuls ces derniers peuvent conduire à la construction d'entités moléculaires infinies.

#### Les endo-récepteurs

Un endo-récepteur présente des sites d'interaction orientés de façon convergente.

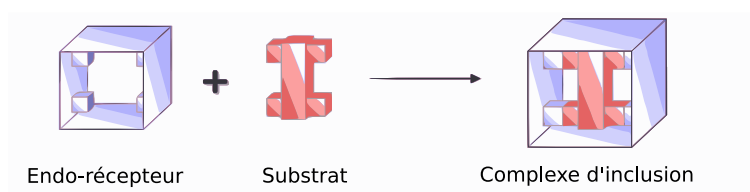


FIG. 3 – Représentation schématique d'un complexe d'inclusion issu de l'association entre un endo-récepteur et un substrat adéquat.

En présence d'un substrat adapté (*voir FIG. 3*), on obtient un complexe discret, encore appelé complexe d'inclusion. Ces entités peuvent être organiques ou métallo-organiques selon la nature des composants. De nombreux cas de ce type d'assemblage ont été décrits, par exemple les molécules cages [17], les cryptands [18], les éthers couronnes [19], les cavitands [20], etc...

#### Les exo-récepteurs

Au contraire des endo-récepteurs, les exo-récepteurs possèdent des sites d'interaction orientés de façon divergente. Selon le type de partenaire auquel ils sont associés, on obtient différents types d'édifices.

Un substrat de type bouchon, c'est à dire qui ne permet pas l'itération du processus d'assemblage de part le nombre ou la disposition de ses sites d'interaction, conduira à la formation d'un complexe discret de type "bouchon" (*voir FIG. 4*).

## Introduction générale

---

Par contre, si le substrat possède au moins deux sites d'interaction orientés de façon divergente, la répétition du processus d'assemblage sera possible. Cette itération conduira à la formation d'entités infinies (*voir FIG. 5*).

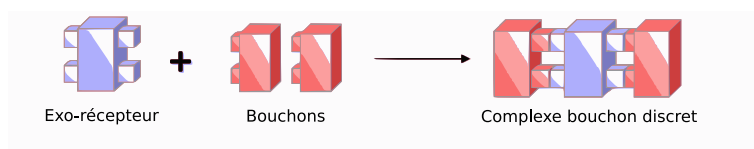


FIG. 4 – Représentation schématique d'un complexe bouchon.

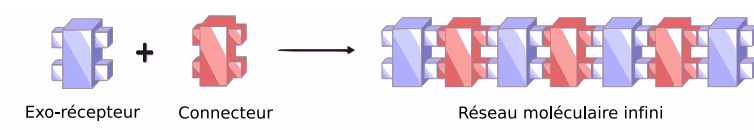


FIG. 5 – Représentation schématique d'un réseau 1-D.

En fonction du nombre et de la disposition des sites d'interaction sur les briques élémentaires plusieurs dimensionnalités de réseaux sont envisageables. Comme on peut le voir sur la *FIG. 6*, si les deux tectons possèdent deux sites d'interaction divergents, on peut obtenir un réseau monodimensionnel ( $\alpha$ ). Si au moins l'un des deux tectons complémentaires possède trois sites d'interaction divergents, il sera alors possible d'envisager la formation de réseaux bidimensionnels ( $\beta$ ) ou tridimensionnels ( $\gamma$ ).

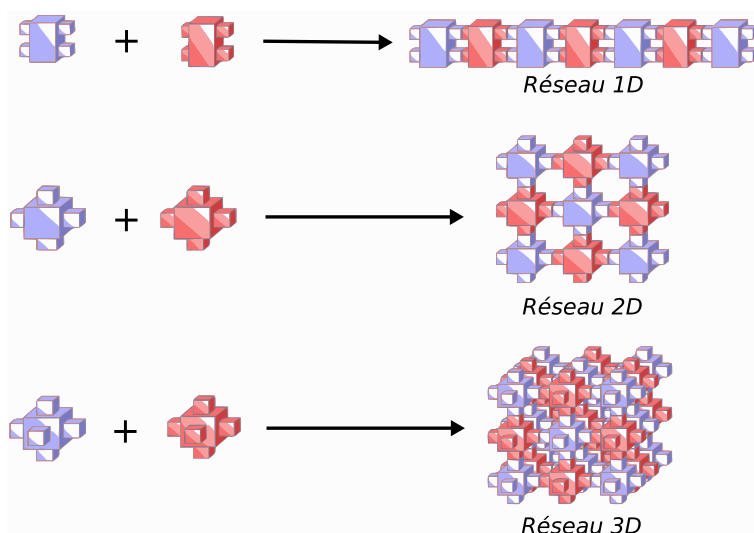


FIG. 6 – Représentation schématique de réseaux  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

La description schématique de la *FIG. 6* n'est pas exhaustive, en effet il apparaît très clairement sur la *FIG. 2* que c'est le nombre et l'orientation relative des sites d'interaction de chacun des tectons complémentaires, autrement dit leur géométrie respective, qui permettra de déduire la nature de l'édifice résultant de leur association. On conçoit dès lors, la multitude d'assemblages possibles et l'infinité des possibilités offertes au chimiste de développer et construire de telles architectures périodiques.

Cette information géométrique, relative à la disposition des sites d'interaction, est par conséquent, un facteur primordial quant au contrôle de la topologie du réseau moléculaire final. De plus, l'obtention de tels édifices ordonnés à l'échelle macroscopique nécessite une réversibilité de l'interaction intermoléculaire entre les différentes briques mises en jeu dans sa construction. La réversibilité potentielle des interactions est un phénomène d'association et de dissociation permettant localement l'auto-réparation du système en cas d'erreur dans l'auto-assemblage. C'est cette réversibilité à l'échelle microscopique qui permet à ces processus d'auto-assemblage de s'affranchir des contraintes inhérentes à l'obtention d'architectures de taille macroscopique. Les cristaux ainsi obtenus, de taille macroscopique (0,1mm et plus) se caractérisent par une structure découlant directement du mode d'assemblage à l'échelle microscopique.

### 0.2.3 Les facteurs énergétiques

Il existe six types d'interactions entre entités moléculaires, celles-ci sont classées selon leur nature et leur énergie (*voir FIG. 7*).

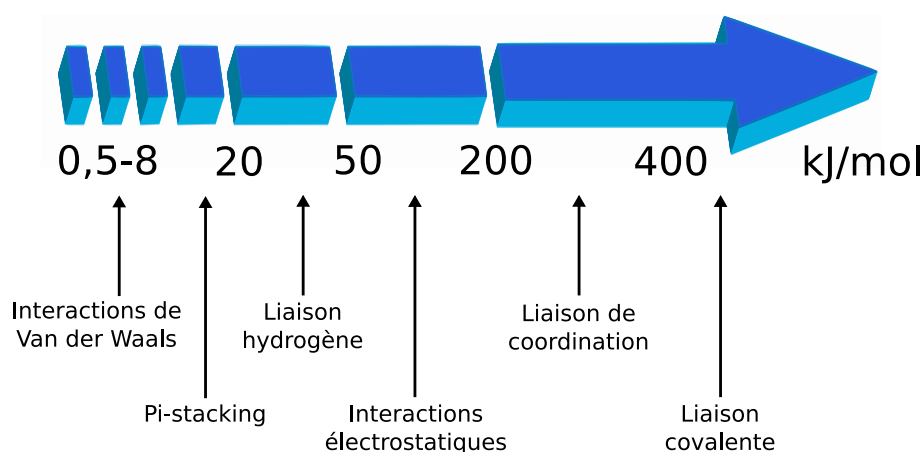


FIG. 7 – Échelle des différentes interactions classées selon leur énergie.

## Introduction générale

---

La plus énergétique d'entre elles est la liaison covalente, qui d'une manière générale, est considérée comme irréversible. Une énergie de l'ordre de  $400 \text{ kJ.mol}^{-1}$  ne pouvant pas être compensée par des énergies de solvatation et (ou) d'agitation thermique. Cependant, dans quelques cas de réactions équilibrées caractérisées par de plus faibles énergies d'activation, des liaisons covalentes ont déjà été utilisées dans des processus d'auto-assemblage.

Les cinq autres interactions sont décrites comme réversibles et ont été utilisées dans de nombreux processus d'auto-assemblage. Elles sont, par ordre croissant d'énergie, les interactions de van der Waals, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , la liaison hydrogène, les interactions électrostatiques et la liaison de coordination. Cette dernière peut selon la nature de l'interaction métal-ligand être considérée comme quasi-irréversible.

### 0.3 Les architectures auto-assemblées

Nous allons nous intéresser maintenant à quelques exemples issus de la littérature afin d'illustrer la conception de réseaux moléculaires basés sur les interactions citées précédemment.

#### 0.3.1 Les interactions de van der Waals

##### Les trois différentes interactions de van der Waals

Ces interactions de faible énergie ( $\approx 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sont séparées en trois groupes distincts :

- **Les forces de Keesom** : Elles résultent d'une interaction intermoléculaire entre dipôles permanents, c'est en général la composante la plus importante des forces de van der Waals
- **Les forces de Debye** : Ces forces relèvent de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- **Les forces de London** : Ce sont des forces intermoléculaires créées par des dipôles induits.

### Les interactions de van der Waals dans la construction d'architectures supra-moléculaires

Un réseau monodimensionnel d'inclusion peut être obtenu en assemblant un récepteur disposant de deux cavités divergentes (nommé koiland<sup>6</sup>) et un connecteur (voir FIG. 8).

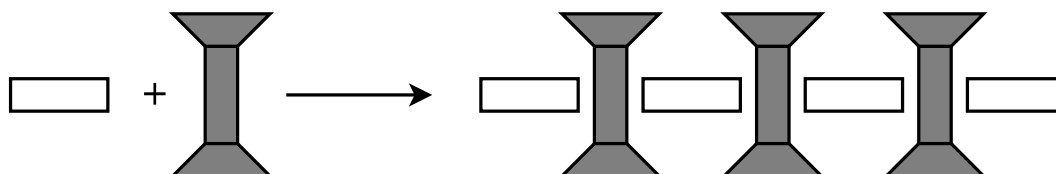


FIG. 8 – Représentation schématique de la formation d'un réseau d'inclusion monodimensionnel.

Le koiland joue le rôle de récepteur. Au laboratoire, il a été montré qu'un koiland basé sur l'association de deux calix[4]arènes différents *via* des atomes de Silicium était capable de former des réseaux monodimensionnels d'inclusion [21] en utilisant un connecteur asymétrique : la phénylpropyne (voir FIG. 9).



FIG. 9 – Formation d'un réseau monodimensionnel d'inclusion à base d'un dimère de calix[4]arène et de phénylpropyne.

Les interactions de van der Waals sont en général les interactions majoritaires au sein d'un solide cristallin, elles sont directement corrélées aux phénomènes de compactage visant à réduire les espaces interstitiels non occupés au sein d'un solide.

La concentration d'un nombre important de telles interactions au niveau du nœud d'assemblage illustre la complémentarité des deux tectons en interaction. Elle se traduit ainsi par un facteur multiplicatif qui permet de rendre significatif leur énergie d'interaction.

<sup>6</sup>du grec koilas : brique creuse

## Introduction générale

---

8 contacts de van der Waals  $\implies 8 \times 2 = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$  de tecton

L'énergie de packing peut ainsi devenir un terme du second ordre dans l'énergie totale de cohésion du solide.

### 0.3.2 Les interactions $\pi$ - $\pi$

Plus généralement appelées  $\pi$ -stacking, elles correspondent à des interactions entre molécules possédant des liaisons  $\pi$ . Légèrement plus fortes que les interactions de van der Waals, elles sont de l'ordre de  $10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Hunter & coll. ont développé un modèle [22] pour décrire la nature des interactions  $\pi$ - $\pi$ . Cette dernière repose sur la distribution de charges dans les systèmes  $\pi$ . Le squelette  $\sigma$  de la molécule (ensemble des liaisons globalement  $\delta^+$ ) est considéré séparément du nuage électronique  $\pi$  (globalement  $\delta^-$ ). Ces interactions sont alors la somme des interactions électrostatiques entre les systèmes  $\sigma$  et  $\pi$  de deux noyaux aromatiques. Trois différents types d'interactions  $\pi$  sont observables : le recouvrement parallèle face à face (*FIG. 10 gauche*), le recouvrement parallèle décalé (*FIG. 10 centre*) et les interactions en T (*FIG. 10 droite*). Les deux derniers sont attractifs par interaction  $\sigma$ - $\pi$  alors que le premier est répulsif, en effet il ne permet pas d'interactions  $\sigma$ - $\pi$ , seule une interaction  $\pi$ - $\pi$  répulsive est possible, il est par conséquent rarement observé.

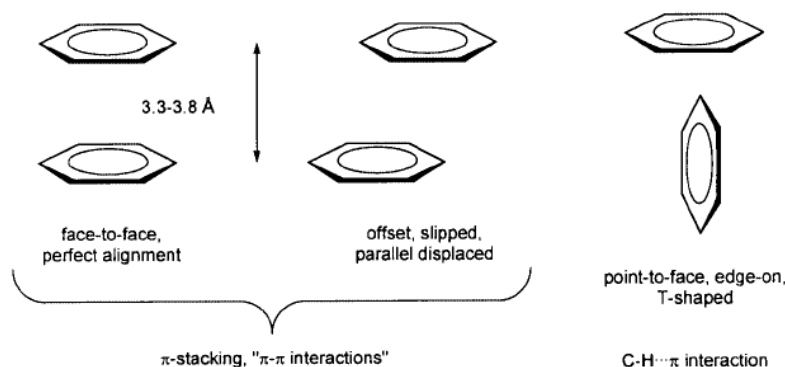


FIG. 10 – Représentation schématique des trois recouvrements  $\pi$  possibles.

Ces interactions sont toutefois utilisables pour former des réseaux par auto-assemblage. En effet dans un exemple récent de la littérature Hans-Jürgen Holdt & al. [23] ont décrit l'assemblage de complexes de Nickel<sup>II</sup> ou de Fer<sup>II</sup> et de ligands de type phénanthroline :



1,12-diazaperylène (dap) (FIG. 11 A)) par  $\pi$ -stacking. L'assemblage résultant contient des nanocanaux le long de l'axe cristallographique  $c$  (FIG. 11 B)).

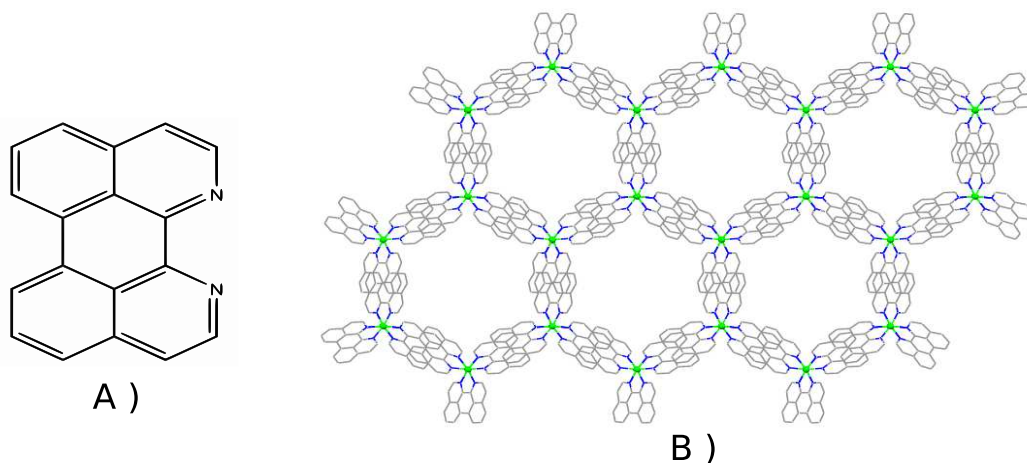


FIG. 11 – A) Molécule de 1,12-diazaperylène (dap). B) Vue selon  $c$  du réseau moléculaire obtenu par Holdt & al par assemblage par  $\pi$ -stacking de complexes de  $\text{Ni}(\text{dap})_3^{2+}$ .

D'autres exemples d'assemblages supramoléculaires obtenus par  $\pi$ -stacking sont connus [24–27], parmi ceux-ci, nous pouvons voir celui de Piero Sozzani et coll. [28]. Dans ce travail, Angiolina Comotti a obtenu des nanocanaux infinis (FIG. 12 B)) à base de tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazène (TPP) (FIG. 12 A)). Ces canaux lui permettent d'étudier des interactions type "host-guest" avec diverses molécules, dont le trans-azobenzène, le trans-stilbène et bien d'autres dérivés soufrés, fluorés etc...

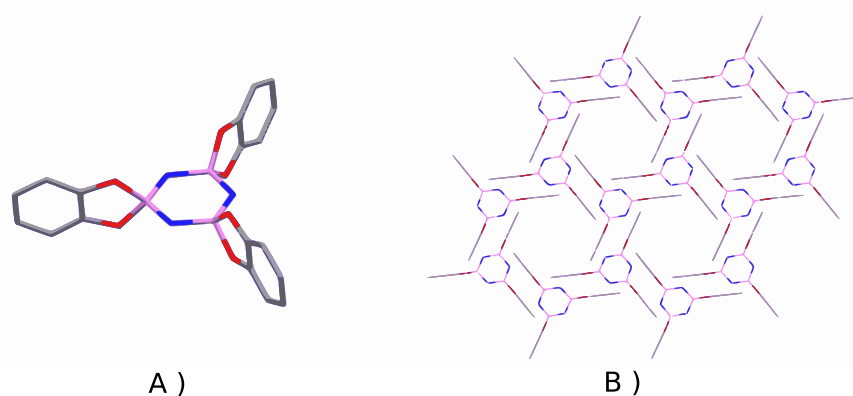


FIG. 12 – A) Molécule de tris(*o*-phenylenedioxy)cyclotriphosphazène : TPP. B) Vue selon l'axe cristallographique  $c$  des nanocanaux obtenus par A. Comotti.

### 0.3.3 La liaison Hydrogène

Elle résulte de l'interaction entre un donneur et un accepteur de liaison hydrogène :

- le donneur (X) : c'est un atome plus électronégatif que l'hydrogène lié à ce dernier de façon covalente. C'est par exemple une fonction alcool (O–H), thiol (S–H) ou encore une amine (N–H). Toutefois des cas existent où le rôle de donneur est joué par un C–H aromatique.
- l'accepteur (Y) : c'est un atome fortement électronégatif comme l'oxygène, l'azote, le fluor...

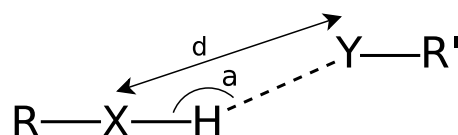


FIG. 13 – Représentation schématique d'une liaison hydrogène.

Son énergie est variable selon les hétéroatomes mis en jeu, elle varie de 10 à 65 kJ.mol<sup>-1</sup>, sa distance  $d$  (mesurée entre les atomes électronégatifs) varie de 2,5 à 3,2 Å. De plus sa directionnalité est variable, son angle  $a$  variant de 120 à 180° (voir FIG. 13).

Analysée en détails par Steiner [29] lorsqu'elle intervient à l'état solide, cette interaction est à l'origine de nombreux mécanismes de reconnaissance naturels comme l'association des deux brins de la double hélice de l'ADN [30] ou de mécanismes de reconnaissance enzyme-substrat. Elle intervient aussi dans la stabilisation des structures secondaires et tertiaires de la chaîne polypeptidique des protéines. Elle est aussi responsable de la formation des cristaux de neige (voir FIG. 14). Elle permet, entre autre, d'expliquer les points d'ébullition relativement élevés de certains composés.

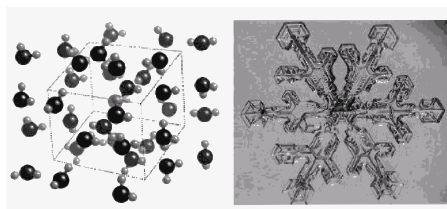


FIG. 14 – Structure de l'eau dans un cristal de neige de type "étoile".

### 0.3 Les architectures auto-assemblées

Au laboratoire, de nombreux résultats ont été obtenus en combinant différents tectons grâce à la liaison hydrogène [31–39], nous ne citerons ici que la quintuple hélice chirale obtenue par W. Jaunky [40] basée sur l’association entre un calix[4]arène en conformation 1,3 alternée porteur de quatre groupements pyridine et le 4,4’-biphénol (*voir FIG. 15*).

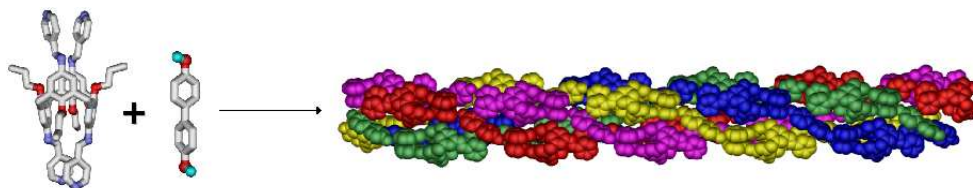


FIG. 15 – Structure radiocristallographique du réseau obtenu par W. Jaunky basé sur l’auto-assemblage de tectons par liaisons hydrogène.

La littérature [41–50] abonde d’exemples de réseaux moléculaires obtenus par auto-assemblage par liaison hydrogène.

Nous ne citerons que les travaux de Michael D. Ward [51] qui en associant un ion guanidinium et différents composés de type sulfonate module la porosité des solides cristallins qui en résultent (*voir FIG. 16*), ceux-ci étant par la suite capables d’accueillir des molécules hôtes dans les cavités vacantes.

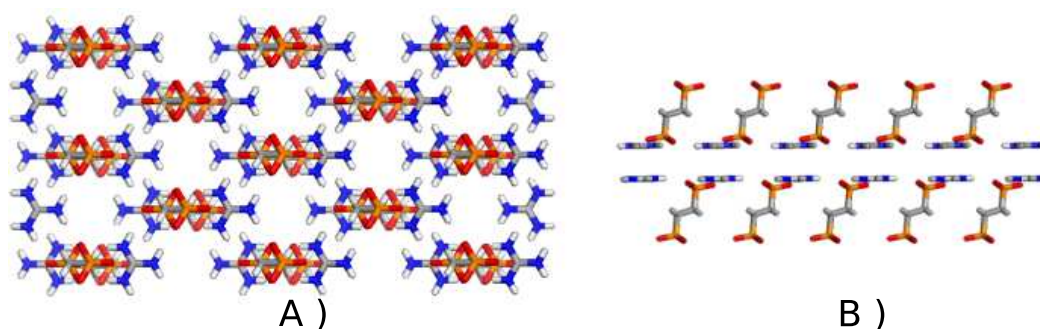


FIG. 16 – A) Réseaux moléculaires obtenus par Ward & al basés sur l’auto-assemblage par liaison hydrogène de guanidinium et d’1,2-disulfonate-éthane, vue selon l’axe c. B) vue selon l’axe a.

### 0.3.4 Entités discrètes obtenues grâce à la liaison de coordination

Il existe différents arrangements métallo-organiques discrets décrits notamment dans un article de revue de Swiegiers [52], qui sont : les métallamacrocycles, les cages, les métallo-dendrimères, les caténanes, les rotaxanes, les hélicates, les grilles et les cylindres.

Les entités métallamacrocycliques [53–55] sont composées d'un ou plusieurs fragments organiques et d'un ou plusieurs fragments métalliques. Stang a longuement explicité la formation de tels arrangements dans un article de revue [56]. En basant son étude sur les ligands multidentates rigides et directionnels associés à des centres métalliques par des liaisons datives, il résume la formation de métallamacrocycles à l'association de deux angles, la géométrie finale de cet assemblage dépendant ainsi des contraintes angulaires fixées par la géométrie des fragments (*voir FIG. 17*).

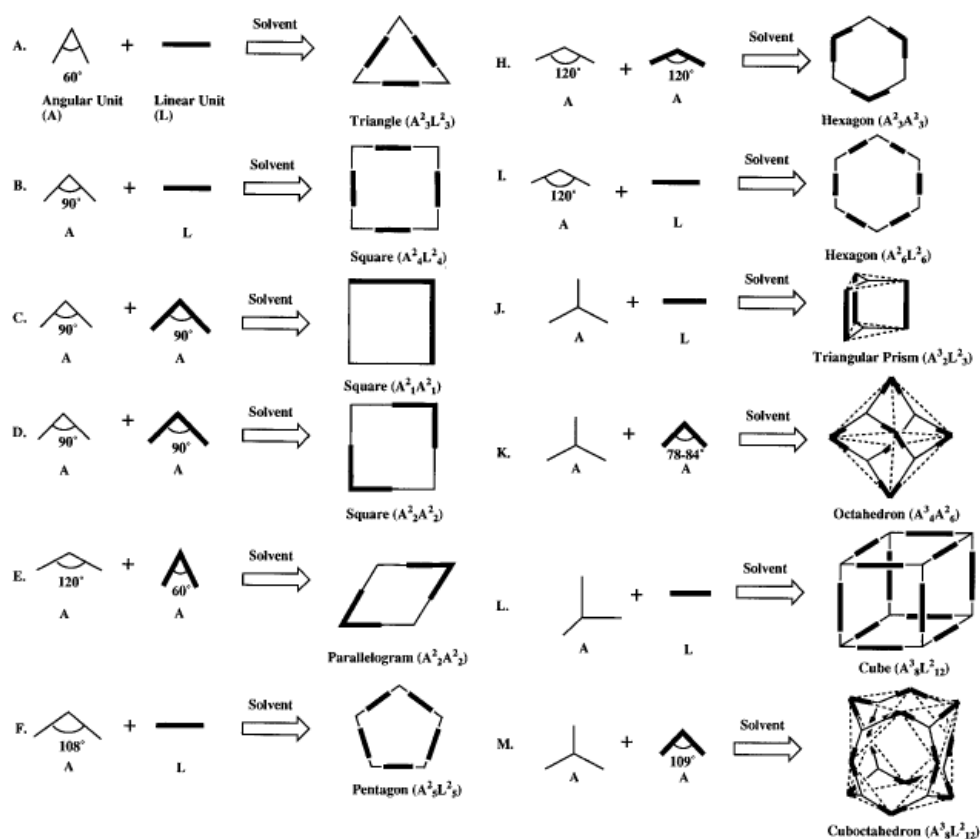


FIG. 17 – Tableau issu de l'article de revue de P. J. Stang récapitulant les différentes géométries pouvant être adoptées par des entités macrocycliques.

### 0.3 Les architectures auto-assemblées

La formation de macrocycles dépendant de la géométrie des fragments, il apparaît donc que les ligands organiques doivent préférentiellement être rigides. Il est toutefois possible d'obtenir des métallamacrocyces en utilisant des ligands flexibles, mais dans ce cas la prédiction structurale s'avèrera moins aisée.

Dans un exemple récent de la littérature [57], Edwin Constable montre qu'en imposant la géométrie de l'espaceur entre les sites d'interaction, on peut favoriser la formation d'un macrocycle aux dépens du polymère de coordination qui pourrait raisonnablement être imaginé. En assemblant un ligand porteur de deux terpyridines reliées par un espaceur relativement flexible, il obtient des métallamacrocyces [2+2] par association entre du fer et des ligands ayant une géométrie en forme de U (*voir FIG. 18*).

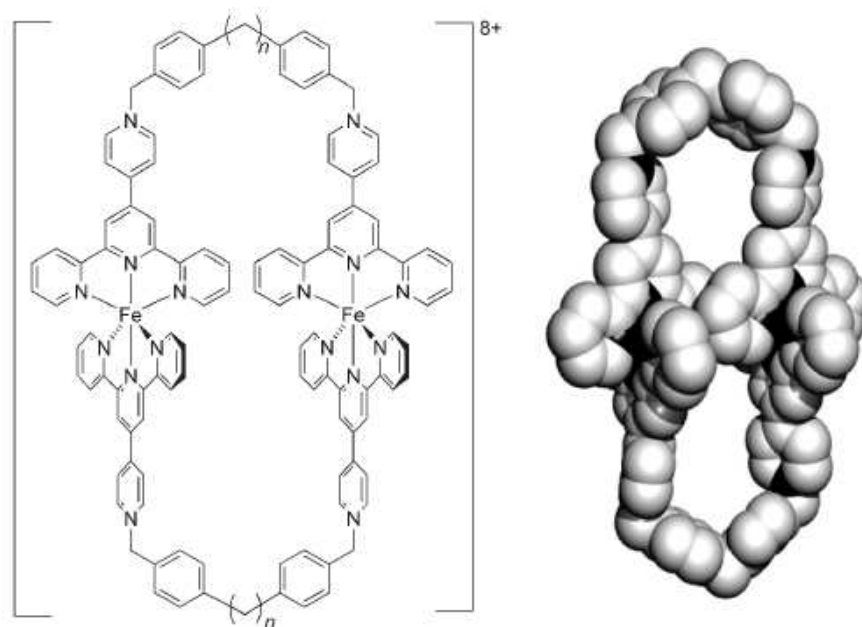


FIG. 18 – Représentations d'un métallamacrocycle obtenu par E. Constable.

Des architectures macrocycliques triangulaires [58–60], carrées [61–64], rectangulaires [65, 66] ou plus complexes [67] ont été décrites dans la littérature. De tels macrocyces peuvent contenir différents types de ligands ou être hétérométalliques, comme dans l'exemple suivant de J. K. Bera [68], qui a obtenu différents macrocyces contenant du fer dans un fragment à base de ferrocène lui-même associé à de l'argent, du cuivre, du cobalt ou encore du zinc (*voir FIG. 19*).

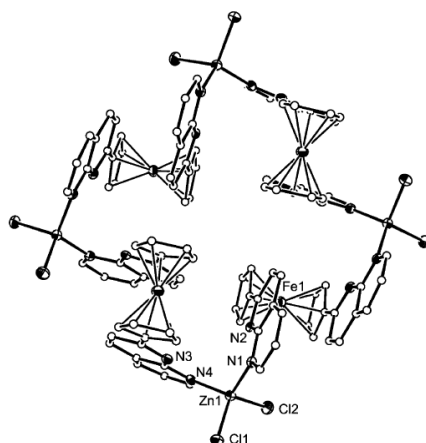


FIG. 19 – Structure *RX* d'un macrocycle composé de quatre unités de 1,1'-bis(1,8-naphthyrid-2-yl)ferrocene et de quatre unités de  $ZnCl_2$ .

Les métallacages [69, 70] sont, quant à elles, des multi-métallamacrocyces en trois dimensions. De la même façon que pour un métallamacrocycle classique, la formation de telles entités est régie par des facteurs principalement géométriques. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans leur capacité d'inclusion de substrats. De nombreux exemples de métallacages ont été décrits dans la littérature, nous ne citerons ici que les travaux de Makoto Fujita et coll. [71] qui ont montré la capacité de certains de leurs systèmes à encapsuler des radicaux (*voir FIG. 20*).

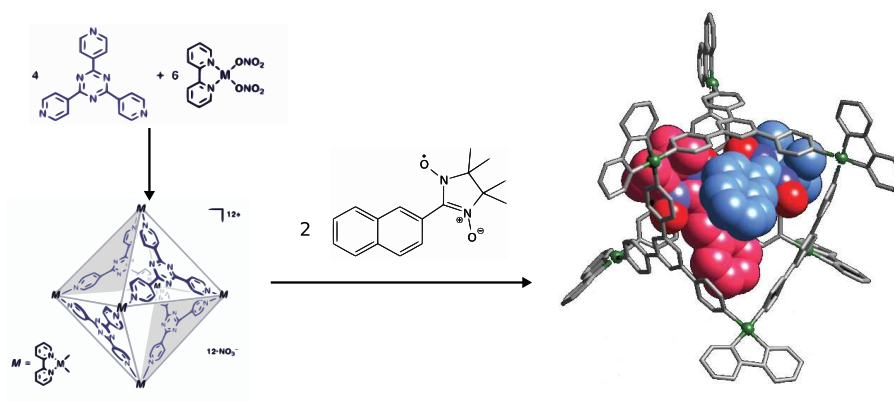


FIG. 20 – Préparation de la cage octaédrique et structure *RX* de l'inclusion de deux molécules hôtes.

Les cylindres moléculaires sont des composés de type “cage” composés de deux types de ligands différents. L'un jouera ainsi le rôle de plateau et le second celui de montant, le tout conduira à l'obtention d'une cage moléculaire cylindrique. Des travaux de Lehn & al [72]

### 0.3 Les architectures auto-assemblées

ont notamment montré qu'il était possible de construire de telles entités et de contrôler leur taille en choisissant judicieusement les ligands ditopiques jouant le rôle des montants. Ces derniers sont ici composés de deux bipyridines reliées entre elles par un espaceur rigide insaturé, la taille de cet espaceur permettant de moduler la hauteur du cylindre ainsi que le volume de la cavité qu'il offre.

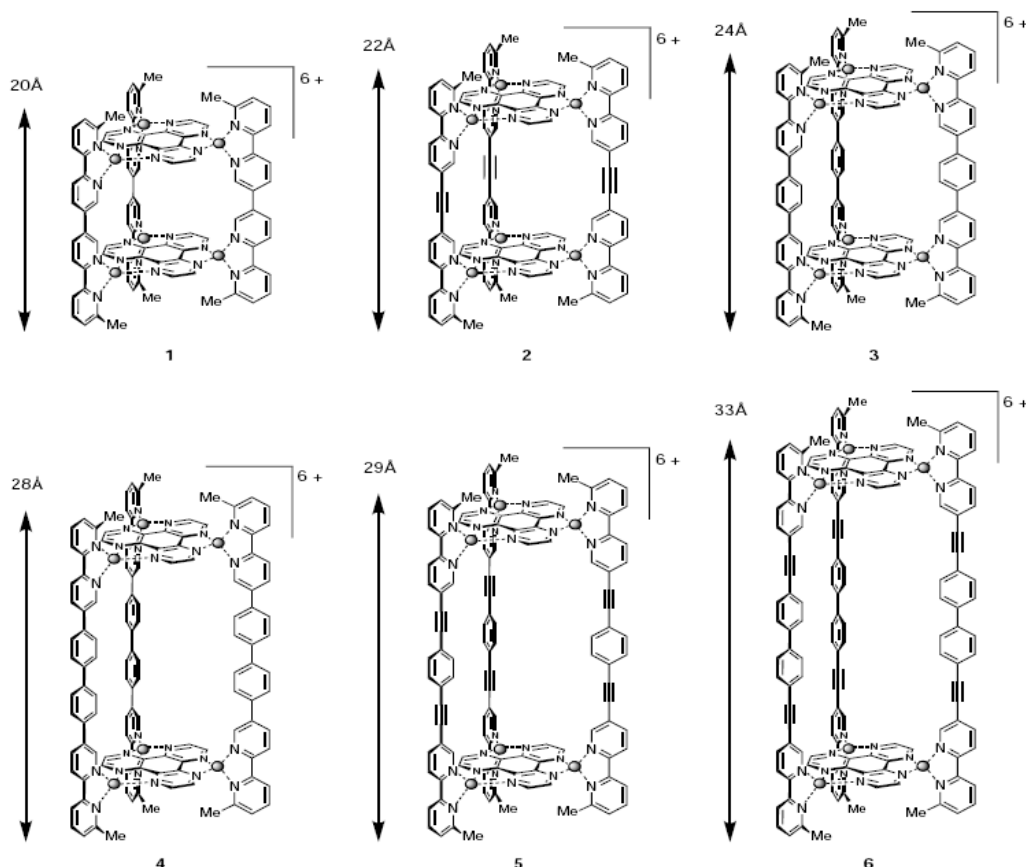


FIG. 21 – Représentations schématiques de différentes cages moléculaires cylindriques obtenues par le groupe de Lehn montrant la variation de la taille du cylindre suivant la nature du ligand jouant le rôle de "montant".

Ces architectures sont envisageables car l'une des briques de construction nécessaire à leur réalisation est cyclique et compose la base des arrangements cylindriques. Au contraire, si l'on décide de n'utiliser que des ligands rigides linéaires il sera alors possible d'obtenir des grilles moléculaires [73–75] où, ici aussi, des cations métalliques interviennent en tant que connecteurs entre les différents ligands. Dans cet exemple, J.-M. Lehn [76] montre, comme précédemment, qu'il est possible de structurer les dimensions des objets supramoléculaires en modulant la taille des composés qui interviendront dans sa construction (voir FIG. 22).

## Introduction générale

---

Ainsi lors de l'utilisation de ligands ditopiques bis-trihapto, tritopiques tris-trishapto ou tétratopiques tétra-trihapto les assemblages avec du plomb ( $Pb^{II}$ , de géométrie de coordination octaédrique) sont respectivement des grilles  $[2 \times 2]$ ,  $[3 \times 3]$  ou  $[4 \times 4]$ .

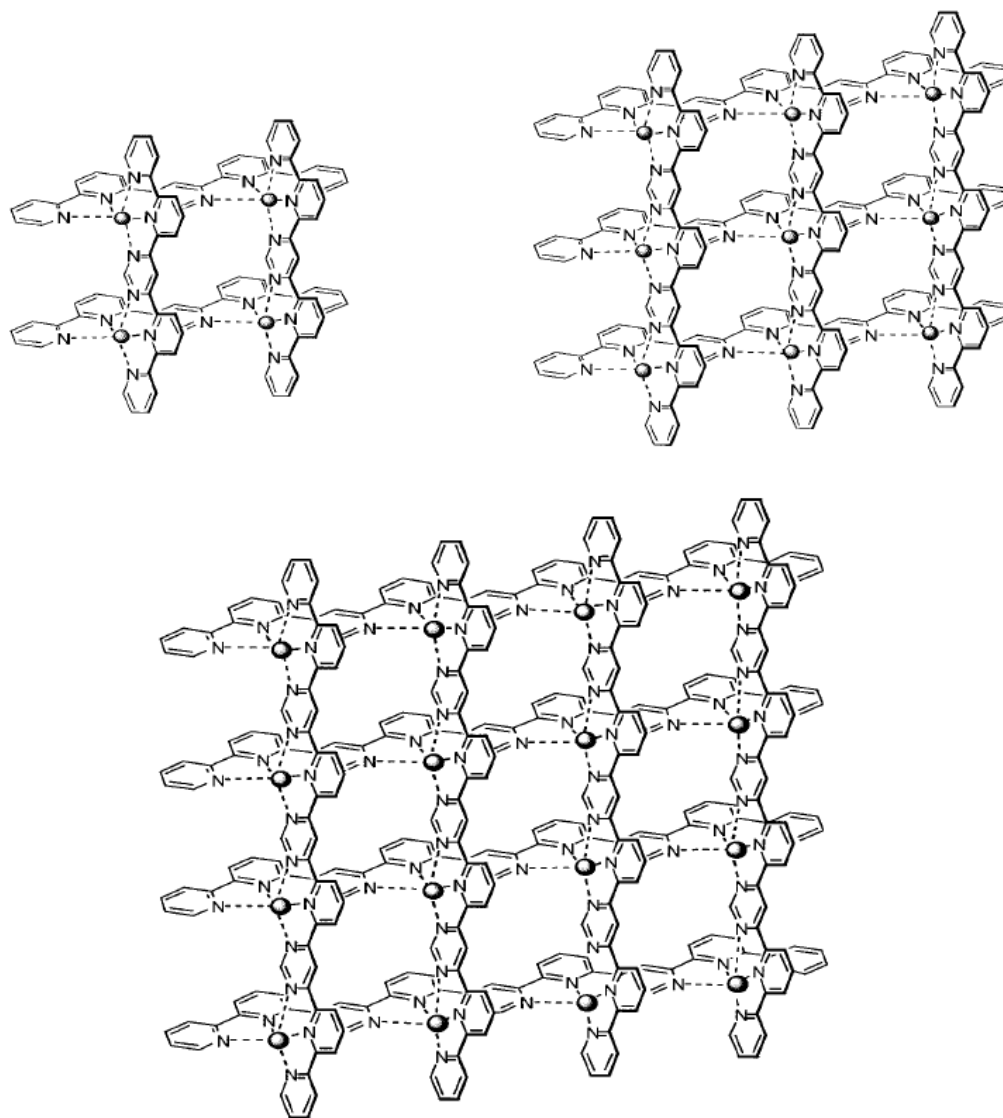


FIG. 22 – Représentations schématiques de différentes grilles moléculaires obtenues dans le groupe de Lehn,  $[2 \times 2]$ ,  $[3 \times 3]$  et  $[4 \times 4]$ .

En apportant, cette fois-ci, une certaine flexibilité aux ligands il sera alors possible d'obtenir des hélicates [77–83]. Ces entités sont des complexes hélicoïdaux discrets, généralement formés de double ou triple hélice. De nombreux systèmes de ce type ont été décrits.



### 0.3 Les architectures auto-assemblées

On peut notamment citer les travaux de J.-M. Lehn dont les ligands reconnaissent spécifiquement des métaux ( $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ) [84] (*voir FIG. 23*).

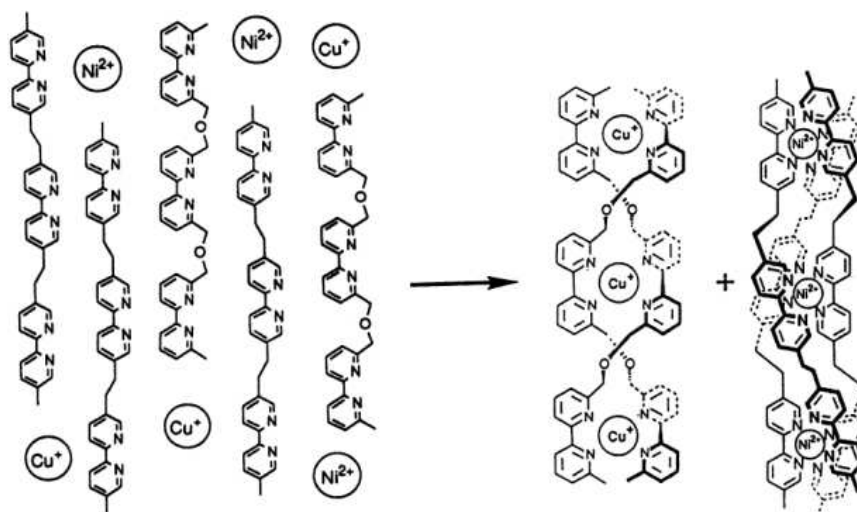


FIG. 23 – Reconnaissance par auto-assemblage en double ou triple hélice à partir d'un mélange de deux ligands de  $\text{Cu}^I$  et de  $\text{Ni}^{II}$ .

Piguet a, quant à lui, montré qu'il était possible de former par auto-assemblage des triples hélices bi-métalliques (*voir FIG. 24*) [85]. Ses systèmes offrant une grande sélectivité *vis à vis* de la paire de lanthanides qui les compose. Le but de cette étude étant de conduire à la formation de composés luminescents et ayant des propriétés magnétiques.

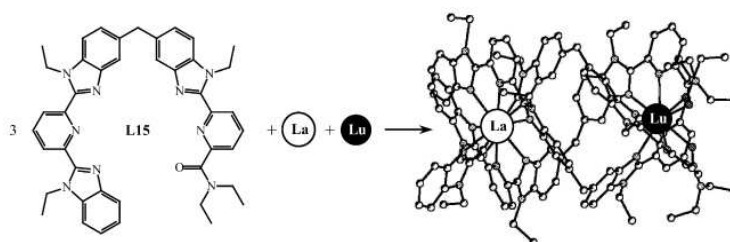


FIG. 24 – Formation d'une triple hélice hétérométallique contenant du Lanthane et du Lutétium.

Les métallodendrimères [86–89] sont une autre classe de composés discrets. Ces entités ont pour intérêt de pouvoir incorporer des propriétés spécifiques au sein de leur bloc de construction. Elles peuvent par exemple absorber la lumière visible ou être luminescentes.

## Introduction générale

---

Certaines espèces peuvent trouver des applications diverses comme la conversion de l'énergie solaire [90,91] ou le stockage d'information [92]. Dans un article récent [93], le groupe de Yang a montré qu'il était possible de construire des métallodendrimères ayant une cavité de taille contrôlée en utilisant des blocs de construction contenant des informations géométriques prédéfinies (*voir FIG. 25*). Ainsi avec l'utilisation de précurseurs dendritiques d'angle de  $120^\circ$  et de récepteurs ayant des angles de  $60^\circ$  et  $120^\circ$ , leur travaux ont conduit à l'obtention d'entités hexagonales.

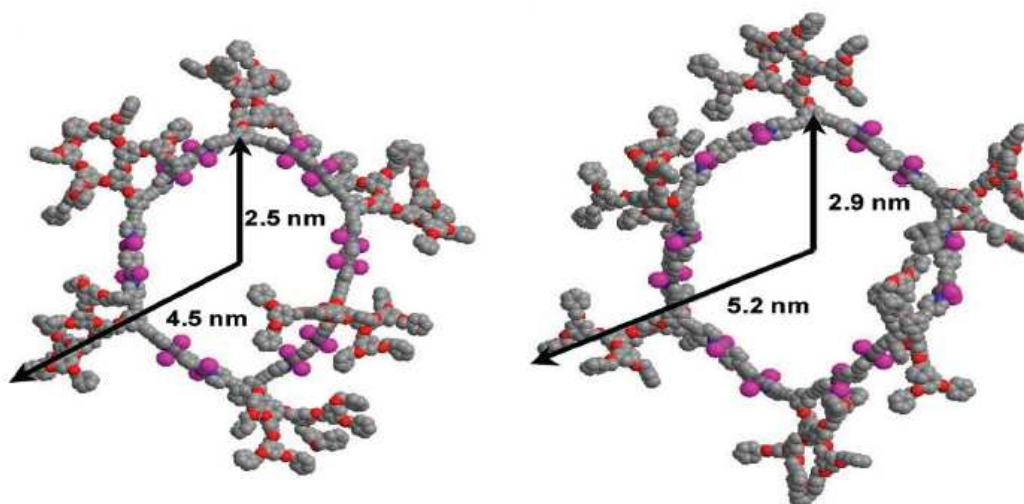


FIG. 25 – Représentation schématique de deux métallodendrimères hexagonaux.

Enfin, pour finir d'illustrer cette partie sur les entités supramoléculaires discrètes nous nous intéresserons brièvement aux rotaxanes et caténanes. Tous deux sont de possibles précurseurs de moteurs moléculaires, leur design leur permettant en général de modifier leur géométrie suivant des contraintes extérieures (électrochimiques, acidité...). Les caténanes sont composés de macrocycles interconnectés alors que les rotaxanes voient leur architecture basée sur l'enfilage d'un ou plusieurs cycles sur un brin moléculaire. Le groupe de Jean-Pierre Sauvage [94–100] a été très actif dans ce domaine et a construit différentes machines moléculaires basées sur ces concepts. Leurs travaux sur les rotaxanes les ont notamment conduit à l'élaboration d'un rotaxane [101] où l'anneau contient deux stations de reconnaissance, une bipyridine et une terpyridine, et en jouant sur le degré d'oxydation du métal, il leur est possible d'initier un mouvement de l'anneau. En effet le  $\text{Cu}^I$  généralement tétraédrique se coordine préférentiellement à la base bipyridine alors qu'après oxydation en  $\text{Cu}^{II}$ , le cuivre deviendra pentavalent et se fixera sur le site terpyridine (*voir FIG. 26*).

### 0.3 Les architectures auto-assemblées

D'autres travaux de ce groupe [102] ont conduit à la réalisation de caténanes dont les anneaux peuvent se lier en position fixe sur un centre métallique de ruthénium. L'association du ruthénium  $Ru^{II}$  avec des ions chlorures étant plus favorable que celle avec une bipyridine, il est donc possible, par ajout d'une source d'ion  $Cl^-$  et une irradiation, de décoordonner l'anneau contenant une bipyridine du noyau de ruthénium. Le réarrangement inverse est quant à lui induit thermiquement (*voir FIG. 27*).

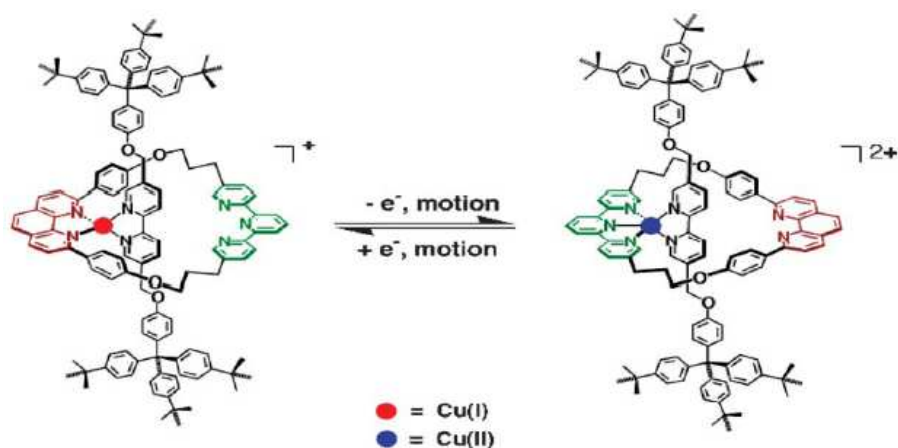


FIG. 26 – Rotaxane formé par coordination de cuivre par des bi et terpyridine, l'anneau du rotaxane étant mobile par stimulation électrochimique.

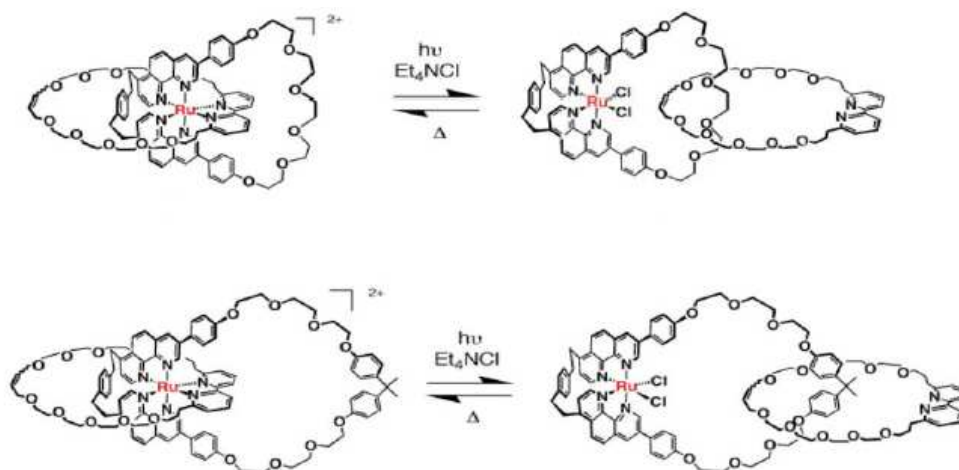


FIG. 27 – Représentation de deux caténanes synthétisés par l'équipe de J.-P. Sauvage montrant leur réarrangement sous l'action de la lumière ou de la chaleur.

### 0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires

Les réseaux moléculaires de coordination, ou polymères de coordination [15, 103], sont des architectures métallo-organiques résultant de l'assemblage entre des ligands porteurs d'au moins deux sites de coordination divergents, les tectons organiques, et d'un ou plusieurs centres métalliques : tectons métalliques.

L'intérêt pour ce type d'architectures supramoléculaires n'a pas cessé de croître au cours des dix dernières années, l'introduction de métaux apportant des propriétés physiques diverses pouvant être amplifiées par effet coopératif. Toutefois, l'un des défis majeurs de ces études reste le contrôle de la topologie et de la dimension de ces arrangements.

#### 0.4.1 Quelques généralités

La formation d'un réseau de coordination par auto-assemblage nécessite un processus itératif de complexation faisant intervenir alternativement ions métalliques et ligands organiques. Ainsi il est possible de présenter un tel réseau comme une succession de ligands reliés entre eux par des centres métalliques qui auront un rôle de connecteur entre les différentes briques organiques.

Chaque bloc de construction est porteur d'informations géométriques qui permettent de structurer l'assemblage final dont la conception est dépendante de la nature des briques le composant. Les tectons organiques pourront être conçus spécifiquement par le synthétiste qui pourra agir sur différents éléments :

- le nombre de point de connectivité : bi-, tri-, tetra-... topiques
- le nature de la fonction chimique qui coordonnera le métal : carboxylate, pyridine, etc...  
De celà découlera l'hapticité du ligand
- l'orientation relative des différents points de connectivité
- la nature de l'espaceur entre les différents points de connectivité

Les centre métalliques sont eux aussi très diversifiés et variés, chacun d'entre eux ayant des géométries de coordination particulières modulables par différents facteurs :

- le degré d'oxydation
- le blocage de certaines positions avec des ligands très coordinants (*voir FIG. 28*)

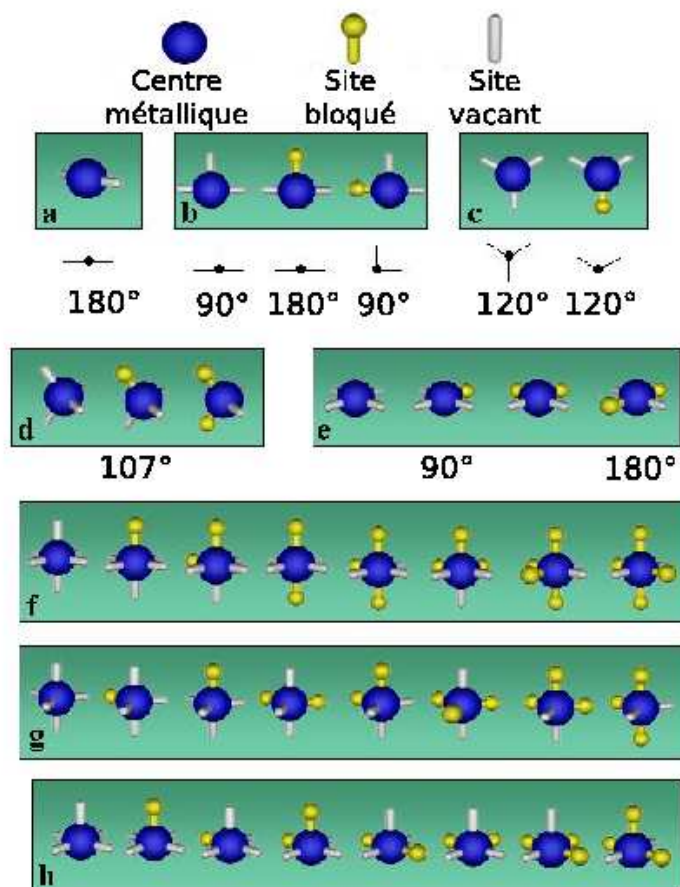


FIG. 28 – Représentation schématique des différentes géométries du tecton métallique modulables par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'espèce métallique. a) géométrie linéaire. b) en T. c) trigonale plan. d) tétraédrique. e) carré plan. f) octaédrique. g) bipyramide trigonale. h) pyramide à base carrée.

La géométrie du centre métallique peut ainsi être modulée en introduisant dans la sphère de coordination du métal des ligands qui bloqueront des sites de coordination.

Comme nous pouvons le voir sur la FIG. 29 B), un métal ayant une géométrie trigonale plane peut conduire lors de son association avec un ligand ditopique rigide à l'obtention d'un réseau bidimensionnel hexagonal. Si on bloque l'un des sites d'interaction de ce métal en utilisant un ligand très coordinant (un halogénure par exemple) la géométrie du tecton métallique sera alors coudée et permettra par exemple l'obtention d'un réseau monodimensionnel de type zig-zag par association avec le même ligand ditopique rigide (voir FIG. 28 C) et 29 A)).

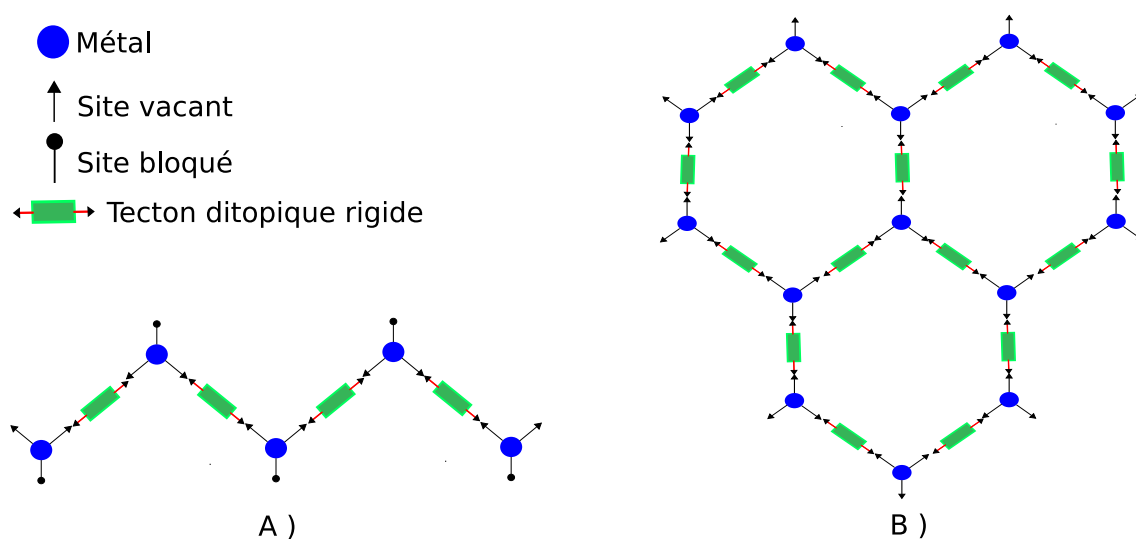


FIG. 29 – Schéma montrant la modulation de la géométrie du tecton composé d'un métal adoptant une géométrie trigonale.

La dimensionnalité de réseau quant à elle est définie par le nombre de translations du motif d'interaction considéré comme nœud d'assemblage. Ainsi un réseau moléculaire sera unidimensionnel ou "réseau  $\alpha$ " lorsque le réseau sera décrit par une translation selon une seule direction de l'espace. De même, il sera bidimensionnel "réseau  $\beta$ " si le nœud d'assemblage est translaté selon deux directions, et enfin, une translation selon les 3 dimensions de l'espace conduit à un "réseau  $\gamma$ " : réseau tridimensionnel. C'est le nombre de points de connectivité par tecton et leur orientation relative qui conditionneront la dimensionnalité et la topologie des réseaux formés.

### Les réseaux 1-D

Ces réseaux peuvent être classés en deux grandes catégories : les **files simples** dont la topologie peut être linéaire [104], ondulée [105], zig-zag [106], créneau [107] ou hélicoïdale [108] et les **files multiples** composés d'au moins deux brins pouvant présenter une géométrie en forme d'échelle, de brins entrelacés ou d'hélices multiples.

Les réseaux de type fil simple de géométrie linéaire sont en général constitués de ligands bidentates adoptant une géométrie linéaire et d'un centre métallique de géométrie appropriée servant de connecteur entre deux entités organiques. Par exemple [109], en utilisant comme tecton organique l'1,2-bis(4-pyridyl)ethane et le cation  $\text{Ag}^+$  comme brique

## 0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires

métallique il est possible d'obtenir le fil moléculaire représenté dans la FIG. 30 où le ligand ditopique adopte une conformation *anti* lui conférant une géométrie linéaire.

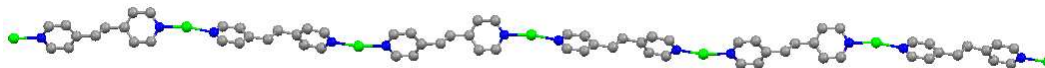


FIG. 30 – Représentation, selon l'axe cristallographique *c*, d'un fil moléculaire simple obtenu par auto-assemblage entre un sel d'argent et l'1,2-bis(pyridyl)éthane.

Les fils simples peuvent être directionnels, pour cela, il est nécessaire d'utiliser des tectons organiques dissymétriques présentant deux sites de coordination de nature différente. Le Dr. A. Jouaiti [110] a obtenu au laboratoire un réseau 1-D linéaire orienté par complexation d'1-(4-(2,6-bis(méthylthiométhyl)pyridyl))-2-(4-pyridyl)éthyne avec un ion  $\text{Co}^{2+}$  de géométrie octaédrique ayant les deux positions axiales occupées par des ligands chlorures (*voir* FIG. 31). Ce tecton métallique, alors globalement carré plan, permet ainsi l'interconnexion entre ligands en se coordonnant d'une part au site monodentate (pyridine) d'un premier ligand et au site tridentate (2,6-bis(méthylthiométhyl)pyridyne) du ligand adjacent. L'obtention d'un tel système fût possible car le ligand possède deux sites différents, l'un monodentate et l'autre tridentate. Le centre métallique cobalt, de géométrie octaédrique ayant ses deux positions axiales bloquées par des chlorures peut être assimilé à un plan carré.

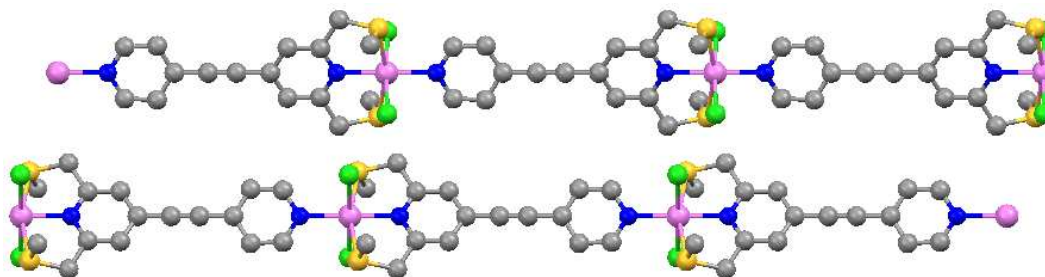


FIG. 31 – Représentation, selon l'axe cristallographique *a*, de deux fils moléculaires simples d'orientation opposée obtenus par le Dr. A. Jouaiti. par complexation de chlorure de cobalt par un ligand de connectivité [1,3].

Les fils multiples font généralement intervenir deux ou plusieurs brins interconnectés. Les interactions interbrins peuvent être de nature différente, dans le cas de polymères de coordination à base de métaux  $d^{10}$  ( $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Cu}^I$  ou  $\text{Au}^I$ ) il est possible de rencontrer des interactions intermétalliques  $\text{M}(d^{10})\text{-M}(d^{10})$  [111] qui seront responsables de la stabilité de l'édifice en double brins. Les hélices [112], doubles ou multiples, sont une autre famille de

## Introduction générale

---

réseau de type fils multiples qu'il est possible de rencontrer, cette fois l'obtention de ce type d'arrangement peut être due, soit à une interaction entre brin, comme la coordination de sites secondaires du ligand d'un brin avec le métal de son homologue adjacent, soit tout simplement à l'empilement. Enfin, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires de type "échelle" ou deux fils moléculaires simples seront reliés par des montants.

Dans un exemple récent de la littérature [113], Batten a obtenu un réseau moléculaire de ce type, où les montants de l'échelle sont formés par un fil moléculaire composé de ligands dicyanamide (dca) reliant des atomes de cobalt alors que l'association entre un autre cation  $\text{Co}^{2+}$  et deux molécules de 3-pyridinecarboxylate (nic) forme les barreaux (voir FIG. 32).

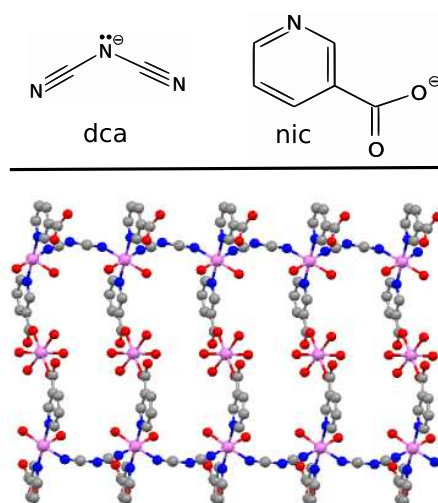


FIG. 32 – Représentation d'un réseau 1-D de type échelle obtenu par Batten *et al* par assemblage de cobalt, nic et dca.

### Les réseaux 2-D

Les réseaux moléculaires bidimensionnels peuvent adopter différentes géométries, ces dernières dépendent des informations géométriques des tectons organiques et métalliques. La géométrie la plus courante étant celle de type grille dont le motif pourra être un carré [114], un losange [115], un rectangle [116] ou encore un hexagone (type nid d'abeille) [117]. L'élaboration de telles entités dépend de la géométrie des différentes briques mises en relation, en effet, l'utilisation d'un ligand bidentate rigide peut conduire à l'obtention :

- d'un réseau hexagonal lors de l'utilisation d'un centre métallique trigonal



## 0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires

- d’une grille lors de l’utilisation de métaux plan carrés ou octaédrique dont les positions axiales sont bloquées.

Lors de l’utilisation d’un ligand tritopique rigide, il est possible d’obtenir des maillages hexagonaux si l’on coordine un tel ligand avec un métal :

- linéaire
- trigonal
- de géométrie carré plan ayant deux positions bloquées
- octaédrique dont le plan axial est protégé

Nous ne citerons ici qu’un exemple [118] de réseau 2-D adoptant une géométrie de grille carrée dont le tecton organique est une porphyrine porteuse de quatre fonctions pyridine qui associée à de l’acétate de cuivre conduit à l’obtention de cavités carrées de  $22,2 \times 22,2$  Å (voir FIG. 33).

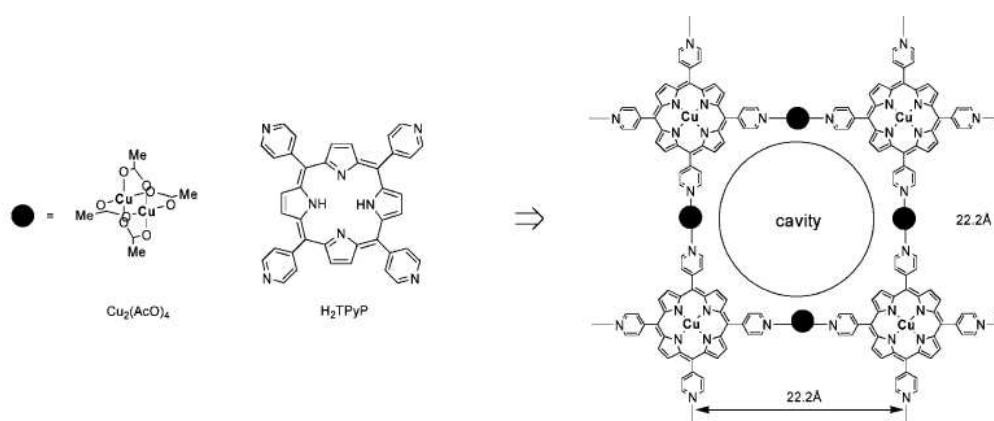


FIG. 33 – Représentation d’un réseau 2-D de type grille carrée obtenu par Ohmura *et al.*

### Les réseaux 3-D

Les réseaux moléculaires tridimensionnels sont les plus complexes. De ce fait, ils sont les plus délicats à concevoir et à analyser. Leur géométrie découle comme dans le cas des réseaux mono et bidimensionnels de la géométrie des tectons complémentaires (métalliques et organiques) intervenant dans leur construction. Il existe trois types de réseaux moléculaires tridimensionnels :

- type cubique [119]
- type diamant [120]
- type gyroïde

## Introduction générale

---

Ils sont le plus généralement interpénétrés [121, 122], cependant dans certaines conditions il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires 3-D qui ne le sont pas. Kitagawa [123] a créé des réseaux moléculaires 3-D poreux capables d'adsorber du méthane avec de meilleurs résultats que certaines zéolites. La structure de ce matériau poreux contient de la 4,4'-bipyridine, du cuivre de géométrie octaédrique et de l'hexafluorure de silicium (*voir FIG. 34*).

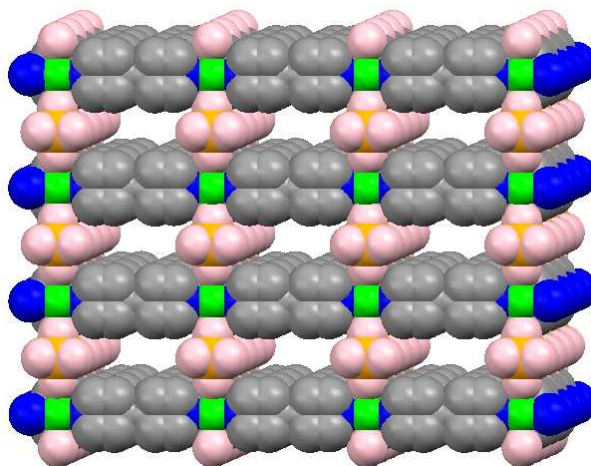


FIG. 34 – Représentation d'un réseau 3-D poreux obtenu par Kitagawa & al capable d'adsorber du méthane.

### 0.4.2 Etude de quelques métaux

Comme nous l'avons vu précédemment, le tecton métallique joue un rôle important lors de l'élaboration d'un polymère de coordination, sa géométrie est notamment un facteur très important (*voir FIG. 28*). Nous allons essayer de décrire brièvement les caractéristiques des métaux que nous avons utilisés au cours de ce travail de thèse.

#### L'argent

Ce métal peut avoir quatre degrés d'oxydation  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}^I$ ,  $\text{Ag}^{II}$  et  $\text{Ag}^{III}$ , cependant dans la conception de polymères de coordination la forme  $\text{Ag}^I$  est la plus répandue.

Le nombre de coordination de l'argent(I) peut varier de deux à six au travers de géométries de coordination variées : linéaire [124–126], trigonale [127, 128], tétraédrique [129, 130],

## 0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires

---

carré plan [131], pyramidale à base carrée [132], prisme trigonal [133] ou orthogonale [134]. La topologie résultant de l'association d'un tel centre métallique avec un tecton organique sera donc essentiellement gouvernée par la nature et la géométrie de la brique organique mais aussi par les contraintes stériques du réseau.

### Le cobalt

Le cobalt peut être rencontré à différents degrés d'oxydation : -I, 0, I, II, III, IV ou V. Cependant lorsqu'il joue le rôle de connecteur métallique dans la conception de réseaux moléculaires c'est sous les formes  $\text{Co}^{II}$  [135, 136] et  $\text{Co}^{III}$  [137, 138] qu'il est rencontré.

Le cobalt  $\text{Co}^{II}$  peut adopter différentes géométries : tétraédrique [139], carrée plane [140], bipyramide trigonale [141], pyramidale à base carrée [142] ou encore octaédrique [143].

Au degré d'oxydation supérieur ( $\text{Co}^{III}$ ), les géométries qu'il peut adopter sont tétraédriques [144] ou octaédriques [145].

Il est de plus possible de moduler certaines de ces géométries en bloquant des sites de coordination à l'aide de ligands très coordinants tels que les halogénures. Ainsi l'utilisation de chlorure de cobalt  $\text{CoCl}_2$  pourra permettre, en bloquant deux sites de coordination, d'obtenir une brique métallique de géométrie coudée où l'atome de cobalt sera tétraédrique [146] ou une brique carrée plane lorsque le cobalt sera octaédrique [147].

### Le cuivre

Le cuivre peut avoir différents degrés d'oxydation :  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Cu}^{II}$ ,  $\text{Cu}^{III}$  et  $\text{Cu}^{IV}$ . Cependant lors de son utilisation dans la conception de réseaux moléculaires c'est aux degrés d'oxydation +I et +II qu'on le rencontre.

Le cuivre  $\text{Cu}^I$  peut adopter différentes géométries : linéaire [148], trigonale plan [149], tétraédrique [150], carrée distordue [151], pyramidale à base carrée [152] ou octaédrique [153].

Au degré d'oxydation II, le cuivre peut être trigonal [154], tétraédrique distordu [155], carré plan [156], bipyramidal à base triangulaire [157], pyramidal à base carrée [158] ou encore octaédrique [159].

### Le mercure

Ce métal existe dans trois degrés d'oxydation : 0, I et II. Dans les polymères de coordination contenant du  $\text{Hg}^{II}$  on le trouve parfois sous forme de dimères de mercure comme dans cet exemple de Liehr [160]. Au degré d'oxydation II, on le trouve sous forme linéaire [161], tétraédrique [162], trigonale en T [163], carrée plane [164], de bipyramide trigonale [165], de pyramide à base carrée [166], d'octaèdre [167] ou encore de bipyramide à base pentagonale déformée [168].

### 0.4.3 Effet de la nature et de la longueur de l'espaceur sur quelques exemples

L'espaceur entre les sites coordinants peut, de part sa nature et sa longueur, influencer la géométrie du tecton organique et ainsi moduler la forme du composé résultant de son auto-assemblage avec des tectons métalliques.

Nous illustrerons ce fait par quelques exemples issus de la littérature dont les tectons organiques sont basés sur des groupements coordinants de type pyridine.

#### Quelques types d'espaceurs rigides

Prenons tout d'abord l'exemple d'une porphyrine comportant quatre groupements pyridyls en position méso. Comme nous l'avons vu précédemment sur la *FIG. 33* de la page 33, l'auto-assemblage entre un tecton métallique strictement linéaire tel que l'acétate de cuivre et de ce tecton organique tétratopique très rigide a conduit à l'obtention d'un réseau moléculaire bidimensionnel. D'autres exemples avec le même composé et un autre centre métallique linéaire ont été décrits notamment par Davide Proserpio [169] qui reporte des structures similaires, l'une obtenue à partir de 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)porphyrine ( $\text{H}_2\text{Tpyr}$ ) et de triflate d'argent (*FIG. 35 A*), la seconde issue de l'auto-assemblage du dérivé métallé au zinc de ce tecton ( $\text{ZnTpyr}$ ) et de tosylate d'argent (*FIG. 35 B*).

Proserpio fait notamment dans cette étude la liste des différentes topologies qu'il est possible d'obtenir avec ce ligand. L'association de ce dernier avec un centre métallique de géométrie coudée peut conduire à la formation d'un réseau monodimensionnel comme dans cet exemple de Robin D. Rogers [170] où le rôle du centre métallique est assuré par de l'iodure de mercure.

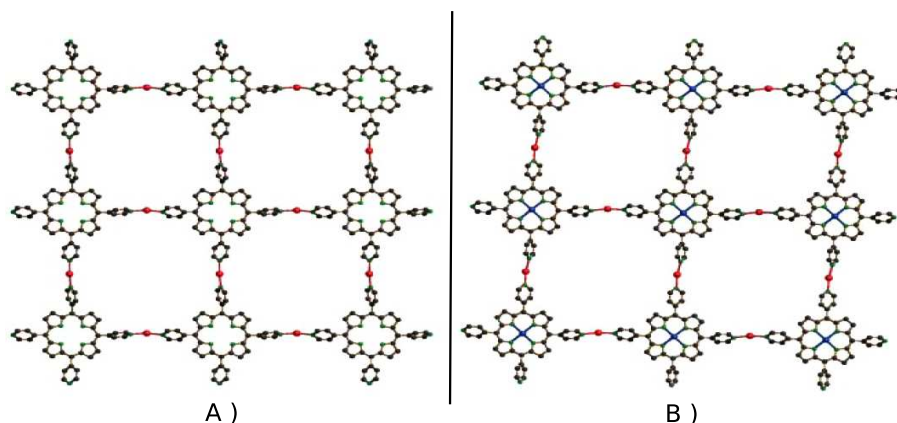


FIG. 35 – Représentation de deux réseaux bidimensionnels de type grille obtenus par D. Proserpio A) Réseau obtenu à partir de  $H_2Tpyr$  et de triflate d'argent. B) Réseau obtenu à partir de  $ZnTpyr$  et de tosylate d'argent.

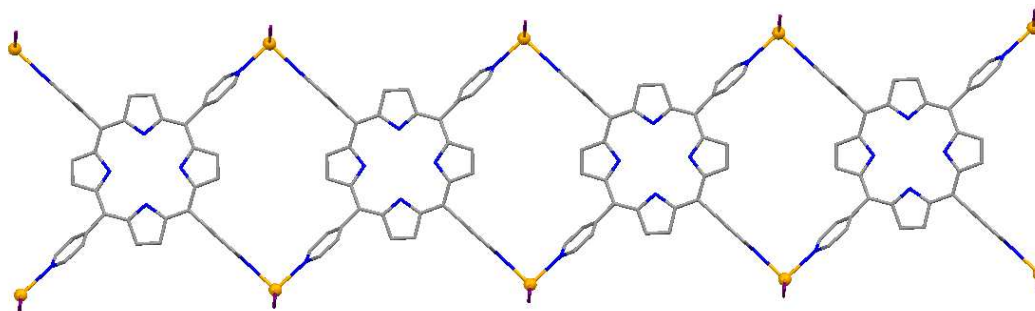


FIG. 36 – Réseau moléculaire monodimensionnel obtenu par Rogers & al par auto-assemblage de  $H_2Tpyr$  et d' $HgI_2$ .

Une autre molécule simple permettant d'illustrer l'auto-assemblage avec des tectons rigides est la 4,4'-bipyridine. Proserpio et Ciani [171] ont entre autres montré que l'association entre ce tecton organique linéaire et un sel métallique de géométrie tétraédrique permettait d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels de type diamant (voir FIG. 37).

D'autres exemples d'association de la 4,4'-bipyridine avec divers sels métalliques sont connus [172–174] et tous montrent qu'*in fine* la topologie du polymère de coordination résultant de leur association dépend de la géométrie du centre métallique.

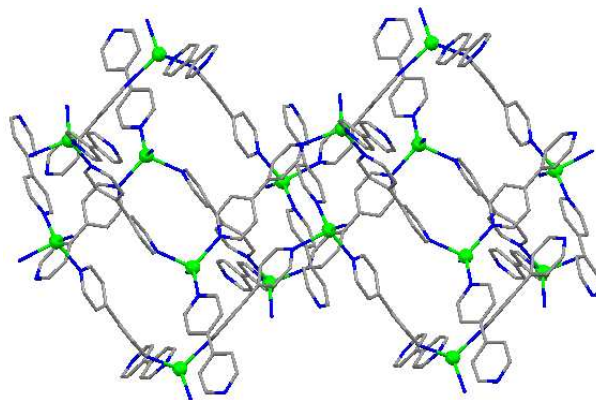


FIG. 37 – Réseau moléculaire tridimensionnel obtenu par Ciani & al par auto-assemblage de 4,4'-bipyridine et d'ion  $Ag^+$ .

### Introduction de flexibilité sur la "4,4'-bipyridine"

La 4,4'-bipyridine est, comme nous l'avons illustré précédemment, un tecton rigide. L'espaceur entre les deux groupements coordinants de type pyridyl est une simple liaison C-C. Nous allons dès lors tenter d'illustrer les effets de l'introduction d'une chaîne alkyle entre ces deux entités et nous montrerons que celle-ci permet d'induire une certaine flexibilité sur le tecton organique.

Intéressons nous tout d'abord à un espaceur flexible composé de deux atomes de carbone : le groupement éthyl ( $-CH_2-CH_2-$ ). Cette fois, la topologie résultant de l'association entre le 1,2-bis(4-pyridyl)ethane et un tecton métallique dépendra non seulement de la géométrie du métal mais aussi de la conformation adoptée par l'espaceur qui influencera directement la géométrie du tecton organique. L'espaceur peut en effet adopter soit une conformation *anti* procurant ainsi une géométrie linéaire à la brique organique (FIG. 38 A)), soit une conformation *gauche* conduisant à une géométrie coudée (FIG. 38 B)).

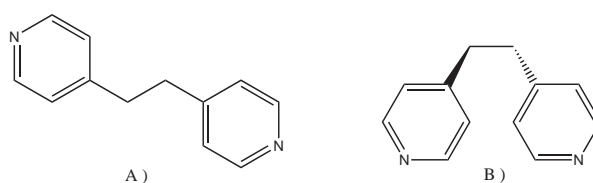


FIG. 38 – 1,2-bis(4-pyridyl)ethane. A) Conformère *anti* de géométrie linéaire. B) Conformère *gauche* de géométrie coudée.

## 0.4 La liaison de coordination dans les réseaux moléculaires

Deux exemples issus de la littérature illustrent parfaitement cette modulation de la topologie par la géométrie de l'espaceur du tecton organique. Le premier [175] montre que l'auto-assemblage du conformère *gauche* du 1,2-bis(4-pyridyl)ethane avec un tecton métallique carré plan (diisothiocyanate de fer) conduit à l'obtention d'un réseau 1-D composé de métallamacrocycles [2+2] connectés entre eux par l'atome de fer (*voir FIG. 39*). C'est la conformation *gauche* qui induit la géométrie coudée du tecton organique, lui permettant ainsi de former des métallamacrocycles [2+2].

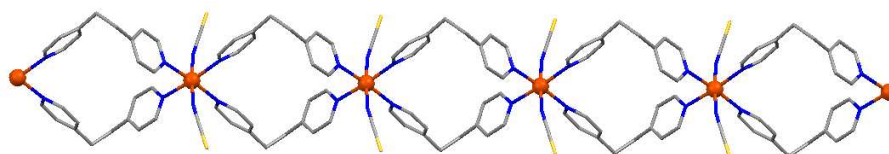


FIG. 39 – Représentation du réseau monodimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le conformère *gauche* du 1,2-bis(4-pyridyl)ethane et le diisothiocyanate de fer.

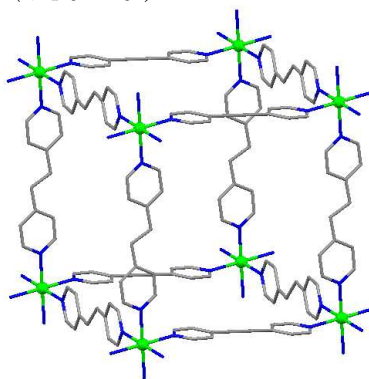


FIG. 40 – Représentation du réseau tridimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le conformère *anti* du 1,2-bis(4-pyridyl)ethane et le diperchlorate de cadmium.

Au contraire, l'utilisation du conformère *anti* associé à un tecton métallique octaédrique a conduit à l'obtention d'un réseau 3-D cubique [176] (*voir FIG. 40*). Le tecton organique linéaire matérialise dans cet exemple les arêtes des cubes qui génèrent ce réseau tridimensionnel.

L'allongement de la taille de la chaîne alkyle entre les deux groupements coordinants augmente le nombre de degrés de liberté de l'espaceur, nous ne nous attarderons que sur l'exemple de la molécule de 1,3-bis(4-pyridyl)propane. Dans un exemple récent de la littérature [177], le groupe de Xianhui Bu a obtenu une double hélice chirale (*FIG. 41 B*)

## Introduction générale

par auto-assemblage de ce ligand avec de l'iodure de zinc. Il s'avère que la molécule adopte dans cette structure deux conformations différentes  $TT$  et  $TG$  (FIG. 41 A)) qui induisent l'hélicité du système.

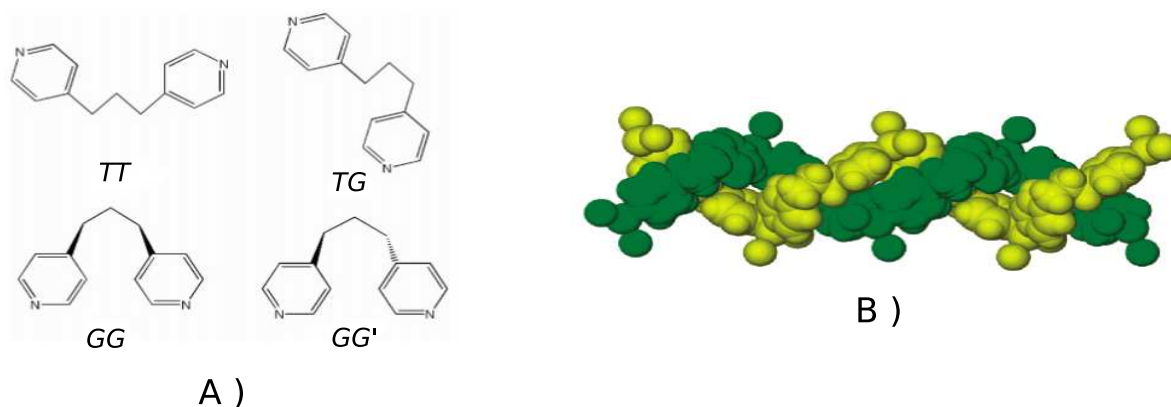


FIG. 41 – A) Représentation des différents conformères possibles pour la molécule de 1,3-bis(4-pyridyl)propane. B) Représentation de la double hélice obtenue par Bu & al par auto-assemblage de 1,3-bis(4-pyridyl)propane et d'iodure de zinc.

Ce ligand, par le nombre de conformères qu'il présente, a conduit dans une étude de Cheal Kim et Ho Gyeom Jang [178] à l'obtention de divers composés de dimensionnalité et de géométrie variées. Nous ne citerons comme exemple que son association avec l'iodure de zinc qui contrairement à l'exemple précédent ne conduit pas à une double hélice chirale mais à un réseau monodimensionnel de type zig-zag (voir FIG. 42), la conformation du ligand dans ce fil moléculaire étant uniquement celle du conformère  $TT$ .



FIG. 42 – Représentation du fil moléculaire de type zig-zag obtenu par Cheal Kim et Ho Gyeom Jang par auto-assemblage de 1,3-bis(4-pyridyl)propane et d'iodure de zinc.



### Nature de l'espaceur, présence d'hétéroatomes

Par les quelques exemples précédents nous venons de mettre en évidence l'importance de la flexibilité de l'espaceur et son impact sur la topologie. Cependant un autre facteur semble important à prendre en compte lors du choix de l'espaceur entre différentes entités coordinantes. En effet l'espaceur peut comporter, en plus des informations géométriques mises en avant dans les pages précédentes, des informations énergétiques par la présence ou l'absence de fonctions chimiques.

L'introduction sur l'espaceur de fonctions chimiques capables de conduire à des interactions est l'un des champs de recherche exploré au sein de notre laboratoire. Le greffage sur des espaceurs contenant des hétéroatomes est l'une des stratégies qui fut mise en œuvre. La présence d'hétéroatomes tels que l'oxygène ou le soufre par le biais d'espaceurs de type polyéthylène glycol ou polyéthylène thioglycol permet d'introduire sur l'espaceur des sites coordinants secondaires (*voir FIG. 43*).

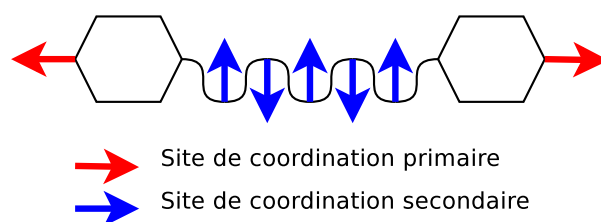


FIG. 43 – Schéma d'un tecton comportant des sites de coordination primaires et des sites de coordination secondaires.

Le Dr A. Jouaiti, Bruno Schmaltz et le Dr. Philippe Grosshans ont synthétisé des tectons organiques en greffant des groupements pyridines à chaque extrémité d'un PEG par estérification. L'auto-assemblage du ligand possédant six ponts éthylène glycol avec le cation  $\text{Ag}^+$  a conduit à l'obtention d'un réseau monodimensionnel de type double brins entrelacés [179] (*FIG. 44 A*) alors que l'association avec le même métal du ligand ne possédant que quatre ponts éthylène glycol a permis la formation d'une double hélice [180] (*FIG. 44 B*).

L'utilisation d'espaceurs plus courts par le Dr. Philippe Grosshans n'a pas permis de coordination au niveau des sites secondaires et a conduit à l'obtention de divers métallamacrocycles avec le ligand ne possédant qu'un seul pont éthylène glycol dans la conformation

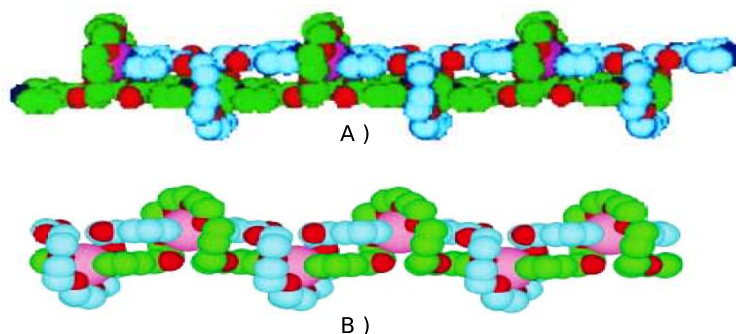


FIG. 44 – A) Représentation du réseau obtenu avec le tecton possédant six ponts éthylène glycol. B) Représentation du réseau obtenu avec le tecton possédant quatre ponts éthylène glycol.

*gauche* [63]. Le même ligand, en conformation *anti*, a cependant permis à K. Fromm d'obtenir un polymère de coordination [181].

La nature des hétéroatomes de la chaîne de l'espaceur a été étudiée de manière approfondie par le Dr. David Pocic. Il a ainsi comparé le pouvoir coordinant d'atomes d'oxygène et de soufre sur des espaceurs de taille variable et sur des combinaisons soufre / oxygène variable [182].

## 0.5 Projet de recherche

Les travaux précédemment menés au laboratoire ont conduit à la synthèse de divers tectons organiques flexibles polyfonctionnels et à l'étude de leur auto-assemblage avec divers sels métalliques. Ces tectons, principalement des polyéthylènes glycols ou des polyéthylènes thioglycol fonctionnalisés par des pyridines *via* une fonction ester ou thioester ont conduit à l'obtention de différents types de solides cristallins de topologie et de dimensionnalité variées.

Dans la continuité de ces études et dans le but d'approfondir les règles gouvernant la tectonique moléculaire et l'auto-assemblage, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à des tectons basés sur un espaceur de type polyéthylène glycol de longueur variable fonctionnalisé par des groupements cyanobenzènes *via* une fonction éther. Nous avons souhaité étudier grâce à eux l'influence de la longueur de la chaîne et du nombre de sites de coordination secondaires sur l'architecture formée.

Par la suite, nous avons souhaité pouvoir moduler de façon relative la force d'interaction du site de coordination primaire en apportant ou non un caractère chélatant par la position de l'espaceur sur le groupement coordinant de type hydroxyquinoléine. Pour cela nous avons utilisé des briques organiques dont les sites de reconnaissance sont basés sur des groupements de type 6- ou 8-hydroxyquinoléine reliés par un espaceur flexible de longueur variable de type polyéthylène glycol, ou par des espaceurs plus rigides dérivés du xylène ne laissant qu'une faible liberté conformationnelle. Nous essayerons de montrer comment la taille, la nature et la position de l'espaceur sur les groupements coordinants influent sur la topologie des entités supramoléculaires obtenues par leur auto-assemblage avec des tectons métalliques.

Puis, nous avons souhaité introduire un caractère chélatant et électrostatique aux sites de coordination primaires, pour cela nous avons utilisé des tectons organiques possédant deux ou quatre fonctions acides carboxyliques reliées par un espaceur flexible de type polyéthylène glycol ou plus rigide de type dérivés de xylène. Enfin, nous avons voulu introduire le même type de contribution électrostatique sur des sites d'interaction secondaires, pour cela nous avons relié *via* un espaceur flexible, puis un espaceur rigide une fonction acide carboxylique à une fonction benzamidinium. Nous étudierons la géométrie des composés obtenus par auto-assemblage de ces tectons organiques avec des sels métalliques, et distinguerons les interactions dues aux sites d'interactions auxiliaires de type électrostatiques ou favorisant des liaisons hydrogène.

Nous concluerons finalement sur les informations que nous avons pu obtenir grâce à ce travail et nous tenterons de poser quelques remarques pertinentes pouvant conduire à la problématique d'une étude complémentaire.

N.B. : Les descriptions des synthèses des tectons ainsi que les conditions de cristallisation sont répertoriées dans la partie expérimentale du manuscrit.

La méthode d'analyse principale utilisée au cours de ce travail est la diffraction des rayons X sur monocristal, celle-ci nous impose d'obtenir des solides monocristallins de taille et de qualité suffisante pour permettre l'observation des taches de diffraction dont les positions peuvent être correctement identifiées et les intensités correctement mesurées.



# Chapitre 1

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

Dans cette partie nous avons souhaité étudier les effets de la longueur de la chaîne de l'espaceur, de sa flexibilité et du nombre d'hétéroatome qu'il contient sur l'auto-assemblage de tectons bis-monodentate avec des cations métalliques. Les entités coordinantes seront des groupements cyanobenzènes qui sont reliés par un espaceur de type polyéthylène glycol (page 49).

### 1.1 Objectifs et stratégie

Le groupement coordinant cyanobenzène permet, lorsque l'espaceur est fixé en position *para*, d'éloigner le site de coordination primaire des sites secondaires portés par l'espaceur, les rendant indépendants (*voir FIG. 1.1*). L'utilisation de deux groupements cyanobenzène reliés par une chaîne polyéthylène glycol *via* une jonction éther confère à nos briques organiques deux sites de coordination primaires (les atomes d'azote des fonctions cyano) et un nombre de sites de coordination secondaires lié au nombre de ponts éthylène glycol présents sur l'espaceur.

Les extrémités coordinantes azotées des tectons étant rigides, la flexibilité de ces briques dépend uniquement de la conformation de la chaîne polyéthylène glycol. Cette conformation conditionne l'orientation relative des deux extrémités coordinantes induisant ainsi une

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

---

contrainte topologique forte pour le polymère de coordination attendu.

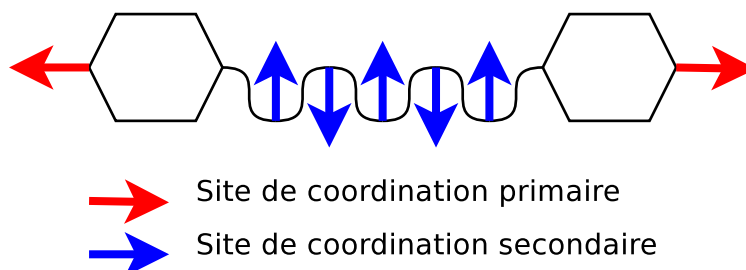


FIG. 1.1 – Représentation schématique des tectons composés de deux groupements cyano-benzène reliés par des ponts éthylène glycol.

En tenant uniquement compte d'un espaceur simple de type éthylène glycol on imagine aisément que l'angle dièdre  $\widehat{OCCO}$  sera un facteur déterminant de la géométrie du ligand, ainsi si l'angle dièdre mesure  $180^\circ$  (conformation *anti*) le ligand sera linéaire alors que si ce même angle est d'environ  $70^\circ$  (conformation *gauche*) la géométrie du ligand sera coudée (voir FIG. 1.2). Ainsi, plus l'on augmentera le nombre de ponts éthylène glycol composant l'espaceur, plus cette augmentation du nombre de degré de liberté autorisera de géométries possibles pour le ligand à l'état cristallin.

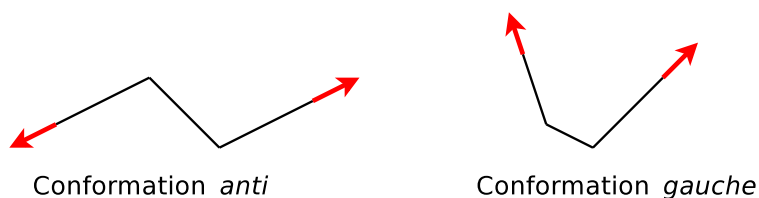


FIG. 1.2 – Schéma simplifié montrant les différences géométriques entre les conformations *anti* et *gauche*.

Le nombre de ponts éthylène glycol composant l'espaceur aura un double rôle :

- Un nombre croissant de ponts éthylène glycol augmente le nombre de degrés de liberté et ainsi la flexibilité de l'espaceur.
- L'augmentation du nombre de ponts éthylène glycol augmente le nombre d'atomes d'oxygène présents sur l'espaceur susceptibles d'intervenir en tant que sites de coordination secondaires.

## 1.2 Quelques exemples d'auto-assemblage de tectons ayant pour site de reconnaissance des fonctions nitriles

Nous avons choisi pour cette étude de faire varier la longueur de l'espaceur d'un à cinq ponts éthylène glycol, le nombre d'atomes d'oxygène pouvant agir comme sites de coordination secondaires sera par conséquent compris entre deux et six.

L'argent a été sélectionné pour réaliser l'auto-assemblage avec ces ligands. En effet ce dernier se coordine aisément à des atomes d'azote et d'oxygène. De plus l'argent admet un large panel de géométries de coordination et permet une bonne accessibilité du centre métallique aux sites de coordination secondaires.

## 1.2 Quelques exemples d'auto-assemblage de tectons ayant pour site de reconnaissance des fonctions nitriles

La coordination de sels métalliques avec des molécules comportant des fonctions nitriles est bien connue au laboratoire. En effet des dérivés de tétracyanocyclophanes [183], de métacyclophanes [184], le 4,4',4''-tricyanotriphenylmethanol [185] ont conduit à l'obtention et à l'étude de réseaux moléculaires.

Prenons l'exemple d'un tétracyanocalix[4]arène qui associé à des ions  $\text{Ag}^+$  ayant une géométrie linéaire a permis l'obtention d'un réseau moléculaire monodimensionnel [186] (voir FIG. 1.3).

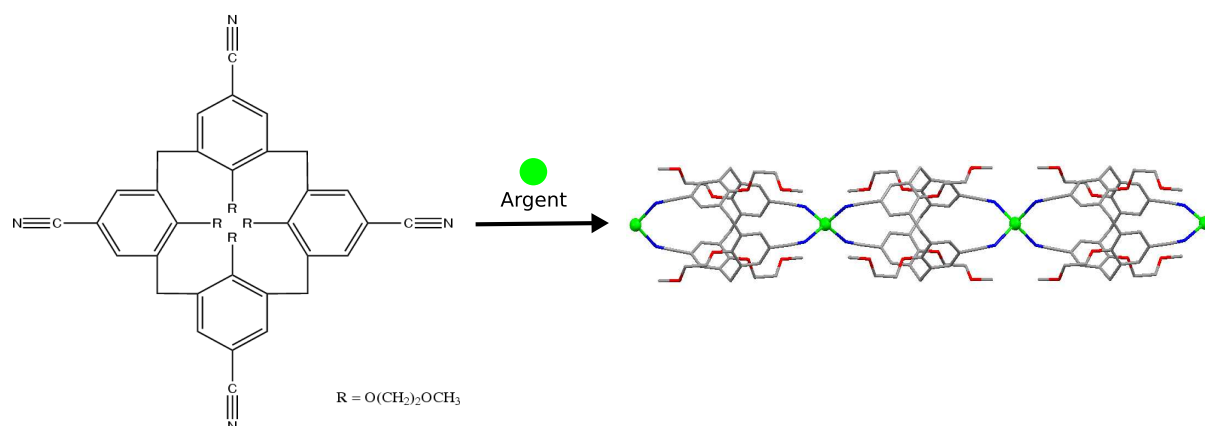


FIG. 1.3 – Schéma montrant le tube moléculaire issu de l'auto-assemblage entre un dérivé de tétracyanocalix[4]arène et un ion  $\text{Ag}^+$ .

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

Proserpio a lui aussi montré que les sites de reconnaissance de type cyanobenzène pouvaient conduire à l'obtention de réseaux moléculaires, c'est notamment le cas dans cet article [187] où il a montré que l'association entre le 1,3,5-tris(4-cyanophenoxyméthyl)-2,4,6-triméthylbenzène et un sel d'argent permettait d'obtenir un polymère tridimensionnel composé de réseaux moléculaires bidimensionnels interpénétrés [187].

Ciano et Proserpio ont aussi mis en évidence l'importance de la longueur et de la conformation de la chaîne alkyle servant d'espaceur entre deux groupements cyano lors de ses recherches sur l'interpénétration [188].

### 1.3 Voie synthétique

Les précurseurs permettant de greffer les groupements espaceurs aux groupements cyanobenzène sont commerciaux pour les différentes longueurs de chaînes que nous avons souhaité utiliser.

La synthèse de ces composés se fait en une étape selon le schéma réactionnel de la FIG. 1.4.

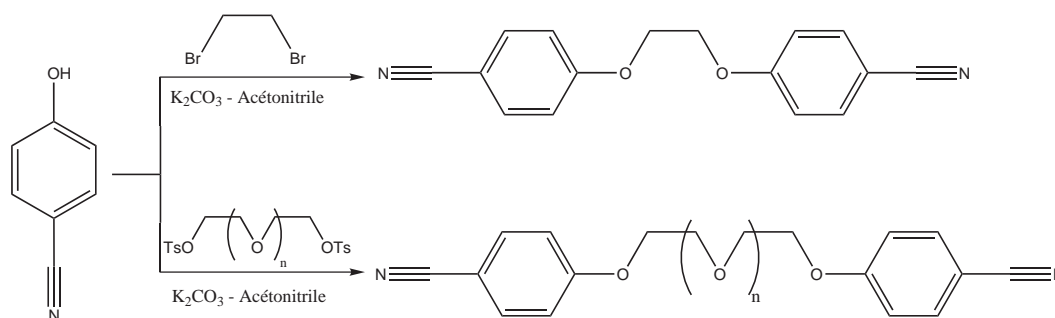
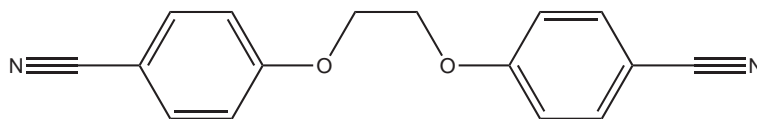
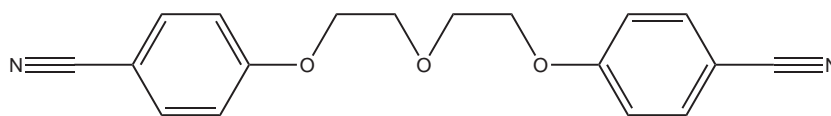
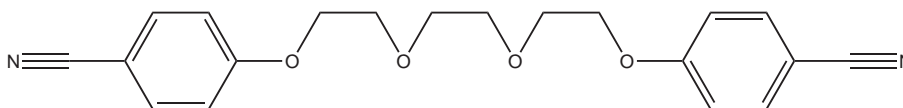
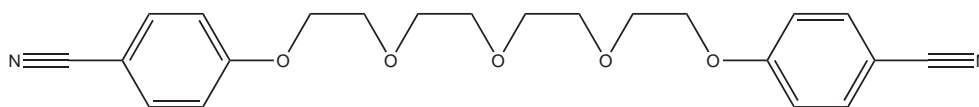
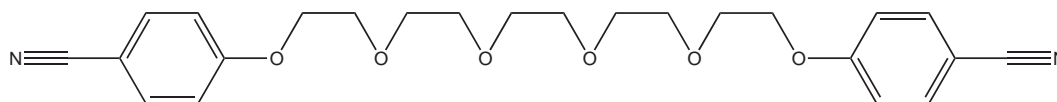


FIG. 1.4 – Synthèse des cinq ligands

D'une manière générale, la synthèse se fait par une substitution nucléophile d'un 4-cyanophénol sur du 1,2-dibromoéthane ou sur le polyéthylène glycol di-tosylé de longueur correspondante dans de l'acétonitrile à reflux en présence d'une base. Les détails sur les purifications et analyses sont reportées dans la Partie Expérimentale (pages 143 à 147).



## 1.4 Présentation des ligands synthétisés

Ligand **1** : 1,2-bis(4-cyanophénoxy)éthaneLigand **2** : 1,5-bis(4-cyanophénoxy)3-oxapentaneLigand **3** : 1,8-bis(4-cyanophénoxy)3,6-dioxaoctaneLigand **4** : 1,11-bis(4-cyanophénoxy)3,6,9-trioxaundécaneLigand **5** : 1,14-bis(4-cyanophénoxy)3,6,9,12-tétraoxatétradécane

## 1.5 Étude des structures obtenues

Dans cette partie, nous allons étudier les différents réseaux obtenus avec cette série de ligands lors de leur association avec des sels d'argent ( $\text{AgAsF}_6$  et  $\text{AgSbF}_6$ ). L'ordre de cette analyse sera ainsi fait selon la longueur de l'espaceur des tectons utilisés. Pour plus de lisibilité sur les figures, nous ne présenterons les contre-ions, les molécules de solvant présentes dans certaines structures et les atomes d'hydrogène que s'ils sont nécessaires à la compréhension de la représentation.

### 1.5.1 Structures des ligand 1 et 2

Afin de mieux appréhender la topologie du réseau moléculaire obtenu avec **1** et les sels d'argent, intéressons nous tout d'abord aux structures des ligands **1** et **2**.

#### Ligand 1

L'étude par diffraction RX sur monocristal du composé **1** révèle que le groupe spatial est P2(1)/n. La détermination de la structure (page 173) montre la présence d'un centre d'inversion au milieu de la liaison C–C du fragment éthylène glycol et que ce dernier adopte une conformation *anti* (voir FIG. 1.5). L'angle dièdre  $\widehat{OCCO}$  mesure  $180,0^\circ$ .

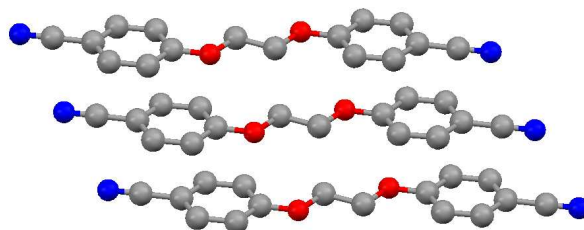


FIG. 1.5 – Représentation de la structure à l'état solide du ligand **1** montrant la conformation *anti* adoptée par le fragment éthylène glycol et l'empilement dans le cristal.

Les deux groupements benzonitrile connectés au fragment éthylèneglycol par des jonctions éther sont parfaitement coplanaires ( $d_{PhC-O} = 1,366 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{OCO} = 117,9^\circ$ ). La fonction nitrile ( $d_{C-N} = 1,15 \text{ \AA}$ ) est elle aussi dans l'alignement du noyau phényle (l'angle  $\widehat{CCN} = 179,2^\circ$ ). Les molécules de ligand **1** sont empilées parallèlement avec une distance de  $3,97 \text{ \AA}$  entre les centroïdes des noyaux benzéniques.

#### Ligand 2

Le ligand **2**, quant à lui, cristallise dans le groupe d'espace C2/c. La détermination structurale (page 177) montre que l'atome d'oxygène central de l'espaceur diéthylèneglycol porte un axe C<sub>2</sub>. Contrairement au ligand **1** mentionné précédemment, **2** adopte une conformation *gauche* (voir FIG. 1.6), les angles dièdres  $\widehat{OCCO}$  du fragment d'oligoéthylèneglycol valent  $68,0^\circ$  et  $68,2^\circ$ . Les deux cyanobenzènes sont reliés au diéthylèneglycol par des jonctions éther ( $d_{PhC-O} = 1,36 \text{ \AA}$ ,  $d_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{OCO} = 119,7^\circ$ ) et sont orientés de manière divergente conférant au ligand **2** une structure de type coudée.

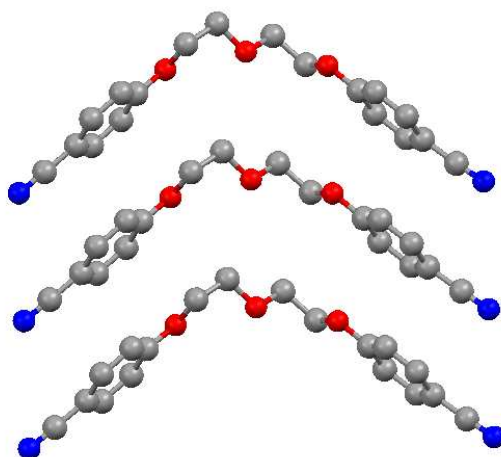


FIG. 1.6 – Représentation d'une portion de la structure à l'état solide du ligand **2** montrant la conformation gauche adoptée par le fragment éthylène glycol et le "packing".

Ici, le groupement nitrile est légèrement décalé du plan du noyau aromatique qui le porte ( $d_{C-N} = 1,15 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{CCN} = 176,6^\circ$ ). La distance entre les centroïdes de deux noyaux benzéniques de deux molécules adjacentes est de  $4,60 \text{ \AA}$ .

### 1.5.2 Réseau de coordination formé par assemblage du ligand **1** avec des sels d'argent

L'auto-assemblage du ligand **1** avec deux sels d'argent  $\text{AgAsF}_6$  et  $\text{AgSbF}_6$  conduit à l'obtention de deux réseaux isostructuraux (*cf. p174 et 176*). De très minimes différences entre les distances et les angles étant observées pour ces deux réseaux, nous ne décrivons ici que celui obtenu avec  $\text{AgSbF}_6$ . Ces systèmes ont cristallisé dans le groupe d'espace P-1, triclinique. Le cristal est seulement composé de ligand **1**, du sel ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ) avec un ratio 3/2. L'ensemble ne contient aucune molécule de solvant.

Comme nous l'avons vu précédemment avec les structures des ligands **1** et **2** seuls, la flexibilité de l'espaceur permet à ces composés d'adopter deux conformations différentes, c'est le cas dans ce réseau moléculaire où **1** est présent dans les deux conformations, *anti* et *gauche* (*voir FIG. 1.7*). Dans la conformation *anti* (l'angle dièdre  $\widehat{OCCO}$  est égal à  $180,0^\circ$ ), le centre de l'unité éthylèneglycol porte un centre d'inversion et les distances C–O et C–C mesurent  $1,43$  et  $1,51 \text{ \AA}$ . Pour le conformère *gauche*, les distances C–O et C–C mesurent respectivement  $1,40$  et  $1,51 \text{ \AA}$  et l'angle dièdre  $\widehat{OCCO}$   $87,6^\circ$ . Le ratio entre les

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

deux conformères *anti* et *gauche* est de 1/2.

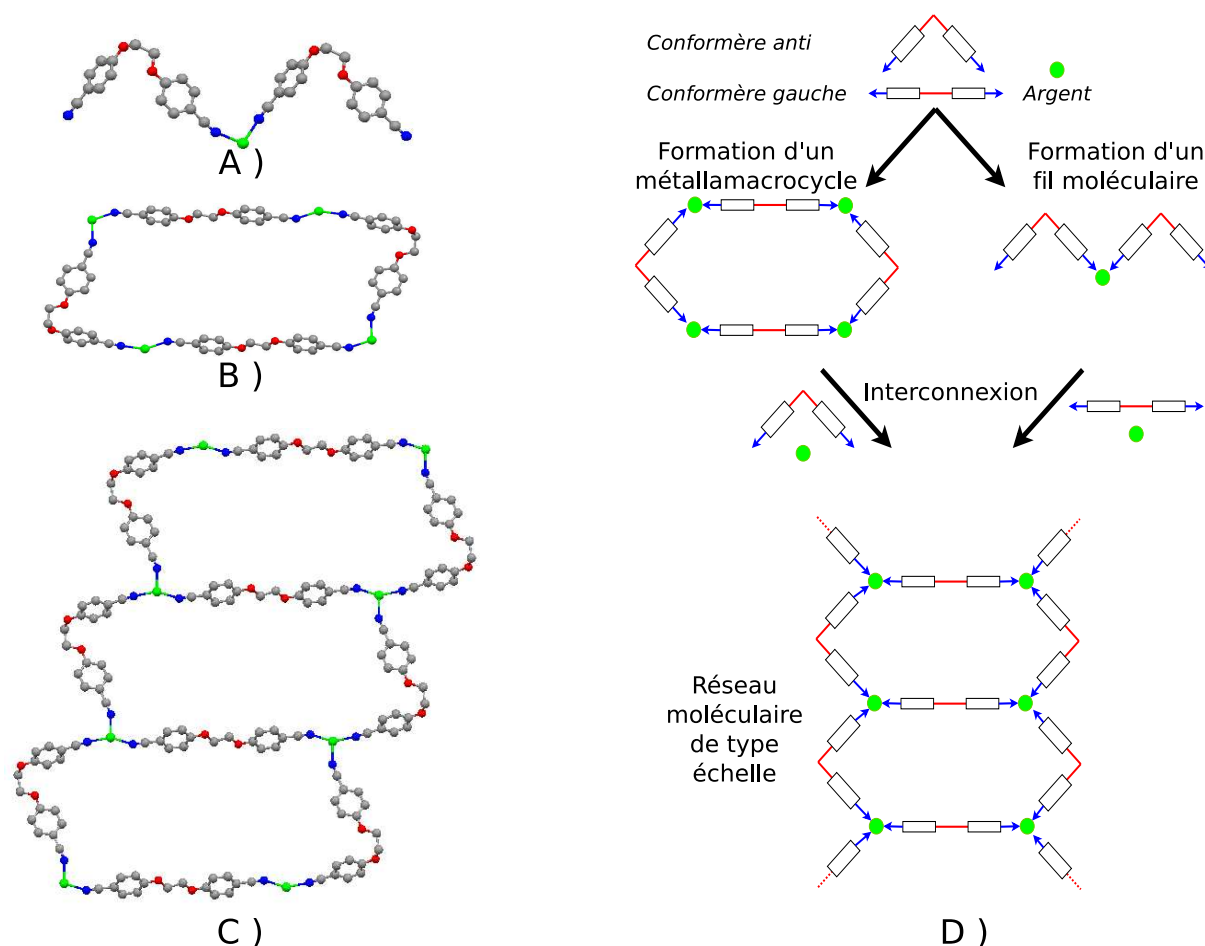


FIG. 1.7 – A) Représentation d'une portion de réseau de type zig-zag que l'on peut obtenir par association entre  $\text{Ag}^+$  et le conformère *gauche*. B) Représentation d'un métallamacrocycle obtenu par association d' $\text{Ag}^+$ , de conformère *anti* et *gauche*. C) Représentation du réseau monodimensionnel de type échelle obtenu. D) Schéma décrivant les deux façons de décrire la formation d'un réseau de type échelle.

Ces deux conformations offrent au ligand **1** la possibilité d'agir comme deux tectons de géométrie différente, l'une linéaire (le conformère *anti*), et l'autre coudée (conformère *gauche*). De même, les groupements nitriles des deux conformères se distinguent très légèrement, la distance C–N variant de 1,14 à 1,15 Å pour les conformations respectives *anti* et *gauche*.

En considérant ces deux éléments de construction et la géométrie trigonale déformée

du cation argent, le réseau moléculaire monodimensionnel observé peut être décrit de deux façons différentes. L'interconnexion de quatre ligands **1** selon une alternance de conformations *gauche* et *anti* par deux liaisons azote-argent ( $d_{Ag-N} = 2,18 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ag-N} = 2,19 \text{ \AA}$  et l'angle  $N\widehat{Ag}N = 152,0^\circ$ ) conduit à la formation d'un metallamacrocycle [4+4] centrosymétrique (FIG. 1.7 B) et D)). L'interconnexion de ces macrocycles par le conformère *gauche via* des liaisons Ag-N ( $d_{Ag-N} = 2,34 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ag-N} = 2,19 \text{ \AA}$  et des angles  $N\widehat{Ag}N$  de  $98,5^\circ$  et  $108,8^\circ$ ) conduit à la formation de l'architecture finale en échelle (FIG. 1.7 C) et D)).

Comme nous le voyons sur ces différentes figures, nous n'observons pas d'interaction entre les cations  $Ag^+$  et les atomes d'oxygène portés par l'espaceur éthylèneglycol. Les hétéroatomes de l'espaceur ne jouent donc pas, dans cette structure, le rôle de sites de coordination secondaires. Ceci provient certainement de deux facteurs :

- L'un géométrique : en effet, la faible longueur de l'espaceur éthylène glycol ne lui permet pas de "s'enrouler" autour d'un cation  $Ag^+$ .
- L'autre électronique : La délocalisation possible des doublets libres des atomes d'oxygène sur les groupements nitriles affaiblit le pouvoir coordinant de ces sites secondaires (voir FIG. 1.8).

L'autre moyen de décrire ce réseau 1-D de type échelle est de considérer dans un premier temps la formation d'un réseau 1-D de type zigzag par l'association entre le conformère *gauche* et les ions argent (FIG. 1.7 A) et D)). Puis dans une seconde étape leur interconnexion par le conformère *anti*.

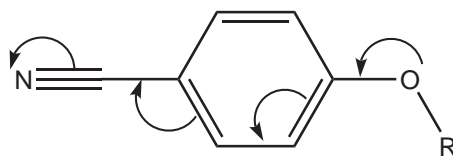


FIG. 1.8 – Schéma montrant la délocalisation possible des doublets de l'atome d'oxygène sur le groupement nitrile, affaiblissant ainsi le caractère coordinant de l'oxygène au profit de la fonction cyano.

Les réseaux monodimensionnels de type échelle sont liés par  $\pi$ -stacking intervenant entre les noyaux aromatiques des extrémités coordinantes des tectons organiques permettant ainsi aux échelles de s'empiler de façon parallèle dans le solide. La distance entre les centroïdes des entités aromatiques impliquées dans ces interactions est comprise entre 3,31

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

---

et 3,42 Å (voir FIG. 1.9).

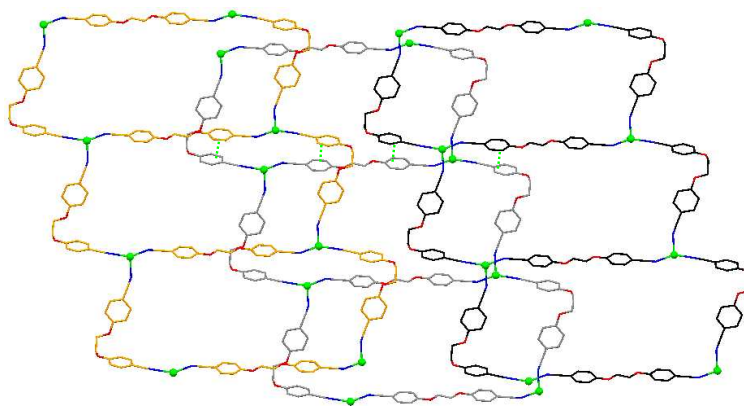


FIG. 1.9 – Représentation montrant l'association entre plusieurs réseaux monodimensionnels de type échelle par  $\pi$ -stacking.

Bien que l'arrangement de type échelle présente d'importantes cavités cycliques, les interstices ne sont pas vides, celles-ci sont comblées par la présence des anions  $\text{XF}_6^-$  ( $\text{X} = \text{As}$  ou  $\text{Sb}$ ) (voir FIG. 1.10) empêchant ainsi toute forme d'interpénétration.

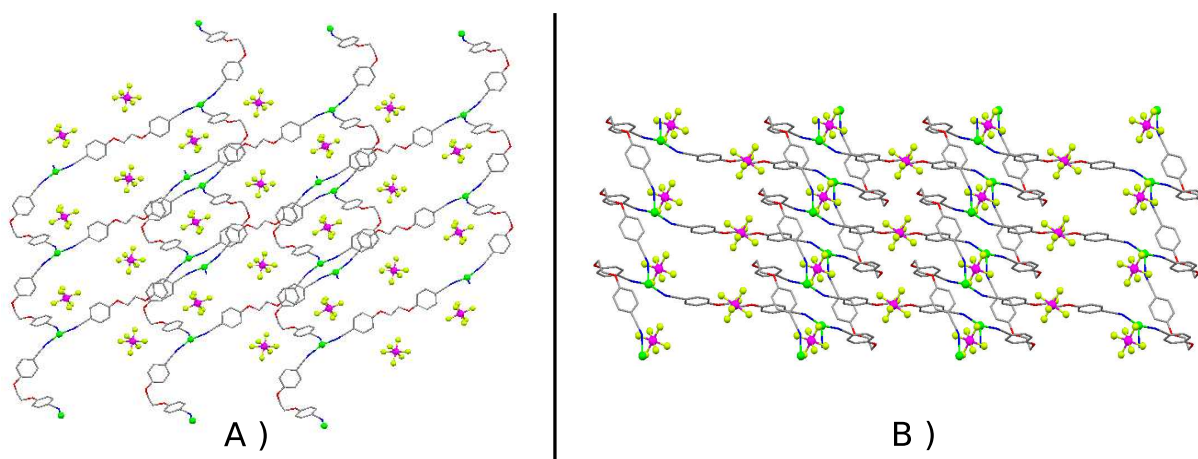


FIG. 1.10 – A) Représentation du packing dans le cristal selon l'axe cristallographique a. B) Même représentation selon l'axe b.

Le tecton **1** aura donc conduit, par ses deux conformations, à la formation d'un réseau monodimensionnel de type échelle. Malgré la présence sur l'espaceur d'hétéroatomes nous n'avons pas observé de coordination au niveau des sites secondaires, et bien qu'ils présentent des interstices importants, les réseaux 1-D ne sont pas interpénétrés.

### 1.5.3 Réseau de coordination formé par assemblage du ligand **2** avec des sels d'argent

La diffusion lente d'une solution de cation argent dans une solution de ligand **2** conduit à l'obtention de monocristaux. L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre qu'il est composé de ligand **2**, d'ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{SbF}_6^-$ , de solvant 1,2-dichlorobenzène et d'eau, les rapports entre les différentes espèces le composant étant 6/3/3/4/6. Le groupe d'espace de ce cristal est Pban (Orthorhombique).

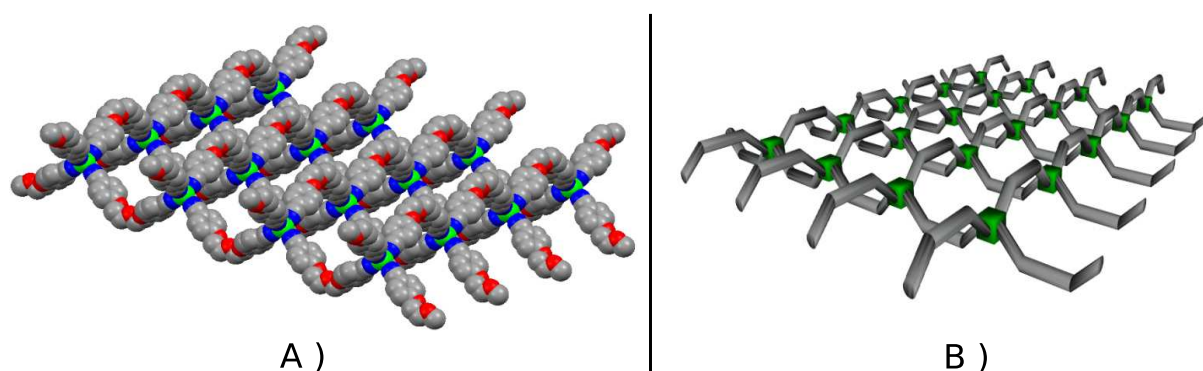


FIG. 1.11 – A) Représentation d'une partie d'un plan formé par auto-assemblage entre le ligand **2** et un cation  $\text{Ag}^+$ . B) Représentation schématique d'un même plan.

Comme nous le montrerons par la suite, ce réseau est composé de plusieurs plans interpénétrés, c'est pourquoi les distances reportées seront en général données sous la forme d'intervalle.

Ici, le ligand **2** adopte une conformation *gauche*, les distances C–C sont comprises entre 1,47 et 1,48 Å, les distances C–O entre 1,41 et 1,44 Å et les angles dièdres  $\widehat{OCCO}$  mesurent soit  $64,5^\circ$  soit  $69,0^\circ$ . Les ligands sont interconnectés entre eux par un ion  $\text{Ag}^+$  au travers de liaisons Ag–N dont la longueur varie de 2,27 à 2,32 Å, la longueur des liaisons C–N est comprise entre 1,09 et 1,14 Å.

L'argent est tétracoordiné, il adopte une géométrie tétraédrique déformé, les angles  $\widehat{N\text{Ag}N}$  sont compris entre  $105,8^\circ$  et  $113,9^\circ$ . Les atomes d'oxygène de l'espaceur diéthylène-glycol ne jouent pas, dans cette structure, le rôle de sites de coordination secondaires. La coordination entre l'argent et le ligand **2** conduit donc à l'obtention d'un réseau bidimensionnel (*voir FIG. 1.11*).

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

Comme nous pouvons le constater sur la FIG. 1.11, les plans possèdent, comme dans le cas du réseau 1-D de type échelle obtenu avec le tecton **1**, de vastes cavités. Cette fois-ci, contrairement au cas précédent, les interstices ne sont pas comblés par la présence des anions  $\text{SbF}_6^-$ , mais permettent l'interpénétration de plusieurs réseaux (FIG. 1.12 A), formant ainsi un réseau bidimensionnel six fois interpénétré. Comme nous pouvons le voir sur la FIG. 1.12 C), les plans sont disposés deux à deux en trois groupes : jaune et vert, rouge et noir et enfin mauve et bleu. Les distances entre ces plans sont notées sur la FIG. 1.12 B) et C)

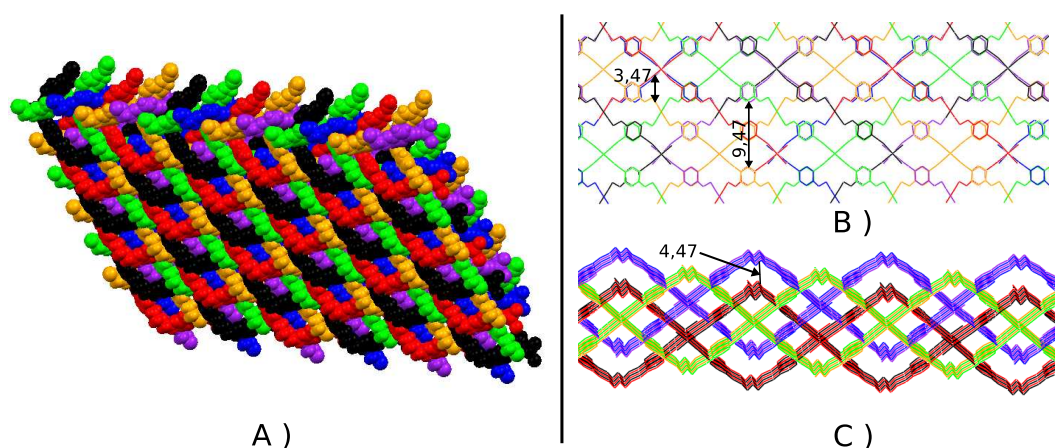


FIG. 1.12 – A) Représentation d'un réseau bidimensionnel interpénétré six fois. B) Représentation selon l'axe cristallographique  $a$ . C) Représentation légèrement décalée selon l'axe  $b$ . (distances notées en Å)

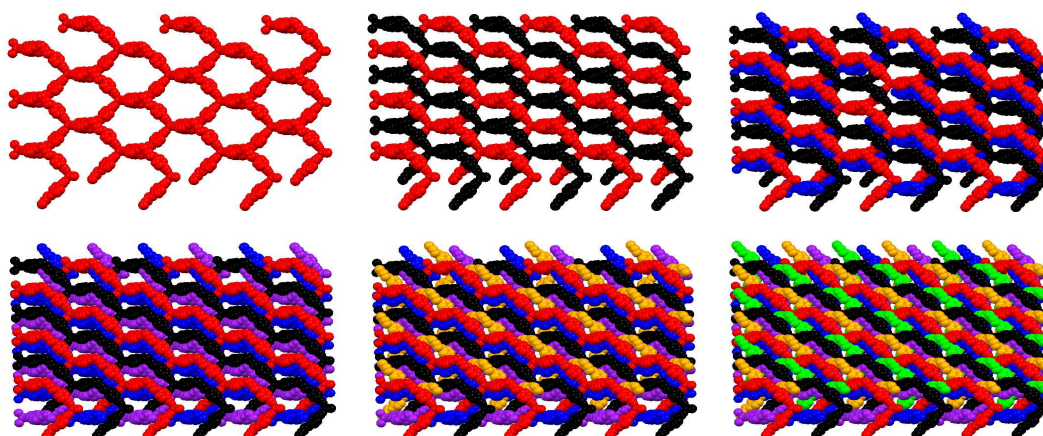


FIG. 1.13 – Schéma montrant l'interpénétration successive entre les différents réseaux 2-D conduisant à la formation du réseaux bidimensionnel interpénétré 6 fois.



## 1.5 Étude des structures obtenues

Ces plans, malgré leur interpénétration, possèdent encore deux canaux elliptiques par maille qui sont occupés par trois molécules d'eau dans chacun d'entre eux. Dépourvue de ces molécules d'eau, la structure offre un vide calculé avec Platon correspondant à  $225,0 \text{ \AA}^3$ . Ces canaux sont situés selon l'axe cristallographique  $c$  (voir FIG. 1.14) et nous n'observons aucune interaction particulière ni entre les molécules d'eau, ni entre ces même molécules et l'architecture formée par les réseaux interpénétrés, la distance la plus courte entre une molécule d'eau et son plus proche voisin étant de  $3,64 \text{ \AA}$ .

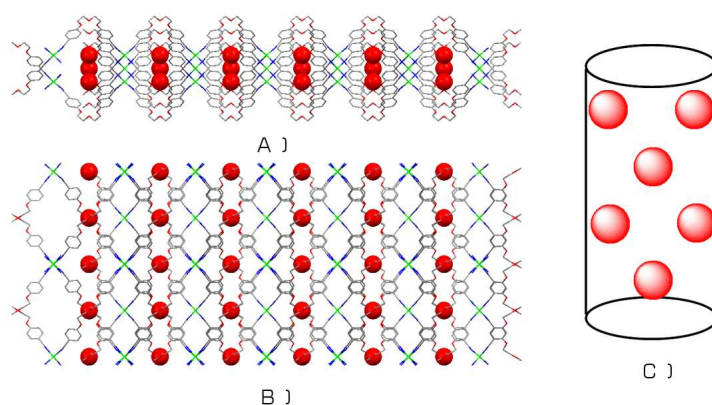


FIG. 1.14 – A) Représentation d'une portion de plan selon l'axe cristallographique  $c$ . B) Vue perpendiculaire selon l'axe  $a$ . C) Représentation schématique des canaux contenant des molécules d'eau.

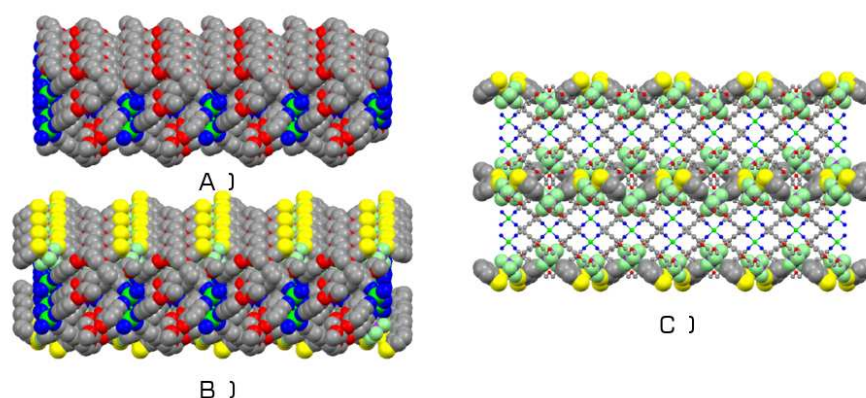


FIG. 1.15 – A) Représentation d'une portion de plan sans solvant ni anion montrant les espaces de type boîte d'oeuf. B) Représentation d'un même plan contenant les ions  $\text{SbF}_6^-$  et les molécules de 1,2-dichlorobenzène. C) Représentation de l'empilement de deux plans successifs en couches séparées par une couche de solvants et contre-ions.

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

---

Les plans sont empilés en couches comme dans un millefeuille (*FIG. 1.15 C*), ceux-ci sont décalés dans le solide d' $1/2$  selon l'axe  $c$ . La surface de ces arrangements supramoléculaires est formée de bosses et de creux à la manière d'un carton d'oeuf, c'est dans ces espaces que viennent se loger les molécules de solvant 1,2-dichlorobenzène et les contre-ions  $\text{SbF}_6^-$  (*FIG. 1.15 A* et *B*).

### 1.5.4 Réseau de coordination formé par assemblage du ligand **3** avec des sels d'argent

L'association entre le ligand **3** et des sels d'argent  $\text{AgAsF}_6$  et  $\text{AgSbF}_6$  conduit à l'obtention de solides cristallins isostructuraux (*cf. p180 et 182*). Les cristaux (triclinique, P-1) sont uniquement composés de ligand **3**, de cations  $\text{Ag}^+$  et d'anions  $\text{XF}_6^-$  (X= Sb ou As) le ratio entre ces différentes espèces est de 1 / 1 / 1. Les deux réseaux étant isostructuraux, nous ne décrivons ici que celui obtenu avec  $\text{AgAsF}_6$ .

Dans cette structure, les deux atomes centraux du fragment triéthylèneglycol sont désordonnés sur deux positions, les distances C–O sont comprises entre 1,42 et 1,48 Å et les distances C–C mesurent quant à elles de 1,49 à 1,51 Å. Les trois ponts éthylèneglycol qui composent cette unité sont tous dans une conformation *gauche* ce qui permet l'adoption d'une conformation hélicoïdale par le tecton. Les extrémités du tecton organique disposent chacune d'un groupement nitrile ( $d_{\text{C-N}} = 1,12$  Å et  $d_{\text{C-N}} = 1,15$  Å). Cette disposition confère au tecton **3** un site de coordination secondaire chélatant porteur de 4 atomes d'oxygène et deux sites de coordination primaires (extrémités cyano).

Deux ligands **3** sont interconnectés entre eux grâce à la coordination d'un cation  $\text{Ag}^+$  au niveau des fonctions nitriles, les distances Ag–N de ces deux liaisons mesurent 2,22 et 2,24 Å et l'angle  $\widehat{\text{NAgN}}$  133,2°. L'itération de ce processus dans l'espace conduit à la formation d'un réseau moléculaire monodimensionnel hélicoïdal (*FIG. 1.16 A*). Hélice dont le pas, c'est à dire la distance Ag–Ag intrabrin entre deux atomes d'argent consécutifs, mesure 15,58 Å.

Deux brins hélicoïdaux de chiralité opposée, une hélice gauche et une droite s'entrelacent pour former un réseau monodimensionnel double brin (*FIG. 1.16 B*), la force motrice de cette formation est due aux interactions Ag–O. Le site de coordination secondaire chéla-

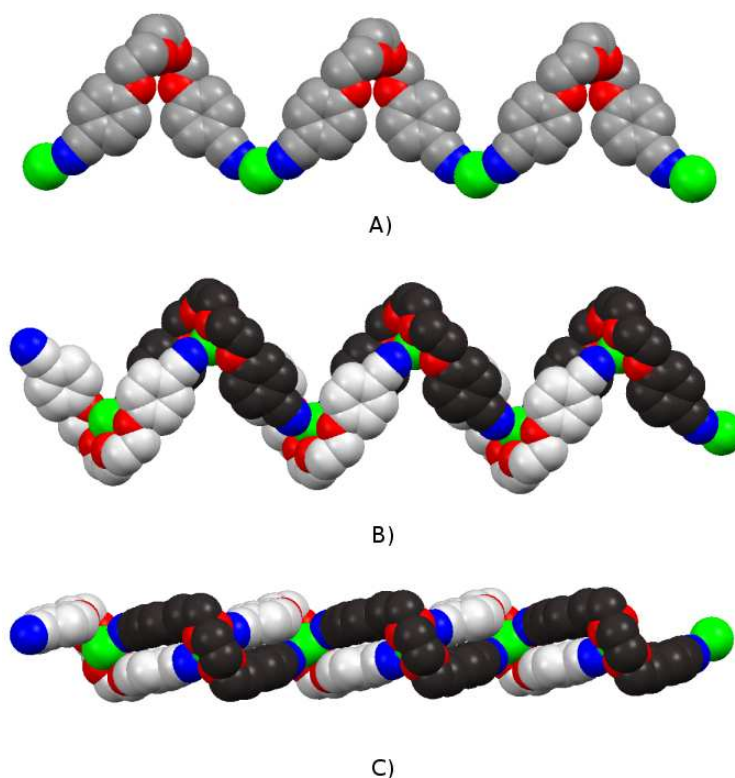


FIG. 1.16 – Représentation d’une partie du réseau 1-D interdigité obtenu par assemblage du tecton **3** avec le cation  $Ag^+$ . A) Vue d’une hélice montrant le site de coordination secondaire chélatant. B) Vue de la double hélice interdigitée composée de deux hélices de sens opposé. C) Vue perpendiculaire à B).

tant formé par les quatre atomes d’oxygène d’un brin interagissent avec l’argent du brin adjacent, les deux atomes d’oxygène centraux par des liaisons courtes ( $d_{Ag-O} = 2,50 \text{ \AA}$ ) et les deux atomes d’oxygène des extrémités par des interactions Ag–O longue distance ( $d_{Ag-O} = 2,79 \text{ \AA}$  et  $d_{Ag-O} = 2,90 \text{ \AA}$ ).

Par conséquent l’argent est hexacoordiné et possède une géométrie de type octaédrique fortement déformée. La distance entre deux atomes d’argent provenant de deux brins entrelacés est de  $10,11 \text{ \AA}$  et leurs groupements aryls sont agencés de manière parallèle avec une distance entre leurs centroïdes de  $3,88 \text{ \AA}$  (FIG. 1.16 C)). L’interaction entre deux hélices conduit à la formation d’une double hélice, les brins étant entrelacés et non interpénétrés (voir FIG. 1.17). Les réseaux 1-D sont empilés de manière parallèle et l’espace libre est occupé par les contre-anions  $AsF_6^-$  qui n’interagissent pas avec les cations.

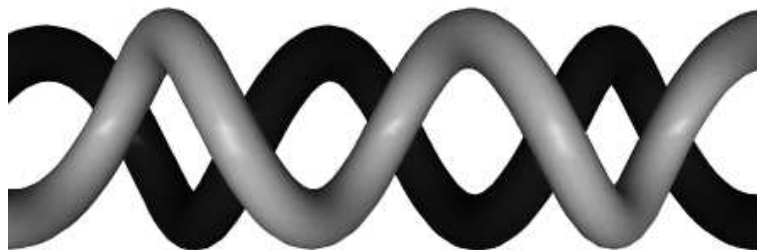


FIG. 1.17 – Représentation schématique de l'entrelacement de deux brins hélicoïdaux de chiralité opposée conduisant à un réseau 1-D double brin.

### 1.5.5 Réseau de coordination formé par assemblage du ligand **4** avec des sels d'argent

L'augmentation de la longueur de la chaîne de l'espaceur nous a conduit à synthétiser le ligand **4** qui, d'une façon similaire au ligand **3**, conduit lors de son auto-assemblage avec des sels d'argent ( $\text{AgAsF}_6$  et  $\text{AgSbF}_6$ ) à l'obtention de cristaux. Comme avec son homologue **3**, les structures obtenues avec le ligand **4** sont isostructurales (*cf. p183 et 185*) (Monoclinique,  $\text{P2(1)/c}$ ). Pour ces raisons nous ne décrivons ici que l'association de **4** avec  $\text{AgSbF}_6$ , les différences entre les structures obtenues avec les deux sels d'argent ne montrant que d'infimes différences.

Comme avec le composé **3**, le cristal est uniquement composé du ligand **4**, d'ions  $\text{Ag}^+$  et d'anions  $\text{SbF}_6^-$  dans un ratio de 1 / 1 / 1, et ne contient aucune molécule de solvant. Contrairement à la structure précédente, le fragment tétraéthylèneglycol n'est pas désordonné. Les distances sont comprises entre 1,39 et 1,44 Å pour les liaisons C–O et 1,49 et 1,50 Å pour les liaisons C–C. Chacun des fragments éthylène glycol de l'espaceur adopte, ici encore, une conformation *gauche*. Cette conformation conduit l'espaceur à former une hélice (*FIG. 1.18 A*))(les angles dièdres  $\widehat{OCCO}$  mesurent  $58,7^\circ$ ;  $63,3^\circ$ ;  $76^\circ$  et  $79,3^\circ$ ). Cet espaceur connecte, ici encore, deux groupements benzonitriles ( $d_{\text{C-N}} = 1,14$  et  $1,15$  Å).

L'interconnexion par coordination successive entre ligands **4** et centres métalliques  $\text{Ag}^+$  forme, comme dans le cas précédent, un fil moléculaire hélicoïdal (*FIG. 1.18 A*) ( $d_{\text{Ag-N}} = 2,25$  Å,  $d_{\text{Ag-N}} = 2,26$  Å et l'angle  $\widehat{N\text{Ag}N} = 110,3^\circ$ ). Cette fois, le pas de l'hélice, c'est

à dire la distance entre deux atomes d'argent successifs est plus courte et ne mesure que 13,86 Å.

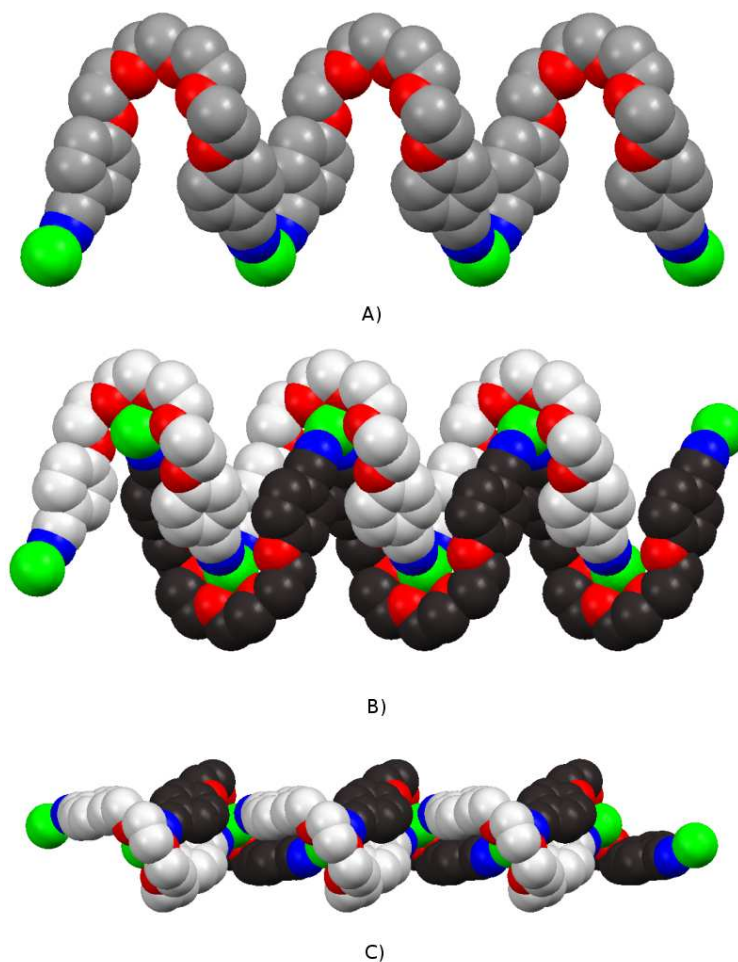


FIG. 1.18 – Représentation d'une partie du réseau 1-D interdigité obtenu par assemblage du tecton **4** avec le cation  $\text{Ag}^+$ . A) Vue d'une hélice montrant les sites de coordination secondaires. B) Vue de la double hélicile interdigitée composée de deux hélices de sens opposé. C) Vue perpendiculaire à B).

De façon similaire au cas précédent, deux brins hélicoïdaux s'assemblent par coordination du cation argent d'un fil avec les atomes d'oxygène de son homologue adjacent conduisant ainsi à l'obtention d'un réseau moléculaire monodimensionnel achiral (FIG. 1.18 B)). Seulement trois atomes d'oxygène sont impliqués dans cette interaction, les distances Ag–O sont comprises entre 2,50 et 2,61 Å. Les distances Ag–O avec les deux atomes

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

---

d'argent situés à l'extrémité de l'espaceur étant, quant à elles, beaucoup plus longues (3,25 et 3,80 Å). Le centre métallique est donc pentacoordiné (deux atomes d'azote et trois atomes d'oxygène), la géométrie adoptée est celle d'une pyramide à base carrée déformée.

Les groupements benzyles de deux brins adjacents sont orientés de façon parallèle (*FIG. 1.18 C*)), la distance entre leurs centroïdes est de 3,74 Å. L'interdigitation de deux fils hélicoïdaux est identique à celle décrite précédemment avec le ligand **3** (*voir FIG. 1.17*). Les différents réseaux monodimensionnels s'agencent de façon parallèle dans le solide, l'espace vacant étant occupé par la présence des contre-ions  $\text{SbF}_6^-$ , ceux-ci étant désordonnés et ne présentant aucune interaction particulière avec le reste de la structure.

### 1.5.6 Réseau de coordination formé par assemblage du ligand **5** avec un sel d'argent

La diffusion d'une solution contenant un sel d'argent dans une solution de ligand **5** conduit à la formation de monocristaux. L'étude de l'un d'entre eux par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que ce cristal était chiral (orthorhombique,  $\text{P}2_12_12_1$ , (*cf. p185*)). Ce cristal est uniquement composé de ligands **5**, de cations  $\text{Ag}^+$  et d'anions  $\text{SbF}_6^-$  dans un ratio de 1 / 1 / 1.

Les atomes de l'espaceur pentaéthylène glycol du tecton **5** ne sont pas désordonnés, les distances des liaisons C–O sont comprises entre 1,40 et 1,43 Å et celles des liaisons C–C entre 1,47 et 1,50 Å. La conformation adoptée par l'espaceur est comme dans les cas de **2**, **3** et **4 gauche**, les angles dièdres  $\widehat{OCCO}$  sont de  $-67,2^\circ$ ;  $-68,8^\circ$ ;  $69,3^\circ$ ;  $-59,0^\circ$  et  $-66,9^\circ$ . Ceci permet ainsi à l'espaceur entre les deux groupements nitriles ( $d_{C-N} = 1,138$  Å et  $d_{C-N} = 1,139$  Å) de former une sorte de boucle.

L'interconnexion entre ligands **5** par des atomes d'argent ( $d_{Ag-N} = 2,18$  Å,  $d_{Ag-N} = 2,19$  Å et l'angle  $\widehat{N\widehat{A}gN} = 128,7^\circ$ ) conduit, ici encore, à la formation d'un fil moléculaire hélicoïdal (*FIG. 1.19 A*)). Contrairement aux deux cas énoncés précédemment, un pas d'hélice est composé de deux atomes d'argent et de deux tectons **5** et celui-ci mesure 12,87 Å.

L'interpénétration entre différents fils moléculaires 1–D résulte d'interactions Argent – Oxygène ce qui conduit, au final à l'obtention d'un réseau moléculaire bidimensionnel (*FIG. 1.19 B*)). Comme avec le ligand **4**, seulement trois atomes d'oxygène de l'espaceur

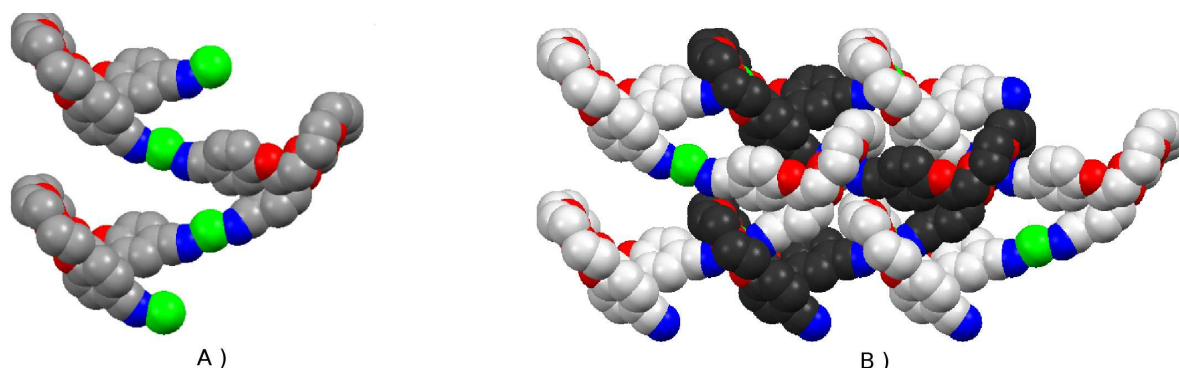


FIG. 1.19 – A) Une portion de fil moléculaire montrant un pas d'hélice. B) Représentation de l'interpénétration entre brins successifs conduisant à la formation d'un réseau bidimensionnel.

polyéthylène glycol sont impliqués dans cette interaction avec des distances Ag–O de 2,62 ; 2,67 et 2,71 Å. Les distances Ag–O concernant les 3 atomes d'oxygène restant sont quant à elles beaucoup plus longues : 3,01 ; 3,18 et 4,87 Å. Seulement trois atomes d'oxygène sur six sont impliqués dans l'interaction métal–ligand, ceci induit une dissymétrie. Celle-ci explique que contrairement aux cas des ligands **3** et **4**, l'arrangement final obtenu avec **5** est chiral. La chiralité de l'ensemble résulte du fait qu'au sein d'un même plan, les différents brins ont la même hélicité (gauche) et que les plans eux-mêmes sont aussi tous composés de ce type d'hélice (voir FIG. 1.20).

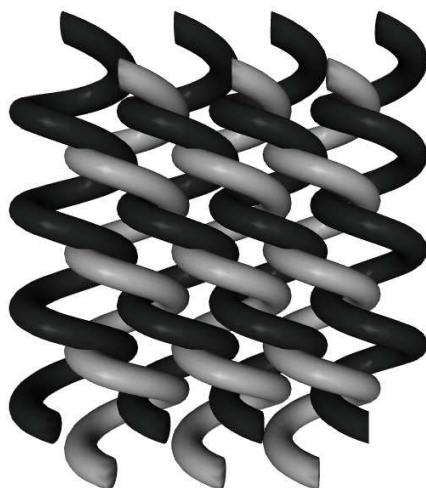


FIG. 1.20 – Représentation schématique de l'interpénétration entre brins successifs de même hélicité conduisant à la formation d'un réseau 2-D.

## Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires de coordination

---

Les plans, tous homochiraux, sont empilés dans le cristal par couche entre lesquelles sont situés les anions  $\text{SbF}_6^-$ , ceux-ci assurant juste l'électroneutralité de l'ensemble et n'ayant aucune interaction particulière au sein de l'édifice.

### 1.6 Conclusion

Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés à la conception de réseaux moléculaires en utilisant des ligands bis-monodentates possédant le même groupement coordinant, la différence entre ces tectons étant la longueur de l'espaceur variant d'un à cinq ponts éthylène-glycol. De ce fait nous avons fait varier non seulement la flexibilité de l'espaceur mais aussi le nombre de points de connectivité secondaires qu'il offre *via* les atomes d'oxygène qu'il contient.

Lorsque l'espaceur offre une longueur de chaîne courte, c'est à dire qu'il contient peu d'hétéroatomes, nous n'observons pas d'interaction au niveau des sites de coordination secondaires, néanmoins lorsque que la distance entre les deux groupements primaires est suffisante nous constatons alors un phénomène d'interpénétration (cas du tecton **2**).

Au contraire, lorsque la longueur de l'espaceur est plus grande, 3 ; 4 et 5 ponts éthylène-glycol, les atomes d'oxygène de l'espaceur permettent alors aux brins moléculaires de se torsader pour que les sites de coordination secondaires interagissent avec le cation  $\text{Ag}^+$  d'un brin voisin. Cette différence de comportement entre les espaceurs courts et longs peut s'expliquer par deux facteurs :

- La délocalisation électronique qui a lieu entre l'atome d'oxygène assurant la jonction éther entre l'espaceur et les benzonitriles affaiblit le pouvoir coordinant des atomes d'oxygène situés aux extrémités de l'espaceur
- De façon complémentaire les facteurs géométriques induits par la plus faible longueur de l'espaceur semblent empêcher l'accès aux sites de coordination secondaires .

Un autre élément semble important, une interpénétration entre réseaux (mono- et bi-dimensionnels) a été observée au cours de cette étude, elle aussi est due à la longueur de la chaîne de l'espaceur. Comme nous pouvons le constater dans le *Tableau 1.1*, une chaîne suffisamment longue permet une interpénétration des réseaux, soit une interpénétration de plusieurs plans, soit celle de plusieurs fils pour conduire à la formation de plans. Cepen-



dant, le passage du ligand **2** au ligand **3** montre la perte de l'interpénétration au profit de la coordination des sites secondaires. Le passage du ligand **4** à **5** démontre que lorsque la chaîne devient à nouveau assez longue, nous retrouvons alors cette capacité d'interpénétration qui cette fois est favorisée par la coordination des sites secondaires avec les ions argent des brins adjacents.

<b>Ligand</b>	<b>Nb d'Ox.</b>	<b>Dimension</b>	<b>Coord. secondaire</b>	<b>Interpénétration</b>
<b>1</b>	2	1-D	Non	Non
<b>2</b>	3	2-D	Non	Oui
<b>3</b>	4	1-D	Oui	Non
<b>4</b>	5	1-D	Oui	Non
<b>5</b>	6	2-D	Oui	Oui

TAB. 1.1 – *Tableau récapitulatif des topologies, interactions et dimensionnalités des réseaux obtenus*

Ce travail a aussi conduit à l'obtention de réseaux hélicoïdaux, deux d'entre eux étant composés de fils moléculaires d'hélicité opposée interdigités grâce à la coordination des sites secondaires. Au contraire, dans le cas du ligand **5**, les fils moléculaires hélicoïdaux s'interpénètrent et sont de même hélicité, l'ensemble étant chiral.

Enfin, il serait intéressant pour poursuivre cette étude d'associer ces ligands avec d'autres ions métalliques de géométrie différente et de remplacer les atomes d'oxygène des espaceurs par d'autres hétéroatomes tels que le soufre ou l'azote.

Étude du rôle de l'espaceur, de sa longueur et du nombre de sites secondaires  
de coordination

---

## Chapitre 2

# Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

Dans cette partie de l'étude nous avons souhaité moduler de façon relative les forces de coordination primaires et secondaires en agissant sur la position et sur la nature de l'espaceur. Les fonctions coordinantes de nos ligands sont des entités de type hydroxyquinoléine. Les espaceurs sont quant à eux, soit des polyéthylènes glycols de longueur variable, soit des dérivés de xylène (pages 73 à 75).

### 2.1 Objectifs et stratégie

Le groupement hydroxyquinoléine possède différents intérêts :

- Il possède un atome d'azote porteur d'un doublet électronique libre susceptible de coordonner des métaux de transition.
- La fonction alcool peut non seulement permettre de relier plusieurs de ces entités par un espaceur *via* une jonction éther mais aussi de moduler la force de l'interaction au niveau de l'atome d'azote en apportant un caractère chélatant au site de coordination lorsqu'elle est en position 8.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

Afin de moduler la force de coordination du site primaire nous avons décidé d'utiliser la 6- et la 8- hydroxyquinoléine, toutes deux ayant un atome d'azote porteur de doublets libres susceptible de coordonner un centre métallique. La position de cette fonction montre que dans le cas de la 6-hydroxyquinoléine l'atome d'oxygène ne peut interagir que comme un site de coordination secondaire alors qu'avec la 8-hydroxyquinoléine les doublets de l'atome d'oxygène servant à établir la jonction éther entre l'entité coordinante et l'espaceur peuvent venir renforcer le caractère coordonnant du site primaire par un effet chélatant (voir FIG. 2.1).

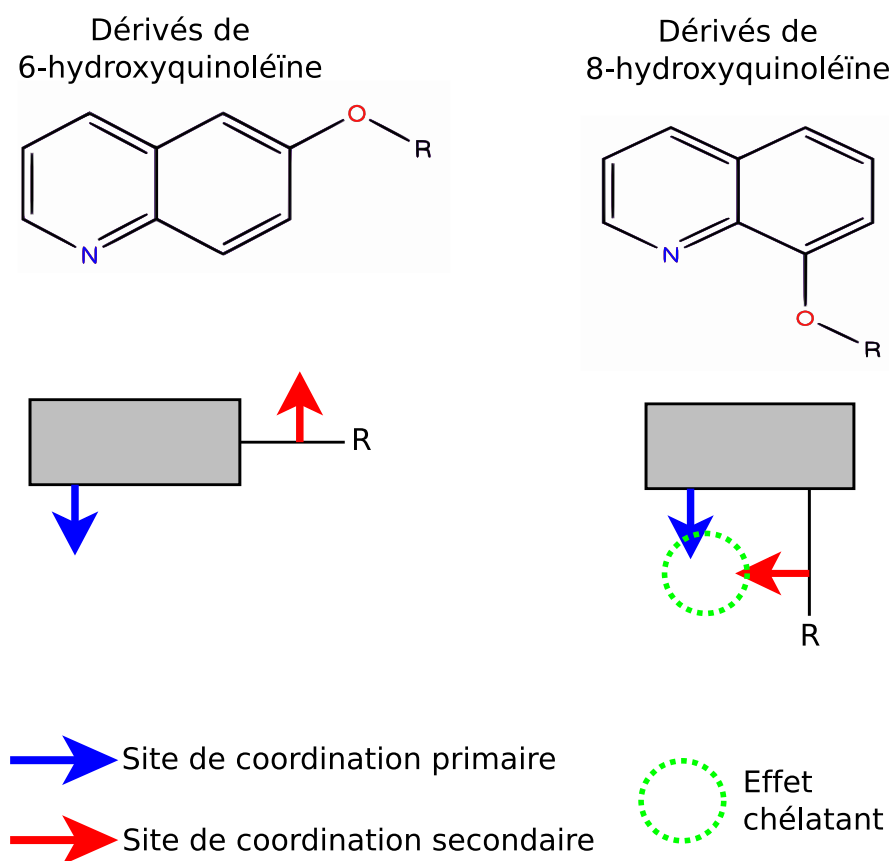


FIG. 2.1 – Représentation schématique de dérivés de 6- et 8- hydroxyquinoléine, influence de la position du site secondaire.

Comme nous avons pu le constater dans le chapitre précédent, la longueur de la chaîne polyéthylène glycol joue un rôle important sur l'auto-assemblage de ces ligands, il est donc intéressant de faire varier la longueur de la chaîne de l'espaceur et d'augmenter ainsi le nombre de sites de coordination secondaires, c'est pourquoi nous avons utilisé des espaceurs

## 2.2 Exemples d'arrangements obtenus avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléïne

dont la longueur varie d'un à cinq ponts éthylène glycol fonctionnalisés à leurs extrémités par des 6- ou 8- hydroxyquinoléïnes.

De plus nous avons souhaité comprendre le rôle de la flexibilité de nos briques moléculaires organiques et afin de mieux en appréhender l'influence sur l'auto-assemblage, nous avons remplacé les PEG flexibles par des dérivés de xylène plus rigides. Enfin, il fut naturellement pertinent de comparer l'influence de la position des groupes coordinants sur cet espaceur rigide, c'est pourquoi nous avons utilisé l'*ortho* ou le *para* xylène que nous avons fonctionnalisé par des groupements de type 6-hydroxyquinoléïne.

## 2.2 Exemples d'arrangements obtenus avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléïne

L'auto-assemblage de dérivés à base de 6-hydroxyquinoléïne n'ayant pas encore été exploré, nous ne décrivons ici que quelques exemples d'arrangements supramoléculaires obtenus par coordination de dérivés à base de 8-hydroxyquinoléïne avec des centres métalliques argent afin de montrer le caractère chélatant d'un tel site d'interaction.

La simple complexation de deux molécules de 8-hydroxyquinoléïne sur un centre métallique  $\text{Ag}^+$  conduit à la formation d'un complexe discret de type  $\text{ML}_2$ . Les deux molécules d'hydroxyquinoléïne s'associent au cation  $\text{Ag}^+$  de géométrie tétraédrique (*voir FIG. 2.2*) [189] au travers de deux interactions  $\text{Ag-N}$  et de deux interactions  $\text{Ag-O}$  montrant ainsi le caractère chélatant des groupements dérivés de la 8-hydroxyquinoléïne. Pour respecter l'électronéutralité du système l'une des deux hydroxyquinoléïnes est sous forme basique (alcool déprotoné).

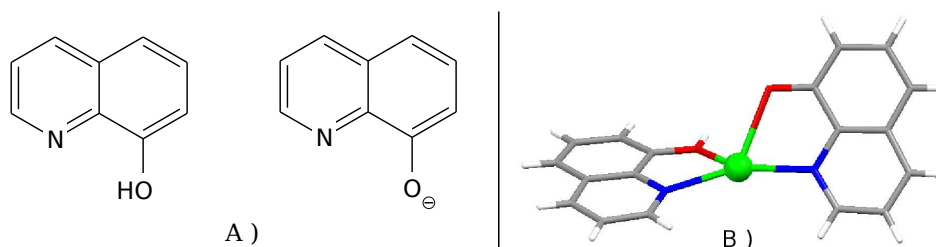


FIG. 2.2 – A) Molécules de 8-hydroxyquinoléïne (alcool protoné et déprotoné). B) Représentation du complexe formé par leur association avec un ion  $\text{Ag}^+$ .

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

L'introduction d'une chaîne flexible entre deux groupements dérivés d'hydroxyquinoléine permet selon la longueur de cet espaceur d'obtenir différents types d'arrangement lors de l'association de tels ligands avec un cation  $\text{Ag}^+$ . Ainsi, lorsque l'espaceur est court, comme dans cet exemple [190] où il est composé d'un fragment propyl, sa conformation permet à la molécule de "se replier" sur elle-même et de former une pince chélatante (voir FIG. 2.3) conduisant à un mode de coordination bis-dihapto autour d'un cation  $\text{Ag}^+$  adoptant une géométrie carrée plane déformée.

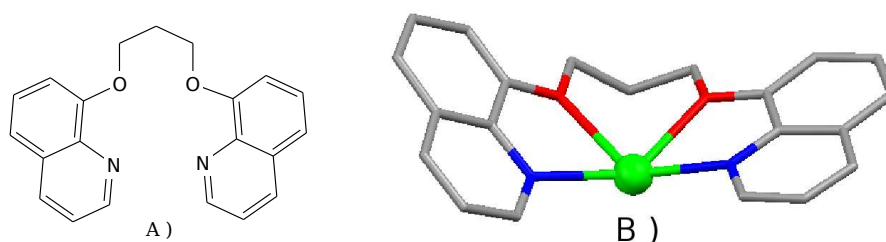


FIG. 2.3 – A) Ligand formé par deux groupements de 8-hydroxyquinoléine reliés par un espaceur propyl. B) Représentation du complexe qu'il forme en coordonnant un ion  $\text{Ag}^+$ .

Lorsque l'on allonge la chaîne alkyle de l'espaceur, par exemple en utilisant une chaîne hexyl [191], il est alors possible d'obtenir un réseau moléculaire monodimensionnel de type zig-zag par coordination.

L'interconnexion entre deux molécules de ligand successives est assuré par coordination d'un cation  $\text{Ag}^+$  de géométrie pseudo-tétraédrique (voir FIG. 2.4) en interaction avec deux groupements chélatant issus de deux ligands différents.

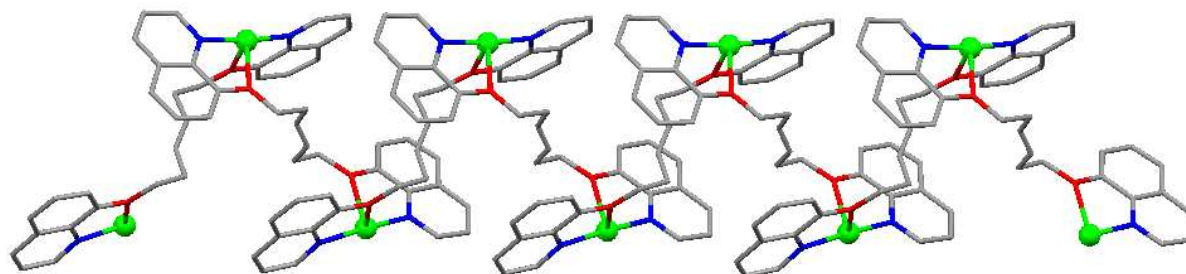


FIG. 2.4 – Représentation d'un réseau monodimensionnel formé par des ligands composés de deux groupements de 8-hydroxyquinoléine reliés par un espaceur hexyl connectés à des ions  $\text{Ag}^+$ .

Enfin en introduisant entre deux fonctions dérivées de la 8-hydroxyquinoléine un espaceur disposant d'une faible liberté conformationnelle, comme des dérivés de xylène, Al-Mandhary et Steel ont montré qu'il était possible de moduler l'architecture finale obtenue en jouant sur la position des groupements coordinants sur un tel espaceur. La fonctionnalisation en *ortho* [192] conduit à la formation d'un complexe dinucléaire de type  $M_2L_3$  (FIG. 2.5 A) alors que la fonctionnalisation en *mé*ta [193] a conduit à la formation d'un complexe trinucléaire de type  $M_3L_3$  (FIG. 2.5 B). Dans les deux cas, le groupement 8-hydroxyquinoléine coordine un centre  $Ag^+$  en mode dihapto illustrant ici encore le caractère chélatant d'un tel groupement, l'argent adopte une géométrie octaédrique dans le premier cas et tétraédrique dans le second.

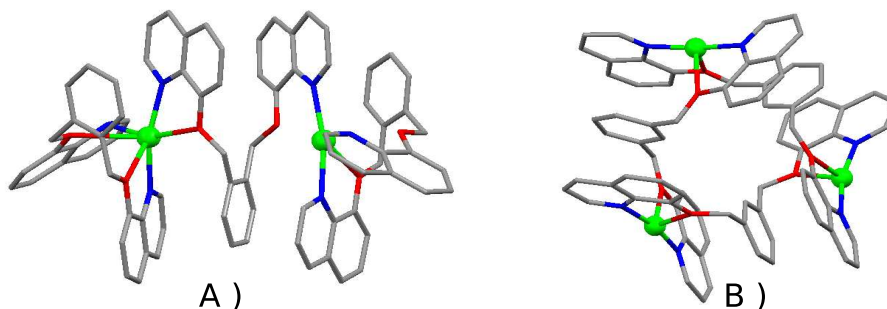


FIG. 2.5 – A) Représentation du complexe  $M_2L_3$  obtenu avec le dérivé d'*ortho*xylène. B) Représentation du complexe  $M_3L_3$  obtenu avec le dérivé de *mé*ta-xylène.

Ces exemples illustrent le mode de coordination des dérivés de 8-hydroxyquinoléine et permettent de tenter de prévoir la topologie qui résultera de l'association de nos tectons avec des sels métalliques et plus particulièrement avec des sels d'argent.

## 2.3 Voie synthétique

D'une manière générale la synthèse de nos ligands se déroule en une étape par substitution nucléophile d'hydroxyquinoléine sur des espaceurs porteurs de groupements partants. Les détails sur les synthèses et purifications sont apportés dans la partie expérimentale.

### 2.3.1 Dérivés de 8-hydroxyquinoléine

La synthèse de ces ligands se fait par substitution nucléophile de 8-hydroxyquinoléine sur des polyéthylènes glycols di-tosylés de longueur variable (2, 3, 4 et 5 ponts glycol) dans

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

l'acétonitrile en présence d'une base (*voir FIG. 2.6*).

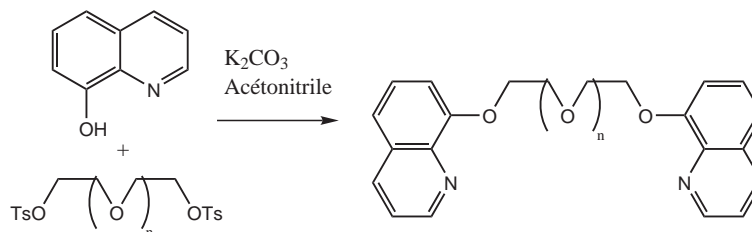


FIG. 2.6 – Schéma de synthèse des tectons ayant pour fonction coordinante la 8-hydroxyquinoléine et pour espaceur des polyéthylènes glycol.

### 2.3.2 Dérivés de 6-hydroxyquinoléine

De la même manière, des 6-hydroxyquinoléines sont substituées sur des espaceurs de type polyéthylènes glycols di-tosylés de longueur variable (1, 2, 3, 4 et 5 ponts glycol), ou sur des dérivés bromés d'*ortho* ou *para* xylène dans l'acétonitrile en présence de base (*voir FIG. 2.7*).

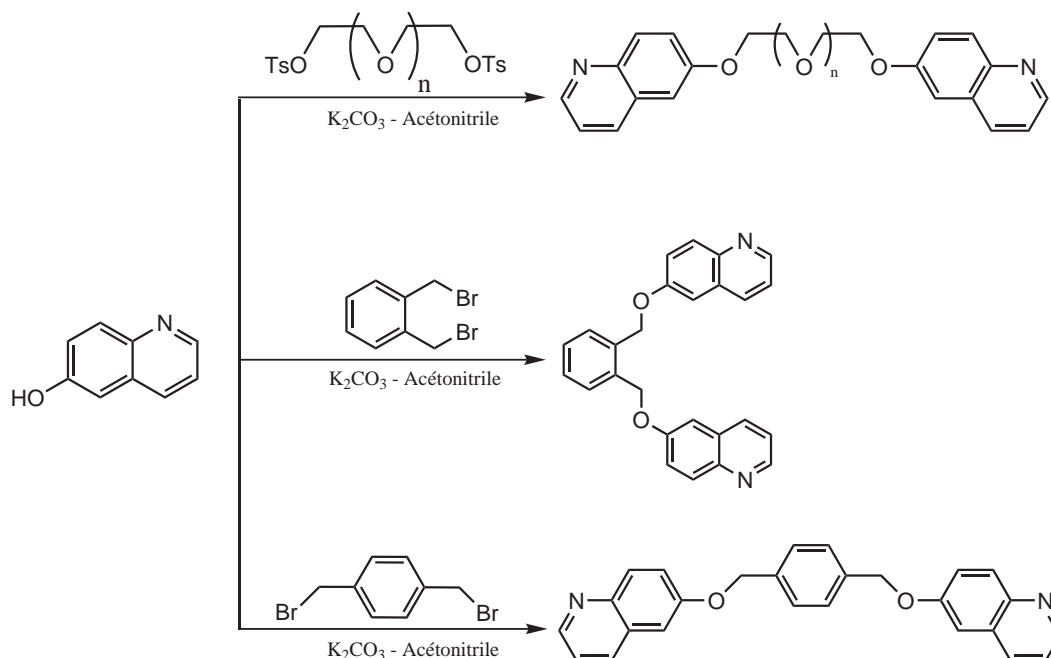


FIG. 2.7 – Schéma de synthèse des tectons ayant pour fonction coordinante des 6-hydroxyquinoléines et pour espaceur des polyéthylènes glycol ou des xylènes.

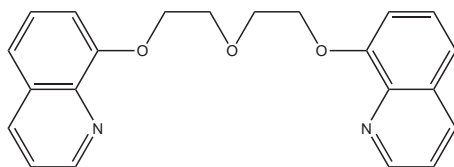


## 2.4 Présentation des ligands synthétisés

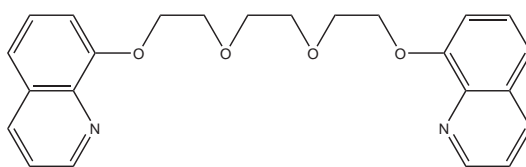
Trois familles de ligands ayant pour entité coordinante un groupement quinoléine ont été synthétisées.

### 2.4.1 8-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol

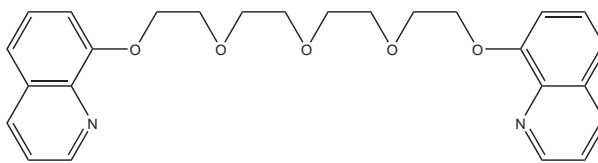
Quatre ligands dont les groupements coordinants sont des 8-hydroxyquinoléines ayant un espaceur de longueur de chaîne variable ont été synthétisés. Les espaceurs étant des bi, tri, tetra ou penta éthylène glycol.



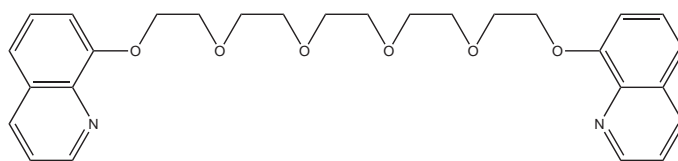
Ligand **6** : 1,7-bis(quinolin-8-yl)1,4,7-trioxaheptane



Ligand **7** : 1,10-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10-tétraoxadécane



Ligand **8** : 1,13-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10,13-pentaoxadécane

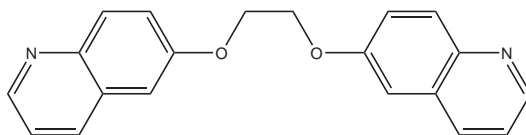


Ligand **9** : 1,16-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadécane

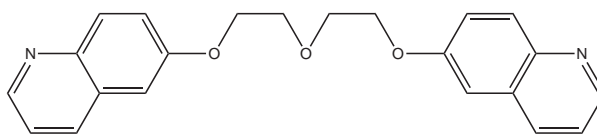
## 2.4.2 6-hydroxyquinoléïnes reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol

Cinq tectons organiques dont les entités coordinantes sont des 6-hydroxyquinoléïnes ayant pour espaceur des polyéthylènes glycols de longueur de chaîne variable ont été synthétisés.

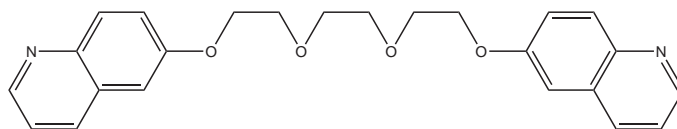
Les longueurs de ces chaînes sont respectivement : 1, 2, 3, 4 et 5 ponts éthylène glycol.



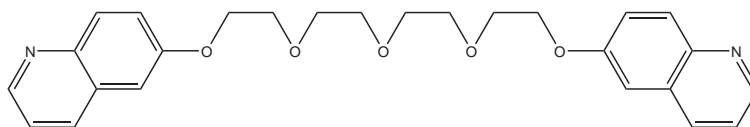
Ligand **10** : 1,4-bis(quinolin-6-yl)1,4-dioxabutane



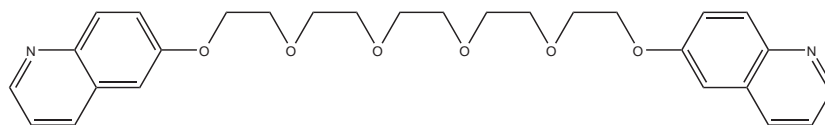
Ligand **11** : 1,7-bis(quinolin-6-yl)1,4,7-trioxaheptane



Ligand **12** : 1,10-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10-tétraoxadécane



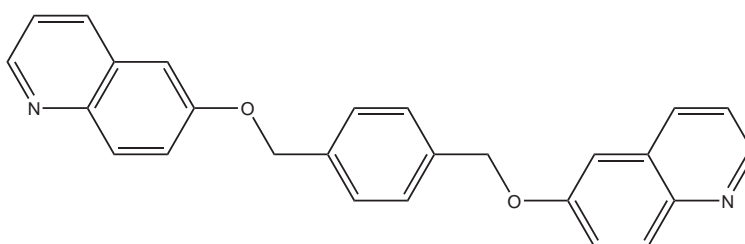
Ligand **13** : 1,13-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10,13-pentaoxadécane



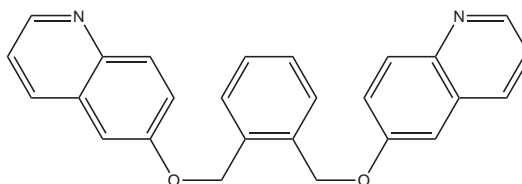
Ligand **14** : 1,16-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10,13,16-hexaoxaheptadécane

### 2.4.3 6-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type xylène

Deux autres molécules dont les groupements coordinants de type 6-hydroxyquinoléines ont été synthétisées. Les espaceurs entre les deux groupes coordinants sont des xylènes, l'espaceur du premier ligand est un dérivé de *para*-xylène alors que pour le second c'est un dérivé d'*ortho*-xylène.



Ligand **15** : 1,4-bis(hydroxyméthylquinolin-6-yl)benzène



Ligand **16** : 1,2-bis(hydroxyméthylquinolin-6-yl)benzène

## 2.5 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléine

### 2.5.1 Complexe obtenu par auto-assemblage de cation $\text{Ag}^+$ et le ligand ayant un espaceur de type diéthylène glycol

L'auto-assemblage entre le ligand **6** et l'hexafluoroantimonate d'argent conduit à la formation de cristaux incolores. L'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux montre que ce cristal est triclinique (groupe d'espace : P-1 voir *s11 page 188*). Le composé résultant de l'interaction entre ce ligand bischélate et un ion argent est un complexe discret de type ML (voir *FIG. 2.8*).

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

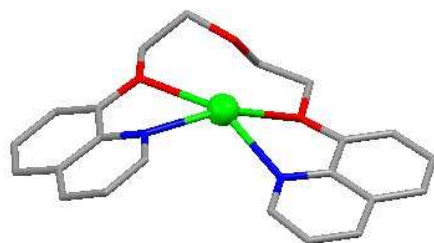


FIG. 2.8 – Représentation d'un complexe de type ML  $[Ag\mathbf{6}]^+$  obtenu par association entre le ligand **6** et un sel d'argent.

Le Ligand **6** adopte ici une conformation *gauche*, les distances C–O et C–C étant respectivement comprises entre 1,41 et 1,44 Å et 1,50 et 1,51 Å. Les angles dièdres  $O\widehat{C}C\widehat{O}$  mesurent quant à eux  $56,1^\circ$  et  $-58,4^\circ$ . Cette conformation permet à ce ligand d'associer ses deux sites chélatants dihapto primaires et son site de coordination secondaire en coordonnant un même cation  $Ag^+$  au travers de deux liaisons Ag–N mesurant 2,35 et 2,36 Å et trois liaisons Ag–O dont les valeurs sont respectivement comprises entre et 2,60 et 2,76 Å pour les atomes d'oxygène situés aux extrémité de l'espaceur et 2,74 et 2,81 Å pour l'atome d'oxygène central. Les angles  $O\widehat{A}g\widehat{O}$  sont compris entre  $58$  et  $62^\circ$  alors que les valeurs des angles  $N\widehat{A}g\widehat{N}$  sont de  $107^\circ$  et  $110^\circ$ .

Deux complexes de type ML s'associent par deux types d'interactions faibles pour conduire à la formation d'un dimère  $M_2L_2$ . D'une part nous observons un recouvrement par  $\pi$ -stacking  $d_{C-C} = 3,60$  Å et  $d_{C-N} = 3,57$  Å (FIG. 2.9 A) et d'autre part une liaison  $Ag-\eta^2$  entre le cation métallique et une double liaison de la partie aromatique de la quinoléine, les distances Ag–C étant disymétriques et mesurant 2,70 et 2,77 Å, l'angle  $C\widehat{A}g\widehat{C}$  mesurant  $29^\circ$  (FIG. 2.9 B).

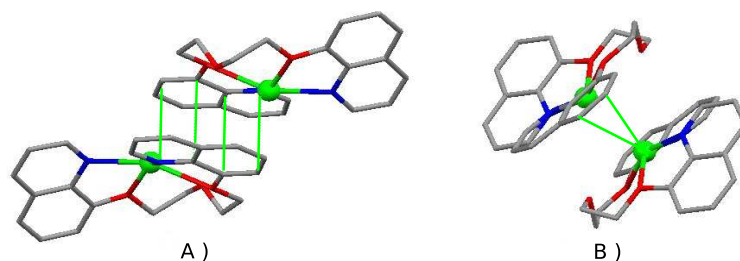


FIG. 2.9 – Représentations des dimères  $M_2L_2$  formés par auto-assemblage entre le ligand **6** et un cation  $Ag^+$ . A) Distances  $\pi$ -stacking  $d_{C-C} = 3,60$  Å et  $d_{C-N} = 3,57$  Å. B) Distances  $Ag-C = 2,70$  et  $2,77$  Å

## 2.5 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléïne

La liaison entre l'ion argent et la double liaison de la quinoléïne du monomère voisin est faible au regard de la littérature [194], les valeurs habituelles de ces distances étant généralement proches de 2,4 ou 2,5 Å. Cependant, dans un exemple d'Ikeda et Shinkai [195] l'on rencontre une distance C=C–Ag de 2,71 Å, cette valeur nous permet donc de prendre en compte l'interaction entre un doublet  $\pi$  délocalisé de l'aryle et l'ion  $\text{Ag}^+$  dans notre système. Ce dernier adopte donc une géométrie de type octaédrique fortement déformée.

L'association entre les dimères  $\text{M}_2\text{L}_2$  selon une direction de l'espace est assurée par des interactions  $\pi$ – $\pi$  entre les orbitales  $\pi$  aromatiques des quinoléïnes. Comme nous pouvons le voir sur la FIG. 2.10, chaque dimère est impliqué dans deux liaisons  $\pi$  avec chacun des deux dimères adjacents, les distances entre les centroïdes des différents groupements aromatiques impliqués dans cette interaction sont de 3,52 ; 3,53 ; 3,60 et 3,66 Å.

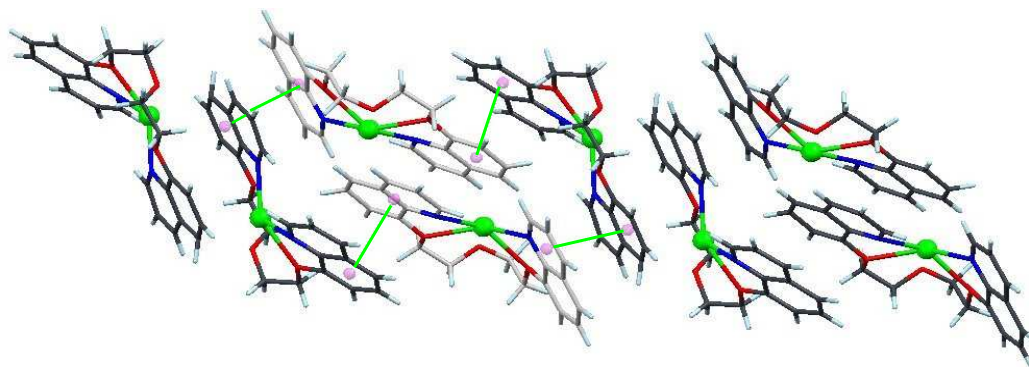


FIG. 2.10 – Représentation de la compaction sur une direction de l'espace par des interactions  $\pi$ – $\pi$ , un dimère est représenté avec des atomes de carbone plus clair pour plus de simplicité.

Selon une deuxième direction de l'espace, nous observons le même type d'interaction  $\pi$ – $\pi$ , comme le montre la FIG. 2.11, la distance entre les centroïdes des parties aromatiques qui interviennent dans cette interaction est de 3,43 Å. Les dimères  $\text{M}_2\text{L}_2$  s'associent donc à l'état solide par  $\pi$ –stacking pour former des plans bidimensionnels.

Enfin, les contre ions  $\text{SbF}_6^-$  assurent la compaction dans la troisième et dernière direction de l'espace par des liaisons hydrogène entre les fluors de l'hexafluoroantimonate et des atomes d'hydrogène portés tantôt par les parties quinoléïnes, tantôt par l'espaceur polyéthylène glycol. Les distance F–H sont comprises entre 2,22 et 2,66 Å (voir FIG. 2.12).

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

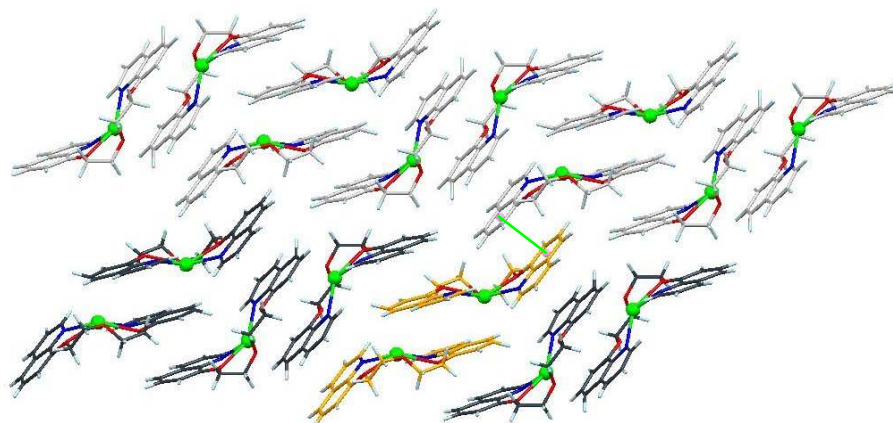


FIG. 2.11 – Représentation de la compaction sur une deuxième direction de l'espace par des interactions  $\pi$ - $\pi$ , pour plus de lisibilité nous avons coloré le fil 1-D mentionné dans la FIG. 2.10 en noir, et un dimère en orange.

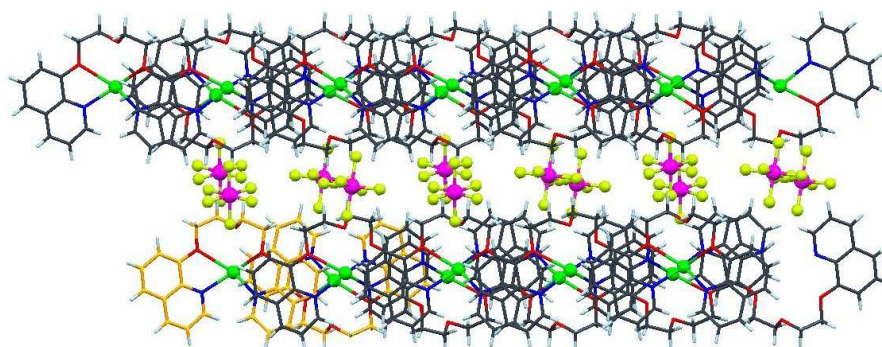


FIG. 2.12 – Représentation de la compaction entre les différents plans évoqués dans la FIG. 2.11 par liaison hydrogène entre les atomes de fluor des contre ions et des hydrogènes portés par le ligand. Un dimère  $M_2L_2$  est représenté en orange par soucis de clarté.

Dans son association avec l'ion  $Ag^+$ , le ligand **6** dispose d'un site de coordination secondaire au niveau de son espaceur PEG dont la flexibilité permet, en conformation *gauche*, un enroulement du ligand sur lui même. Cette flexibilité conduit à la formation d'une pince chélatante autour du cation argent. De plus, nous avons observé, lors de la formation de dimère, que la partie aromatique des ligands jouait le rôle d'un site de coordination secondaire supplémentaire en permettant l'établissement d'une liaison  $Ag-\eta^2$ .

### 2.5.2 Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage d'un sel de mercure et le ligand ayant un espaceur de type diéthylène glycol

Après diffusion d'une solution de chlorure de mercure dans une solution de ligand **6**, des cristaux ont été obtenus. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux révèle ce cristal est triclinique (P-1 voir s12 page 190).

Le composé résultant de l'association entre ce ligand et ce sel de mercure est un complexe discret dinucléaire de type  $M_2L$  (voir FIG. 2.13). Le ligand **6** adopte comme précédemment une conformation *gauche*. Cependant les angles dièdres  $O\widehat{C}C\widehat{O}$  sont, cette fois-ci, orientés dans le même sens, ne permettant ainsi pas au ligand d'adopter une géométrie conduisant à coordiner un seul centre métallique comme dans le cas précédent. Le ligand **6** coordine ici deux centres mercure. Les valeurs de ces angles dièdres  $O\widehat{C}C\widehat{O}$  sont de  $59^\circ$  et  $61^\circ$ . Les distances C-C mesurent 1,43 et 1,45 Å et les distances C-O mesurent 1,45 Å.

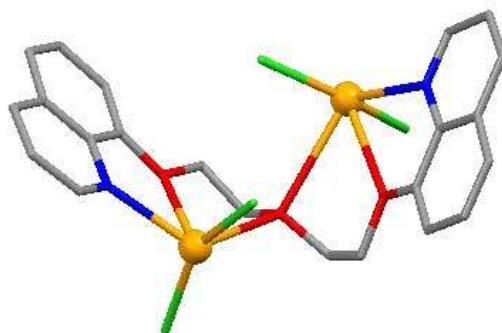


FIG. 2.13 – Représentation d'un complexe de type  $M_2L$   $[(HgCl_2)_2\mathbf{6}]$  obtenu par auto-assemblage du ligand **6** et de chlorure de mercure.

Le ligand **6** coordine ici deux atomes de mercure dont deux sites de coordination sont bloqués par des ligands chlorure ( $d_{Hg-Cl} = 2,33$  et  $2,36$  Å), ne permettant ainsi pas l'obtention du polymère de coordination raisonnablement envisageable. Les distances Hg-N mesurent 2,40 et 2,43 Å. Comme nous l'avons vu précédemment avec l'argent, l'atome central de la chaîne diéthylène glycol de l'espaceur joue le rôle de site de coordination secondaire en coordonnant chacun des deux centres métalliques distincts au travers de deux liaisons Hg-O dont les longueurs : 2,83 et 2,96 Å sont supérieures à celles rencontrées avec les atomes d'oxygène des extrémités  $d_{Hg-O} = 2,66$  Å.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

La géométrie des centres métalliques mercure est une pyramide à base carrée fortement déformée, les angles  $O\widehat{Hg}O$  étant de  $59^\circ$  et  $60^\circ$ , les angles  $O\widehat{Hg}N$  de  $63^\circ$  et  $64^\circ$  et les angles  $Cl\widehat{Hg}Cl$  mesurant  $151$  et  $155^\circ$ . La distance Hg–Hg étant supérieure à  $5 \text{ \AA}$ , nous n'observons pas d'interaction métal-métal.

L'association, à l'état solide, entre les complexes  $M_2L$  est assurée par des interactions  $\pi$ - $\pi$  intervenant entre les parties aromatiques des quinoléïnes. Les complexes peuvent être assimilés à des chevrons (*voir FIG. 2.14*) dont les sites d'interaction pointent vers l'intérieur.

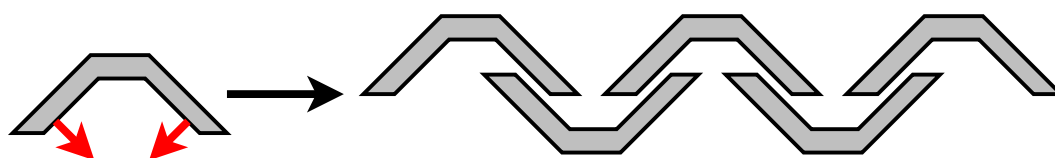


FIG. 2.14 – Représentation schématique de l'assemblage des complexes  $[(HgCl_2)_2\mathbf{6}]$ . les flèches rouges représentent l'orientation des quinoléïnes dans leurs interactions  $\pi$ .

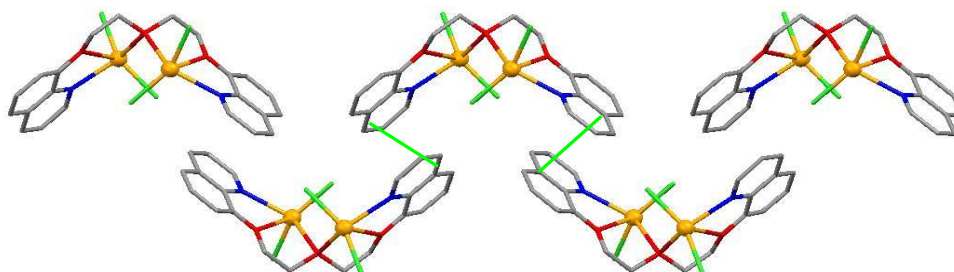


FIG. 2.15 – Représentation du réseau moléculaire 1-D obtenu par interaction  $\pi$  entre les complexes  $[(HgCl_2)_2\mathbf{6}]$ .

L'assemblage entre ces différentes unités métallo-organiques conduit à la formation d'un réseau 1-D de type escalier (*voir FIG. 2.14 et 2.15*) par interaction  $\pi$ , les distances entre les centroïdes des différentes parties aromatiques intervenant dans cette interaction étant de  $3,34$  et  $3,37 \text{ \AA}$ .

Les différents brins moléculaires sont compactés dans le cristal de façon parallèle, mais nous n'observons aucune interaction spécifique entre eux. Dans son association avec le mercure, et de façon identique au cas rencontré avec l'argent, le ligand **6** présente un site de coordination secondaire, mais cette fois-ci il coordine deux centres métalliques.



### 2.5.3 Complexes dinucléaires obtenus par auto-assemblage entre le ligand ayant le triéthylène glycol pour espaceur et des sels d'argent.

L'auto-assemblage par diffusion lente d'une solution de sel d'argent ( $\text{AgSbF}_6$  ou  $\text{AgPF}_6$ ) dans une solution de ligand **7** a conduit à l'obtention de monocristaux, les études réalisées sur ceux-ci ont montré que ces cristaux étaient orthorombiques (Pbcn, voir *s13 et s14 pages 192 et 194*). Les deux composés étant isostructuraux et le composé obtenu avec  $\text{AgPF}_6$  ayant déjà été décrit dans la littérature [196] nous ne décrivons que la structure obtenue avec l'hexafluoroantimonate d'argent.

Le composé résultant de l'auto-assemblage du ligand **7** et de l'hexafluoroantimonate d'argent est un complexe discret dinucléaire de type  $\text{M}_2\text{L}_2$ . Ici encore, le ligand adopte une conformation *gauche* au niveau de l'espaceur de type PEG. La valeur des angles dièdres  $\widehat{\text{OCCO}}$  est de  $64^\circ$  pour les deux ponts glycol des extrémités et de  $-64^\circ$  pour la partie centrale. Les distances C–C sont comprises entre 1,41 et 1,52 Å et les distances C–O entre 1,41 et 1,45 Å.

Chaque extrémité de ligand **7** vient coordonner un cation  $\text{Ag}^+$  différent *via* une pince chélatante formée par l'atome d'azote d'une quinoléine et l'atome d'oxygène de l'extrémité de l'espaceur situé en position 8 sur le noyau (voir *FIG. 2.16*). Les distances Ag–N mesurent 2,14 et 2,15 Å et les distances Ag–O 2,58 et 2,61 Å. Les angles mesurent  $175^\circ$  pour  $\widehat{\text{NAgN}}$ ,  $134$  et  $137^\circ$  pour  $\widehat{\text{OAgO}}$  et  $68$  et  $113^\circ$  pour  $\widehat{\text{NAgO}}$ .

La liaison de coordination n'est pas la seule force motrice qui conduit à l'obtention de ce complexe. Nous pouvons observer deux autres types d'interaction intervenant dans la stabilisation de l'ensemble.

Comme nous l'avons vu dans les cas précédents, les quinoléines peuvent elles aussi jouer un rôle de par leur aromaticité. C'est aussi le cas dans ce complexe puisque nous constatons l'existence d'interactions  $\pi$ – $\pi$  entre les quinoléines des deux ligands intervenant dans l'élaboration de ce complexe (*FIG. 2.17 A*). Les distances entre les centroïdes des parties aromatiques intervenant dans ce  $\pi$ -stacking sont de 3,37 et 3,38 Å.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

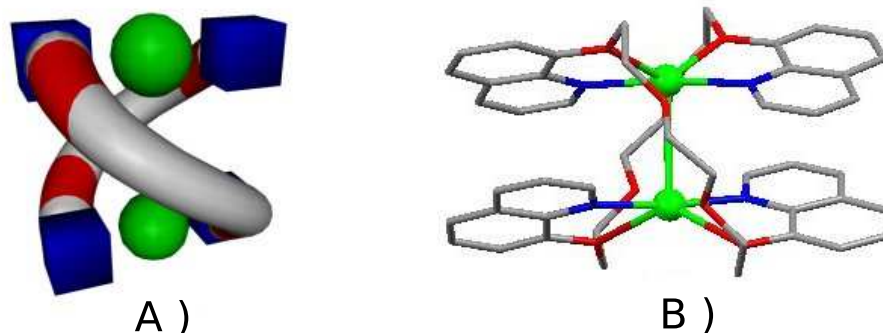


FIG. 2.16 – Représentations du complexe  $[7_2Ag_2]^{2+}$ . A) Schéma simplifié représentant la conformation du complexe. B) Vue selon l'axe cristallographique  $c$  de ce même complexe.

L'autre interaction supplémentaire favorisant la formation de ce complexe est une liaison Métal–Métal [111,197] dont la distance : 3,19 Å est parfaitement acceptable pour envisager cette liaison (FIG. 2.17 B)). La géométrie de l'argent est donc celle d'une pyramide à base carrée déformée.

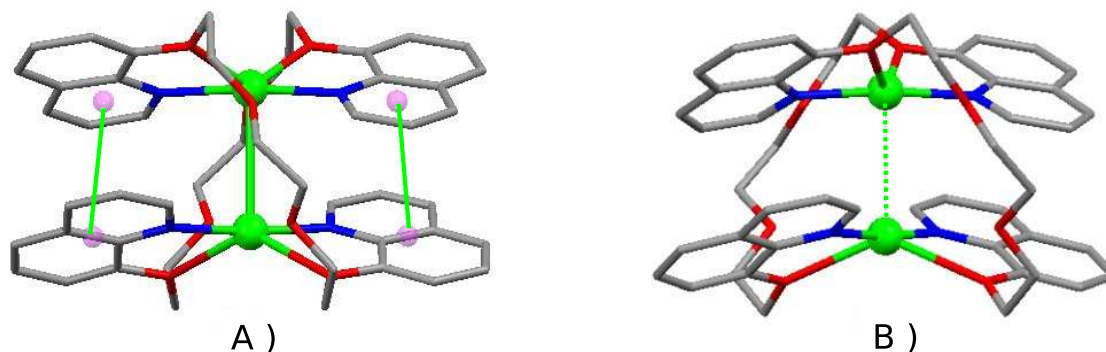


FIG. 2.17 – Représentations du complexe  $[7_2Ag_2]^{2+}$ . A) Vue montrant l'interaction de  $\pi$ -stacking entre les différentes parties aromatiques B) Vue montrant l'interaction Ag–Ag, liaison dont la distance mesure 3,19 Å.

Les quinoléines n'interviennent pas uniquement pour favoriser la formation du complexe dinucléaire, leur partie aromatique est également impliquée dans l'interaction entre différents complexes pour conduire à un pavage bidimensionnel par des interactions de  $\pi$ -stacking (FIG. 2.18 A)), les distances entre les parties aromatiques sont de l'ordre de 3,48 à 3,51 Å. Les complexes étant décalés les uns par rapport aux autres, les espaces vacants sont occupés par des contre-ions  $SbF_6^-$  et des molécules de solvant :  $CHCl_3$  (FIG. 2.18 B))

## 2.5 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléine

qui ne présentent aucune interaction spécifique avec le reste de l'ensemble.

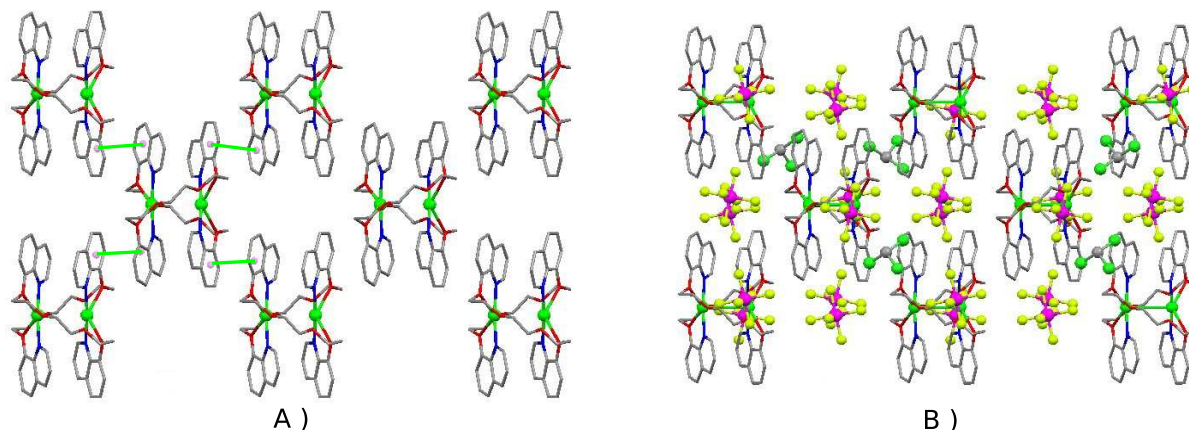


FIG. 2.18 – Représentations du pavage 2-D par interaction  $\pi$ - $\pi$ . A) Vue selon l'axe  $c$  du pavage dépourvu de solvant et de contre-ions. B) Vue selon l'axe  $c$  du même pavage contenant molécules de solvant et contre-ions.

Le ligand **7** ne présente pas de site de coordination secondaire dans son association avec un cation  $\text{Ag}^+$ , cependant comme dans les cas précédents, les entités coordinantes de type 8-hydroxyquinoléine sont des sites chélatants dihapto qui font intervenir leurs atomes d'azote et d'oxygène dans la coordination d'un cation métallique. Les atomes d'oxygène de l'espaceur PEG ne jouent ici aucun rôle.

### 2.5.4 Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage entre le ligand **9** et le chlorure de mercure

En faisant diffuser une solution de chlorure de mercure dans une solution contenant le ligand **9**, nous avons obtenu des cristaux. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux a permis d'en déterminer la structure. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (triclinique : voir s15 page 196). Le complexe discret résultant de cette association est du type  $\text{M}_2\text{L}$  (FIG. 2.19 A)).

Dans cette structure l'espaceur pentaéthylène glycol adopte différentes conformations au niveau de chaque pont glycol le composant (FIG. 2.19 A) et B)). Les deux ponts situés aux extrémités sont dans des conformations *gauche* de sens opposé l'une par rapport à l'autre : les angles dièdres  $\text{O}\widehat{\text{C}}\text{C}\text{O}$  mesurent  $60^\circ$ ;  $-71^\circ$ ;  $71^\circ$  et  $-60^\circ$ . Le pont glycol central quant à lui est dans une conformation *anti*, l'angle dièdre  $\text{O}\widehat{\text{C}}\text{C}\text{O} = 180^\circ$ . Les distances

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

C–C mesurent entre 1,49 et 1,52 Å et les distances C–O sont comprises entre 1,41 et 1,44.

Cette géométrie confère au ligand **9** deux sites de coordination divergents, les distances Hg–N mesurent 2,59 Å. Comme précédemment, le ligand présente des sites de coordination secondaires au niveau de la chaîne PEG. Les atomes d'oxygène participent à la coordination via deux liaisons courtes  $d_{\text{Hg-O}} = 2,73$  et 2,77 Å impliquant les atomes situés aux extrémités de la chaîne et une liaison plus longue avec les atomes d'oxygène du pont glycol central  $d_{\text{Hg-O}} = 3,03$  Å. Les angles autour du centre mercure mesurent 59° pour  $\widehat{\text{NHgO}}$ , 60° pour  $\widehat{\text{OHgO}}$  et 172° pour  $\widehat{\text{ClHgCl}}$ . La géométrie de coordination du mercure étant alors un octaèdre fortement déformé.

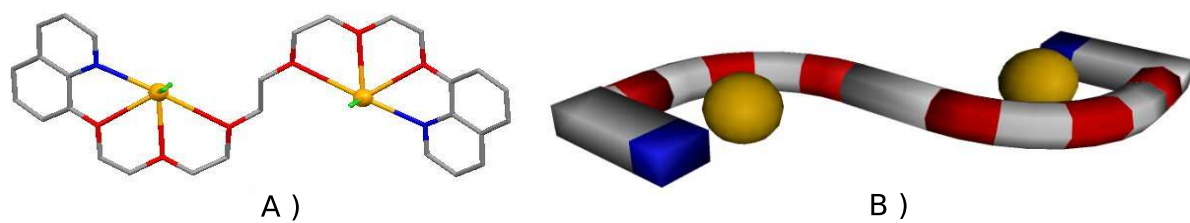


FIG. 2.19 – A) Représentation selon l'axe *b* du complexe issu de l'auto-assemblage du ligand **9** et du chlorure de mercure. B) Représentation schématique du même complexe.

Comme dans les exemples précédents, les quinoléines permettent l'établissement d'interactions  $\pi$ – $\pi$  pour conduire à la formation d'un réseau monodimensionnel par  $\pi$ –stacking, les distances entre les parties aromatiques intervenant dans cette interaction mesurent 3,55 Å (voir FIG. 2.20).

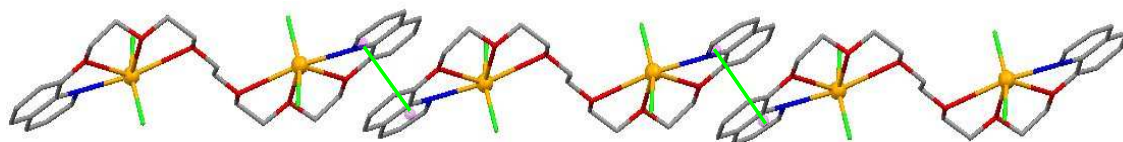


FIG. 2.20 – Représentation d'un fil moléculaire par  $\pi$ -stacking entre complexes **9**(HgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Aucune autre interaction spécifique n'est observée au sein de ce cristal, l'architecture finale ne résulte donc que du packing et d'interactions faibles.

## 2.6 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type PEG

### 2.6.1 Réseau moléculaire de coordination monodimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le ligand **10** et du chlorure de mercure

La diffusion lente d'une solution de chlorure de mercure dans une solution de ligand **10** conduit à la formation de cristaux incolores, l'étude par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'eux a montré que le composé cristallisait dans le groupe d'espace  $C2/c$  (Monoclinique *voir s16 page 198*).

Le ligand **10** adopte ici une conformation *gauche*, l'angle dièdre du pont glycol  $O\widehat{C}C\widehat{O}$  mesure  $88^\circ$ . La distance C–C est de  $1,51 \text{ \AA}$  et les distances C–O mesurent  $1,42 \text{ \AA}$ . Cette conformation, associée au greffage de l'espaceur en position 6 sur la quinoléine permet à ce tecton d'être bis-monodentate.

Les atomes d'azote de deux tectons consécutifs coordinent un centre métallique mercure *via* des liaisons Hg–N de  $2,47 \text{ \AA}$ , formant ainsi un polymère de coordination monodimensionnel (*voir FIG. 2.22*). Le centre métallique mercure possède dans sa sphère de coordination deux positions bloquées par des ligands chlorure ( $d_{Hg-Cl} = 2,37 \text{ \AA}$ ). Les angles  $N\widehat{H}gN$  et  $Cl\widehat{H}gCl$  mesurent respectivement  $82$  et  $147^\circ$ , la géométrie du mercure est donc celle d'un tétraèdre fortement déformé.

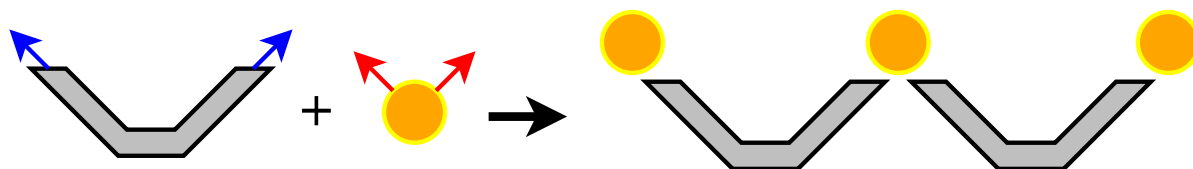


FIG. 2.21 – Représentation schématique de l'assemblage possible entre deux tectons coudés conduisant à un réseau 1-D de type escalier.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur



FIG. 2.22 – Représentation, selon l'axe cristallographique  $a$ , du réseau monodimensionnel de type escalier obtenu lors de l'auto-assemblage du tecton **10** et du chlorure de mercure.

La distance entre deux atomes de mercure consécutifs dans la chaîne est de 16,35 Å. D'un point de vue géométrique, le tecton **10** est coudé (angle  $\widehat{OCCO}$  de  $88^\circ$ ) tout comme son homologue métallique ( $82^\circ$ ), le réseau monodimensionnel résultant de leur association est ainsi de type escalier (voir FIG. 2.21).

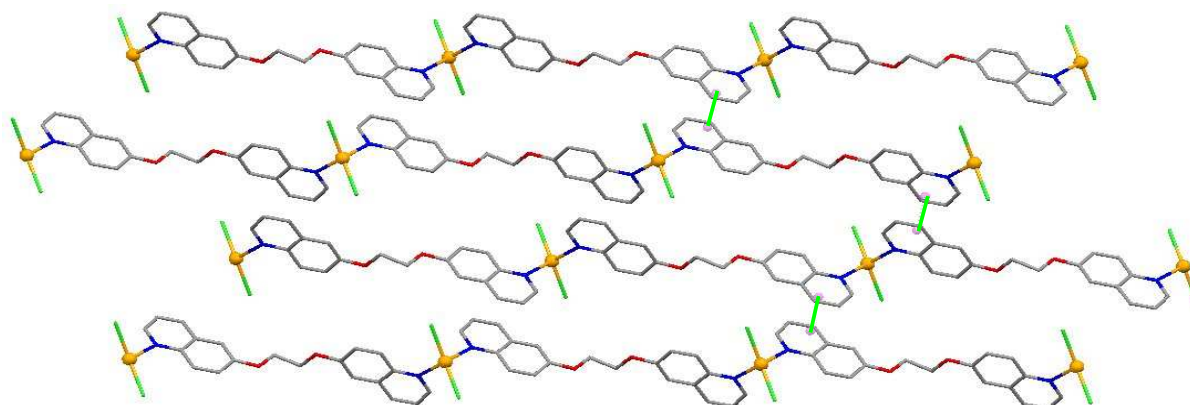


FIG. 2.23 – Représentation, selon l'axe cristallographique  $b$ , de l'interaction de type  $\pi$ -stacking entre les différents réseaux monodimensionnels.

Les fils moléculaires ne sont pas indépendants les uns des autres, en effet, comme dans les cas rencontrés précédemment avec des dérivés de 8-hydroxyquinoléine, la partie aromatique des ligands intervient dans des interactions de type  $\pi$ -stacking permettant, si l'on considère cette interaction plus faible, d'augmenter la dimensionnalité du réseau (voir FIG. 2.23). La distance entre les centroïdes des parties aromatiques intervenant dans cette association est de 3,35 Å. Cette proximité entre brins induite par cette interaction rend la distance Métal–Métal interchaîne plus courte que celle intrachaîne : 9,28 Å contre 16,35 Å.

Les plans issus du  $\pi$ -stacking forment une surface sinusoïdale dans les deux dimensions, composée de creux et de bosses à l'image d'un carton d'oeuf, ceux-ci s'emboîtent les uns dans les autres de façon décalée dans une seule direction de l'espace (voir FIG. 2.24

## 2.6 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type PEG

et 2.25), ceci réduit la distance Métal-Métal qui entre différents plans ne mesure plus que 8,18 Å.

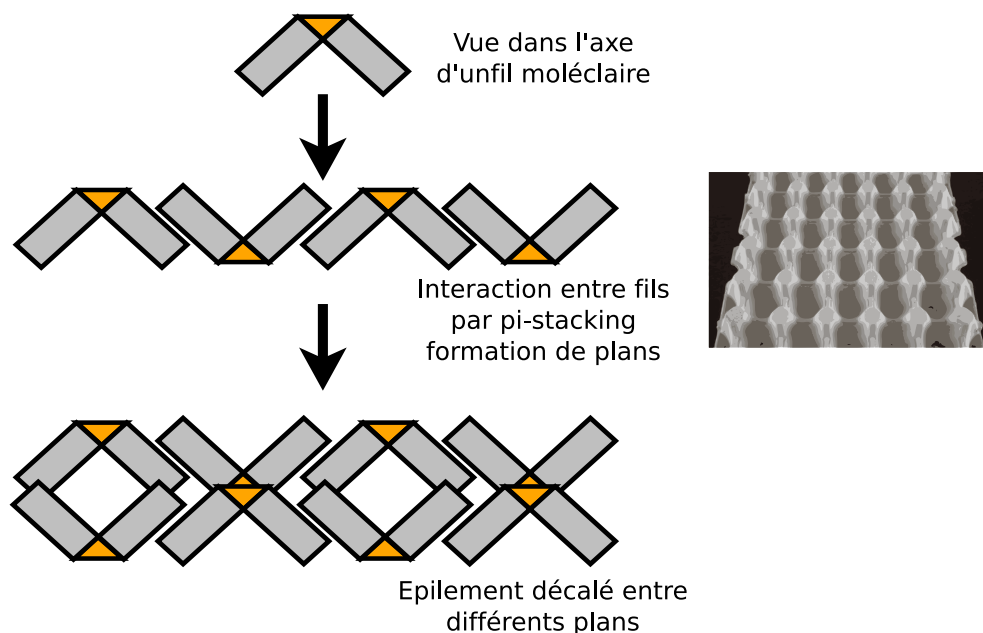


FIG. 2.24 – Schéma représentant l'interaction entre plans sinusoidaux "de type carton d'oeuf".

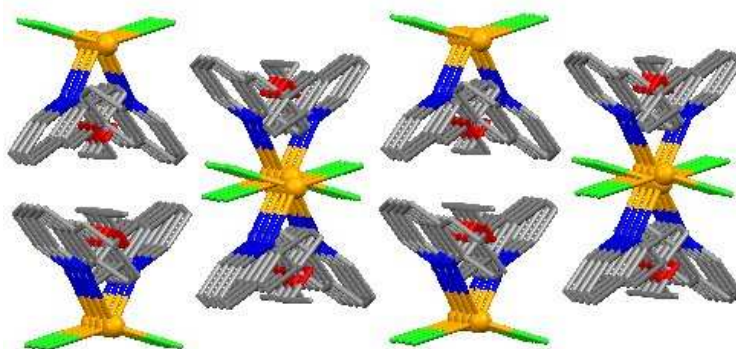


FIG. 2.25 – Vue représentant l'interaction entre deux plans sinusoidaux "de type carton d'oeuf".

Dans son association avec le mercure, le ligand **10** ne présente pas de site de coordination secondaire au niveau de son espaceur glycol, il conduit à la formation d'un réseau moléculaire de coordination monodimensionnel. La position en 6 de l'espaceur empêche la formation de site chélatant comme nous en avons rencontré précédemment, le choix de la

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

position de l'espaceur permet donc de moduler de manière relative la force de l'interaction primaire existant entre le ligand et le métal.

### 2.6.2 Complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage du ligand ayant le tétraéthylène glycol pour espaceur et un sel de mercure

La diffusion d'une solution de chlorure de mercure dans une solution du ligand **13** nous a permis d'obtenir des monocristaux incolores, l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux a révélé que le composé cristallise dans le groupe d'espace P-1 (Triclinique voir s17 page 199).

Le composé observé après analyse s'avère être un complexe dinucléaire  $M_2L$  où les deux centres métalliques sont parfaitement distincts contrairement aux cas mentionnés précédemment (FIG. 2.26 A)).

Le ligand **13** adopte ici une conformation *gauche*, les angles dièdres  $O\widehat{C}C\widehat{O}$  mesurent  $56^\circ$ ;  $61^\circ$ ;  $-56^\circ$  et  $-55^\circ$ . Les distances C-C sont comprises entre 1,49 et 1,50 Å et les distances C-O entre 1,41 et 1,44 Å. Cette conformation permet au ligand **13** d'adopter une géométrie en forme de U (FIG. 2.26 B)) dont les deux extrémités portent les groupements quinoléine et dont le centre et les montants sont constitués par la chaîne PEG.

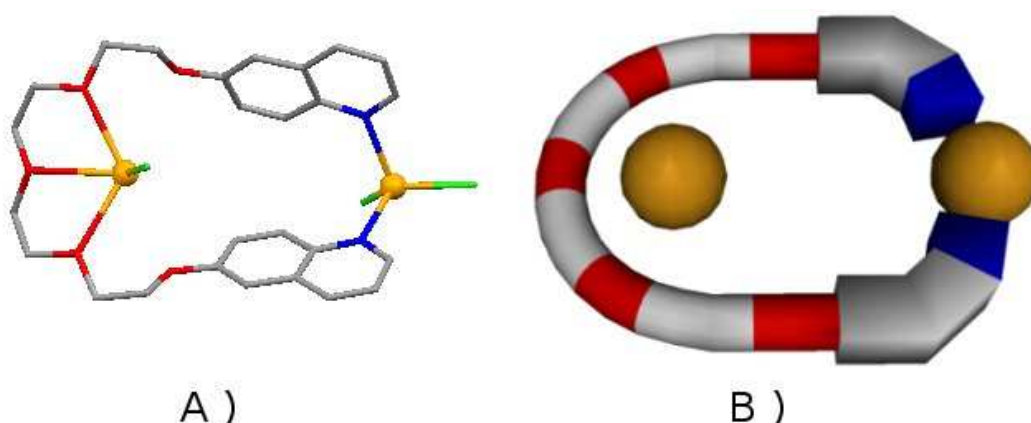


FIG. 2.26 – Complexe **13**(HgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. A) Vue du complexe. B) Représentation schématique de la géométrie du complexe.



## 2.6 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléïne ayant un espaceur de type PEG

---

Le ligand **13** coordine deux atomes de mercure dont deux positions sont déjà bloquées par des chlorures :

- Le premier, que nous noterons  $\text{Hg}^1$  est coordiné au niveau des deux sites de coordination primaires *via* deux liaisons  $\text{Hg}-\text{N}$  : les distances  $\text{Hg}^1-\text{N}$  mesurent 2,38 et 2,40 Å, l'angle  $\widehat{N\text{Hg}^1\text{N}}$  97°, les distances  $\text{Hg}^1-\text{Cl}$  2,39 et 2,40 Å et l'angle  $\widehat{\text{ClHg}^1\text{Cl}}$  127°, la géométrie du centre métallique  $\text{Hg}^1$  peut donc être assimilée à celle d'un tétraèdre déformé.
- Le second,  $\text{Hg}^2$  est quant à lui coordiné au niveau des sites de coordination secondaires constitués des atomes d'oxygène de la chaîne PEG que l'on peut comparer à une pseudo couronne d'éther. Le mercure est impliqué dans trois liaisons  $\text{Hg}-\text{O}$  avec les trois atomes d'oxygène centraux du PEG : les distances  $\text{Hg}^2-\text{O}$  mesurent 2,67 ; 2,68 et 2,73 Å, les angles  $\widehat{\text{OHg}^2\text{O}}$  61 et 62°. Les distances  $\text{Hg}-\text{O}$  avec les deux atomes d'oxygène des extrémités sont plus longues : 3,06 et 3,32 Å. Comme son homologue  $\text{Hg}^1$ ,  $\text{Hg}^2$  comporte deux ligands chlorure dans sa sphère de coordination : les distances  $\text{Hg}^2-\text{Cl}$  mesurent 2,30 Å et l'angle  $\widehat{\text{ClHg}^2\text{Cl}}$  166°. La géométrie du centre métallique  $\text{Hg}^2$  peut donc être décrite comme celle d'une bipyramide trigonale fortement déformée.

La distance entre les deux atomes de mercure 7,87 Å est relativement longue et ne permet pas d'envisager des interactions Métal–Métal.

Ici encore les parties aromatiques des quinoléïnes conduisent à la formation de plans (*FIG. 2.27 B*), par des interaction de  $\pi$ -stacking, les distances entre les centroïdes des parties aromatiques impliquées dans cette interaction varient de 3,26 à 3,44 Å. Les complexes adoptent une géométrie coudée par rapport à la disposition de leurs parties aromatiques, chacune d'entre elles présente deux faces susceptibles d'interagir, cependant sur les quatre sites  $\pi$  de chaque complexe seulement trois conduisent à ce type d'interaction (*FIG. 2.27 A*).

Les plans sont empilés entre eux sans aucune interaction spécifique. Lors de son association avec du chlorure de mercure le ligand **13** a montré qu'il présentait deux types de site de coordination, des sites primaires : azotes des entités quinoléïnes et des sites secondaires matérialisés par les atomes d'oxygène de la chaîne PEG servant d'espaceur. Ce ligand présente aussi des sites d'interaction  $\pi$ - $\pi$  permettant, si l'on prend en considération cette faible interaction, l'élaboration d'un réseau moléculaire bidimensionnel.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

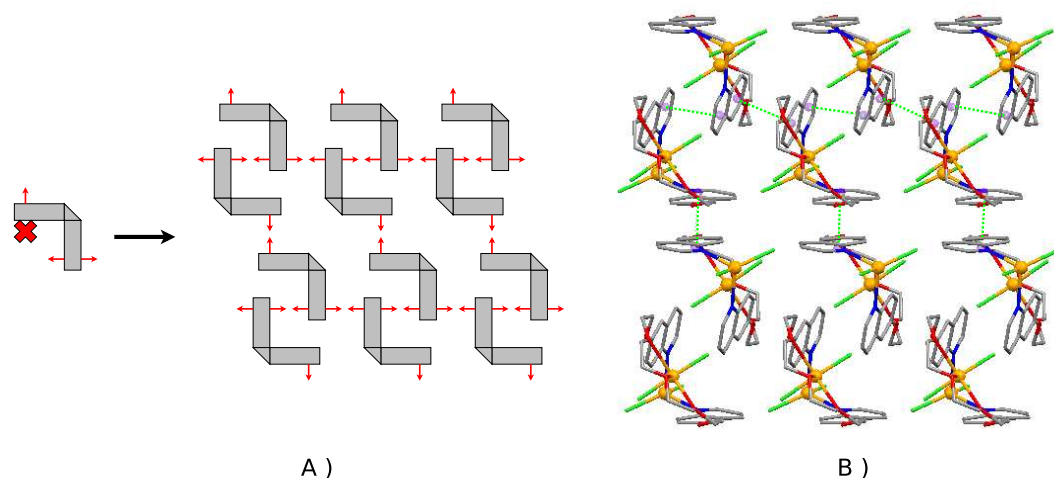


FIG. 2.27 – A) Schéma représentant l'assemblage entre différents complexes par  $\pi$ -stacking, les flèches représentent les 3 interactions, la croix montre qu'un des quatre sites n'est impliqué dans aucune interaction. B) Représentation d'un plan issu des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre différents complexes.

### 2.6.3 Complexe trinuéculaire obtenu par auto-assemblage du ligand ayant le pentaéthylène glycol pour espaceur et un sel d'argent

La diffusion lente d'une solution d'hexafluoroarsenate d'argent dans une solution de ligand **14** permet d'obtenir des monocristaux incolores. L'analyse par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux révèle que le composé cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  (Monoclinique voir *s18 page 201*).

L'analyse révèle que le composé issu de l'assemblage du ligand **14** et d'un sel d'argent est un complexe trinuéculaire de type  $M_3L_3$  (voir FIG. 2.28). Les ligands adoptent deux géométries différentes (voir FIG. 2.29), l'un de symétrie  $C_2$  (ligand A), les 2 autres asymétriques (B : jaune et C : gris).

Les ligands adoptent une conformation *gauche* au niveau des ponts glycol de l'espaceur, cependant dans le cas du ligand A, les sites de coordination primaires sont orientés de part et d'autre du plan formé par l'espaceur (FIG. 2.29 A)), alors que les mêmes sites des deux autres ligands (B et C) pointent dans la même direction (FIG. 2.29 B) et C)).

## 2.6 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type PEG

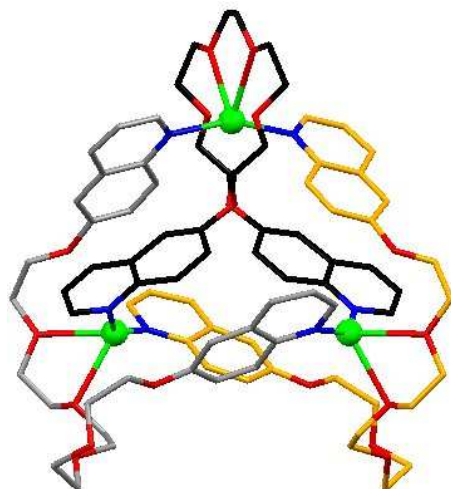


FIG. 2.28 – Vue représentant le complexe trinuéculaire, les contre-ions et molécules de solvant ne sont pas représentés par souci de clarté.

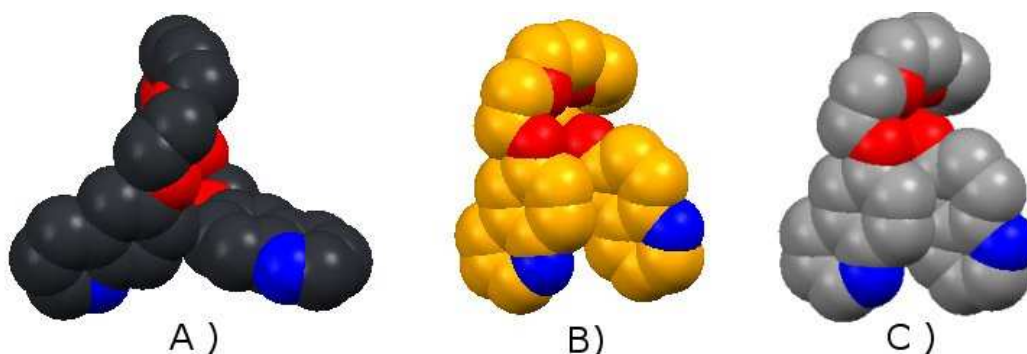


FIG. 2.29 – Représentations des trois ligands composant le complexe  $[(\mathbf{14})_3(\text{Ag})_3]^{3+}$ . A) vue du ligand A ayant une géométrie  $C_2$ , B) et C) Vue des deux autres ligands (B et C) ayant une géométrie identique.

Les valeurs des distances C–C et C–O et celles des angles dièdres des espaceurs des ligands sont reportées dans le *Tableau 2.1*.

Chaque ligand coordine deux atomes d'argent au niveau de ses sites de coordination primaires, formant ainsi un métallamacrocycle [3+3] (*voir FIG. 2.30*), les distances Ag–N mesurent 2,17 et 2,19 Å pour les atomes d'argent A–Ag–B et A–Ag–C alors que les distances Ag–N au niveau du cation  $\text{Ag}^+$  coordonné par B et C mesurent 2,20 Å.

**Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur**

	$\widehat{OCCO}$ en °	$d_{C-C}$ en Å	$d_{C-O}$ en Å	
ligand C2 (FIG. 2.29 A))	77	1,50	1,42	1,42
	-64	1,48	1,39	1,41
	43	1,58	1,35	1,35
	-64	1,48	1,41	1,39
	77	1,50	1,42	1,42
autres ligands (FIG. 2.29 B) et C))	69	1,54	1,41	1,36
	55	1,47	1,57	1,49
	49	1,48	1,51	1,31
	-97	1,44	1,27	1,38
	80	1,49	1,41	1,38

TAB. 2.1 – Tableau récapitulatif des distances C-C et C-O et angles dièdres au niveau de l'espaceur pentaéthylène glycol des deux types de ligand **14** dans le complexe trinuéculaire d'argent.

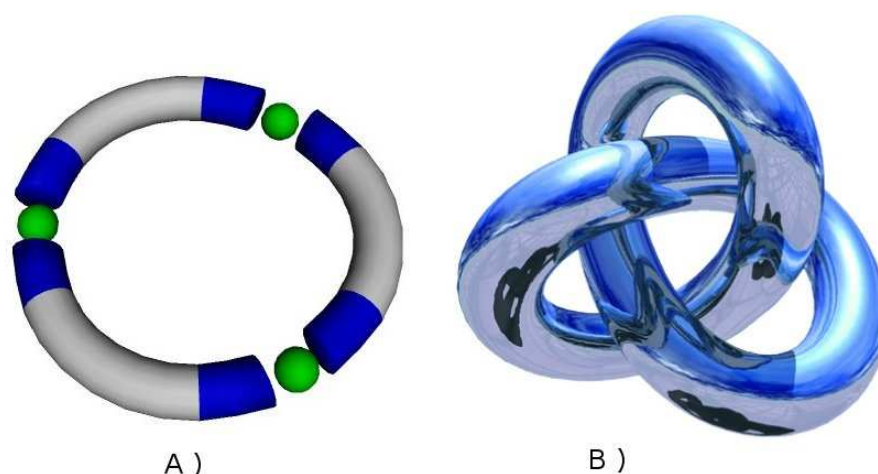


FIG. 2.30 – A) Représentation schématique d'un métallamacrocycle [3+3]. B) Représentation schématique du métallamacrocycle de type nœud de trèfle obtenu.

Le composé obtenu n'est pas un simple métallamacrocycle, mais un nœud de trèfle [198, 199] (FIG. 2.30 B)). Un tel nœud est nécessairement chiral (voir FIG. 2.32), il est donc important de noter que le groupe d'espace dans lequel le composé cristallise est achi-ral puisqu'il contient un centre d'inversion, nous retrouvons donc les deux énantiomères p et m au sein du cristal (voir FIG. 2.31), l'ensemble final est par conséquent racémique. L'absence de résolution de chiralité s'explique par le fait que ni les ligands, ni les centres métalliques ni même les solvants utilisés ne présentent de chiralité.

## 2.6 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type PEG

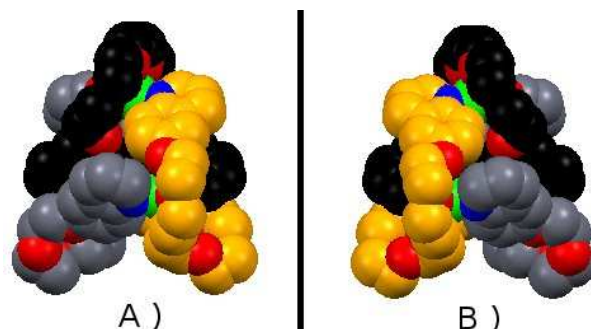


FIG. 2.31 – Représentation des deux énantiomères obtenus dans le même cristal. A) Énantiomère P. B) Énantiomère M.

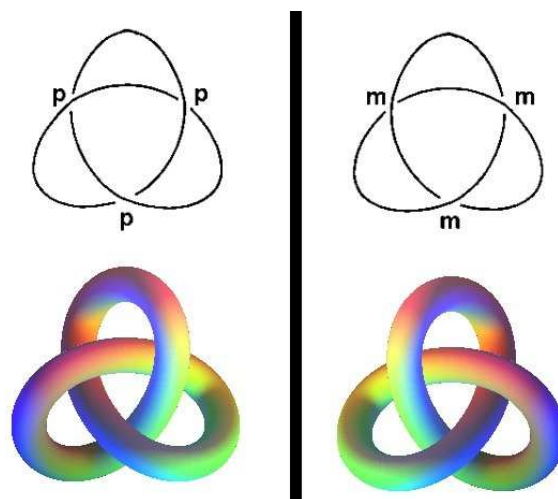


FIG. 2.32 – Représentation des deux énantiomères M et P de nœuds de trèfle.

L'obtention de nœud peut être spontanée comme dans l'exemple de nœud basé sur des oligoamides étudié par Vögtle [200], mais d'une façon générale, la formation de nœud est favorisée chimiquement par effet template comme dans l'exemple de nœud de trèfle obtenu par le groupe de J.-P. Sauvage [201], cette approche restant laborieuse vu le nombre d'étapes de synthèse qu'elle représente.

Le cas de notre nœud est "à mi parcours" des exemples de Vögtle et Sauvage, il se forme spontanément par auto-assemblage mais c'est l'entrelacement induit par coordination des atomes d'argent au niveau des sites secondaires (effet template) qui permet de le former. Une démétallation briserait l'édifice puisque les ions  $\text{Ag}^+$  ont un rôle de connecteur et permettent aussi l'interpénétration responsable de la formation de cette architecture.

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

Comme nous l'avons mentionné auparavant, chaque ligand coordine deux ions  $\text{Ag}^+$  au niveau de ses deux sites de coordination primaires (azote des quinoléines). De plus, les atomes d'oxygène de l'espaceur de chaque ligand coordinent l'argent faisant la jonction entre les deux autres ligands *via* deux liaisons  $\text{Ag-O}$  (voir FIG. 2.28). Les distances et les angles ont été reportés dans le *Tableau 2.2*.

	$d_{\text{Ag-O}}$ en Å	$\widehat{\text{OAgO}}$ en °	$\widehat{\text{NAgN}}$ en °	géométrie de l'argent
Ligand A (FIG. 2.29 A))	2,61	64	157	tétraédre déformé
Ligand B et C (FIG. 2.29 B) et C))	2,60 2,62	64	148	tétraédre déformé

TAB. 2.2 – *Tableau récapitulatif des distances Ag-O et des angles  $\widehat{\text{OAgO}}$  et  $\widehat{\text{NAgN}}$  au niveau des atomes d'argents coordonnés par les espaceurs des ligands.*

Au sein d'un nœud, les ions argent forment un triangle isocèle dont la base mesure 7,56 Å et les côtés 7,68 Å. L'espace vacant entre les différents nœuds est occupé par les molécules de chloroforme et des contre-ions (voir FIG. 2.33), certains de ces derniers interviennent dans la compaction de l'ensemble par des liaisons hydrogène entre les atomes de fluor et des atomes d'hydrogène des espaceurs des ligands  $d_{\text{F-H}} = 2,53$  Å, ces liaisons hydrogène sont la seule interaction spécifique que l'on rencontre entre les nœuds.

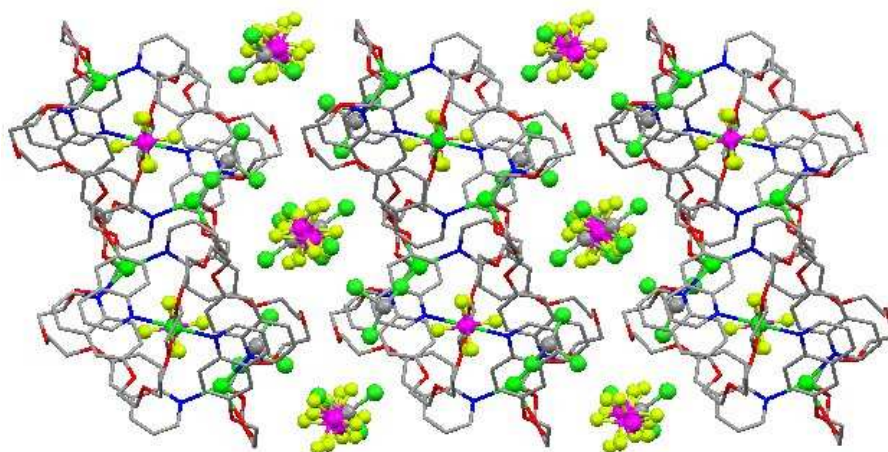


FIG. 2.33 – *Vue selon l'axe cristallographique b de l'empilement dans la maille élémentaire entre les différents nœuds, les contre-ions et les molécules de solvant.*

## 2.7 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type xylène

---

En conclusion nous noterons que le ligand **14** présente deux sites de coordination primaires permettant de former un métallamacrocycle, l'entrelacement de celui-ci permet l'obtention d'un nœud de trèfle moléculaire. Cet entrelacement est permis par la présence, au niveau de la chaîne de l'espaceur d'hétéroatomes jouant le rôle de sites de coordination secondaires.

## 2.7 Étude des structures obtenues avec des dérivés de 6-hydroxyquinoléine ayant un espaceur de type xylène

### 2.7.1 Réseau de coordination monodimensionnel obtenu par association du ligand **15** et de chlorure de cobalt

La diffusion lente d'une solution de chlorure de cobalt dans une solution contenant le ligand **15** conduit à l'obtention de cristaux bleus, l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux révèle que le composé cristallise dans le groupe d'espace C2/c (Monoclinique *voir s19 page 203*).

Le cristal est composé de ligand **15**, de CoCl<sub>2</sub> et de chloroforme dans un ratio 1 / 1 / 1. L'espaceur du tecton organique **15** est un dérivé de paraxylène dont chacun des deux méthyles a été fonctionnalisé par une 6-hydroxyquinoline. Les atomes d'oxygène assurant la jonction éther entre espaceur et groupement coordonnant sont situés de part et d'autre du plan du noyau aromatique de l'espaceur, ( $d_{C-O} = 1,43 \text{ \AA}$ ,  $d_{C(arom)-O} = 1,37 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{COC} = 118^\circ$ ), l'angle de torsion entre les fonctions coordinantes et le plan de l'espaceur mesure  $28^\circ$  et l'angle de torsion  $\widehat{OCCO}$  entre les deux atomes d'oxygène est de  $180^\circ$ . Cette disposition permet au ligand d'adopter une géométrie linéaire, les sites de coordination seront par conséquent parfaitement divergents.

L'interconnexion de deux ligands consécutifs par le chlorure de cobalt a permis la formation d'un réseau moléculaire monodimensionnel (*voir FIG. 2.35*). La distance Co-N est de  $2,04 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{NC_oN}$  mesure  $110^\circ$ . Le centre métallique cobalt est porteur de deux ligands chlorures ( $d_{Co-Cl} = 2,25 \text{ \AA}$  et l'angle  $\widehat{ClCoCl} = 110^\circ$ ). La géométrie du centre métallique est par conséquent celle d'un tétraèdre dont deux des sites d'interaction sont

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

bloqués, celui-ci a donc la géométrie d'un tecton coudé, qui associé à notre tecton organique suffisamment rigide forme un fil moléculaire de type "zig-zag" (voir FIG. 2.34).

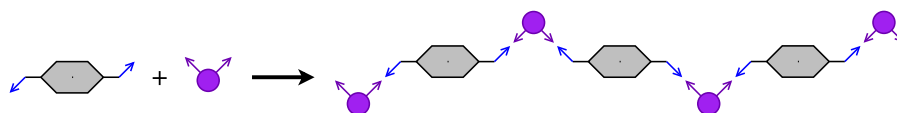


FIG. 2.34 – Représentation schématique de l'assemblage d'un tecton métallique coudé et d'un tecton organique bis-monodentate ayant des sites divergents.

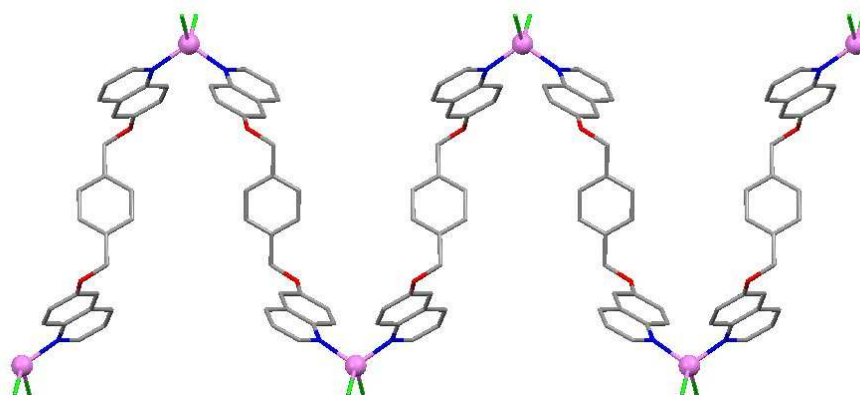


FIG. 2.35 – Vue selon l'axe cristallographique  $c$  d'une portion du fil moléculaire de coordination obtenu par auto-assemblage du ligand **15** et de chlorure de cobalt.

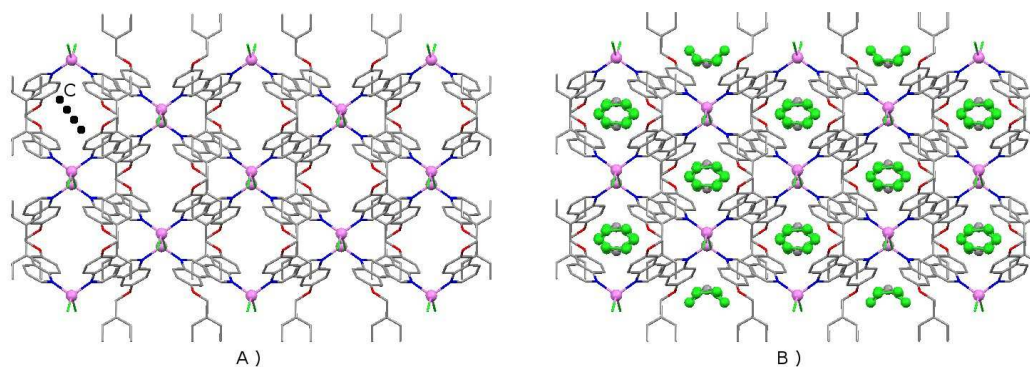


FIG. 2.36 – Vues selon l'axe cristallographique  $c$ . A) Vue sans les molécules de solvant. B) Vue identique avec les molécules de solvant. C) distance H-H de 4,43 Å.

Les fils moléculaires sont empilés dans le cristal sans interaction particulière entre eux, cependant on observe selon l'axe cristallographique  $c$  l'existence de canaux où se retrouvent les molécules de solvant désordonnées : CHCl<sub>3</sub> (voir FIG. 2.36). La distance entre 2 atomes d'hydrogène de noyaux aromatiques pointant à l'intérieur de ces canaux est de 4,43 Å.



### 2.7.2 Métallamacrocycle ( $M_2L_2$ ) obtenu par association du ligand **16** et de chlorure de cobalt

Des cristaux bleus ayant une forme pyramidale ont été obtenus par diffusion d'une solution de chlorure de cobalt dans une solution contenant le ligand **16**. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux révèle que le composé cristallise dans le groupe d'espace  $I4(1)/acd$  (Tétragonal voir s20 page 205). Celui-ci n'est composé uniquement que de ligand **16** et de  $CoCl_2$  dans un ratio 1/1.

Les atomes d'oxygène situés sur les méthyles en position *ortho* de l'espaceur pointent de part et d'autre du plan du noyau aromatique le composant, l'angle de torsion entre ces deux atomes étant de  $120^\circ$ , ceci oriente de façon divergente les sites de coordination de ce ligand organique. La géométrie de celui-ci est par conséquent coudée (FIG. 2.37 A)) tout comme celle de son homologue métallique ( $d_{Co-Cl} = 2,24 \text{ \AA}$  et l'angle  $Cl\widehat{Co}Cl = 114^\circ$ ), cette orientation des sites d'interaction conduit à l'obtention non pas d'un réseau moléculaire mais d'un métallamacrocycle  $M_2L_2$  (FIG. 2.37 B)). Les distances Co–N mesurent  $2,05 \text{ \AA}$  et les angles  $N\widehat{Co}N$   $104^\circ$ , la géométrie des centres métalliques cobalt est donc tétraédrique. La distance entre deux atomes de cobalt est de  $11,99 \text{ \AA}$ .

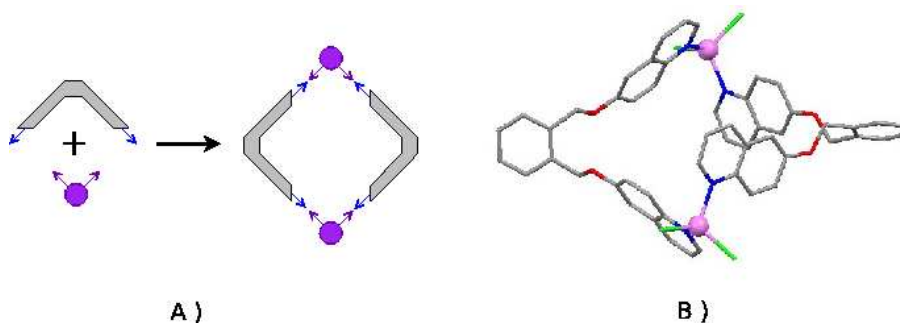


FIG. 2.37 – A) Représentation schématique de l'assemblage entre deux tectons coudés conduisant à l'obtention d'un cycle. B) Représentation du métallamacrocycle **16**<sub>2</sub>( $CoCl_2$ )<sub>2</sub>.

Les métallamacrocycles s'associent entre eux au sein du cristal par des interactions de  $\pi$ -stacking entre les différentes parties aromatiques des quinoléïnes des ligands. Les distances entre les centroïdes des parties aromatiques impliquées dans cette interaction mesurent  $3,46 \text{ \AA}$ .

## Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur

---

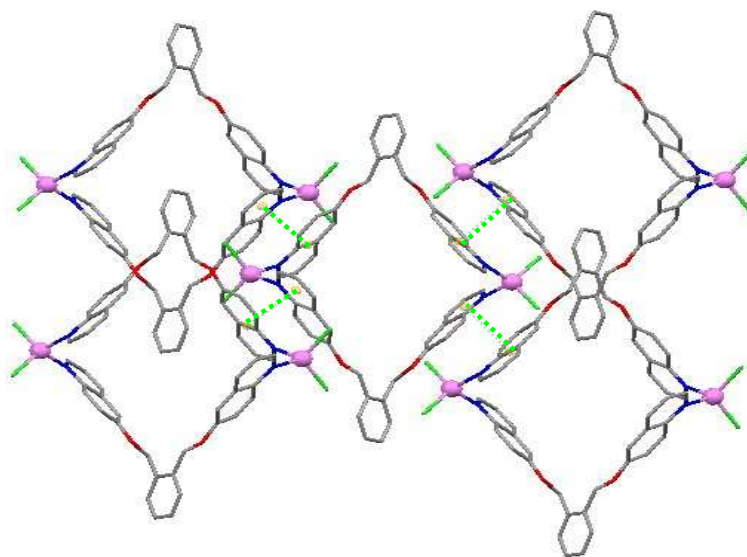


FIG. 2.38 – Vue représentant l'association entre plusieurs métallamacrocycles par des interactions de  $\pi$ -stacking.

Les sites d'interaction  $\pi$ - $\pi$  sont portés par les sommets d'un tétraèdre déformé, conduisant ainsi à la formation d'un réseau tridimensionnel de type diamant (voir FIG. 2.38), les angles entre les centres de ces interactions et le barycentre d'un métallamacrocycle sont compris entre  $78$  et  $129^\circ$ . La distance Co-Co intermotif est de  $8,31 \text{ \AA}$ .

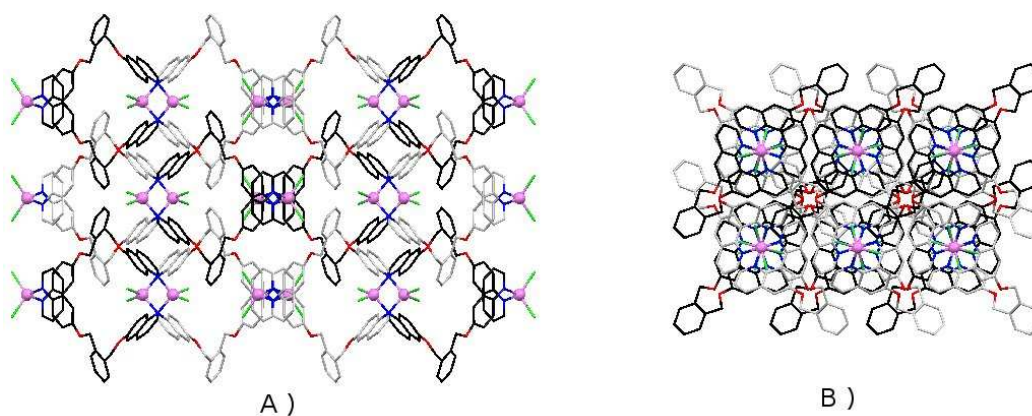


FIG. 2.39 – A) Représentation selon l'axe cristallographique  $b$  de l'interpénétration entre 2 réseaux 3-D de type diamant. B) Même représentation selon l'axe  $c$ .

L'organisation tridimensionnelle de type diamant permet généralement d'obtenir de vastes cavités, celles-ci sont en réalité occupées par un deuxième réseau moléculaire du

même type, l'ensemble est alors doublement interpénétré (*voir FIG. 2.39*). Cette interpénétration ne résulte d'aucune interaction spécifique. La distance minimale Co–Co entre les différents réseaux est plus faible que celles rencontrées précédemment mais reste toutefois trop longue pour en déduire une quelconque interaction : 6,99 Å.

## 2.8 Conclusion

Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés à l'influence de la position de l'espaceur et de sa longueur et nous avons ainsi cherché à moduler de façon relative la force d'interaction au niveau du site de coordination primaire de différents ligands. De plus, nous avons souhaité étudier l'influence de la nature même de l'espaceur en remplaçant les PEG très flexibles par des dérivés de xylène plus rigides.

Nous pouvons noter différents points importants découlant de cette analyse, ceux-ci sont reportés dans le *Tableau 2.3*. Il faudra tout d'abord comparer la présence ou non de site chélatant par rapport à la position de l'espaceur, ainsi que leur nature. Ensuite, il faudra comparer l'effet de la longueur de la chaîne, et ainsi de sa flexibilité, sur l'auto-assemblage entre nos briques organiques et des métaux. Les structures cristallographiques ayant été obtenues avec deux métaux différents il sera par conséquent judicieux de les mettre en parallèle. Enfin, les ligands ayant un espaceur plus rigide et dépourvu de sites de coordination secondaires potentiels pourront être comparés entre eux et à leurs homologues plus flexibles.

### Effet de la position

Nous pouvons mettre en parallèle la présence ou non de site de coordination secondaire avec la position sur laquelle ont été greffés les espaceurs flexibles PEG. En effet, lorsque ceux-ci sont greffés en position 8 nous observons, quelle que soit la longueur de la chaîne et indépendamment du métal, l'existence d'une pince chélatante comprenant au minimum l'atome d'azote de la fonction quinoléine et l'atome d'oxygène voisin assurant la jonction éther entre l'espaceur et le groupement coordinant. De plus, dans le cas de la position 8, les atomes d'oxygène de l'espaceur peuvent jouer le rôle de site de coordination secondaire en venant coordonner le centre métallique déjà coordiné par le site primaire.

Le cas du greffage en position 6 est différent, en effet, l'existence de site chélatant

TAB. 2.3 – Tableau récapitulatif des résultats obtenus dans le chapitre 2.

Série de ligands	Espaceur	Métal	Autres ligands	Chélatant	Nombre d'interactions métal-ligand	Coord. sites second.	Autres interactions	Topologie
H8-G	2P	Ag	Non	Oui	2 N et 3 O	Oui	$\pi-\pi$ et $Ag-\eta^2$	ML
	2P	Hg	2 $Cl^-$	Oui	$2 \times (1 N \text{ et } 2 O)$	Oui	$\pi-\pi$	$M_2L$
	3P	Ag	Non	Oui	$2 \times 2 \times 2 (N+O)$	Non	$Ag-Ag$ et $\pi-\pi$	$M_2L_2$
	5P	Hg	2 $Cl^-$	Oui	$2 \times 4 (1 N + 3 O)$	Oui	$\pi-\pi$	$M_2L$
H6-G	1P	Hg	2 $Cl^-$	Non	$2 \times 1 (1 N)$	Non	$\pi-\pi$ et $M-\eta^2$	Réseau 1-D
	4P	Hg	2 $Cl^-$	Oui	2 N et 3 O	Oui	$\pi-\pi$	$M_2L$
	5P	Ag	Non	Oui	$2 \times 1 N \text{ et } 2 O$	Oui	—	Nœud $M_3L_3$
H6-Xyl	p-xyl	Co	2 $Cl^-$	Non	$2 \times 1 N$	—	—	Réseau 1-D
	o-xyl	Co	2 $Cl^-$	Non	$2 \times 1 N$	—	$\pi-\pi$	$M_2L_2$

**Légende :**

H6-G :	Quinoléine avec espaceur PEG greffé en position 6	1P :	espaceur éthylène glycol
H8-G :	Quinoléine avec espaceur PEG greffé en position 8	2P :	espaceur diéthylène glycol
H6-Xyl :	Quinoléine avec espaceur xylène greffé en position 6	3P :	espaceur triéthylène glycol
Chélatant :	Formation d'une pince chélatante	4P :	espaceur tétraéthylène glycol
Autres ligands :	Présence éventuelle d'autres ligands dans la sphère de coordination du métal	5P :	espaceur pentaéthylène glycol
		o-xyl :	espaceur dérivé d' <i>ortho</i> -xylène
		p-xyl :	espaceur dérivé de <i>para</i> -xylène

est possible, cependant ceux-ci coordinent un centre métallique distinct, ce sont des sites de coordination secondaires et non plus primaires. L'existence de tels sites est possible grâce à la flexibilité et à un nombre d'oxygène suffisant au niveau de l'espaceur lui permettant de s'enrouler autour d'un deuxième métal.

### Effet de la longueur de la chaîne

La flexibilité du ligand est directement corrélée à la longueur de l'espaceur. Cette flexibilité associée à la présence d'hétéroatomes permet au ligand d'offrir des sites chélatants en s'enroulant littéralement autour d'un centre métallique (exemple du nœud de trèfle). La nature primaire ou secondaire du site chélatant dépend de la position de la jonction espaceur/groupement coordinant.

Dans le cas de chaîne plus courte, par conséquent peu flexible et dépourvue d'atome d'oxygène susceptible de jouer le rôle de site de coordination secondaire, seuls les atomes d'azote interviennent dans la coordination des centres métalliques, comme dans le cas du ligand **10** (1 pont éthylène glycol) qui conduit à l'obtention d'un polymère de coordination.

### Le métal

Nous avons utilisé deux types de centre métallique, des cations  $\text{Ag}^+$  et des sels  $\text{HgCl}_2$ . Les cations argent ont une sphère de coordination parfaitement accessible, ceci explique la formation d'entités complexes telles que le nœud de trèfle obtenu avec le ligand **14**. Nous pouvons aussi remarquer que dans la formation d'entités discrètes l'argent a toujours conduit à des composés de type  $\text{M}_n\text{L}_n$  où le nombre de ligand est égal au nombre de centre métallique alors que le chlorure de mercure a, quant à lui, permis l'obtention de composés de type  $\text{M}_2\text{L}$ . Cette différence est due au fait que le mercure a une partie de sa sphère de coordination totalement occupée par les deux ligands chlorure, empêchant ainsi la coordination d'un autre ligand sur ces centres métalliques. Ceci n'est pas le cas avec le cation  $\text{Ag}^+$  dont l'accessibilité à la sphère de coordination est totale.

### Espaceur rigide

Le cas des ligands **15** et **16** est plus atypique, en effet ils ne disposent ni d'un espaceur flexible, ni de site de coordination secondaire, c'est donc uniquement la position des groupements coordinant sur l'espaceur qui gouverne l'assemblage, ainsi lorsque le ligand

## **Modulations de la force relative des interactions primaires et secondaires par la position et la nature de l'espaceur**

---

adopte une géométrie linéaire l'on obtient un polymère de coordination et lorsque le tecton adopte une géométrie coudée nous avons obtenu un métallamacrocyle.

## Chapitre 3

# Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

**A**près avoir tenté de moduler la force de coordination du site primaire en modifiant la position de l'espaceur sur les entités coordinantes, nous avons cette fois souhaité introduire une contribution électrostatique sur les sites de coordination primaires dans un premier temps puis sur les sites d'interaction secondaires. Pour cela, nous avons utilisé des acides carboxyliques comme entités coordinantes, puis nous avons introduit sur nos briques organiques des fonctions amidines capables, lorsqu'elles sont protonées, de donner lieu à des liaisons hydrogène et à des interactions électrostatiques (voir la liste des ligands pages 112 à 113).

### 3.1 Objectifs et stratégie

Afin d'introduire un caractère électrostatique supplémentaire sur les sites de coordination primaires, nous avons substitué les entités basées sur des cycles aromatiques azotés précédemment utilisées par des groupements porteurs d'une ou deux fonctions acide carboxylique (dérivés d'acide benzoïque ou d'acide isophtalique) qui seront reliés par des espaceurs flexibles de type polyéthylène glycol ou plus rigides (dérivés de xylène). Ces ligands disposeront de deux ou quatre sites de coordination primaires de type carboxylate. Lors de l'utilisation d'espaceurs dérivés de polyéthylène glycol, leurs atomes d'oxygène seront susceptibles de jouer le rôle de sites de coordination secondaires (*FIG. 3.1 A), B) et C)*).

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

Nous avons ensuite décidé de modifier les sites d'interaction secondaires en leur attribuant non plus des fonctions capables d'intervenir comme des sites coordinants mais des fonctions qui elles aussi disposent d'un caractère électrostatique. Pour cela, nous avons introduit sur nos molécules une fonction benzamidine, qui une fois protonée sera chargée positivement et donneuse de liaisons hydrogène. Ce type de tecton est bien connu au laboratoire, en effet le Dr. Sylvie Ferlay et ses étudiants ont démontré que de telles briques étaient capables de s'associer à des tectons de type cyanométallates [202,203] pour conduire à la formation d'assemblages supramoléculaires. La nature de l'espaceur entre le site de coordination (acide) et le site d'interaction secondaire (amidine) sera soit rigide (benzyl) soit flexible (éthyl) (*FIG. 3.1 D) et E)*).

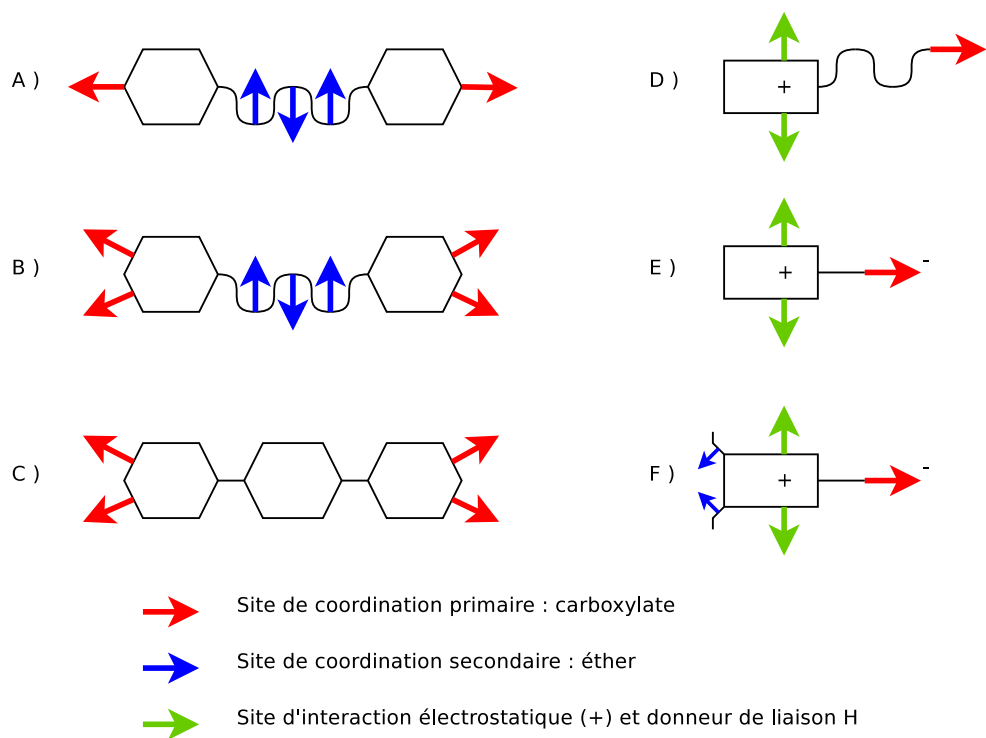


FIG. 3.1 – A) Schéma des ligands ayant deux acides benzoïques reliés par un espaceur flexible (PEG). B) Schéma des ligands ayant deux acides isophtaliques reliés par un espaceur flexible (PEG). C) Schéma du ligand ayant deux acides isophtaliques reliés par un espaceur rigide (xylène). D) Schéma du ligand porteur d'un amidinium relié à une fonction acide carboxylique par un espaceur flexible. E) Schéma du ligand porteur d'un amidinium relié à une fonction acide carboxylique par un espaceur rigide. F) Schéma du ligand porteur d'un amidinium relié à une fonction acide carboxylique par un espaceur rigide et disposant de sites secondaires potentiels de coordination.



### 3.1 Objectifs et stratégie

Nous aurons ainsi pour but d'utiliser les molécules de type D), E) et F) comme ligands intervenant dans la conception d'un métallatecton cible (*voir FIG. 3.2*) en les associant à du cuivre ( $\text{Cu}^{II}$ ) par coordination des fonctions primaires : les acides carboxyliques. Le dérivé d'acétate de cuivre que nous souhaitons obtenir sera alors un métallatecton disposant de quatre fonctions amidines (ou amidiniums). L'étude de l'auto-assemblage de tectons disposant de deux fonctions de ce type est, comme nous le verrons par la suite, l'un des axes de recherche abordé au sein de notre laboratoire. Ainsi, une fois le métallatecton ciblé obtenu nous tenterons de l'assembler avec des tectons complémentaires (polyacides, cyanométallates...).

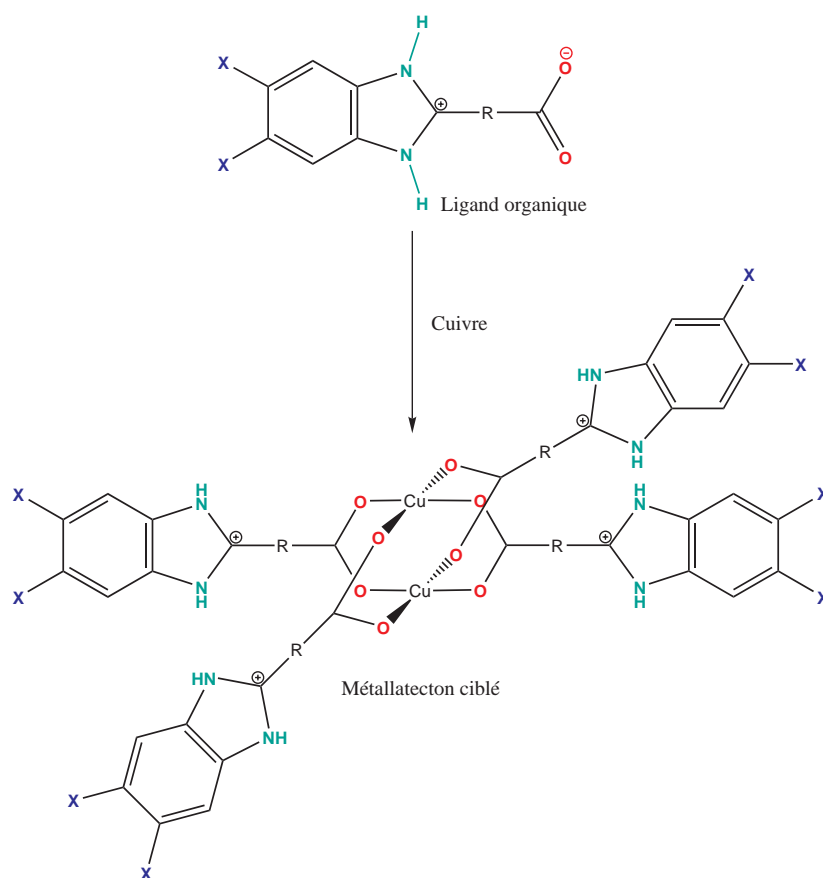


FIG. 3.2 – Ligand disposant d'une fonction acide carboxylique reliée à une fonction benzamidinium par un espaceur R. Schéma de son association avec du cuivre conduisant au métallatecton dérivé de l'acétate de cuivre ciblé.

Nous avons doté les briques précédentes d'un troisième type de site d'interaction en greffant sur celles-ci des groupements méthoxy sur le noyau aromatique du benzamidinium

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

(FIG. 3.1 F)). Les atomes d'oxygène de ces groupements méthoxy devraient pouvoir jouer le rôle de sites de coordination secondaires chélatants grâce à leur orientation convergente sur le noyau aromatique. L'ensemble de la molécule étant rigide et les sites de coordination primaires et secondaires divergents il devrait être possible de coordonner deux types de cation métallique distincts sur ces sites d'interaction pour conduire à la formation d'architectures hétérobiméalliques [204] (voir FIG. 3.3).

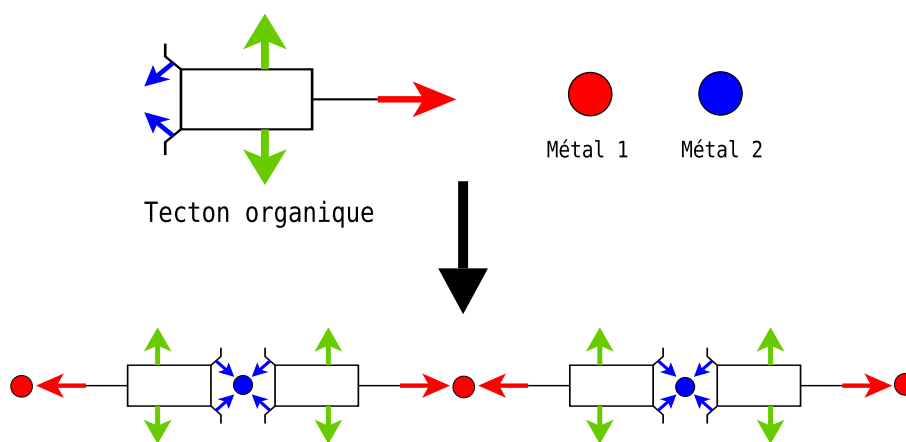


FIG. 3.3 – Représentation schématique de la formation d'un fil moléculaire hétérobiméallique.

## 3.2 Quelques exemples de composés supramoléculaires obtenus à partir d'acides carboxyliques et de bis-amidiniums.

Nous allons désormais explorer brièvement quelques exemples de réseaux moléculaires obtenus par auto-assemblage d'un tecton porteur d'au moins deux fonctions de type acide carboxylique avec des sels métalliques afin d'illustrer la première partie de cette étude puis dans un deuxième temps nous montrerons comment des sites de type amidinium peuvent permettre l'obtention d'architectures supramoléculaires.

## 3.2 Quelques exemples de composés supramoléculaires obtenus à partir d'acides carboxyliques et de bisamidiniums.

### 3.2.1 Réseaux moléculaires à base de tecton porteur d'acides carboxyliques

La fonction carboxylate est un site de reconnaissance relativement complexe puisqu'elle offre une grande variété de mode de coordination (*voir FIG. 3.4*) [205].

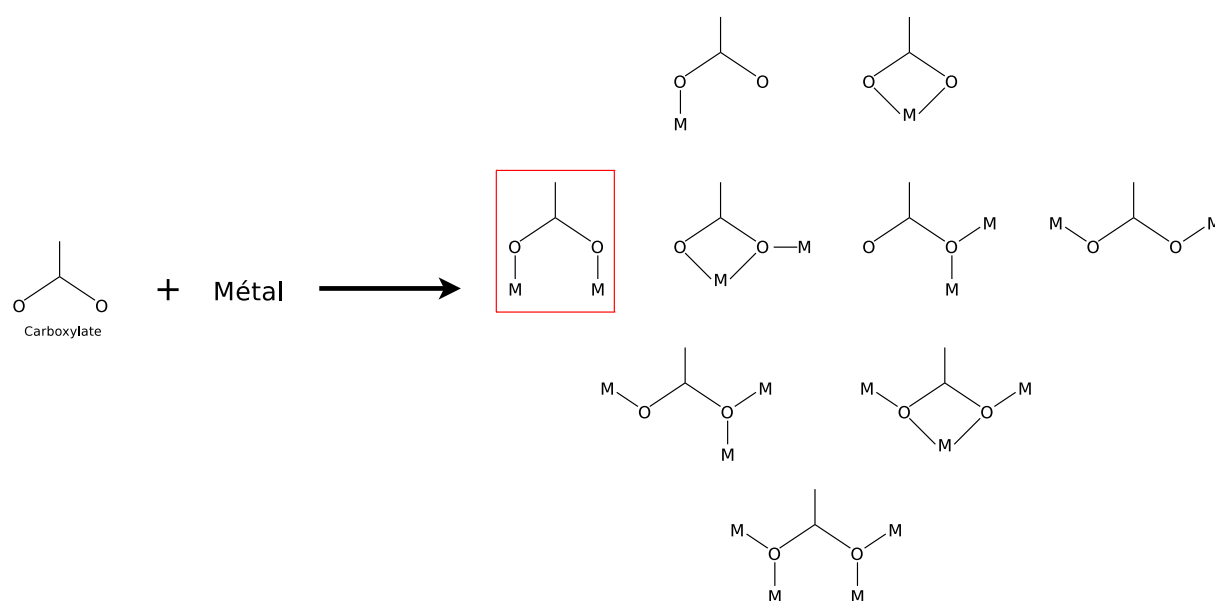


FIG. 3.4 – Différents modes de coordination d'une fonction acide carboxylique.

Les fonctions carboxylates ont notamment été utilisées par O'Keeffe et O. Yaghi dans la conception, par une approche similaire, de réseaux moléculaires robustes poreux capables de stocker du méthane [206].

Le tecton inorganique est constitué quant à lui d'un cluster de quatre atomes de zinc et le mode de reconnaissance par les carboxylates est celui où ceux-ci pontent deux métaux, ici des tétraèdres de zinc. Dans cet article, Yaghi module la taille des cavités en modifiant la nature et la taille de l'espaceur entre deux fonctions carboxylates (*voir FIG. 3.5*).

L'absorption de méthane par des composés microporeux issus de l'assemblage de carboxylates et de métaux a aussi été étudié par Mori [207] qui s'intéressa plus particulièrement aux dérivés de type acétate de cuivre.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

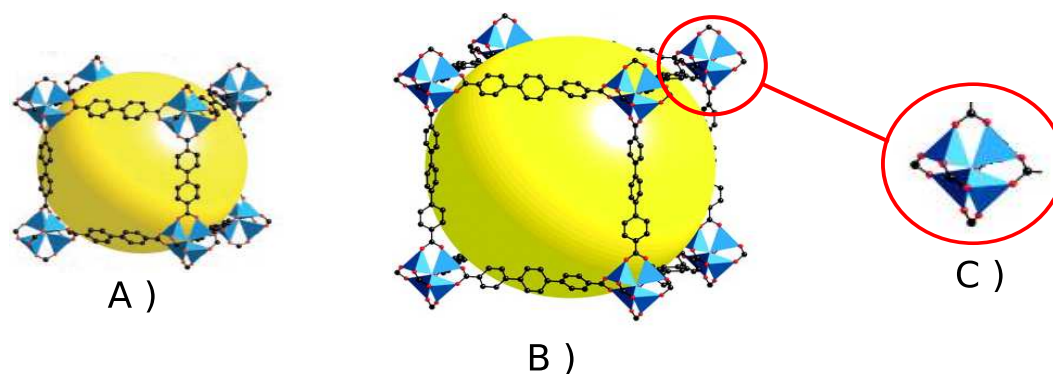


FIG. 3.5 – A) Représentation de la cavité obtenue avec le ligand ayant deux benzènes pour espaceur entre les deux fonctions acides. B) Représentation de la cavité obtenue avec le ligand ayant trois benzènes pour espaceur entre les deux fonctions acides. C) Représentation du centre métallique.

### 3.2.2 Exemples d'auto-assemblage avec des molécules de type bisamidinium

Notre laboratoire a été très actif dans l'étude de l'auto-assemblage de molécules de type bisamidinium, en effet il a été démontré que ces composés pouvaient conduire à la formation de réseaux moléculaires avec des acides carboxyliques par le biais d'interactions de type liaison hydrogène et électrostatiques [34, 202, 203, 208–210].

L'association entre une bisamidine cyclique appropriée et l'acide succinique [33] conduit entre autre à la formation d'un réseau moléculaire monodimensionnel par liaison hydrogène et interactions électrostatiques entre les bisamidinium et les fonctions carboxylates dérivées de l'acide succinique (*voir FIG. 3.6*).

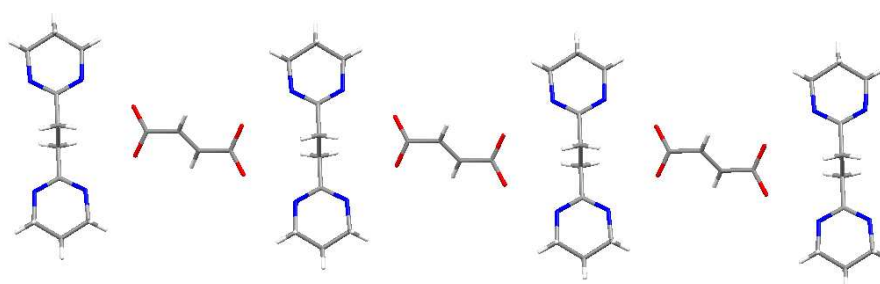


FIG. 3.6 – Réseau moléculaire monodimensionnel obtenu par auto-assemblage d'un bisamidinium et l'anion succinate par des liaisons hydrogène.

Il est également possible d'associer les bisamidiums avec des cyanométallates en utilisant ce même type d'interactions [36–39, 203].

Prenons l'exemple de cet article [211] où les Dr. Sylvie Ferlay et Olivier Félix ont utilisé un bisamidinium ayant un espaceur rigide, le Bad-benz3, qui associé à des hexacyanométallates a permis la formation de réseaux moléculaires bidimensionnels hybrides comportant des canaux dans lesquels s'insèrent des molécules d'eau. Le mode d'interaction dihapto des bisamidiums a permis l'obtention d'une chiralité supramoléculaire prenant place dans la seconde sphère de coordination du métal. (*voir FIG. 3.7*).

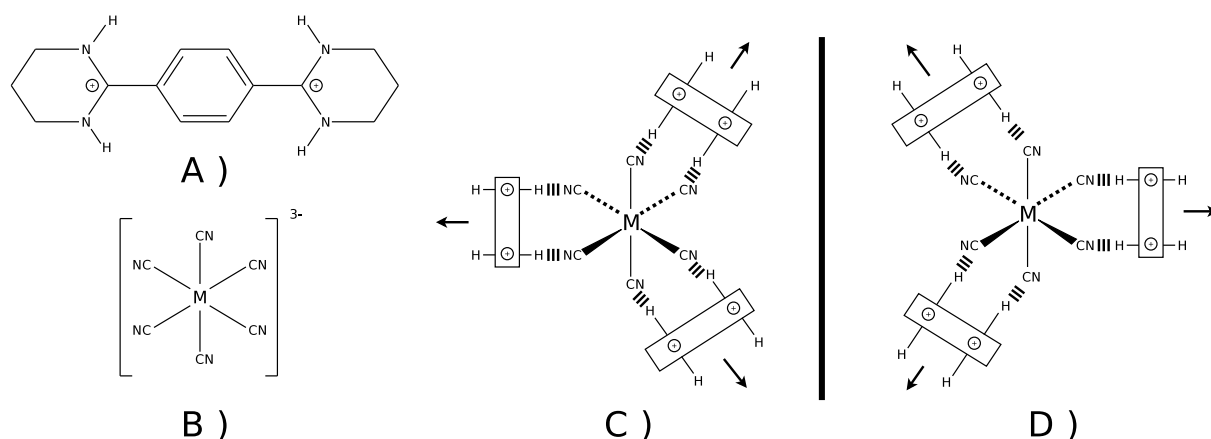


FIG. 3.7 – A) *Bad-benz3*. B) *hexacyanométallate*. Représentation schématique de leur auto-assemblage par liaison hydrogène (énantiomère  $\Delta'$  C) / énantiomère  $\Lambda'$  D).

Ces différents exemples illustrent la richesse des composés supramoléculaires qu'il est possible d'obtenir avec des tectons porteurs de fonctions acides carboxyliques ainsi que de fonctions amidiniums.

### 3.3 Voie synthétique

Les ligands composés de deux acides benzoïques ou deux acides isophtaliques reliés par des espaceurs de type PEG ou xylène ont été synthétisés par substitution nucléophile de diméthyl-5-hydroxyisophtalate ou de 4-hydroxybenzoate d'éthyle sur le PEG ditosylé ou sur le 1,4-dibromométhylbenzène. Les polyesters ainsi obtenu ont été saponifiés pour conduire aux dérivés acides correspondants.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

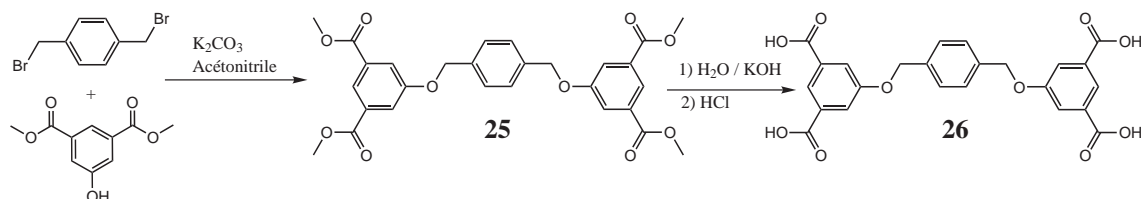


FIG. 3.8 – Synthèse du tecton ayant deux acides isophthaliques reliés par un espaceur de type xylène.

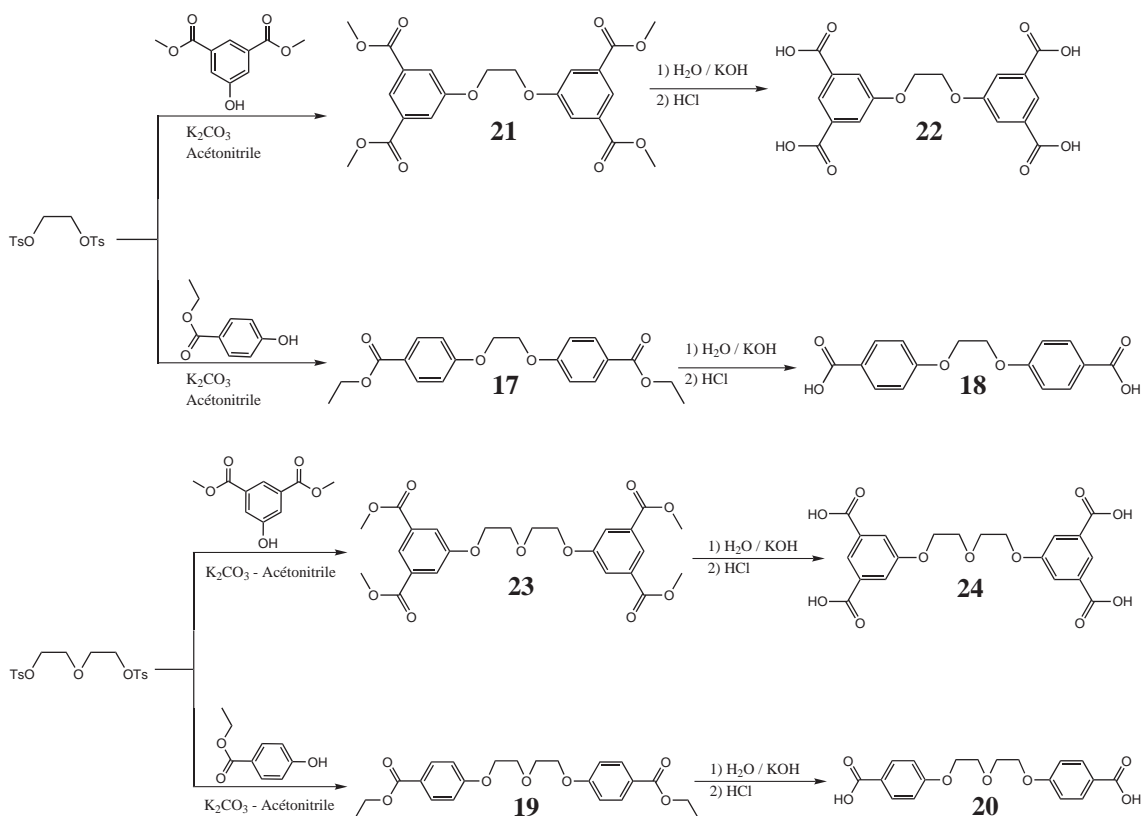


FIG. 3.9 – Synthèse des tectons ayant deux acides benzoïques ou deux acides isophthaliques reliés par un espaceur de type éthylène glycol ou diéthylène glycol.

Le ligand composé d'un benzamidinium et d'un acide carboxylique relié par un espaceur flexible ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ) a été obtenu par la méthode de Philips [212] (FIG. 3.10 A)).

La synthèse du ligand similaire ayant un espaceur de type benzyl entre le benzamidinium et la fonction acide n'a pu être réalisée par cette méthode, ni par celle d'Oxley et Short [213] consistant en la condensation en milieu sel fondu du monosel de tosyloxy de la diamine sur le dérivé cyané correspondant.

### 3.3 Voie synthétique

Pour obtenir cette molécule, nous avons utilisé une méthode douce permettant d'obtenir cette benzamidine à partir de 1,2-diaminobenzène et 4-carboxybenzaldéhyde en présence de disulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) jouant le rôle de d'agent de déshydrogénation [214, 215] (FIG. 3.10 B)), méthode ayant permis à Wojciech Jaunky d'obtenir la 1,3-propane-bis-(bis-2-1H-périmidine)-dipérimidine au laboratoire [216].

Enfin, l'obtention du ligand similaire porteur de deux groupements méthoxy sur la benzamidine se déroule en trois étapes : La première consiste en la préparation du 1,2-diméthoxy-4,5-dinitrobenzène qui sera réduit pour conduire au 1,2-diamino-4,5-diméthoxybenzène, lequel sera condensé de sur le 4-carboxybenzaldéhyde de façon identique au ligand **28** pour conduire au ligand **29** (FIG. 3.10 C)).

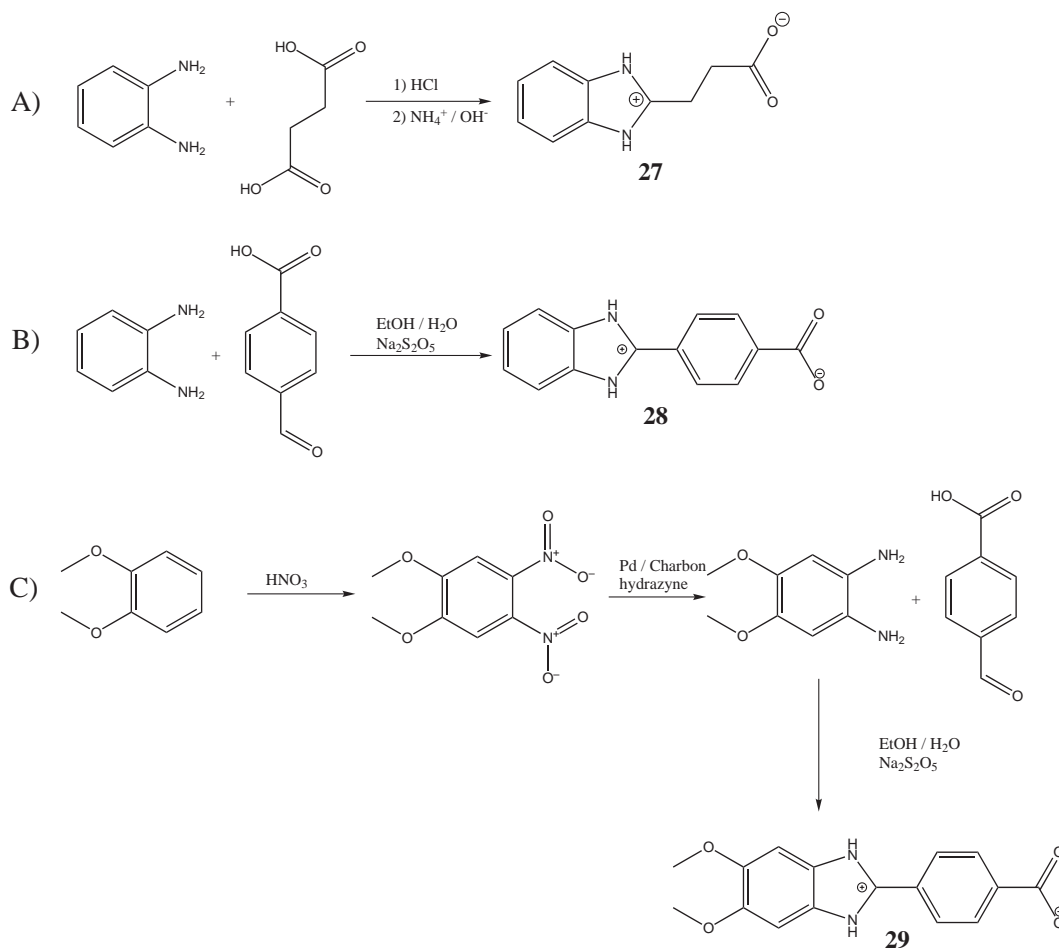
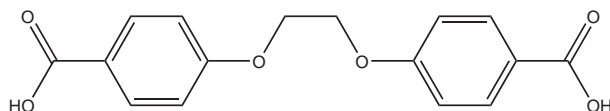


FIG. 3.10 – A) Synthèse du composé **27**. B) Synthèse du composé **28**. C) Synthèse du composé **29**.

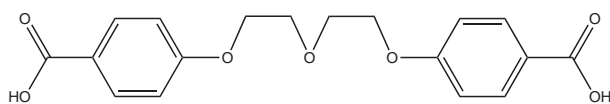
## 3.4 Présentation des ligands synthétisés

### 3.4.1 Ligands ayant deux fonctions acides carboxyliques

Nous avons synthétisé deux tectons porteurs de deux sites de coordination de type acide benzoïque ayant une longueur de chaîne d'espaceur différents.



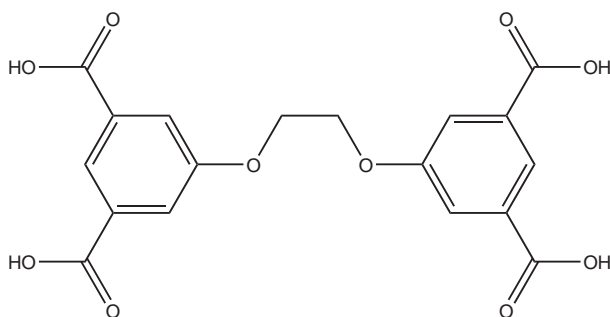
Ligand **18** : 1,4-bis(4-(carboxyl)benzyl)1,4-dioxabutane



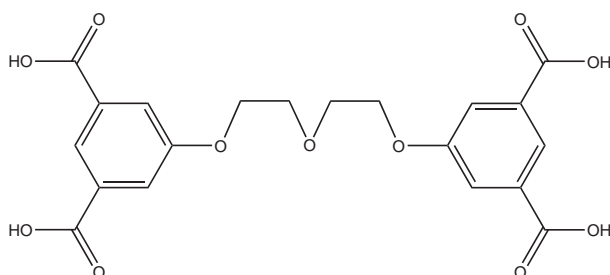
Ligand **20** : 1,7-bis(4-(carboxyl)benzyl)1,7-trioxaheptane

### 3.4.2 Ligands ayant quatre fonctions acides carboxyliques

Nous avons ensuite synthétisé trois tectons porteurs de deux sites de coordination de type acide isophtalique ayant une longueur et un type d'espaceur différente.

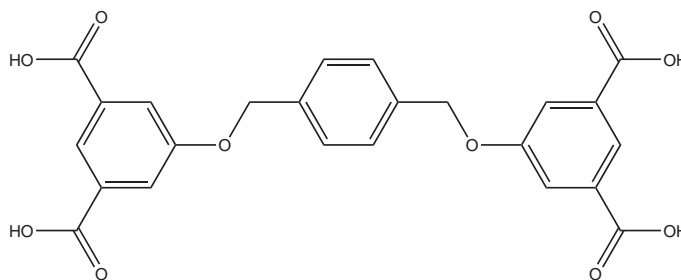


Ligand **22** : 1,4-bis(3,5-dicarboxylbenzyl)1,4-dioxabutane



Ligand **24** : 1,7-bis(3,5-dicarboxylbenzyl)1,7-trioxaheptane

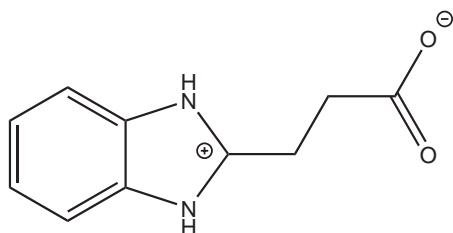




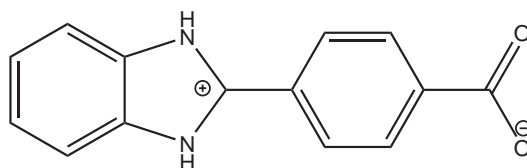
Ligand **26** : 1,4-bis(3,5-di(carboxyl)méthylhydroxybenzène)benzène

#### 3.4.3 Ligands ayant une fonction acide carboxylique et une fonction benzimidinium

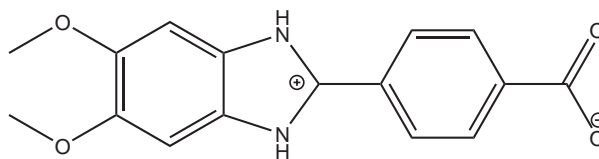
Nous avons ensuite synthétisé trois tectons porteurs d'un site de type acide carboxylique et d'un second de type benzimidinium reliés par un espaceur flexible ou rigide et porteur ou non de groupements méthoxy.



Ligand **27** : acide 3-(1H-benzimidazol-2-yl)-propionique



Ligand **28** : acide 4-(1H-benzimidazol-2-yl)-benzoïque



Ligand **29** : acide 4-(5,6-diméthoxy-1H-benzimidazol-2-yl)benzoïque

## 3.5 Étude des structures obtenues

### 3.5.1 Réseaux obtenus par auto-assemblage du ligand ayant deux acides isophthaliques reliés par un éthylène glycol et du chlorure de cobalt

Nous avons introduit dans une bombe hydrothermale un équivalent de ligand **22**, deux équivalents de chlorure de cobalt et quatre équivalents de soude dans l'eau. La bombe a été fermée hermétiquement puis placée à l'étuve (110°C) pendant 24 heures. Cette méthode a conduit à l'obtention de deux types de cristaux, roses et violets, tous deux monocliniques, et respectivement de groupe d'espace C2/c et P21/n (voir s21 et s22 : pages 207 et 209).

Ces deux cristaux sont des pseudo-polymorphes, dans chacun d'eux le ratio Métal / Ligand est de 2/1, cependant ils diffèrent par le nombre de molécules d'eau qu'ils contiennent, et par leur dimensionnalité (rose : 2-D et violet : 3-D). L'origine de ce pseudo-polymorphisme peut vraisemblablement être due à la différence de configuration des ligands au niveau de l'espaceur éthylène glycol qui conditionne l'orientation relative des extrémités coordinantes. Dans la structure s21, 2-D, l'angle dièdre  $O\widehat{C}C'O$  mesure 180,0°, le ligand adopte une conformation *anti* (FIG. 3.11 A)), donc une géométrie linéaire. Au contraire, dans la structure s22, 3-D, le tecton adopte une conformation *gauche* (l'angle dièdre  $O\widehat{C}C'O = 73,1^\circ$ ), sa géométrie est donc globalement tétraédrique (FIG. 3.11 B)).

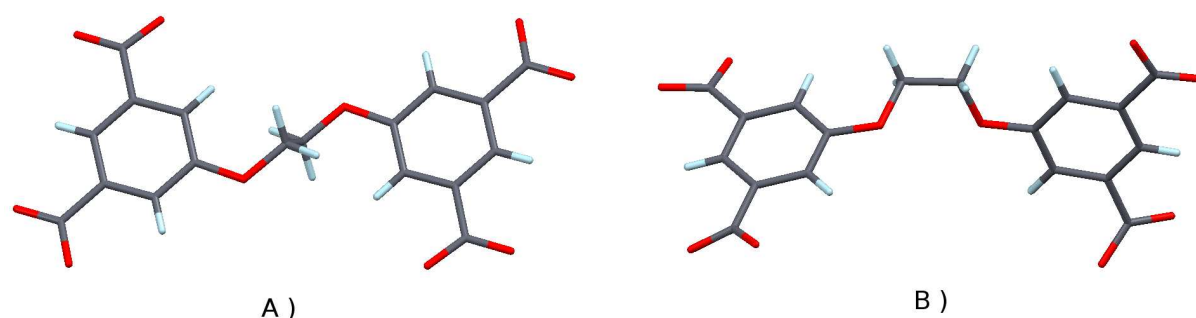


FIG. 3.11 – A) Représentation du ligand **22** ayant une conformation *anti* dans la structure s21. B) Représentation du ligand **22** ayant une conformation *gauche* dans la structure s22.

## Structure s21

Le cristal étudié est uniquement composé de ligand **22** sous sa forme tétracarboxylate, d'ion  $\text{Co}^{2+}$  et de molécules d'eau. Le ratio entre ces différents composés est respectivement 1 / 2 / 4.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la conformation du ligand **22** dans la structure s21 est *anti* ( $\widehat{\text{OCCO}}$  :  $180,0^\circ$ ). Au niveau de l'espaceur éthylène glycol, la distance C–C mesure 1,51 Å et les distances C–O : 1,44 Å.

Les tectons **22** possèdent quatre fonctions acides carboxyliques, ils sont par conséquent tétratopiques. L'interconnexion entre différents ligands est assurée par des liaisons Co–O au niveau de chacune des fonctions acides sur un dimère Co–Co ( $d_{\text{Co-Co}} = 4,08$  Å) et conduit à l'obtention d'un réseau moléculaire bidimensionnel. Comme nous pouvons le voir sur le schéma de la FIG. 3.14 ainsi que sur la représentation de la FIG. 3.12, les sites de coordination ne sont pas équivalents. Ceux-ci, notés S1 ou S2, coordinent respectivement un ou deux ions  $\text{Co}^{2+}$ . Les deux sites S1, ainsi que les deux sites S2 d'un même tecton, sont équivalents par la présence d'un centre d'inversion au centre de la molécule.

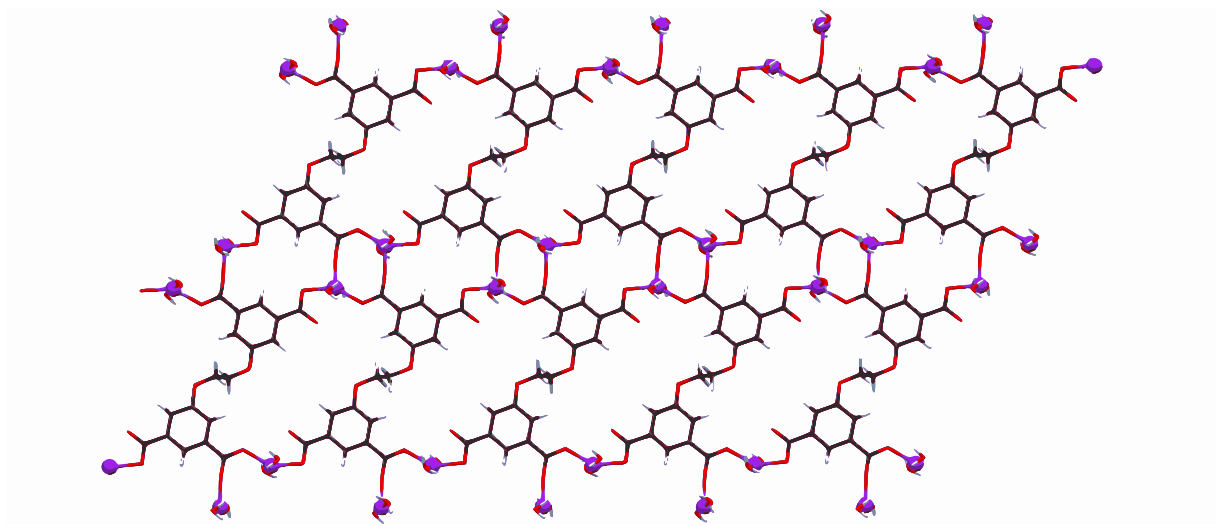


FIG. 3.12 – Représentation, selon l'axe cristallographique *b*, d'une portion de plan obtenu par auto-assemblage du tecton **22** et de  $\text{CoCl}_2$  dans la structure s21.

Le point de connectivité entre différents ligands est composé d'un dimère  $\text{Co}_2$  ponté par deux sites de type S2 de deux ligands **22** différents (L2 et L3). Chacun des deux ions cobalt de ce dimère est lui même coordonné par un des sites de type S1 de deux autres

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

tectons (L1 et L4)(voir FIG. 3.14). Les ions  $\text{Co}^{2+}$  présentent donc, dans leur sphère de coordination, trois atomes d'oxygène provenant de trois ligands **22** différents dans le plan équatorial. Deux proviennent du pontage par des sites S2 et le troisième d'un site de type S1. Chaque ion cobalt porte aussi deux molécules d'eau en position axiale, la géométrie de chacun des centres métalliques est par conséquent celle d'une bipyramide trigonale (voir FIG. 3.13).

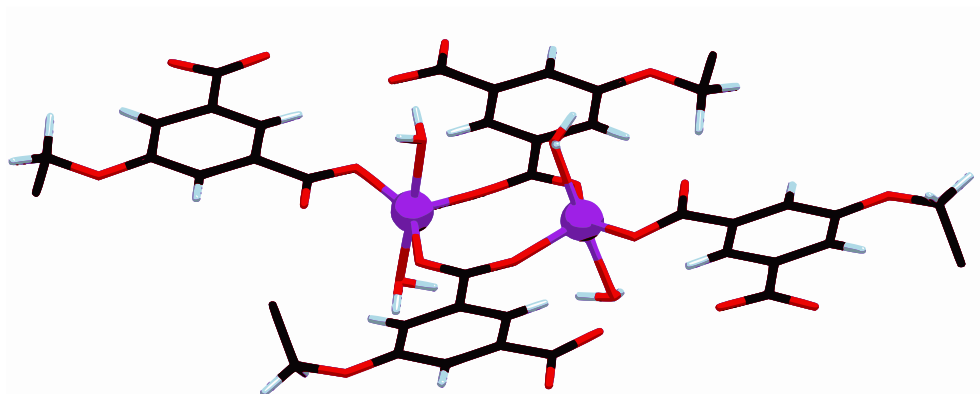


FIG. 3.13 – Vue du point de connectivité, dimère  $\text{Co-Co}$  ponté par deux sites de type S2, chaque ion  $\text{Co}^{2+}$  est coordonné par un site de type S1 et deux molécules d'eau en position axiale.

Les distances et les angles autour du point de connectivité ont été reportés dans le Tableau 3.1, nous notons  $\text{O}^{\text{S1}}$  l'atome d'oxygène coordonnant du site S1,  $\text{O}^{\text{S2-a}}$  et  $\text{O}^{\text{S2-b}}$ , les deux atomes d'oxygène des sites de type S2.

Ligands <b>22</b>		Molécules d'eau
distances en Å	angles en °	dist. en Å/ ang. en °
$\text{Co-O}^{\text{S1}} = 2,04$	$\text{O}^{\text{S1}}\widehat{\text{Co}}\text{O}^{\text{S2-a}} = 145,6$	$\text{Co-O}^1 = 2,13$
$\text{Co-O}^{\text{S2-a}} = 1,99$	$\text{O}^{\text{S1}}\widehat{\text{Co}}\text{O}^{\text{S2-b}} = 96,3$	$\text{Co-O}^2 = 2,12$
$\text{Co-O}^{\text{S2-b}} = 1,97$	$\text{O}^{\text{S2-a}}\widehat{\text{Co}}\text{O}^{\text{S2-b}} = 118,0$	$\text{O}^1\widehat{\text{Co}}\text{O}^2 = 178,0$

TAB. 3.1 – Tableau récapitulatif des distances et angles autour du dimère  $\text{Co-Co}$  dans le réseau moléculaire bidimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le tecton **22** et le cation  $\text{Co}^{2+}$ .

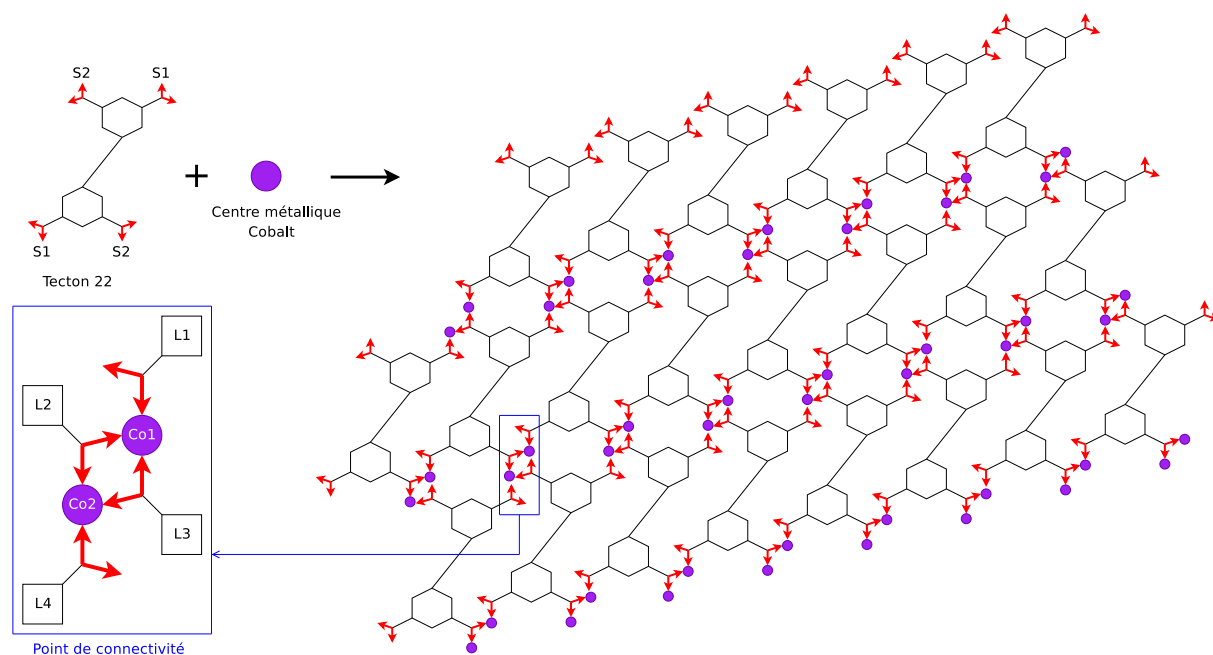


FIG. 3.14 – Schéma représentant la formation du réseau 2-D par auto-assemblage entre le ligand **22** et l'ion  $\text{Co}^{2+}$ , S1 et S2 étant les deux sites de coordination différents.

Les différents plans sont empilés dans le solide selon l'axe cristallographique  $b$  avec une distance de 3,64 Å (voir FIG. 3.16). L'interaction entre différents plans est due à l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau coordonnées aux ions  $\text{Co}^{2+}$  et l'atome d'oxygène libre d'un site de type S1 ou l'atome d'oxygène de la jonction entre l'espaceur et l'entité coordinante (voir FIG. 3.15). Les distances  $\text{O}_{\text{eau}}-\text{O}_{\text{espaceur}} = 2,99$  Å et  $\text{O}_{\text{eau}}-\text{O}_{\text{S1libre}} = 2,89$  Å.

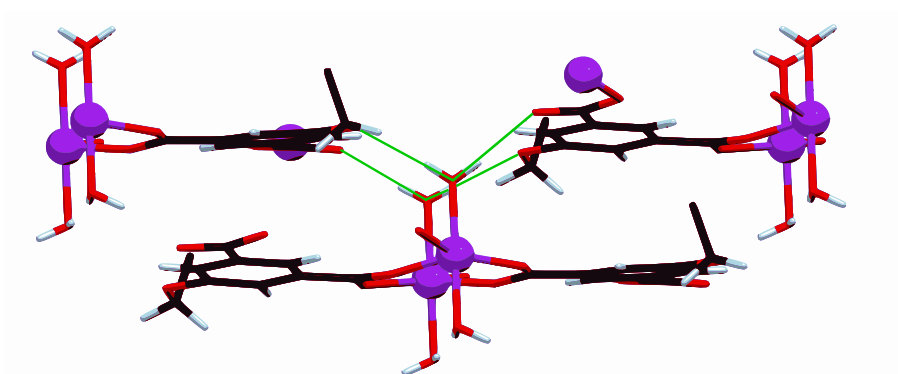


FIG. 3.15 – Vue représentant les liaisons hydrogène entre les différents plans.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

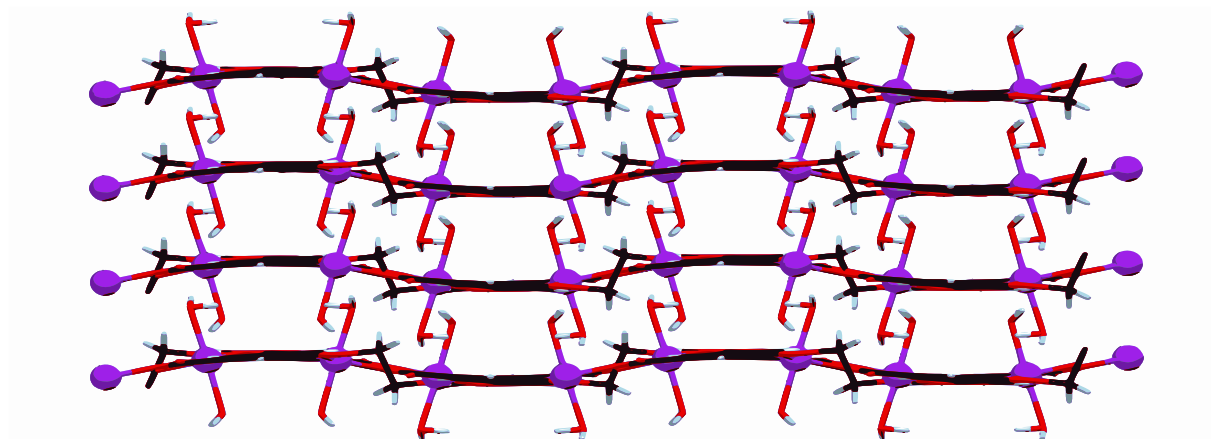


FIG. 3.16 – Représentation selon l'axe cristallographique  $a$  de l'empilement entre les différents plans.

En résumé, le tecton **22** a conduit, sous la forme du conformère *anti*, à la formation d'un réseau moléculaire bidimensionnel par auto-assemblage avec des cations  $\text{Co}^{2+}$ . Les plans ainsi formés s'empilent alors à l'état cristallin *via* des interactions plus faibles de type liaison hydrogène grâce aux molécules d'eau présentes sur chacun des centres métalliques. Nous ne notons pas de coordination au niveau des atomes d'oxygène de l'espaceur dans ce système, ils ne jouent donc pas le rôle de sites de coordination secondaires.

### Structure s22

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la cristallisation par la méthode hydrothermale du ligand **22** associé à du chlorure de cobalt en présence de quatre équivalents de base a conduit à l'obtention de deux types de cristaux pseudo-polymorphes. De façon similaire au cas du cristal de la structure s21, celui de la structure s22 contient le tecton **22**, des ions  $\text{Co}^{2+}$  et des molécules d'eau, cependant le ratio entre ces différents éléments est de 1 / 2 / 8.

L'autre différence majeure entre ces deux types de cristaux est la conformation adoptée par le tecton **22**, qui dans le cas de la structure s22 se trouve être le conformère *gauche* (FIG. 3.11 B). L'entité coordinante de ces tectons étant un groupement de type acide isophthalique, les deux fonctions acides présentes à chaque extrémité sont orientées à  $120^\circ$  l'une de l'autre et l'angle dièdre  $\widehat{OCCO} = 73,1^\circ$ , la géométrie du tecton **22** est alors celle d'un tétraèdre déformé (voir FIG. 3.17).

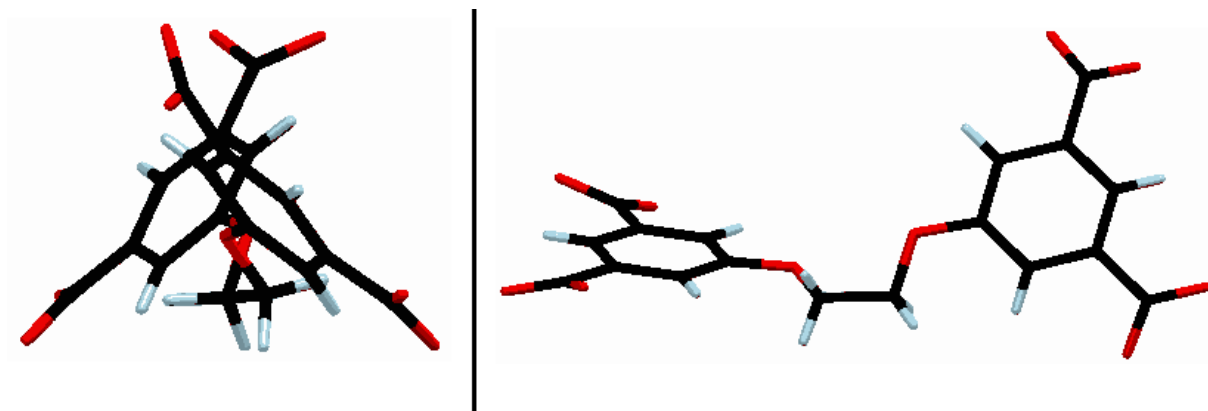


FIG. 3.17 – Représentations du conformère gauche du ligand **22** de géométrie pseudo tétraédrique.

Comme précédemment, les quatre fonctions acides du tecton **22** ne sont pas équivalentes (FIG. 3.18 B)), en effet on distingue trois types de coordination dûs à ces sites acides sur un dimère Co–Co :

- une fonction acide coordine un seul ion  $\text{Co}^{2+}$  au travers de deux liaisons Co–O mesurant 2,07 et 2,33 Å. Nous nommerons ce site : S1.
- deux fonctions de type acide carboxylique pontent le dimère Co–Co de façon similaire à la structure s22. Ces deux interactions seront notées S2-a et S2-b, les distances Co–O mesurent 2,00 et 2,08 Å pour S2-a et 1,98 et 2,05 Å pour S2-b.
- enfin, les atomes d’oxygène de la dernière fonction acide n’ont pas le même comportement, l’un d’entre eux (S3-s) coordine uniquement l’ion  $\text{Co}^{2+}$  ayant déjà un site S1 dans sa sphère de coordination ( $d_{\text{Co-O}} = 2,30$  Å) alors que le second (S3-d) pontent le dimère Co–Co au travers de deux liaisons Co–O mesurant 2,09 et 2,16 Å. Ce site sera noté S3.

L’interconnexion entre différents ligands **22** est assurée ici aussi par coordination de quatre fonctions acides provenant de quatre tectons distincts sur un dimère Co–Co ( $d_{\text{Co-Co}} = 3,33$  Å) (voir FIG. 3.18).

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

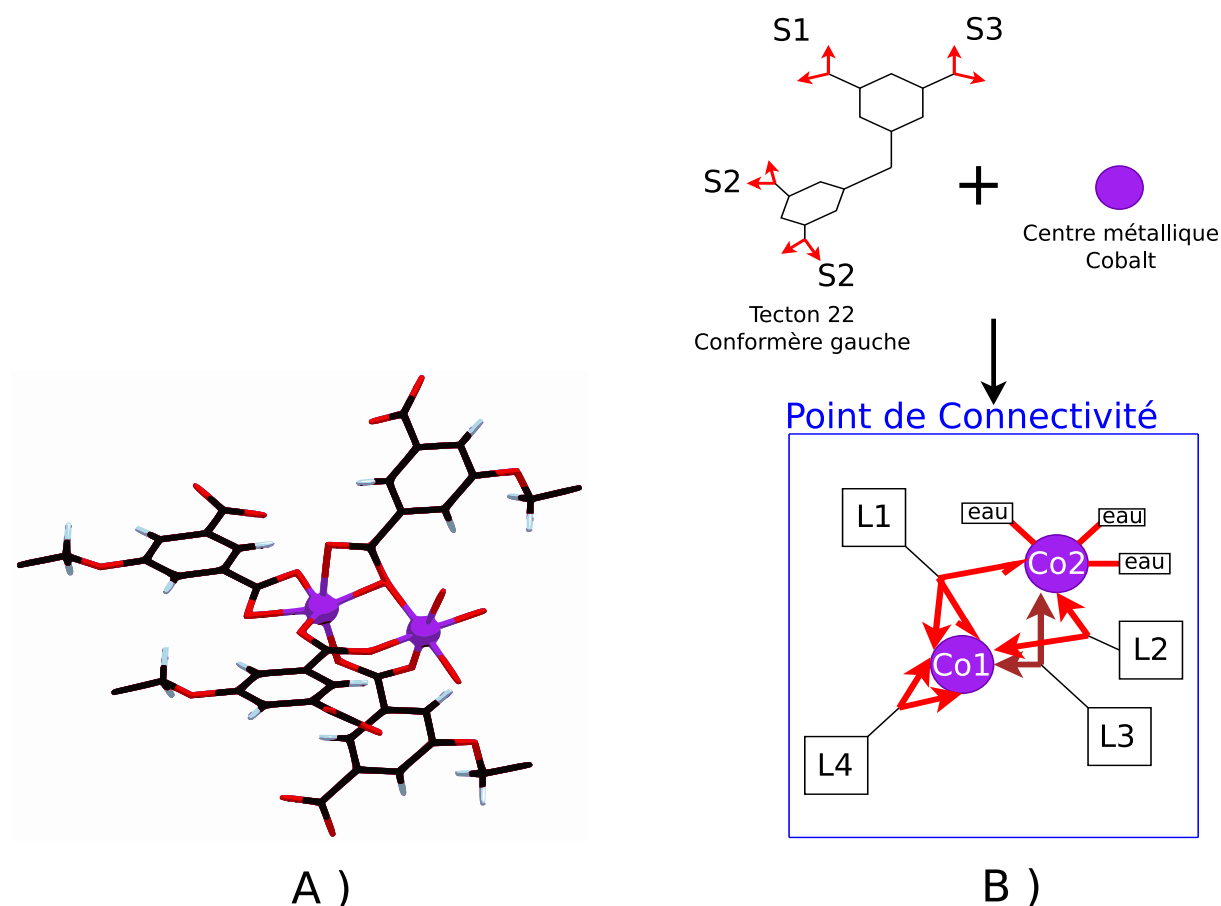


FIG. 3.18 – A) Représentation du point de connectivité entre différents tectons 22. B) Schéma du tecton 22 (conformère gauche) et du point de connectivité montrant les trois types de site de coordination.

Les deux ions  $\text{Co}^{2+}$  composant le dimère de cobalt n'étant pas équivalents nous les noterons Co1 et Co2, la description suivante se réfère à la FIG. 3.18 :

- Co1 est coordonné par six atomes d'oxygène. Deux proviennent du ligand noté L4 coordonnant le centre métallique par un site de type S1. Deux autres sont issus de sites de type S2 qui pontent le dimère (ligands L2 et L3). Enfin les deux derniers sont les atomes d'oxygène d'un site de type S3 (ligand L1) ayant un oxygène pontant et l'autre uniquement coordiné à Co1. La géométrie du centre Co1 est donc celle d'un octaèdre déformé.
- Co2 est lui aussi coordonné par six atomes d'oxygène, deux provenant des ponts établis



par les ligands L2 et L3 *via* un de leurs deux sites de type S2. Un troisième correspond à l'atome d'oxygène du site de type S3 du ligand L1 pontant le dimère. Enfin, les trois derniers atomes d'oxygène de la sphère de coordination de ce centre métallique sont ceux de trois molécules d'eau. Comme Co1, Co2 adopte alors la géométrie d'un octaèdre déformé.

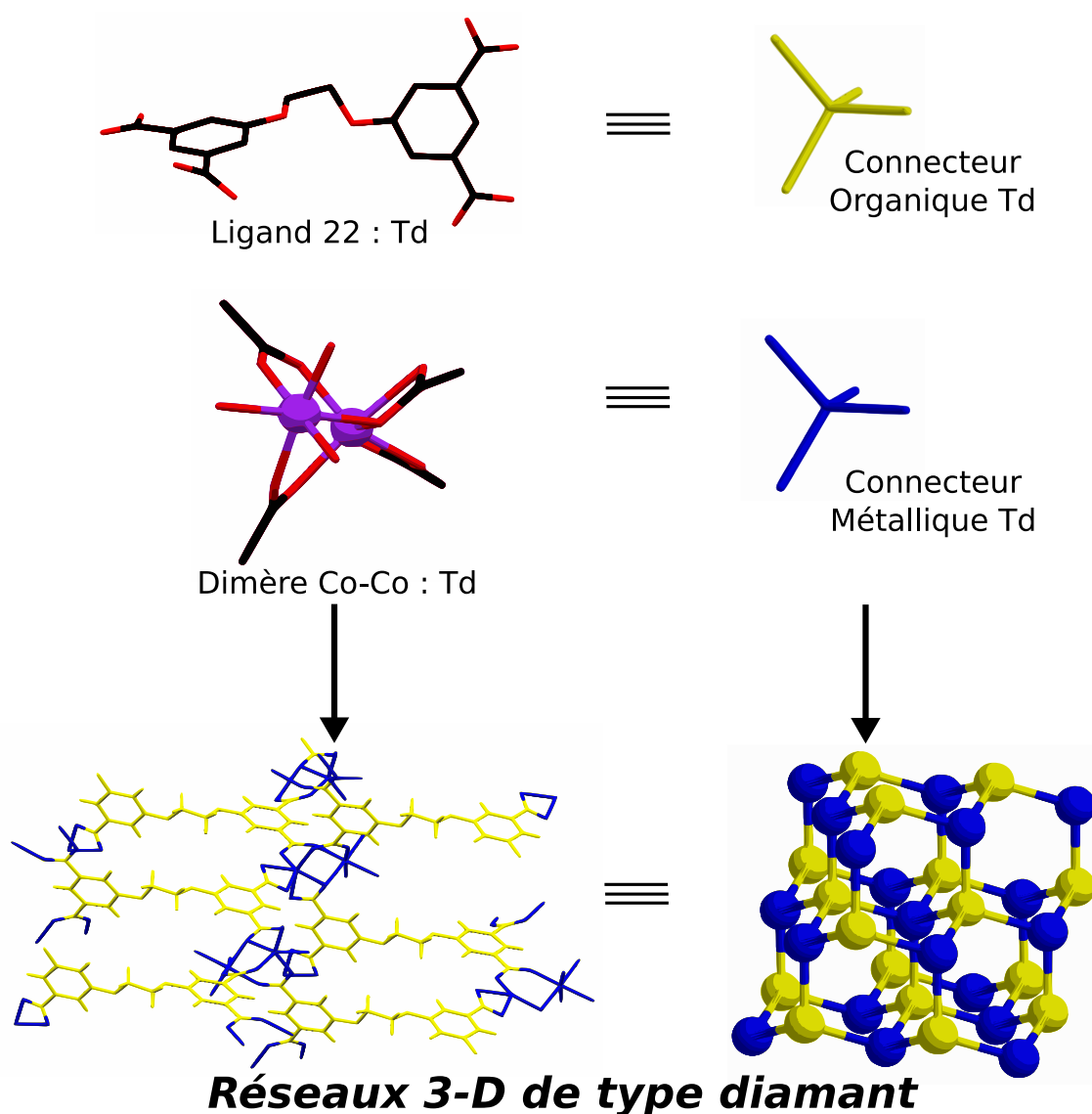


FIG. 3.19 – Schéma représentant la formation d'un réseau 3-D de type diamant à partir de deux connecteurs de géométrie tétraédrique.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

Les distances Co–O autour des cations  $\text{Co}^{2+}$  sont reportées dans le *Tableau 3.3*.

Distances en Å	
Co1	Co2
Co1–O <sub>S1-a</sub> = 2,33	Co2–O <sub>S2-a</sub> = 2,08
Co1–O <sub>S1-b</sub> = 2,07	Co2–O <sub>S2-b</sub> = 2,05
Co1–O <sub>S2-a</sub> = 2,00	Co2–O <sub>S3-d</sub> = 2,15
Co1–O <sub>S2-b</sub> = 1,98	Co2–O <sub>eau1</sub> = 2,08
Co1–O <sub>S3-s</sub> = 2,30	Co2–O <sub>eau2</sub> = 2,08
Co1–O <sub>S3-d</sub> = 2,09	Co2–O <sub>eau3</sub> = 2,10

TAB. 3.2 – *Tableau récapitulatif des distances Co–O autour du dimère Co–Co dans le réseau moléculaire tridimensionnel obtenu par auto-assemblage entre le tecton **22** et le cation  $\text{Co}^{2+}$ .*

Le dimère de cobalt est coordonné par quatre ligands différents, la géométrie de ce connecteur est elle aussi pseudo-tétraédrique (*FIG. 3.18 A*). L'association entre les connecteurs métalliques (dimère Co–Co) et organiques (ligands **22**) ayant tous deux une géométrie de type *Td* conduit par conséquent à la formation d'un réseau tridimensionnel de type diamant (*voir FIG. 3.19*).

Il est établi que les réseaux moléculaires de type diamant tendent à conduire à une interpénétration [217, 218]. C'est le cas ici où deux réseaux de type diamant sont interpénétrés (*voir FIG. 3.20*).

Les deux réseaux 3-D de type diamant interpénétrés ne sont pas totalement indépendants l'un de l'autre, en effet il existe au niveau des molécules d'eau portées par le cobalt Co2 du dimère des interactions de type liaison hydrogène entre les deux polymères de coordination, celles-ci interviennent entre les molécules d'eau (donneurs) et un oxygène d'un site S2 et d'un site S3 (accepteurs) de l'autre réseau. Les distances O–O entre les molécules d'eau intervenant dans cette association mesurent 2,76 et 2,91 Å (*voir FIG. 3.21*).

Bien qu'il y ait interpénétration entre les deux réseaux 3-D, l'espace n'est pas totalement occupé par les molécules de ligand et les ions  $\text{Co}^{2+}$  dans ce cristal (vide calculé avec Platon  $92 \text{ Å}^3 \times Z(=4) = \text{vide de } 368 \text{ Å}^3$ ). En effet l'espace vacant forme, selon l'axe cristallographique *c*, des canaux elliptiques ( $3 \times 6 \text{ Å}$ ) dans lesquels nous retrouvons trois des

huit molécules d'eau présentes dans le cristal. Ces molécules s'associent en trimères (voir FIG. 3.22), les distances entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau mesurent 2,72 et 2,83 Å. L'une de ces molécules d'eau est elle même impliquée dans une liaison hydrogène avec une des molécules d'eau présente sur Co2, la distance O–O est de 2,79 Å.

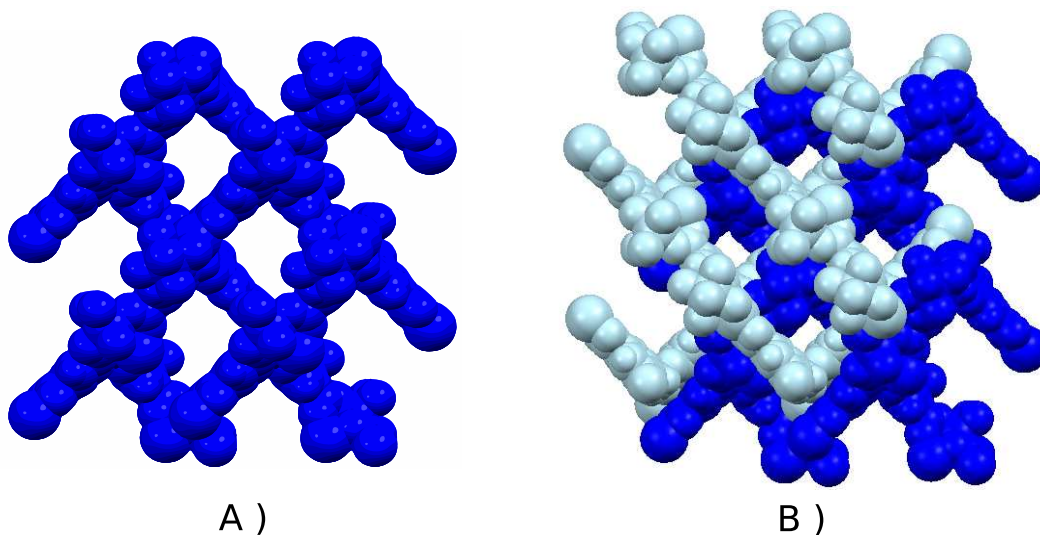


FIG. 3.20 – A) Représentation, selon l'axe cristallographique  $c$ , d'un réseau 3-D de type diamant. B) Représentation selon le même axe montrant l'interpénétration entre deux de ces réseaux 3-D.

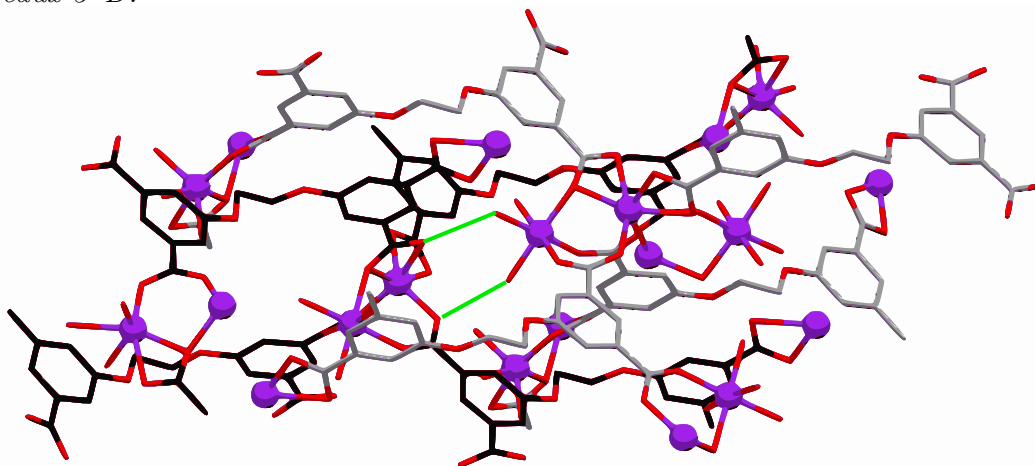


FIG. 3.21 – Représentation montrant les interactions de type liaison hydrogène entre les deux réseaux 3-D interpénétrés.

Trois molécules d'eau sont coordonnées à Co2, trois autres sont présentes dans des canaux elliptiques, les deux dernières sont quant à elles impliquées dans des liaisons hydrogène avec

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

des atomes d'oxygène de site de type S1 et des molécules d'eau présentes sur les atomes de cobalt Co2 des deux réseaux interpénétrés (voir FIG. 3.22). Ces liaisons hydrogène renforcent ainsi l'interaction entre les deux réseaux de type diamant interpénétrés. La distance O–O entre ces deux molécules d'eau est de 2,56 Å. Les distances  $O_{eau}-O_{S1}$  et  $O_{eau}-O_{eau-Co2}$  mesurent respectivement 2,78 et 2,74 Å.

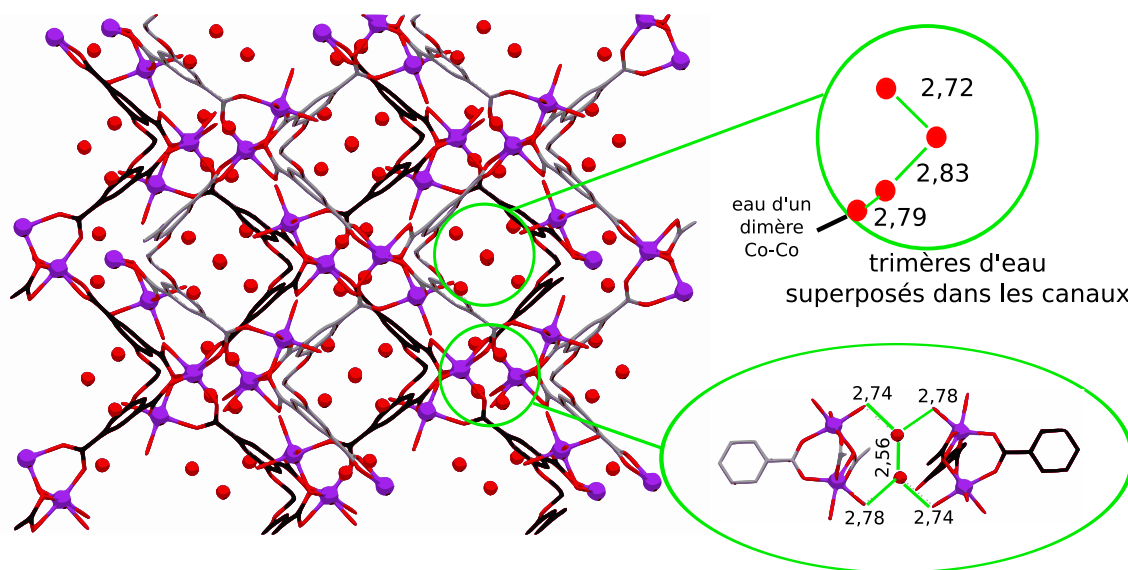


FIG. 3.22 – Représentation montrant les positions des 5 molécules d'eau restantes et les interactions auxquelles elles participent (les distances sont données en Å).

Pour conclure notons que le ligand **22** a conduit dans les mêmes conditions de cristallisation à l'obtention de deux types de cristaux pseudo-polymorphes, l'un étant un réseau moléculaire bidimensionnel et l'autre tridimensionnel. La différence de dimensionnalité entre ces deux arrangements est à mettre en relation avec la différence de conformation des ligands **22** dans chacun des cristaux modifiant ainsi sa géométrie qui s'avère être tantôt linéaire, tantôt tétraédrique.

Malheureusement, les essais avec d'autres métaux et les autres ligands de la même famille n'ont pas conduit à l'obtention de cristaux analysables.

3.5.2 Ligand **27**

L'évaporation lente d'une solution de ligand **27** nous a permis d'obtenir des monocristaux incolores. L'étude par diffraction des rayons X sur monocristal de l'un d'entre eux nous a permis d'en obtenir la structure. Le cristal (P2(1)/c, Monoclinique) est uniquement composé du ligand **27** (voir s23 : 210).

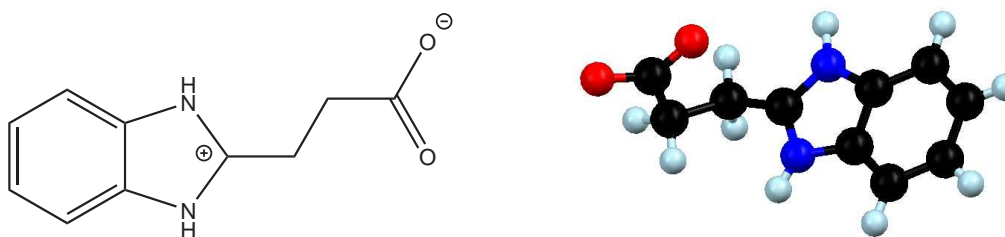


FIG. 3.23 – Molécule de ligand **27** et sa représentation au sein du cristal.

Comme nous pouvons le voir sur la FIG. 3.23, l'espaceur de type éthyl entre la fonction acide et la fonction amidinium adopte une conformation *gauche*, l'angle dièdre  $C\widehat{C}C$  mesure  $66,7^\circ$  et les distances C-C<sub>acide</sub>, C-C et C-C<sub>amidinium</sub> mesurent respectivement 1,51 ; 1,53 et 1,48 Å.

Le ligand **27** cristallise sous sa forme zwitterionique, c'est à dire que la fonction acide est déprotonée sous forme carboxylate et que le fonction amidine est au contraire protonée : amidinium. Les deux distances C-N sont par conséquent égales (1,33 Å) et les deux distances C-O sont similaires 1,25 et 1,26 Å. Le ligand **27** présente donc deux sites N-H donneurs de liaison hydrogène sur un amidinium et deux atomes d'oxygène sur une fonction carboxylate accepteurs de liaison hydrogène (voir FIG. 3.24).

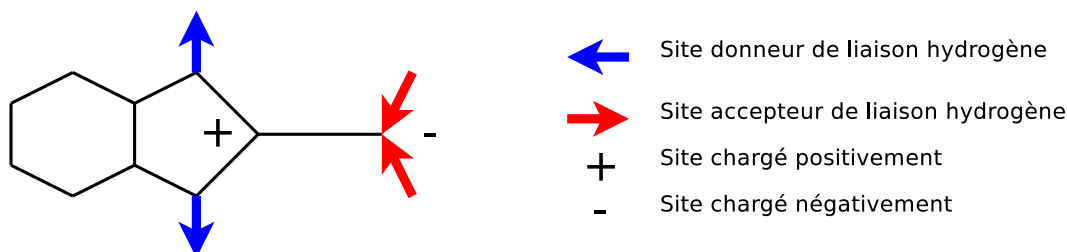


FIG. 3.24 – Schéma représentant les différents sites d'interaction électrostatiques et de liaisons hydrogène présents sur le ligand **27**.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

Les molécules s'associent à l'état cristallin par des liaisons hydrogène pour conduire à la formation d'un réseau bidimensionnel. Les distances N–O mesurent 2,62 et 2,69 Å (FIG. 3.25 A)). Les plans se superposent deux à deux par le biais de liaisons hydrogène entre les sites acides et les atomes d'oxygène de l'espaceur éthyl ( $d_{O-H} = 2,62$  Å) (FIG. 3.25 B)). L'empilement de ces doubles plans dans le cristal n'est assuré par aucune interaction spécifique.

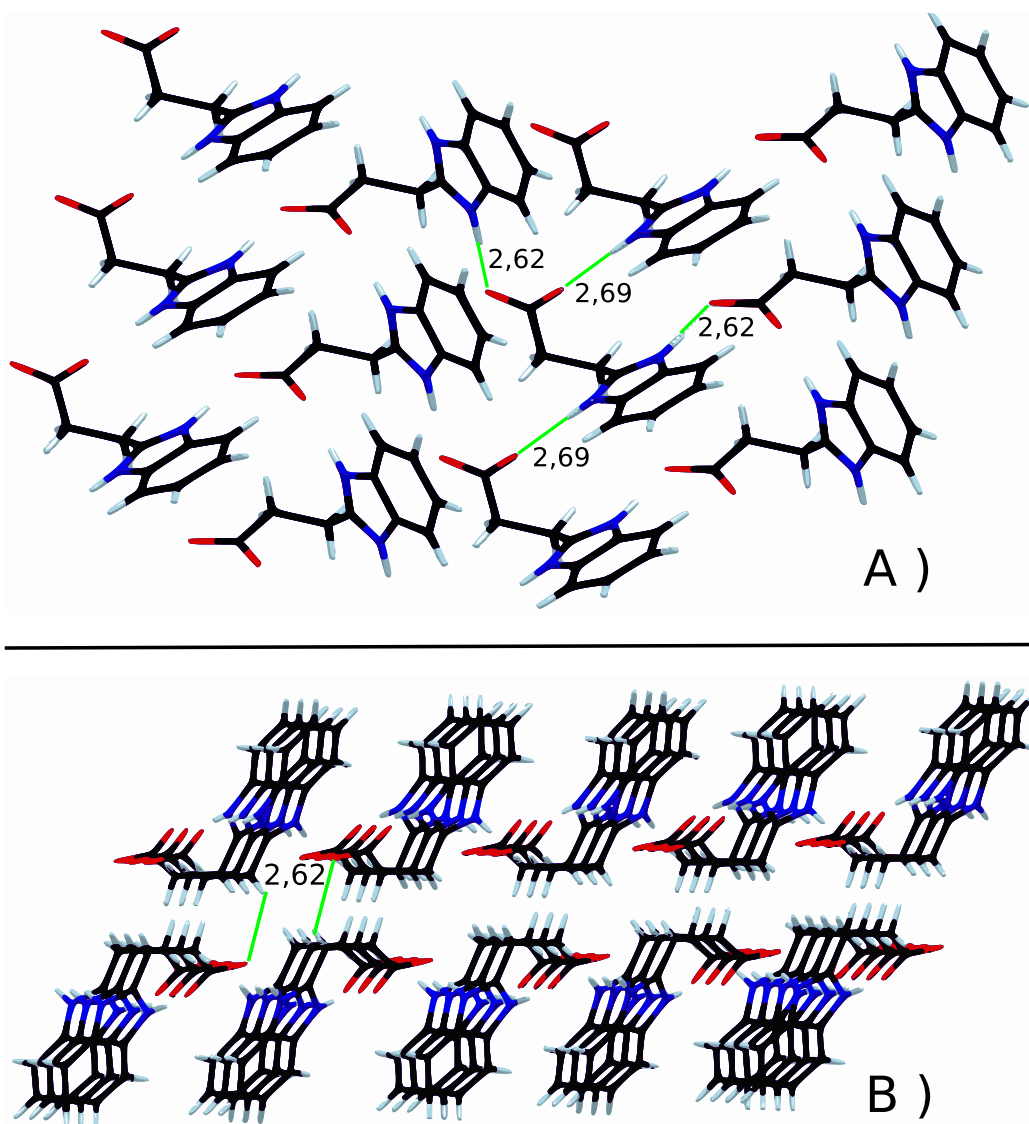


FIG. 3.25 – A) Représentation du réseau bidimensionnel obtenu par association entre différents ligands **27** via des liaisons hydrogène. B) Représentation de l'association entre deux plans (les distances sont données en Å).

En résumé, le ligand **27** se présente à l'état solide sous forme zwitterionique, il porte donc deux sites d'interaction distincts : l'un étant matérialisé par la fonction carboxylate potentiellement coordinante et la seconde par la fonction amidinium potentiellement donneuse de liaison hydrogène et pouvant conduire à des interactions électrostatiques grâce à sa charge positive. A l'état solide, ce ligand s'associe en réseau moléculaire bidimensionnel par des liaisons hydrogène, ce type d'interaction entre bisamidinium et acide carboxylique ayant été exploré au laboratoire notamment par O. Felix [33, 34, 209].

#### 3.5.3 Auto-assemblage du ligand **27** et l'ion $\text{Cu}^{2+}$

L'obtention de monocristaux issus de l'auto-assemblage du ligand **27** et du cation  $\text{Cu}^{2+}$  est laborieuse, seule l'évaporation très lente d'une solution contenant deux équivalents de **27** pour un équivalent de  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  nous conduit à l'obtention de cristaux analysables par diffraction des rayons X sur monocristal. L'étude de l'un d'entre eux (P2(1)/n, Monoclinic) nous a permis d'en déterminer la structure (*voir s24 : 212*). Le monocristal analysé était composé de quatre ligands **27**, de trois ions  $\text{Cu}^{2+}$ , de deux anions  $\text{BF}_4^-$ , de deux molécules d'eau et enfin de deux molécules d'éthanol (*voir FIG. 3.26*).

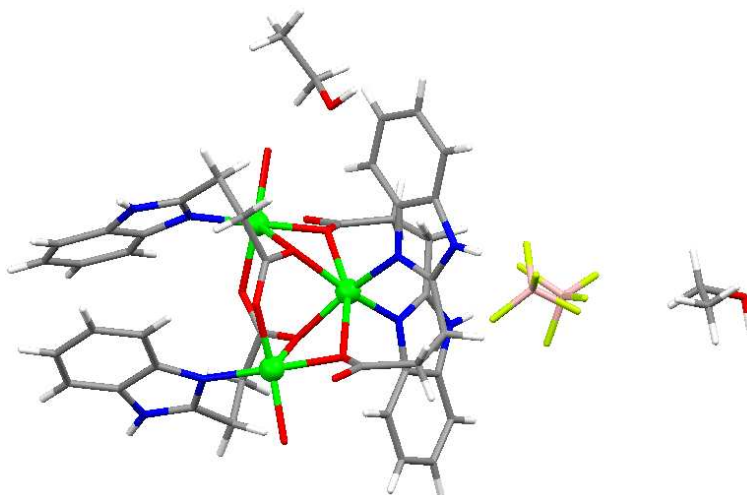


FIG. 3.26 – A) Représentation du complexe trinuéaire obtenu par auto-assemblage du ligand **27** et de  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Le composé résultant de l'association entre ces éléments est un complexe trinuéaire possédant quatre ligands et deux molécules d'eau :  $\text{M}_3\text{L}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ . Nous noterons L1, L2, L3 et L4 les quatre ligands, Cu1 et Cu2 les deux types de centre métallique (*voir FIG. 3.27*).

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

Le cœur métallique est un cluster composé de trois atomes cuivre au degré d'oxydation II (FIG. 3.27 A)). Les distances Cu1–Cu2 mesurent 3,28 et 3,31 Å, la distance Cu2–Cu2 entre les deux atomes de cuivre situés aux extrémités du trimère est de 4,84 Å et l'angle  $\widehat{Cu2Cu1Cu2}$  mesure 94,2°.

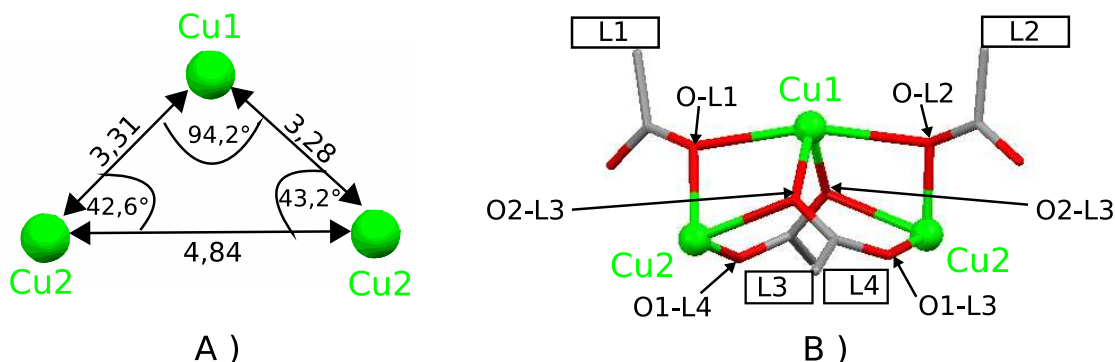


FIG. 3.27 – A) Représentation du cluster trinuécléaire de  $Cu^{II}$ . B) Représentation du même cluster coordonné par les acides carboxyliques des quatre ligands.

Comme cela fut le cas avec le composé **22** étudié précédemment, les fonctions acides n'interagissent pas toutes de la même façon avec le cœur métallique (FIG. 3.27 B)). En effet, nous observons deux types de coordination par les fonctions carboxylates :

- Un des deux atomes d'oxygène de la fonction acide ponté deux cations  $Cu^{2+}$ , le second atome d'oxygène est libre : sites notés S1 pour les ligands L1 et L2.
- Un des deux atomes d'oxygène de la fonction acide ponté deux cations  $Cu^{2+}$ , le second atome d'oxygène est lui coordonné uniquement au troisième  $Cu^{2+}$  : sites notés S2 pour les ligands L3 et L4.

<b>S1–L1</b>	$Cu^{2+}-O^{L1}$	=	1,94	<b>S1–L2</b>	$Cu^{2+}-O^{L2}$	=	1,93
	$Cu^{1+}-O^{L1}$	=	2,46		$Cu^{1+}-O^{L2}$	=	2,50
	$Cu^{1+}\widehat{O}^{L1}Cu^{2+}$	=	97,0		$Cu^{1+}\widehat{O}^{L2}Cu^{2+}$	=	94,7
<b>S2–L3</b>	$Cu^{2+}-O1^{L3}$	=	1,96	<b>S2–L4</b>	$Cu^{2+}-O1^{L4}$	=	1,96
	$Cu^{1+}-O2^{L3}$	=	2,00		$Cu^{1+}-O2^{L4}$	=	1,99
	$Cu^{2+}-O2^{L3}$	=	2,50		$Cu^{2+}-O2^{L4}$	=	2,48
	$Cu^{1+}\widehat{O}2^{L3}Cu^{2+}$	=	94,4		$Cu^{1+}\widehat{O}2^{L4}Cu^{2+}$	=	93,6

TAB. 3.3 – Tableau récapitulatif des distances Cu–O (en Å) et des angles (en degrés) dans le cluster trinuécléaire de cuivre.



### 3.5 Étude des structures obtenues

Chacun des ligands adopte ici une conformation *gauche* au niveau de l'espaceur éthyle. Les angles dièdres  $\widehat{C\!C\!C}$  mesurent  $68,3^\circ$  pour L1,  $64,7^\circ$  pour L2,  $56,0^\circ$  pour L3 et  $60,6^\circ$  pour L4. Cette flexibilité permet ainsi aux ligands **27** de se replier pour coordiner un cation  $\text{Cu}^{2+}$  (voir FIG. 3.28) par l'atome d'azote de leur fonction amidine :

- Cu1 est coordiné par l'atome d'azote de la fonction amidine de L1 et L2, les distances Cu–N mesurent  $2,00 \text{ \AA}$ , sa géométrie est donc octaédrique.
- Les ligands L3 et L4 coordinent un des deux atomes de cuivre Cu2, les distances Cu–N mesurent  $1,98 \text{ \AA}$ , la géométrie des Cu2 est celle d'une bipyramide trigonale.

Enfin, une molécule d'eau coordine chacun des atomes de cuivre Cu2, les distances Cu–O mesurent  $1,96$  et  $1,97 \text{ \AA}$ .

Deux complexes trinocléaires s'associent à l'état solide (voir FIG. 3.29) par des liaisons hydrogène entre les protons des fonctions amidine des ligands L4 et les atomes d'oxygène libres d'un ligand L2, la distance N–O mesure  $2,82 \text{ \AA}$  la distance Cu–Cu entre ces deux complexes est de  $6,74 \text{ \AA}$ .

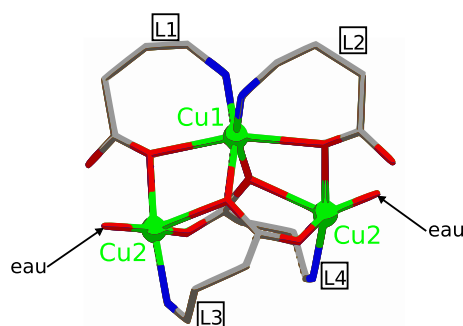


FIG. 3.28 – Représentation du cluster trinocléaire de  $\text{Cu}^{\text{II}}$  coordonné par les quatre fonctions carboxylates, les quatre fonctions amidines et les deux molécules d'eau.

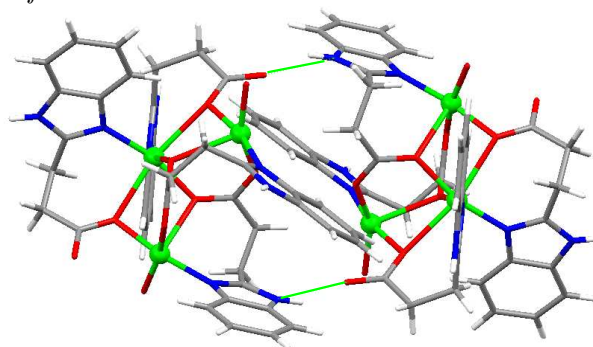


FIG. 3.29 – Association entre deux complexes trinocléaires par liaisons hydrogène.

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

---

Le packing entre ces différents dimères ne résulte d'aucune interaction spécifique. Les ions  $\text{BF}_4^-$  assurent l'électroneutralité globale du système et occupent au même titre que les molécules d'éthanol l'espace libre entre les complexes.

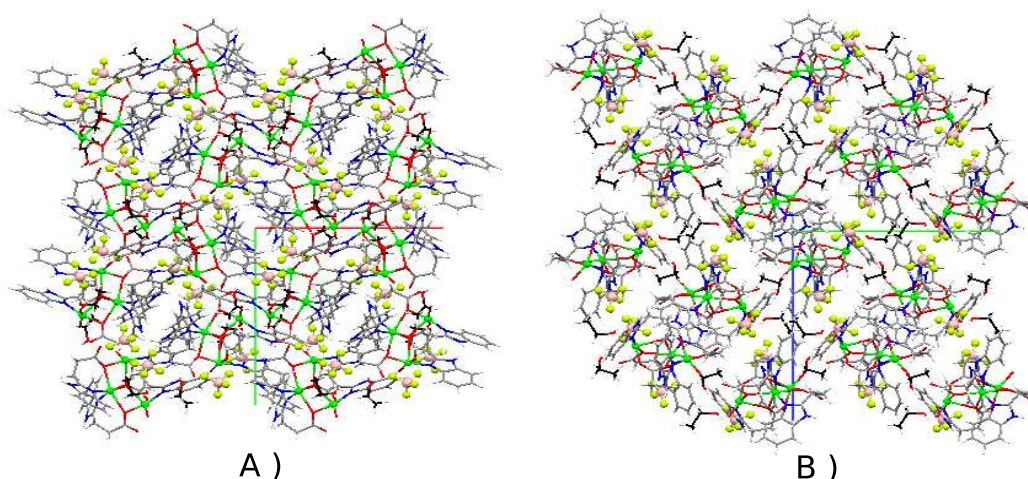


FIG. 3.30 – A) Représentation du packing selon l'axe cristallographique *a*. B) Représentation du packing selon l'axe *c*.

La littérature présente quelques exemples de trimère de cuivre, certains sont obtenus grâce au pontage d'acides carboxyliques [219, 220], d'autres par coordination de ligands multitopiques [221–223]

### 3.5.4 Auto-assemblage du ligand **28** et l'ion $\text{Cu}^{2+}$

Le ligand **27** ayant un espaceur flexible, nous avons constaté lors de sa complexation avec l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  que ce degré de liberté permettait aux atomes d'azote du site initialement prévu pour conduire à des interactions électrostatiques et donneur de liaison hydrogène de venir coordonner eux-aussi les centres métalliques en agissant comme des sites de coordination secondaires. Afin d'empêcher ce type de coordination secondaire nous avons décidé d'introduire à la place de l'espaceur flexible de type éthyle un espaceur rigide de type phényle, nous avons donc synthétisé le ligand **28**.

La cristallisation par diffusion lente d'un non-solvant dans une solution contenant deux équivalents de ligand **28** pour un équivalent de  $\text{Cu}^{II}$  nous a permis d'obtenir des monocristaux (P2(1)/c, Monoclinique) et d'en déterminer la structure (*voir s25 : 214*).

### 3.5 Étude des structures obtenues

Le cristal analysé est composé de quatre molécules de ligand **28** sous la forme base libre, de quatre molécules de ligand **28** sous la forme zwitterionique, de quatre cations  $\text{Cu}^{2+}$ , de quatre anions  $\text{PF}_6^-$ , de quatre molécules d'éthanol, de sept molécules de méthanol et enfin de deux molécules d'eau.

Le composé résultant de cette complexation s'avère être un complexe dinucléaire de type acétate de cuivre ( $d_{\text{Cu}-\text{Cu}} = 2,63 \text{ \AA}$ ). En effet, les quatre fonctions acides des quatre ligands **28** pontent deux cations  $\text{Cu}^{2+}$  (voir FIG. 3.31), les distances  $\text{Cu}-\text{O}$  sont comprises entre 1,95 et 1,97  $\text{\AA}$ , les angles  $\text{O}\widehat{\text{Cu}}\text{O}$  sont quant à eux compris entre 87,1 et 90,9°. Les sites axiaux de ce dérivé de type acétate sont coordonnés par une molécule d'éthanol  $d_{\text{Cu}-\text{O}} = 2,14 \text{ \AA}$ , la géométrie des deux centres métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  est une bipyramide à base carrée.

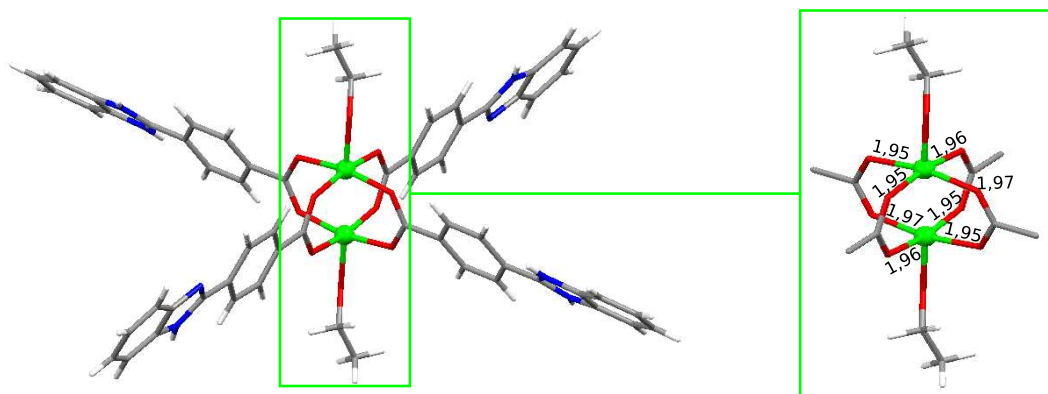


FIG. 3.31 – Vue représentant le complexe de type acétate de cuivre (distances en  $\text{\AA}$ ).

Les ligands ne sont pas coplanaires à l'axe  $\text{Cu}-\text{Cu}$ , en effet on observe une rotation au niveau des deux liaisons  $\text{C}-\text{C}$  entre l'acide et l'espaceur et entre l'espaceur et l'amidine (ou amidinium) (voir FIG. 3.32).

Cette déformation est moins importante dans le cas du ligand non protoné (voir TAB. 3.5). La déformation des ligands modifie l'orientation des sites d'interaction électrostatique et susceptibles de conduire à des liaisons hydrogène.

Les complexes s'associent à l'état cristallin par des liaisons hydrogène intervenant entre les atomes d'hydrogène des amidines ou des amidiniums (donneurs) et les anions  $\text{PF}_6^-$  (accepteurs), les distances  $\text{F}-\text{N}$  sont comprises entre 2,71 et 3,00  $\text{\AA}$ . Cette association, couplée à une interaction électrostatique entre anions et charge positive des amidiniums conduit à la formation de canaux selon l'axe cristallographique  $a$ . Canaux dans lesquels sont pré-

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

sentes les molécules d'eau et les molécules de méthanol. Cependant, malgré la présence de ces solvants la structure reste relativement poreuse, l'espace résiduel calculé avec Platon est  $174 \text{ \AA}^3$ .

Ligand protoné			Ligand non protoné				
acide	–	espaceur	$21,2^\circ$	acide	–	espaceur	$13,3^\circ$
espaceur	–	amidinium	$21,3^\circ$	espaceur	–	amidine	$12,5^\circ$
Cu	–	H	$41,3^\circ$	Cu-Cu	–	N-H	$19,7^\circ$

TAB. 3.4 – Tableau récapitulant les angles dièdres des ligands **28** protonnés ou non dans le complexe dinucléaire de cuivre.

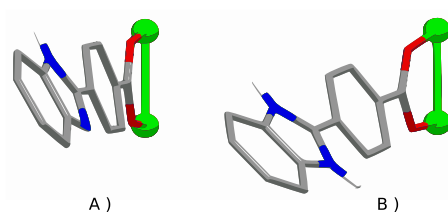


FIG. 3.32 – A) Vue représentant la déformation du ligand non protoné. B) Vue représentant la déformation du ligand protoné.

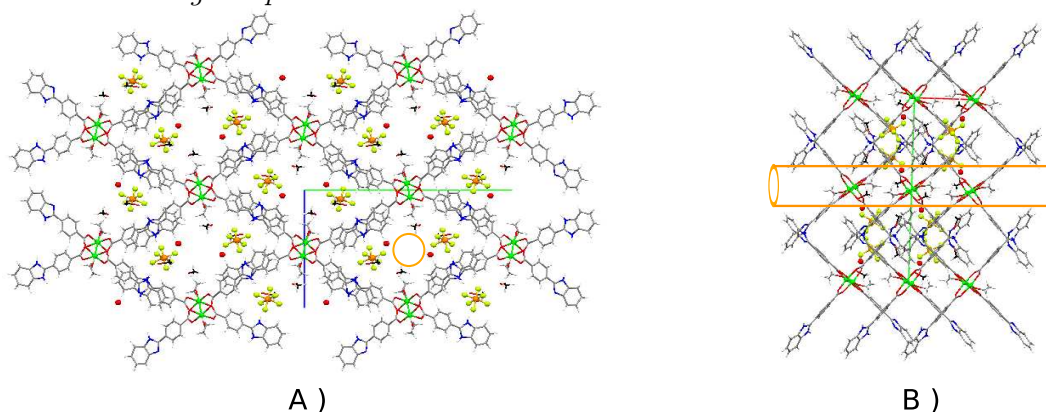


FIG. 3.33 – A) Vue représentant les canaux selon l'axe a. B) Vue représentant le packing selon l'axe c.

Le ligand **28** a conduit à la formation du complexe de type acétate de cuivre recherché, cependant nous n'avons pour l'instant pas réussi à exploiter les sites d'interaction électrostatiques qu'il présente pour l'assembler avec d'autres entités.

### 3.5.5 Auto-assemblage du ligand **29** et l'ion $\text{Cu}^{2+}$

Désireux d'utiliser le précédent complexe comme un tecton métallo-organique nous avons décidé de greffer sur la partie "terminale" du ligand des sites susceptibles d'interagir avec un centre métallique, nous avons donc introduit deux groupements méthoxy sur le benzamidinium (**29**). Comme précédemment la diffusion d'un non-solvant dans une solution contenant deux ligands **29** pour un atome de  $\text{Cu}^{II}$  nous a permis d'obtenir des cristaux (Monoclinique,  $P2(1)/n$ ) et l'étude par diffraction des rayons X de l'un d'entre eux nous a permis d'en déterminer la structure (*voir s26 : 216*).

Le cristal analysé est composé de ligand **29** sous la forme base libre, de ligand **29** sous forme zwitterionique, d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ , d'ions  $\text{PF}_6^-$ , de méthanol et d'eau, le ratio entre ces différents composants est de 2 / 2 / 2 / 2 / 8 / 1.

La complexation de  $\text{Cu}^{II}$  par le ligand **29** conduit à la formation d'un complexe dinucléaire (*voir FIG. 3.34*) de cuivre similaire à celui obtenu avec le ligand **28** étudié précédemment, la distance Cu–Cu est identique : 2,64 Å. Comme dans le cas précédent, les fonctions acides carboxyliques des quatre ligands impliqués dans la coordination des centres métalliques pontent les deux atomes de cuivre, la distance des liaisons Cu–O varie de 1,97 à 2,00 Å. Les angles  $\widehat{OCuO}$  sont quant à eux compris entre 87,6 et 91,9°. Cette fois le dérivé d'acétate de cuivre n'est pas "coiffé" par deux molécules d'éthanol, mais par deux molécules de méthanol ( $d_{\text{Cu-O}} = 2,14$  Å), la géométrie des deux centres métalliques est par conséquent celle d'une bipyramide trigonale.

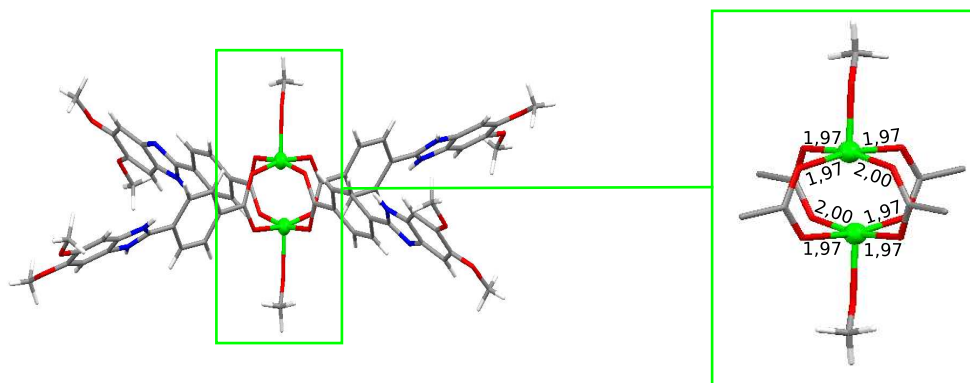


FIG. 3.34 – Vue représentant le complexe dinucléaire obtenu par auto-assemblage entre le ligand **29** et le  $\text{Cu}^{II}$  (distances en Å).

## Introduction de contributions électrostatiques sur les sites primaires puis secondaires

Comme ce fut le cas avec le ligand **28**, les ligands **29** ne sont pas coplanaires avec l'axe Cu–Cu, la rotation des liaisons C–C oriente les sites susceptibles de conduire à des liaisons hydrogène ou à des liaisons électrostatiques vers l'intérieur, cette rotation est plus importante dans le cas du complexe avec le ligand **29** que dans le complexe avec **28**.

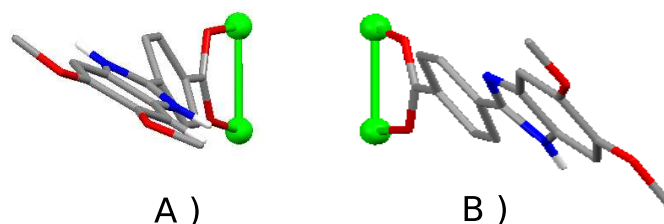


FIG. 3.35 – A) Vue représentant la déformation du ligand protoné. B) Vue représentant la déformation du ligand non protoné.

Ligand protoné			Ligand non protoné		
acide	– espaceur	21,2°	acide	– espaceur	29,7°
espaceur	– amidinium	33,8°	espaceur	– amidine	7,1°
Cu	– H	78,0°	Cu-Cu	– N-H	41,9°

TAB. 3.5 – Tableau récapitulatif des angles dièdres des ligands **29** protonnés ou non dans le complexe dinucléaire de cuivre.

De façon identique aux complexes formés avec le ligand **28**, les complexes formés avec **29** s'associent à l'état cristallin par des liaisons hydrogène intervenant entre les atomes d'hydrogène des atomes d'azote protonnés et les atomes de fluor des anions  $\text{PF}_6^-$  pour conduire à un assemblage similaire à celui obtenu dans le cas précédent (FIG. 3.36 A) et B))(les distances N–F sont comprises entre 2,65 et 2,69 Å).

La différence entre les structures obtenues avec **28** et **29** ne se limite pas à la substitution de l'éthanol par du méthanol sur le complexe et à la différence d'orientation des amidines et des amidiniums. En effet, dans le cas du cristal obtenu avec le ligand **29**, aucun espace résiduel ne semble accessible, l'espace vacant où nous distinguons des canaux dans la structure précédente est cette fois occupé par des molécules de méthanol et aussi par les groupements méthyles greffés sur le groupement aromatique qui pointent vers l'intérieur de ces cavités (FIG. 3.36 C)).

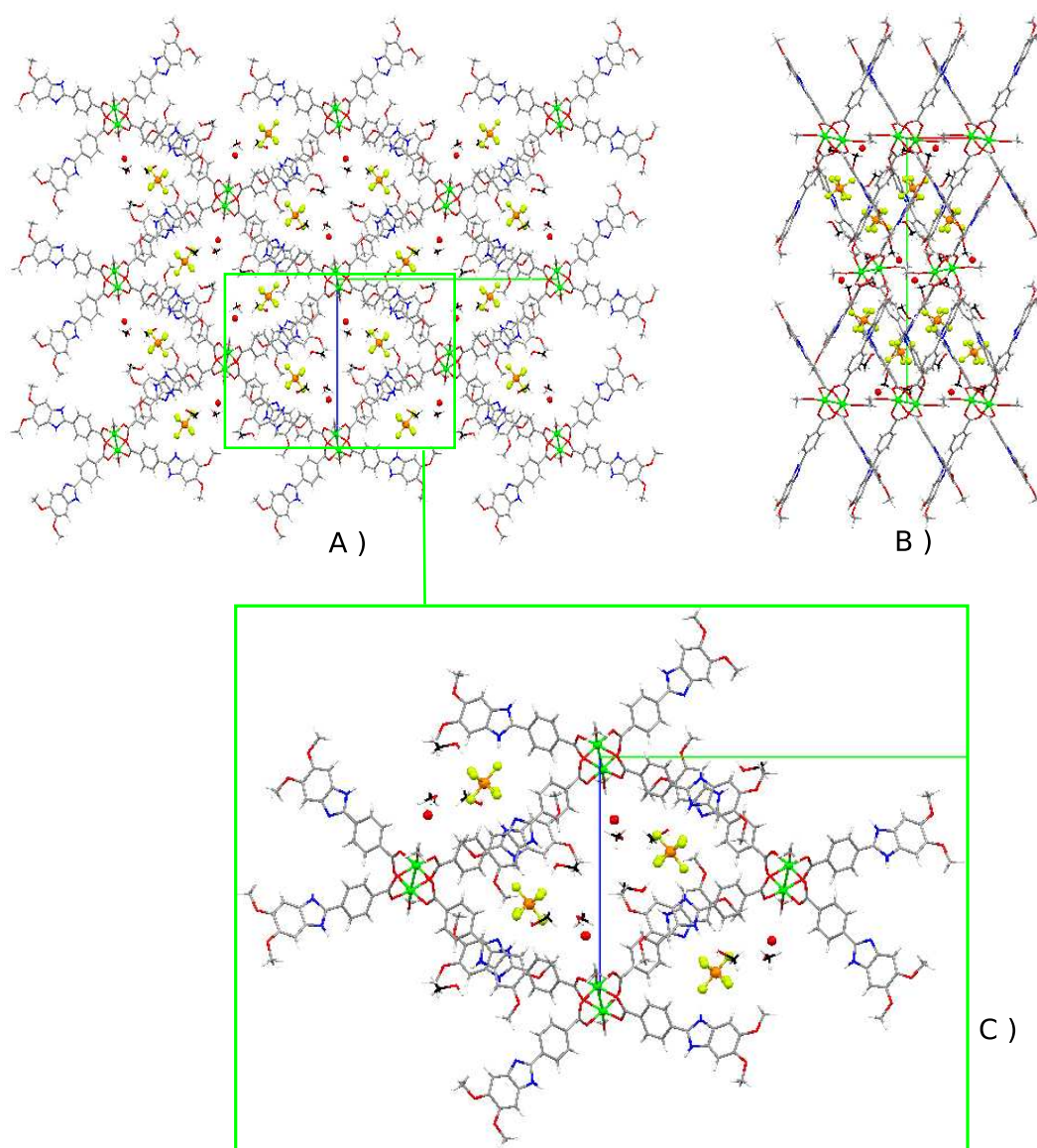


FIG. 3.36 – A) *Vue de l'empilement selon l'axe a.* B) *Vue de l'empilement selon l'axe c.* C) *Vue de l'espace formant les canaux dans le complexe étudié précédemment.*

Malheureusement nous n'avons pas pour l'instant réussi à introduire un centre métallique différent au niveau de la pince chélatante formée par les deux groupement méthoxy, de même la déprotection de ces groupements conduit à la formation d'un composé très instable qui ne nous a pas permis de réaliser des études de cristallisation.

### 3.6 Conclusion

Dans cette étude nous sommes parvenus à synthétiser différents ligands porteurs de fonctions coordinantes et d'autres susceptibles de conduire à des interactions électrostatiques. Nous avons pu mettre en évidence la possibilité d'obtenir des composés pseudo-polymorphes ayant une dimensionnalité et une architecture différentes grâce à la flexibilité de l'espaceur entre les groupements coordinants. Il paraît donc judicieux de noter que c'est la différence de conformation qui a induit une contrainte géométrique dans ces polymères de coordination permettant ce pseudo-polymorphisme. Malheureusement les ligands de la famille du tecton **22** ne nous ont pas permis d'obtenir des cristaux de qualité suffisante pour être analysés. Il reste donc à trouver les conditions adéquates permettant d'obtenir des cristaux analysables pour pouvoir tirer des conclusions sur la longueur et la nature de l'espaceur.

Nous avons aussi souhaité introduire des sites susceptibles de conduire à des interactions électrostatiques sur des ligands possédant déjà un site de coordination de type carboxylate, pour cela les ligands **27**, **28** et **29** ont été synthétisés. Ces molécules nous ont permis de mettre en évidence l'importance de la nature de l'espaceur entre les différents sites, cependant les briques métallo-organiques complexes obtenues n'ont pas pu être associées à d'autres tectons à ce stade de l'étude. Ce sujet offre par conséquent un large panel de perspective, les briques obtenues avec les tectons **28** et **29** possédant des sites d'interaction potentiels pour lesquels il serait intéressant de trouver les briques fonctionnelles complémentaires qui conduiront à la formation d'architectures supramoléculaires très complexes.



# Chapitre 4

## Conclusion et perspectives

**A**U cours de ce travail, la conception d'architectures auto-assemblées dont la structure est contrôlée par les concepts de la chimie supramoléculaire et plus particulièrement par ceux de la tectonique moléculaire a été envisagée et réalisée. Les processus de reconnaissance moléculaire par coordination entre des briques de construction organiques et métalliques nous a permis de concevoir différentes architectures de dimensions finies et infinies dont les structures cristallines ont été décrites dans ce manuscrit. Les tectons organiques que nous avons synthétisés peuvent être classés en trois grandes familles selon le type de site de reconnaissance principal dont ils sont pourvus.

La première famille de tectons organiques synthétisés est destinée à l'étude du rôle de l'espaceur par sa nature, sa flexibilité et la présence de potentiels sites de reconnaissance secondaires. Différentes études précédemment menées au laboratoire ont démontré que dans certaines conditions, la présence d'hétéroatomes sur la chaîne de l'espaceur entre les sites de coordination primaires pouvait influencer de manière significative la topologie résultant de l'association entre de tels tectons et des sels métalliques. Dans le cas d'espaceurs de type polyéthylène glycol, cette influence découle directement de la capacité qu'ont les atomes d'oxygène à coordiner à leur tour des centres métalliques et de la liberté conformationnelle dépendant du nombre de ponts éthylène glycol les composant.

Nous avons étudié ici des tectons composés de deux groupements cyanobenzènes reliés par un espaceur de type polyéthylène glycol de longueur variable. Ceux-ci nous ont permis, lors de leur auto-assemblage avec des sels d'argent, d'obtenir des réseaux moléculaires de dimensionnalités et géométries différentes, dépendant du nombre de motifs éthylène glycol

## Conclusion et perspectives

---

composant l'espaceur. Les chaînes courtes à un et deux motifs n'ont pas pu conduire à des interactions au niveau des atomes d'oxygène de l'espaceur. Au contraire, dans le cas des chaînes plus longues à trois, quatre et cinq ponts, les brins moléculaires issus de l'interconnexion entre ligands et centres métalliques au niveau des sites primaires interagissent entre eux pour conduire à la formation d'assemblages hélicoïdaux. Ces interactions entre brins sont permises par la flexibilité de l'espaceur qui l'autorise à s'enrouler autour d'un cation métallique du brin voisin. La flexibilité associée à la capacité d'interaction au niveau de la chaîne de l'espaceur permet de générer des composés hélicoïdaux infinis.

De plus les deux tectons disposant d'une chaîne courte ont conduit à la formation de réseaux moléculaires disposant de cavités, un réseau de type échelle pour le premier et une grille moléculaire pour le second, cependant la taille de ces cavités modulée par la longueur de l'espaceur n'a permis d'interpénétration entre différents réseaux que dans le second cas où six grilles différentes sont entrelacées les unes aux autres. Dans le cas des chaînes plus longues, deux modes distincts d'interaction entre brins ont été observés. Pour les ligands à trois et quatre motifs, l'interaction privilégie la formation de doubles hélices, chaque brin ne s'associant ainsi qu'à un seul autre brin. Lorsque le nombre de motifs est de cinq, chaque brin interagit alors avec deux autres brins voisins formant ainsi un réseau bidimensionnel. Alors que dans le premier cas chaque double hélice est constituée de deux hélices de sens opposé, dans le second, chaque réseau bidimensionnel est composé quant à lui d'hélices de même sens, le solide obtenu ayant un groupe d'espace chiral. L'origine de cette chiralité peut raisonnablement être attribuée à la dissymétrie générée au niveau du ligand par la coordination d'un nombre limité d'atomes d'oxygène de l'espaceur sur un cation métallique d'un brin voisin.

Par comparaison avec les travaux précédemment menés au laboratoire sur des polyéthylènes glycols fonctionnalisés par des pyridines, il semble pertinent de noter que la longueur de l'espaceur critique à partir de laquelle la liberté conformationnelle permet l'accès aux sites de coordination secondaires semble se situer en trois et quatre ponts éthylène glycol. Cependant, la capacité de ce type d'espaceur à adopter un grand nombre de conformations rend difficile la prédiction topologique des réseaux formés. Ceci justifie l'intérêt de mener des études systématiques en modifiant les groupements coordinants ainsi que les fonctions chimiques servant de jonction entre ces derniers et les espaceurs.

---

La deuxième famille de tectons synthétisés est basée sur des extrémités coordinantes de type quinoléine, cependant elle peut être scindée en trois groupes. Tout d'abord les entités de type quinoléine ont été reliées entre elles par différents espaceurs de type polyéthylène glycol de longueur variable greffés en position 8. La proximité entre les hétéroatomes de la chaîne de l'espaceur et l'atome d'azote du groupement principal nous a permis d'introduire un effet chélatant sur les sites de coordination primaires. Cet effet chélatant fixant la conformation de l'espaceur et rendant difficile l'accès au centre métallique, l'association entre ces tectons et des sels métalliques a conduit à l'obtention de complexes discrets.

Ensuite nous avons supprimé cet effet chélatant, en greffant les espaceurs en position 6 afin de distinguer groupements de coordination primaires et secondaires. Comme ce fût le cas avec les tectons possédant des fonctions nitriles, nous n'avons observé un accès aux sites de coordination secondaires que pour les chaînes assez longues : à partir de quatre motifs éthylène glycol, permettant ainsi la formation d'un complexe dinucléaire de type  $M_2L$  et la formation d'un nœud de trèfle moléculaire. Lors de l'utilisation d'un espaceur court nous avons observé la formation d'un réseau moléculaire monodimensionnel sans interaction au niveau des sites secondaires de l'espaceur.

Enfin nous avons souhaité vérifier l'importance de la position des groupements coordinants par rapport à l'espaceur en fonctionnalisant des espaceurs dérivés du xylène, plus rigides n'offrant qu'une faible liberté conformationnelle. Ceci nous a permis, en quelque sorte de fixer la conformation et l'orientation des sites de coordination l'un par rapport à l'autre. Lorsque la géométrie est linéaire (fonctionnalisation en *para*, similaire à une conformation *anti*) nous obtenons un réseau moléculaire alors qu'avec une géométrie coudée (fonctionnalisation en *ortho*, similaire à une conformation *gauche*) nous obtenons un métal-lamacrocycle [2+2]. Ceci permet d'établir une analogie avec des espaceurs courts tel qu'un éthylène glycol notamment avec les dérivés de type bipyridine.

Les derniers groupements coordinants que nous avons utilisés sont les acides carboxyliques. Des groupements possédant une ou deux fonctions acides carboxyliques ont été reliés par des espaceurs de type éthylène glycol, diéthylène glycol ou dérivés de xylène. Cependant seul le tecton possédant quatre fonctions acides et un seul pont éthylène glycol a permis l'obtention de deux réseaux moléculaires pseudo-polymorphes. Ici encore, ces deux entités supramoléculaires montrent que l'architecture finale résultant de l'assemblage entre tectons

## Conclusion et perspectives

---

organiques et centres métalliques dépend de la conformation de l'espaceur si celui-ci est flexible. Afin de compléter cette étude, il serait intéressant non seulement de poursuivre les efforts de cristallisation concernant ces ligands mais aussi d'envisager l'éventualité de mesure de magnétisme sur les composés obtenus.

Enfin, nous avons souhaité créer des briques métallo-organiques complexes porteuses de fonctions de reconnaissance électrostatique et de liaisons hydrogène. Pour cela nous avons relié une fonction acide carboxylique à une fonction benzamidinium, ici encore la liberté conformationnelle entre ces deux groupements s'est avéré être primordiale puisque la flexibilité de l'espaceur a permis la coordination des centres métalliques par la fonction benzamidine. L'utilisation d'un espaceur rigide de type benzyl a permis de régler ce problème et d'obtenir des briques métallo-organiques portant quatre sites dérivés de benzamidine, malheureusement nos efforts concernant l'auto-assemblage de ces composés en utilisant ces sites de reconnaissance n'a pour l'instant pas abouti, il sera donc important dans un futur proche de poursuivre les investigations dans cette voie. L'autre voie infructueuse qui a été explorée pour l'auto-assemblage de ces briques a été la fonctionnalisation de la benzamidine par des groupements coordinants, ici encore la maîtrise des conditions de cristallisation s'avère être un enjeu pour le futur.

En conclusion, le choix de l'espaceur entre des groupements coordinants et sa position sur ceux-ci lors du "design" d'un ligand organique polytopique permet de moduler de façon relative l'auto-assemblage, les énergies d'interaction et la topologie de l'architecture finale. Ainsi, on a pu montrer que l'un des rôles de ces espaceurs peut être de permettre d'intervenir sur l'interaction entre brins en influençant la nature de l'interpénétration. Cependant la liberté conformationnelle induite par l'espaceur a aussi pour conséquence de réduire singulièrement notre capacité à prédire la structure des réseaux formés. L'utilisation conjointe de tectons rigides et de tectons flexibles pourrait dès lors devenir un nouveau champ d'investigation.

# Chapitre 5

## Partie Expérimentale

**L**es réactions sensibles à l'oxygène ou à l'humidité de l'air ont été effectuées sous atmosphère inerte (argon) et la verrerie aura été préalablement séchée à l'étuve (100°C). Les solvants utilisés dans ces réactions sensibles étaient anhydres et purifiés comme ci-dessous.

### 5.1 Solvants anhydres

Les solvants anhydres ont été obtenus par distillation sous argon sur un desséchant approprié :

- Acétonitrile sur tamis moléculaire
- Ethanol sur tamis moléculaire et conservée sous argon

### 5.2 Supports chromatographiques

Chromatographie préparative sur colonne :

- Silice fine : Kieselgel 60 (0,040-0,063 mm), MERCK

Chromatographie analytique sur couche mince (CCM)

- Polygram Sil G/UV254 (Macherey-Nagel, 805 021)

## 5.3 Analyses & caractérisations

### Résonance magnétique nucléaire :

Les spectres RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) ainsi que du carbone ( $^{13}\text{C}$ ) ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC 300 (300 MHz) à 298°C.

La référence interne des spectres correspond au pic de solvant non deutéré (en  $^1\text{H}$  :  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$  : 2,05 ppm –  $\text{CDCl}_3$  : 7,26 ppm –  $\text{CD}_3\text{OD}$  : 3,31 ppm –  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  : 2,50 ppm –  $\text{D}_2\text{O}$  : 4,79 ppm; en  $^{13}\text{C}$  :  $\text{CDCl}_3$  : 77 ppm –  $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$  : 39 ppm).

Les attributions sont données de la façon suivante :

- déplacement chimique en ppm par rapport au triméthylsilane (TMS)
- multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, t : triplet, dd : doublet de doublet, m : multiplet)
- nombre d'atome(s) impliqué(s)
- constante de couplage en Hz
- nature de(s) atome(s) impliqué(s)

### Analyses élémentaires :

Les microanalyses ont été effectuées au service de microanalyse de la Faculté de Strasbourg.

### Point de fusion :

Les points de fusion ont été mesurés en tubes capillaires à l'aide d'un appareil Stuart Scientific (Melting Point SMP1).

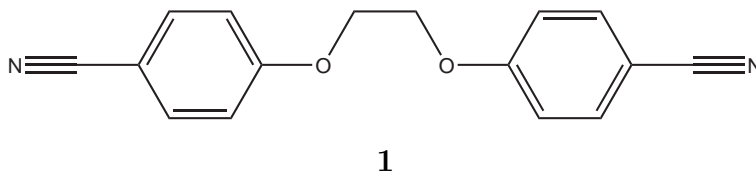
### Structures radiocristallographiques :

Les structures radiocristallographiques ont été obtenues en partie au sein du laboratoire par Nathalie Kyritsakas-Gruber et le Pr. Jean-Marc Planeix sur un diffractomètre Bruker X8apex, radiation  $\text{MoK}\alpha$  graphite monochromatique. Les autres structures ont été obtenues par le Dr. André De Cian avec un spectromètre Kappa CCD, radiation  $\text{MoK}\alpha$  graphite monochromatique au laboratoire de cristallographie et de chimie structurale de Strasbourg.

## 5.4 Synthèse de composés

### 5.4.1 Ligands de type bis-paracyanobenzoxy poly-éthylène glycol

**Produit 1 :** 1,2-bis(4-cyanophénoxy)éthane



Dans un ballon monocol de 250 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-cyanophénol (2,76 g, 23,2 mmol, Acros 99%) et 2 équiv.  $K_2CO_3$  (6,4 g, 46 mmol, SDC pour analyses) dans 150 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de 1,2-dibromoéthane (1 mL, 11,6 mmol, Fluka 98%) ont été ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse et évaporation du solvant, une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm, acétate d'éthyl / cyclohexane 40 / 60) permet de séparer le produit avec un rendement de 76%.

**Aspect :** poudre blanche

**Formule brute :**  $C_{16}H_{12}N_2O_2$

**Masse Molaire :** 264,28 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 204°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 72,72; H : 4,58; N : 10,60

\* Mesurée : C : 72,20; H : 4,59; N : 10,19

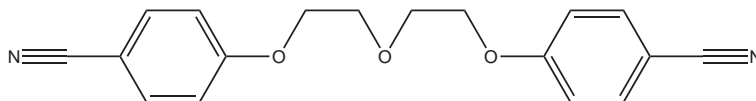
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 4,39 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 7,00 (d, 4H, arom, J=9 Hz); 7,61 (d, 4H, arom, J=9 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 69,9; 104,1; 115,1; 119,3; 134,1; 161,8.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 2 :** 1,5-bis(4-cyanophénoxy)3-oxapentane



Dans un ballon monocol de 250 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-cyanophénol (2 g, 16,7 mmol, Acros 99%) et 2 équiv.  $K_2CO_3$  (4,64 g, 33,4 mmol, SDC pour analyses) dans 150 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de diéthylène glycol ditoluènesulfonate (3,47 g, 8,39 mmol, Aldrich 98%) sont ensuite ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, le solvant de la phase organique est évaporé. Une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm, acétate d'éthyl / cyclohexane 40 / 60) permet de séparer le produit avec un rendement de 74%.

**Aspect :** poudre blanche

**Formule brute :**  $C_{18}H_{16}N_2O_3$

**Masse Molaire :** 308,33 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 135°C

**Analyse élémentaire :**

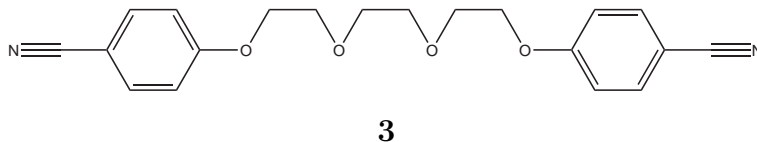
\* Calculée : C : 70,12; H : 5,23; N : 9,09

\* Mesurée : C : 69,85; H : 5,21; N : 8,99

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 3,94 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,8 Hz); 4,19 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,8 Hz); 6,95 (d, 4H, arom, J=9 Hz); 7,57 (d, 4H, arom, J=9 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 67,7; 69,7; 104,3; 115,3; 119,1; 134,0; 161,9.



**Produit 3 :** 1,8-bis(4-cyanophénoxy)3,6-dioxaoctane

Dans un ballon monocol de 250 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-cyanophénol (2 g, 16,7 mmol, Acros 99%) et 2 équiv.  $K_2CO_3$  (4,64 g, 33,4 mmol, SDC pour analyses) dans 150 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de triéthylène glycol diltoluènesulfonate (3,84 g, 8,39 mmol, Aldrich 98%) ont été ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant est évaporé et le résidu solide est lavé avec  $CH_2Cl_2$  (100 mL) et filtré.

Le solvant du filtrat est évaporé sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de 84%.

**Aspect :** poudre jaune pâle

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

**Masse Molaire :**  $352,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $119^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 68,17; H : 5,72; N : 7,95

\* Mesurée : C : 68,02; H : 5,69; N : 7,87

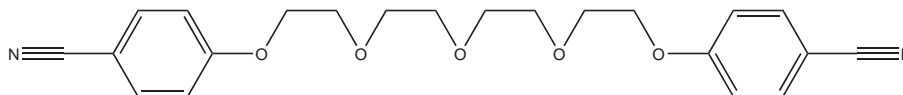
**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,74 (s, 4H,  $CH_2$ ); 3,87 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,8 \text{ Hz}$ ); 4,16 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,8 \text{ Hz}$ ); 6,95 (d, 4H, arom,  $J=9 \text{ Hz}$ ); 7,57 (d, 4H, arom,  $J=9 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 67,7; 69,5; 70,9; 104,2; 115,3; 119,1; 134,0; 162,0.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 4 :** 1,11-bis(4-cyanophénoxy)3,6,9-trioxaundécane



4

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-cyanophénol (597 mg, 5,01 mmol, Acros 99%) et 2 équiv.  $K_2CO_3$  (1,4 g, 10,1 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de tétraéthylène glycol ditoluènesulfonate (1,26 g, 2,51 mmol, Aldrich 98%) ont été ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant est évaporé et le résidu solide est lavé avec  $CH_2Cl_2$  (50 mL) et filtré.

Le solvant du filtrat est évaporé sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de 93%.

**Aspect :** poudre blanche

**Formule brute :**  $C_{22}H_{24}N_2O_5$

**Masse Molaire :**  $396,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $52^\circ\text{C}$

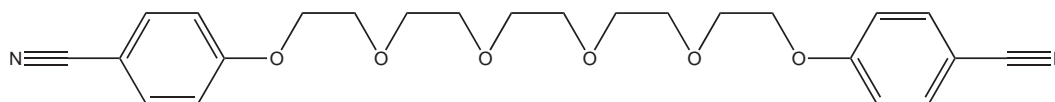
**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 66,65 ; H : 6,10 ; N : 7,07

\* Mesurée : C : 66,85 ; H : 6,25 ; N : 6,93

**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,68 (m, 8H,  $CH_2$ ) ; 3,85 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,8 \text{ Hz}$ ) ; 4,15 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,8 \text{ Hz}$ ) ; 6,95 (d, 4H, arom,  $J=9 \text{ Hz}$ ) ; 7,56 (d, 4H, arom,  $J=9 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 67,8 ; 69,4 ; 70,7 ; 70,9 ; 104,1 ; 115,3 ; 119,2 ; 134,0 ; 162,1.

**Produit 5 :** 1,14-bis(4-cyanophénoxy)3,6,9,12-tétraoxatétradécane**5**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-cyanophénol (435 mg, 3,65 mmol, Acros 99%) et 2 équiv.  $K_2CO_3$  (1 g, 7,24 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). Ensuite, 0,5 équiv. de pentaéthylène glycol ditoluènesulfonate (1 g, 1,83 mmol, Aldrich 98%) ont été ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant est évaporé et le résidu solide est lavé avec  $CH_2Cl_2$  (50 mL) et filtré.

Le solvant du filtrat est évaporé sous vide, le produit est obtenu avec un rendement de 82%.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{24}H_{28}N_2O_6$

**Masse Molaire :** 440,49 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 44°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 65,44 ; H : 6,41 ; N : 6,36

\* Mesurée : C : 65,18 ; H : 6,29 ; N : 6,33

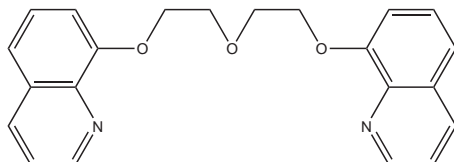
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 3,61–3,73 (m, 12H, CH<sub>2</sub>) ; 3,85 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,8 Hz) ; 4,15 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,8 Hz) ; 6,94 (d, 4H, arom, J=9 Hz) ; 7,56 (d, 4H, arom, J=9 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 67,8 ; 69,4 ; 70,6 ; 70,9 ; 104,1 ; 115,3 ; 119,2 ; 134,0 ; 162,1.

## 5.4.2 Ligands de type bis-hydroxyquinoléine

### 8-hydroxyquinoléines reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol

**Produit 6** : 1,7-bis(quinolin-8-yl)1,4,7-trioxaheptane



**6**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 8-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de diéthylène glycol ditosylé (710 mg, 1,7 mmol, Adlrich 97%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse et évaporation du solvant de la phase organique, une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  : 99/1) nous permet d'obtenir le produit avec un rendement de 73%.

**Aspect** : solide brun

**Formule brute** :  $C_{22}H_{20}N_2O_3$

**Masse Molaire** :  $360,15 \text{ g.mol}^{-1}$

**Point de fusion** :  $99^\circ\text{C}$

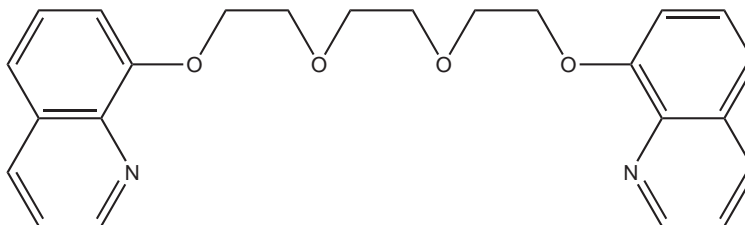
**Analyse élémentaire** :

\* Calculée : C : 73,32; H : 5,59; N : 7,77

\* Mesurée : C : 73,54; H : 5,64; N : 7,71

**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 4,15 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,4 \text{ Hz}$ ); 4,44 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,4 \text{ Hz}$ ); 7,09 (dd, 2H, arom,  $J=6,6 \text{ Hz}$  et  $2,0 \text{ Hz}$ ); 7,36 (m, 6H, arom); 8,07 (dd, 2H, arom,  $J=8,3 \text{ Hz}$  et  $1,7 \text{ Hz}$ ); 8,91 (dd, 2H, arom,  $J=4,0 \text{ Hz}$  et  $1,7 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 68,3; 69,8; 109,4; 119,9; 121,5; 126,6; 129,5; 135,8; 140,4; 149,3; 154,6.

**Produit 7 :** 1,10-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10-tétraoxadécane

7

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 8-hydroxyquinoléine (318 mg, 2,18 mmol, Aldrich) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (450 mg, 3,26 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de triéthylène glycol ditosylé (500 mg, 1,09 mmol, Adlrich 98%) ont été ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, on évapore le solvant du mélange réactionnel à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, évaporation du solvant de la phase organique et une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  : 99/1) nous obtenons le produit avec un rendement de 79%.

**Aspect :** solide brun

**Formule brute :**  $C_{24}H_{24}N_2O_4$

**Masse Molaire :**  $404,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $82^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 71,27; H : 5,98; N : 6,93

\* Mesurée : C : 71,42; H : 6,01; N : 6,86

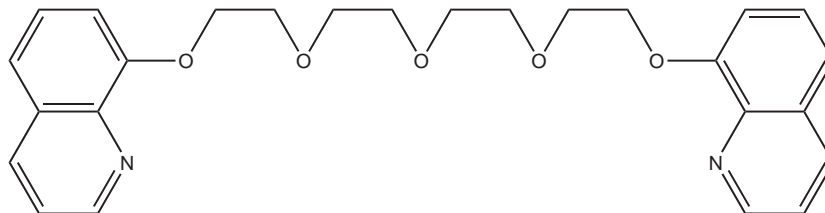
**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,79 (s, 4H,  $CH_2$ ); 4,05 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,5 \text{ Hz}$ ); 4,40 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,5 \text{ Hz}$ ); 7,09 (dd, 2H, arom,  $J=7,4 \text{ Hz}$  et  $1,7 \text{ Hz}$ ); 7,39 (m, 6H, arom); 8,09 (dd, 2H, arom,  $J=8,4 \text{ Hz}$  et  $1,7 \text{ Hz}$ ); 8,92 (dd, 2H, arom,  $J=4,2 \text{ Hz}$  et  $1,8 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 68,2; 69,5; 70,9; 109,3; 119,9; 121,5; 126,6; 129,5; 135,9; 140,4; 149,3; 154,7.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 8 :** 1,13-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10,13-pentaoxatridécane



8

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 8-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). À ce mélange sont ajoutés 0,5 équiv. de tétraéthylène glycol ditosylé (865 mg, 1,72 mmol, Adrich 97%).

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL), l'ensemble est filtré, le filtrat est évaporé puis purifié par chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1). Nous obtenons le produit avec un rendement de 68%.

**Aspect :** huile brune

**Formule brute :**  $C_{26}H_{28}N_2O_5$

**Masse Molaire :** 448,20  $g \cdot mol^{-1}$

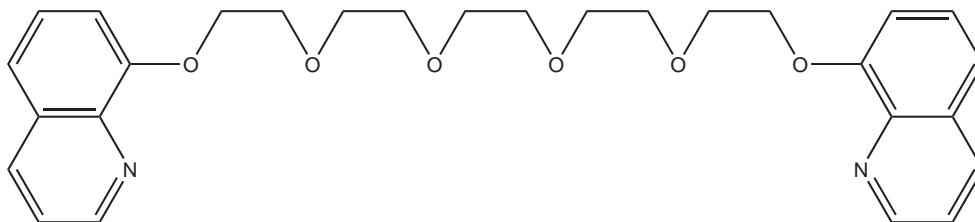
**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 69,63 ; H : 6,29 ; N : 6,25

\* Mesurée : C : 69,91 ; H : 6,35 ; N : 6,19

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,71 (m, 8H,  $CH_2$ ) ; 4,03 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,5$  Hz) ; 4,39 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,5$  Hz) ; 7,08 (dd, 2H, arom,  $J=7,5$  Hz et 1,8 Hz) ; 7,39 (m, 6H, arom) ; 8,09 (dd, 2H, arom,  $J=8,1$  Hz et 1,7 Hz) ; 8,91 (dd, 2H, arom,  $J=4,3$  Hz et 1,7 Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 68,0 ; 69,5 ; 70,6 ; 70,9 ; 109,2 ; 119,9 ; 121,6 ; 126,6 ; 129,5 ; 135,9 ; 140,3 ; 149,3 ; 154,6.

**Produit 9 :** 1,16-bis(quinolin-8-yl)1,4,7,10,13,16-hexaoxaheptadécane**9**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 8-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). À ce mélange sont ajoutés 0,5 équiv. de pentaéthylène glycol ditosylé (940 mg, 1,72 mmol, Adlrich 95%).

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL), l'ensemble est filtré, le filtrat est évaporé puis purifié par chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1). Nous obtenons le produit avec un rendement de 51%.

**Aspect :** huile brune

**Formule brute :**  $C_{28}H_{32}N_2O_6$

**Masse Molaire :**  $492,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 68,28 ; H : 6,55 ; N : 5,69

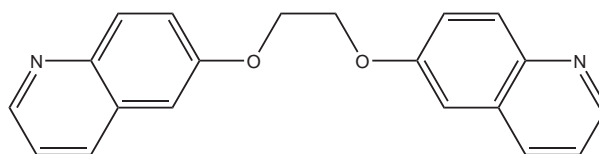
\* Mesurée : C : 68,41 ; H : 6,51 ; N : 5,63

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,69 (m, 12H,  $CH_2$ ) ; 4,03 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,7$  Hz) ; 4,40 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,4$  Hz) ; 7,10 (dd, 2H, arom,  $J=7,3$  Hz et 1,7 Hz) ; 7,39 (m, 6H, arom) ; 8,09 (dd, 2H, arom,  $J=8,3$  Hz et 1,7 Hz) ; 8,91 (dd, 2H, arom,  $J=4,3$  Hz et 1,9 Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 68,2 ; 69,5 ; 70,6 ; 70,9 ; 109,3 ; 119,9 ; 121,5 ; 126,6 ; 129,5 ; 135,9 ; 140,4 ; 149,3 ; 154,6.

### 6-hydroxyquinoléïnes reliées par un espaceur de type polyéthylène glycol

**Produit 10 :** 1,4-bis(quinolin-6-yl)1,4-dioxabutane



**10**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléïne (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. d'éthylène glycol ditosylé (638 mg, 1,7 mmol, Adlrich 97%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse et évaporation du solvant de la phase organique, une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ ) nous permet d'obtenir le produit avec un rendement de 68%.

**Aspect :** solide brun

**Formule brute :**  $C_{20}H_{16}N_2O_2$

**Masse Molaire :**  $316,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $111^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 75,93; H : 5,10; N : 8,86

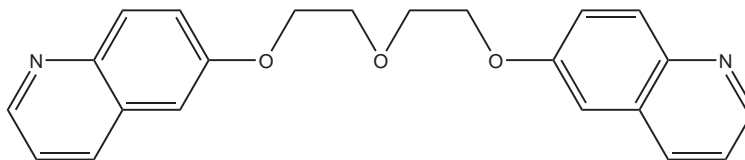
\* Mesurée : C : 75,96; H : 5,08; N : 8,80

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 4,54 (s, 4H,  $CH_2$ ); 7,17 (d, 2H, arom,  $J=2,7 \text{ Hz}$ ); 7,37 (dd, 2H, arom,  $J= 8,0 \text{ Hz}$  et  $4,0 \text{ Hz}$ ); 7,44 (dd, 2H, arom,  $J=9,3 \text{ Hz}$  et  $2,7 \text{ Hz}$ ); 8,05 (m, 4H, arom); 8,80 (dd, 2H, arom,  $J=4,2 \text{ Hz}$  et  $1,5 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 66,7; 106,3; 121,5; 122,5; 129,2; 131,1; 134,9; 144,6; 148,3; 156,7.



**Produit 11 :** 1,7-bis(quinolin-6-yl)1,4,7-trioxaheptane



11

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). À ce mélange sont ajoutés 0,5 équiv. de diéthylène glycol ditosylé (710 mg, 1,7 mmol, Adlrich 98%).

Après un week-end à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, évaporation du solvant de la phase organique, puis une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1) nous obtenons le produit avec un rendement de 74%.

**Aspect :** solide brun

**Formule brute :**  $C_{22}H_{20}N_2O_3$

**Masse Molaire :**  $360,15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $73^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 73,32; H : 5,59; N : 7,77

\* Mesurée : C : 73,39; H : 5,56; N : 7,72

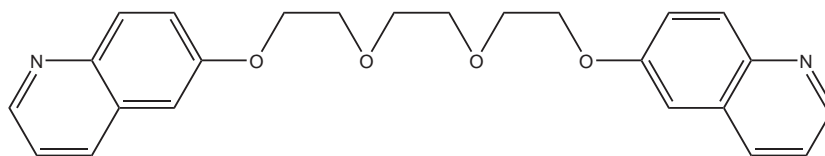
**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 4,01 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,8$  Hz); 4,27 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,8$  Hz); 7,05 (d, 2H, arom,  $J=3$  Hz); 7,30 (dd, 2H, arom,  $J=8,2$  Hz et 4,2 Hz); 7,38 (dd, 2H, arom,  $J=9,3$  Hz et 3 Hz); 7,97 (m, 4H, arom); 8,74 (dd, 2H, arom,  $J=4,2$  Hz et 1,8 Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 67,8; 69,9; 106,1; 121,2; 122,4; 129,2; 130,9; 134,8; 144,5; 148,1; 156,8.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 12 :** 1,10-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10-tétraoxadécane



**12**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléine (317 mg, 2,18 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (452 mg, 3,27 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de triéthylène glycol ditosylé (500 mg, 1,09 mmol, Adlrich 98%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, évaporation du solvant de la phase organique, puis une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1) nous obtenons le produit avec un rendement de 72%.

**Aspect :** solide brun

**Formule brute :**  $C_{24}H_{24}N_2O_4$

**Masse Molaire :**  $404,17 \text{ g.mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $49^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

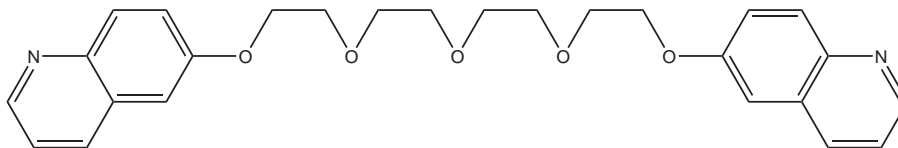
\* Calculée : C : 71,27; H : 5,98; N : 6,93

\* Mesurée : C : 71,31; H : 5,92; N : 6,89

**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,77 (s, 4H,  $CH_2$ ); 3,92 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,8 \text{ Hz}$ ); 4,22 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,8 \text{ Hz}$ ); 7,02 (d, 2H, arom,  $J=2,7 \text{ Hz}$ ); 7,30 (dd, 2H, arom,  $J=8,2 \text{ Hz}$  et  $4,2 \text{ Hz}$ ); 7,37 (dd, 2H, arom,  $J=9,3 \text{ Hz}$  et  $3\text{Hz}$ ); 7,97 (m, 4H, arom); 8,73 (dd, 2H, arom,  $J=4,2 \text{ Hz}$  et  $1,2 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 67,7; 69,7; 71,0; 106,1; 121,4; 122,5; 129,2; 130,9; 134,8; 144,4; 148,0; 156,9.

**Produit 13 :** 1,13-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10,13-pentaoxatridécane



**13**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). À ce mélange ont été ajoutés 0,5 équiv. de tétraéthylène glycol ditosylé (865 mg, 1,72 mmol, Adlrich 97%).

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL), l'ensemble est filtré, le filtrat est évaporé puis purifié par chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1). Nous obtenons le produit avec un rendement de 67%.

**Aspect :** huile brune

**Formule brute :**  $C_{26}H_{28}N_2O_5$

**Masse Molaire :** 448,2 g.mol<sup>-1</sup>

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 69,63; H : 6,29; N : 6,25

\* Mesurée : C : 69,68; H : 6,25; N : 6,19

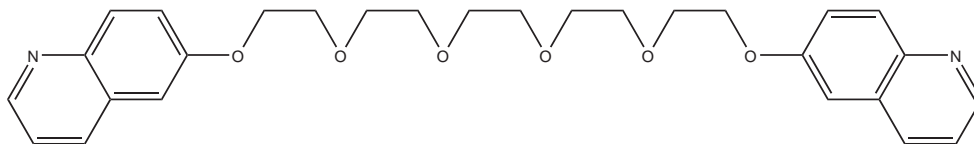
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 3,73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>); 3,91 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), J=4,95 Hz); 4,22 (t, 4H, CH<sub>2</sub>), J=4,9 Hz); 7,03 (d, 2H, arom, J=2,7 Hz); 7,31 (dd, 2H, arom, J=8,3 Hz et 4,2 Hz); 7,38 (dd, 2H, arom, J=9 Hz et 3Hz); 7,98 (m, 4H, arom); 8,74 (dd, 2H, arom, J=4,2 Hz et 1,8 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 67,7; 69,6; 70,2; 70,9; 106,0; 121,4; 122,5; 129,2; 130,9; 134,8; 144,4; 148,0; 156,9.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 14 :** 1,16-bis(quinolin-6-yl)1,4,7,10,13,16-hexaoxahexadécane



14

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de pentaéthylène glycol ditosylé (941 mg, 1,72 mmol, Adlrich 95%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL), l'ensemble est filtré, le filtrat est évaporé puis purifié par chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1). Nous obtenons le produit avec un rendement de 56%.

**Aspect :** huile brune

**Formule brute :**  $C_{28}H_{32}N_2O_6$

**Masse Molaire :**  $492,23 \text{ g.mol}^{-1}$

**Analyse élémentaire :**

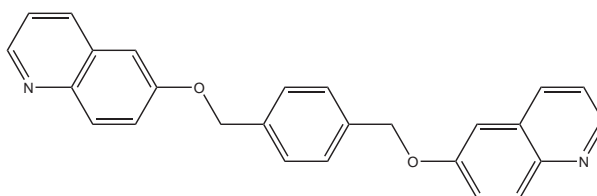
\* Calculée : C : 68,28 ; H : 6,55 ; N : 5,69

\* Mesurée : C : 68,33 ; H : 6,45 ; N : 5,61

**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,69 (m, 12H,  $CH_2$ ); 3,90 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,95$  Hz); 4,21 (t, 4H,  $CH_2$ ),  $J=4,9$  Hz); 7,04 (d, 2H, arom,  $J=2,7$  Hz); 7,31 (dd, 2H, arom,  $J=8,5$  Hz et 4,2 Hz); 7,37 (dd, 2H, arom,  $J=9,3$  Hz et 2,7Hz); 7,98 (m, 4H, arom); 8,74 (dd, 2H, arom,  $J=4,2$  Hz et 1,8 Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 67,7; 69,6; 70,7; 70,9; 106,0; 121,4; 122,5; 129,2; 130,9; 134,8; 144,5; 148,0; 156,9.

## 6-hydroxyquinoléïnes reliées par un pont de type xylène

**Produit 15 :** 1,4-bis(hydroxyméthylquinolin-6-yl)benzène**15**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléïne (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de 1,4-dibromométhylbenzène (454 mg, 1,72 mmol) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, évaporation du solvant de la phase organique, puis une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1) nous obtenons le produit avec un rendement de 63%.

**Aspect :** solide brun**Formule brute :**  $C_{26}H_{20}N_2O_2$ **Masse Molaire :** 392,15 g.mol<sup>-1</sup>**Point de fusion :** 159°C**Analyse élémentaire :**\* Calculée : C : 79,57; H : 5,14; N : 7,14\* Mesurée : C : 79,72; H : 5,15; N : 7,08

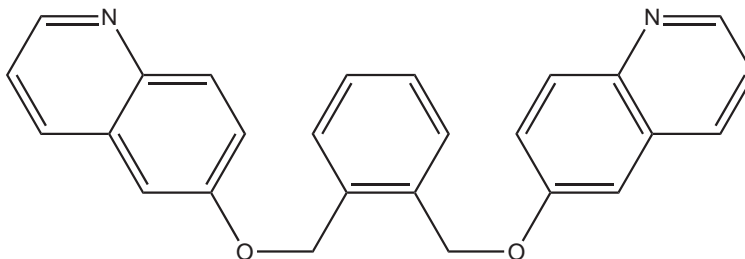
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 5,21 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 7,16 (d, 2H, arom (quinoléïne), J=2,9 Hz); 7,35 (dd, 2H, arom (quinoléïne), J=8,4 Hz et 4,0 Hz); 7,46 (dd, 2H, arom (quinoléïne), J=9,1 Hz et 2,9 Hz); 7,54 (s, 4H, arom (espaceur)); 8,03 (m, 4H, arom (quinoléïne)); 8,78 (dd, 2H, arom (quinoléïne), J=4,4 Hz et 1,5 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 70,0; 106,6; 121,4; 122,5; 127,9; 129,2; 131,0; 134,9; 136,5; 144,5; 148,2; 156,8.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 16 :** 1,2-bis(hydroxyméthylquinolin-6-yl)benzène



**16**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 6-hydroxyquinoléine (500 mg, 3,44 mmol, Aldrich 95%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (713 mg, 5,16 mmol, SDC pour analyses) dans 50 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de 1,2-dibromométhylbenzène (454 mg, 1,72 mmol) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Ensuite, le résidu solide est redissous dans du dichlorométhane (50 mL) et lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL).

Après séparation de la phase aqueuse, évaporation du solvant de la phase organique, puis une chromatographie sur gel de silice (Colonne Ø 20 mm,  $CH_2Cl_2$ , puis  $CH_2Cl_2/MeOH$  99/1) nous obtenons le produit avec un rendement de 65%.

**Aspect :** solide brun

**Formule brute :**  $C_{26}H_{20}N_2O_2$

**Masse Molaire :** 392,15 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 114°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 79,57; H : 5,14; N : 7,14

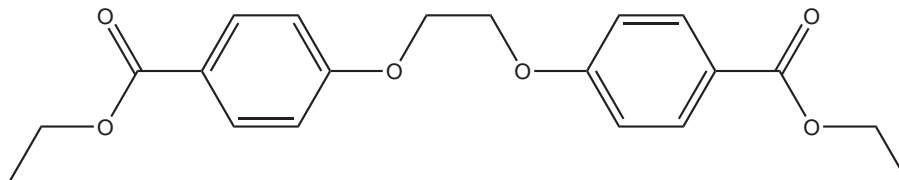
\* Mesurée : C : 79,69; H : 5,08; N : 7,05

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 5,32 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 7,13 (d, 2H, arom (quinoléine), J=2,8 Hz); 7,31 (dd, 2H, arom (quinoléine), J=8,4 Hz et 4,9 Hz); 7,42 (m, 4H, arom (quinoléine 2H et espaceur 2H)); 7,59 (dd, 2H, arom (espaceur), J=5,5 Hz et 3,5 Hz); 7,95 (dd, 2H, arom (quinoléine), J=8,3 Hz et 1,6 Hz); 8,00 (d, 2H, arom (quinoléine), J=9,3 Hz); 8,75 (dd, 2H, arom (quinoléine), J=4,3 Hz et 1,7 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 68,4; 106,6; 121,4; 122,4; 128,8; 129,2; 129,4; 131,1; 133,9; 134,8; 144,5; 148,2; 156,7.

## 5.4.3 Ligands de type di ou tétra acide

**Produit 17 :** 1,4-bis(4-(éthoxycarbonyl)benzyl)1,4-dioxabutane



17

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-hydroxybenzoate d'éthyle (506 mg, 3,05 mmol, Aldrich 99%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (630 mg, 4,57 mmol, SDC pour analyses) dans 60 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. d'éthylène glycol ditosylé (563 mg, 1,5 mmol, Adlrich 97%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane (50 mL) puis lavé avec une solution aqueuse saturée en  $K_2CO_3$  (50 mL). La phase organique est séparée de la phase aqueuse puis relavée avec une solution aqueuse de soude 2M (20 mL). La phase organique est de nouveau séparée de la phase aqueuse, le solvant est évaporé, on obtient le produit désiré avec 70% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{20}H_{22}O_6$

**Masse Molaire :** 358,14 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 251°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 67,03; H : 6,19

\* Mesurée : C : 66,95; H : 6,14

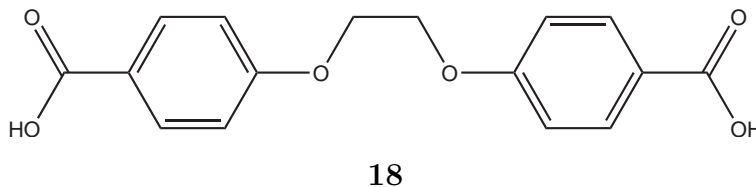
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 1,28 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, J=6,8 Hz); 4,35 (q, 4H, CH<sub>2</sub>, J=6,9 Hz); 4,40 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 6,97 (d, 4H, arom., J=8,7 Hz); 8,01 (d, 4H, arom., J=8,7 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 14,4; 60,7; 66,4; 114,2; 123,5; 131,6; 162,1; 166,3.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 18** 1,4-bis(4-(carbonyl)benzyl)1,4-dioxabutane



Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 344 mg de produit **17** dans 70 mL d'une solution aqueuse de potasse 2M, l'ensemble est porté à reflux. Après une nuit, le produit est totalement dissous, le mélange est refroidit et de l'acide chlorhydrique concentré y est ajouté jusqu'à pH 1. Le précipité obtenu est filtré et séché. On obtient le composé souhaité avec 92 % de rendement.

**Aspect** : solide blanc

**Formule brute** :  $C_{16}H_{14}O_6$

**Masse Molaire** :  $302,08 \text{ g.mol}^{-1}$

**Point de fusion** :  $308^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire** :

\* Calculée : C : 63,57 ; H : 4,67

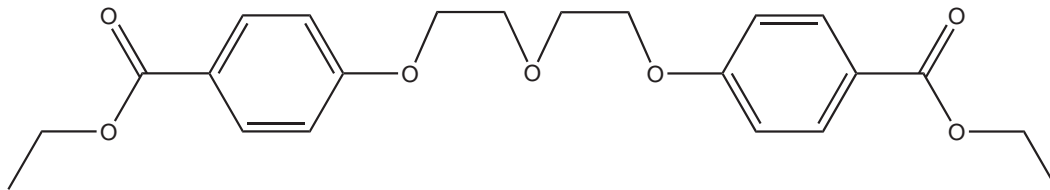
\* Mesurée : C : 63,64 ; H : 4,62

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 4,43 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 7,01 (d, 4H, arom.,  $J=7,5 \text{ Hz}$ ) ; 7,89 (d, 4H, arom.,  $J=7,5 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 69,1 ; 114,3 ; 123,1 ; 131,2 ; 162,0 ; 166,8.



**Produit 19 :** 1,7-bis(4-(éthoxycarbonyl)benzyl)1,7-trioxaheptane



19

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de 4-hydroxybenzoate d'éthyle (506 mg, 3,05 mmol, Aldrich 99%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (630 mg, 4,57 mmol, SDC pour analyses) dans 60 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de diéthylène glycol ditosylé (631 mg, 1,5 mmol, Adlrich 98%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane (50 mL) puis lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL). La phase organique est séparée de la phase aqueuse puis relavée avec une solution aqueuse de soude 2M (20 mL). La phase organique est de nouveau séparée de la phase aqueuse, le solvant est évaporé, on obtient le produit désiré avec 65% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{22}H_{26}O_7$

**Masse Molaire :** 402,17  $g \cdot mol^{-1}$

**Point de fusion :** 228°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 65,66 ; H : 6,51

\* Mesurée : C : 65,60 ; H : 6,48

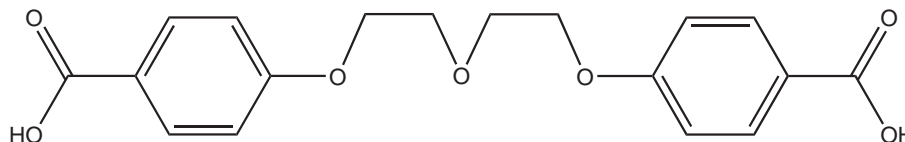
**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 1,38 (t, 6H,  $CH_3$ ,  $J=7,1$  Hz) ; 3,95 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,7$  Hz) ; 4,21 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,7$  Hz) ; 4,34 (q, 4H,  $CH_2$ ,  $J=7,0$  Hz) ; 6,92 (d, 4H, arom.,  $J=8,9$  Hz) ; 7,98 (d, 4H, arom.,  $J=8,7$  Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 14,4 ; 60,7 ; 67,6 ; 69,8 ; 114,1 ; 123,2 ; 131,5 ; 162,4 ; 166,4.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 20** 1,7-bis(4-(carbonyl)benzyl)1,7-trioxaheptane



**20**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 400 mg de produit **19** dans 70 mL d'une solution aqueuse de potasse (2M), l'ensemble est porté à reflux. Après une nuit, le produit est totalement dissous, le mélange est refroidit et de l'acide chlorhydrique concentré y est ajouté jusqu'à pH 1. Le précipité obtenu est filtré et séché. On obtient le composé souhaité avec 89 % de rendement.

**Aspect** : solide blanc

**Formule brute** :  $C_{18}H_{18}O_7$

**Masse Molaire** : 346,11 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion** : 279°C

**Analyse élémentaire** :

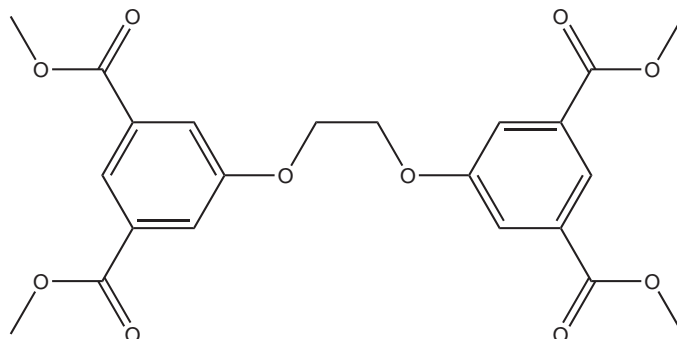
\* Calculée : C : 62,42; H : 5,24

\* Mesurée : C : 62,35; H : 5,16

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm)** : 3,83 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=3,5 Hz); 4,18 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=3,5 Hz); 7,00 (d, 4H, arom., J=7,8 Hz); 7,86 (d, 4H, arom., J=7,8 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm)** : 67,4; 68,9; 114,3; 123,0; 131,1; 162,1; 167,0.

**Produit 21 :** 1,4-bis(3,5-di(méthoxycarbonyl)benzyl)1,4-dioxabutane



21

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de diméthyl 5-hydroxyisophtalate (1 g, 4,76 mmol, Aldrich 98%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (985 mg, 7,13 mmol, SDC pour analyses) dans 60 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. d'éthylène glycol ditosylé (881 mg, 2,38 mmol, Adlrich 97%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane (50 mL) puis lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL). La phase organique est séparée de la phase aqueuse puis relavée avec une solution aqueuse de soude 2M (20 mL). La phase organique est de nouveau séparée de la phase aqueuse, le solvant est évaporé, on obtient le produit désiré avec 90% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{22}H_{22}O_{10}$

**Masse Molaire :**  $446,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :**  $165^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 59,19; H : 4,97

\* Mesurée : C : 59,09; H : 5,01

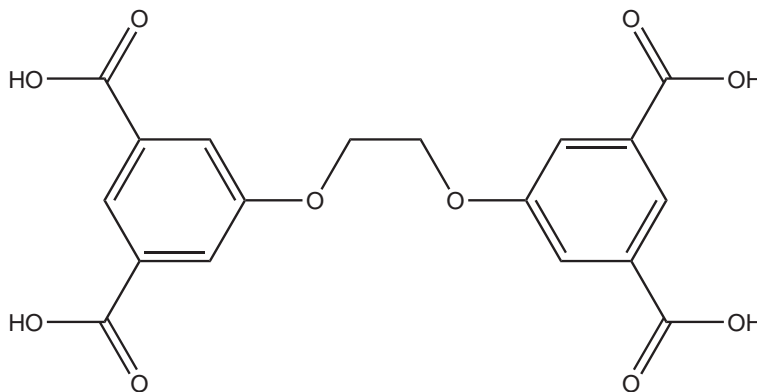
**RMN  $^1\text{H}$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,94 (s, 12H,  $CH_3$ ); 4,44 (s, 4H,  $CH_2$ ); 7,81 (d, 4H, arom.,  $J=1,5 \text{ Hz}$ ); 8,31 (d, 2H, arom.,  $J=1,5 \text{ Hz}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 52,5; 67,0; 120,0; 123,5; 131,9; 158,6; 166,0.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 22** 1,4-bis(3,5-dicarboxylbenzyl)1,4-dioxabutane



**22**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 400 mg de produit **21** dans 70 mL d'une solution aqueuse de potasse (2M), l'ensemble est porté à reflux. Après une nuit, le produit est totalement dissous, le mélange est refroidit et de l'acide chlorhydrique concentré y est ajouté jusqu'à pH 1. Le précipité obtenu est filtré et séché. On obtient le composé souhaité avec 89 % de rendement.

**Aspect** : solide blanc

**Formule brute** : C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>

**Masse Molaire** : 390,06 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion** : 261°C

**Analyse élémentaire** :

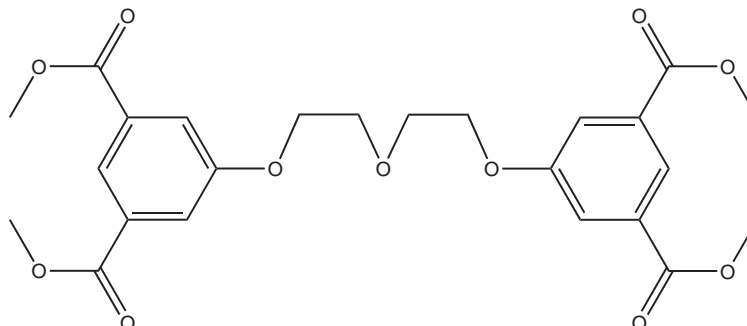
\* Calculée : C : 55,39; H : 3,62

\* Mesurée : C : 55,43; H : 3,63

**RMN <sup>1</sup>H** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) : 4,32 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 7,78 (s, 4H, arom.); 8,21 (s, 2H, arom.).

**RMN <sup>13</sup>C** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) : 70,2; 128,4; 133,1; 136,5; 158,7; 166,9.

**Produit 23 :** 1,7-bis(3,5-di(méthoxycarbonyl)benzyl)1,7-trioxaheptane



23

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de diméthyl 5-hydroxyisophtalate (1 g, 4,76 mmol, Aldrich 98%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (985 mg, 7,13 mmol, SDC pour analyses) dans 60 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). 0,5 équiv. de diéthylène glycol ditosylé (986 mg, 2,38 mmol, Adlrich 98%) sont ajoutés à ce mélange.

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane (50 mL) puis lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL). La phase organique est séparée de la phase aqueuse puis relavée avec une solution aqueuse de soude 2M (20 mL). La phase organique est de nouveau séparée de la phase aqueuse, le solvant est évaporé, on obtient le produit désiré avec 82% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{24}H_{26}O_{11}$

**Masse Molaire :** 490,15  $g \cdot mol^{-1}$

**Point de fusion :** 129°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 58,77; H : 5,34

\* Mesurée : C : 58,83; H : 5,31

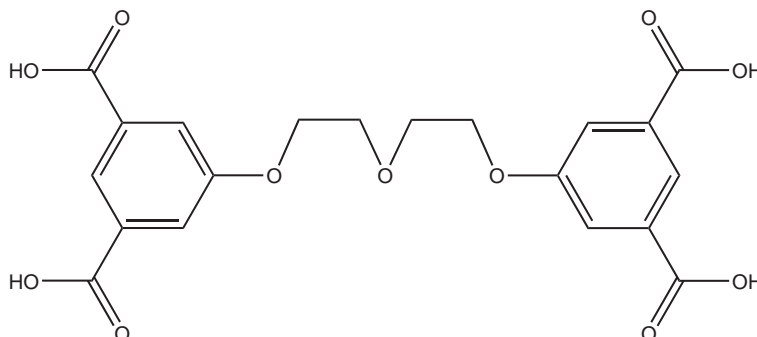
**RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,92 (s, 12H,  $CH_3$ ); 3,97 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,9$  Hz); 4,24 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=4,9$  Hz); 7,76 (d, 4H, arom.,  $J=1,5$  Hz); 8,27 (d, 2H, arom.,  $J=1,5$  Hz).

**RMN  $^{13}C$  ( $CDCl_3$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 52,4; 68,1; 69,8; 119,9; 123,2; 131,8; 158,8; 166,0.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 24** 1,7-bis(3,5-dicarboxylbenzyl)1,7-trioxaheptane



**24**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 400 mg de produit **23** dans 70 mL d'une solution aqueuse de potasse (2M), l'ensemble est porté à reflux. Après une nuit, le produit est totalement dissous, le mélange est refroidit et de l'acide chlorhydrique concentré y est ajouté jusqu'à pH 1. Le précipité obtenu est filtré et séché. On obtient le composé souhaité avec 89 % de rendement.

**Aspect** : solide blanc

**Formule brute** :  $C_{20}H_{18}O_{11}$

**Masse Molaire** :  $434,08 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion** :  $251^{\circ}\text{C}$

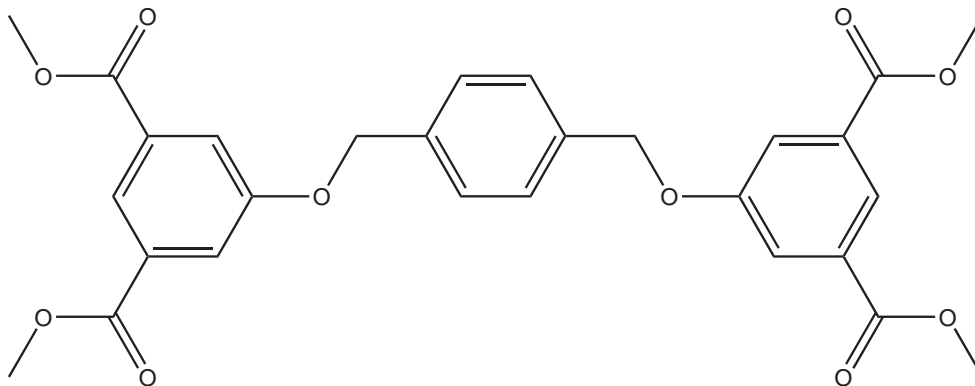
**Analyse élémentaire** :

\* Calculée : C : 55,30 ; H : 4,18

\* Mesurée : C : 55,31 ; H : 4,21

**RMN  $^1\text{H}$**  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 3,97 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=4,1 \text{ Hz}$ ) ; 4,34 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=4,1 \text{ Hz}$ ) ; 7,86 (s, 4H, arom.) ; 8,20 (s, 2H, arom.).

**RMN  $^{13}\text{C}$**  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz,  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ ) : 67,6 ; 70,2 ; 128,4 ; 133,1 ; 136,5 ; 158,7 ; 166,9.

**Produit 25 :** 1,4-bis(3,5-di(méthoxycarbonyl)méthylhydroxybenzène)benzène**25**

Dans un ballon monocol de 100 mL ont été dissous 1 équiv. de diméthyl 5-hydroxyisophtalate (796 mg, 3,78 mmol, Aldrich 98%) et 1,5 équiv.  $K_2CO_3$  (783 mg, 5,68 mmol, SDC pour analyses) dans 60 mL d'acétonitrile (Riedel-de Haën, pour analyses). À ce mélange sont ajoutés 0,5 équiv. de 1,4-dibromométhylbenzène (500 mg, 1,89 mmol).

Après une nuit à reflux, le solvant du mélange réactionnel est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane (50 mL) puis lavé avec une solution aqueuse de  $K_2CO_3$  saturée (50 mL). La phase organique est séparée de la phase aqueuse puis relavée avec une solution aqueuse de soude 2M (20 mL). La phase organique est de nouveau séparée de la phase aqueuse, le solvant est évaporé, on obtient le produit désiré avec 91% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $C_{28}H_{26}O_{10}$

**Masse Molaire :** 522,15 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 202°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 64,36; H : 5,02

\* Mesurée : C : 64,29; H : 5,00

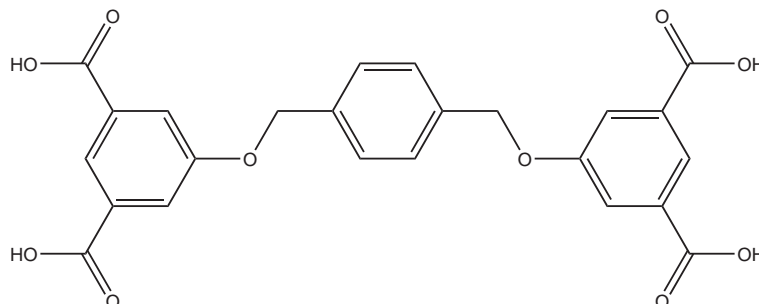
**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 3,94 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); 5,16 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 7,48 (s, 4H, arom.); 7,84 (d, 4H, arom., J=1,5 Hz); 8,30 (d, 2H, arom., J=1,4 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 52,5; 70,1; 120,2; 123,3; 127,9; 131,9; 136,2; 158,7; 166,1.

## Partie Expérimentale

---

### **Produit 26** 1,4-bis(3,5-di(carboxyl)méthylhydroxybenzène)benzène



**26**

Dans un ballon monocol de 200 mL ont été dissous 500 mg de produit **25** dans 130 mL d'une solution aqueuse de potasse (2M), l'ensemble est porté à reflux. Après une nuit, le produit est totalement dissous, le mélange est refroidi et de l'acide chlorhydrique concentré y est ajouté jusqu'à pH 1. Le précipité obtenu est filtré et séché. On obtient le composé souhaité avec 85 % de rendement.

**Aspect** : solide blanc

**Formule brute** :  $C_{24}H_{18}O_{10}$

**Masse Molaire** :  $466,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion** :  $308^\circ\text{C}$

**Analyse élémentaire** :

\* Calculée : C : 61,81 ; H : 3,89

\* Mesurée : C : 61,75 ; H : 3,91

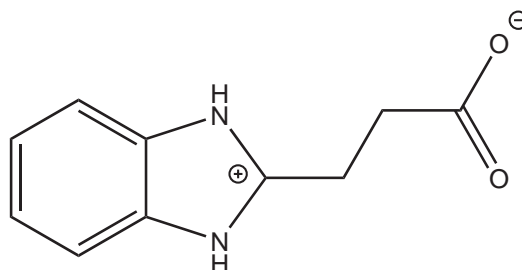
**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 5,29 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 7,58 (s, 4H, arom.); 7,81 (s, 4H, arom.); 8,18 (s, 2H, arom.).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\delta\text{ppm}$ )** : 69,7 ; 119,8 ; 122,8 ; 128,2 ; 133,1 ; 136,6 ; 158,9 ; 166,9.



## 5.4.4 Ligands ayant un acide carboxylique et un amidine

**Produit 27 :** acide 3-(1H-benzoimidazol-2-yl)-propionique



27

Dans un ballon de 500 mL on dissous 1 équiv. d'1,2-diaminobenzène (6,05 g, 55,95 mmol, Aldrich  $\geq 99\%$ ) dans 200 mL d'acide chlorhydrique (4M). Après dissolution de la diamine, on ajoute 20 équiv. d'acide succinique (130,3 g, 1,103 mol, Aldrich  $\geq 99\%$ ). La solution est agitée et portée à reflux une nuit. Après refroidissement, une partie de l'acide succinique en excès qui a précipité est filtrée. Une partie de l'eau du filtrat est évaporée. Ensuite, le milieu est basifié avec une solution de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  30 % jusqu'à pH 10. Un solide précipite, l'eau est de nouveau évaporée afin d'enlever l'ammoniac en excès. Enfin on recristallise le produit à chaud dans de l'eau pour obtenir le produit avec 35% de rendement.

**Aspect :** solide ocre

**Formule brute :**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$

**Masse Molaire :** 207,23 g.mol<sup>-1</sup>

**Point de fusion :** 215°C

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 63,15 ; H : 5,30 ; N : 14,73

\* Mesurée : C : 63,04 ; H : 5,33 ; N : 14,82

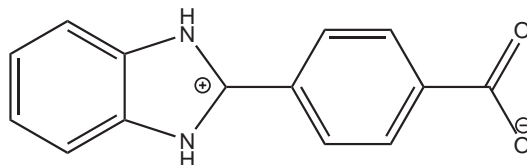
**RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) :** 2,80 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J=7,3 Hz) ; 3,04 (t, 2H, CH<sub>2</sub>, J=7,3 Hz) ; 7,11 (dd, 2H, arom., J=6,3 et 3,3 Hz) ; 7,46 (dd, 2H, arom., J=6,3 et 3,3 Hz).

**RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) :** 24,3 ; 31,8 ; 114,9 ; 121,6 ; 139,1 ; 154,5 ; 174,0.

## Partie Expérimentale

---

**Produit 28 :** acide 4-(1H-benzoimidazol-2-yl)-benzoïque



**28**

Dans un ballon de 500 mL on dissous 1 équiv. d'1,2-diaminobenzène (5 g, 46,2 mmol, Aldrich  $\geq 99\%$ ) et 1,10 équiv. de disulfite de sodium :  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (9,66 g, 50,8 mmol, Aldrich 97%) dans 200 mL d'éthanol auquel on ajoute 20 mL d'eau. Après dissolution, 1 équiv. de 4-carboxybenzaldéhyde (6,94 g, 46,2 mmol, Aldrich 97%) est ajouté. Le mélange est porté à reflux, dans un premier temps tous les composés sont dissous, mais après une heure environ, on observe la formation d'un précipité, l'ensemble est laissé à reflux toute la nuit. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'éthanol ( $3 \times 20$  mL) et à l'eau glacée (25 ml) puis séché. Le composé est obtenu avec 92% de rendement.

**Aspect :** solide blanc

**Formule brute :**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

**Masse Molaire :** 238,07  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Point de fusion :** supérieur à 350°C

**Analyse élémentaire :**

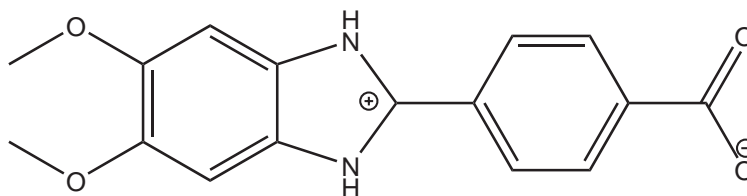
\* Calculée : C : 70,58; H : 4,23; N : 11,76

\* Mesurée : C : 70,23; H : 4,33; N : 11,52

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ , 300 MHz, 25°C,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 7,28 (dd, 2H, arom.,  $J=6,2$  et  $3,1$  Hz); 7,63 (dd, 2H, arom.,  $J=6,2$  et  $3,1$  Hz); 8,15 (s, 4H, arom.).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ , 75 MHz, 25°C,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 114,7; 122,8; 126,1; 129,9; 132,6; 134,5; 138,8; 151,0; 169,5.

**Produit 29 :** acide 4-(5,6-diméthoxy-1H-benzoimidazol-2-yl)benzoïque



29

Dans un ballon de 100 mL on introduit 20 mL d'acide nitrique (68%) refroidit à 0°C auquel sont ajoutés 3,2 mL de 1,2-diméthoxybenzène (3,46 g, 25,1 mmol, Aldrich 99%) au goutte à goutte, la solution prend une coloration brun/jaune, le mélange est agité pendant 2h à 0°C. Le tout est ensuite évaporé à l'évaporateur rotatif, puis le solide jaune obtenu est recristallisé à chaud dans du méthanol, on obtient de fines baguettes jaunes de 1,2-diméthoxy-4,5-dinitrobenzène avec 90% de rendement.

Dans un ballon de 250 mL séché sont introduits 120 mL d'éthanol absolu qui sont dégazés en y faisant buller de l'argon pendant 20 minutes. 1 équiv. (4,68 g, 20,52 mmol) de 1,2-diméthoxy-4,5-dinitrobenzène préalablement préparé et 0,0085 équiv. de palladium sur charbon à 10% (187 mg, 0,175 mmol, Aldrich) y sont ajoutés. À ce mélange sont ajoutés 10 équiv. d'hydrazine monohydratée (10 mL, 10,29 g, 205 mmol, Aldrich 98%) au goutte à goutte. Après la fin de la réaction exothermique, le mélange est porté à reflux pendant une nuit. L'ensemble est filtré sur célite et le filtrat est évaporé à l'évaporateur rotatif. On obtient alors le 1,2-diamino-4,5-diméthoxybenzène avec 96% de rendement.

Dans un ballon de 100 mL sont dissous 1 équiv. de 1,2-diamino-4,5-diméthoxybenzène fraîchement préparé (1 g, 5,95 mmol) et 1 équiv. de disulfite de sodium (1,13 g, 5,95 mmol, Aldrich 97%) dans 50 mL d'éthanol et 5 mL d'eau. À ce mélange 1 équiv. de 4-carboxybenzaldéhyde (893 mg, 5,95 mmol, Aldrich 97%) sont ajoutés. Le mélange est porté à reflux, après une heure environ, un précipité jaune se forme. L'ensemble est laissé à reflux toute la nuit. Le précipité est ensuite filtré et lavé à l'éthanol (3 × 20 mL) et à l'eau glacée (25 ml) puis séché. Le composé est obtenu avec 82% de rendement. Le rendement global est de 71%.

**Aspect :** solide jaune

**Formule brute :** C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

## Partie Expérimentale

---

Masse Molaire : 298,10 g.mol<sup>-1</sup>

Point de fusion : 235°C

Analyse élémentaire :

\* Calculée : C : 64,42; H : 4,73; N : 9,39

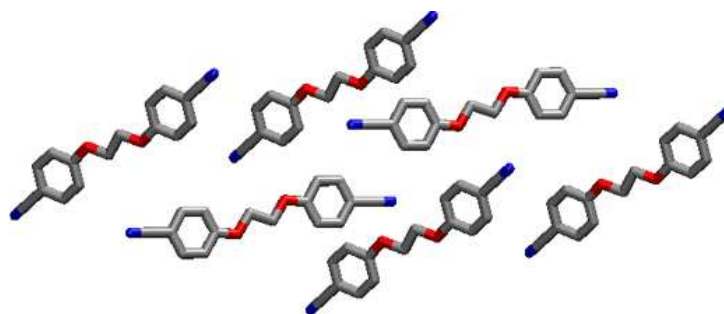
\* Mesurée : C : 64,35; H : 4,63; N : 9,32

RMN <sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz, 25°C, δppm) : 3,82 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 7,13 (s, 2H, arom.); 8,06 (d, 2H, arom., J=8,5 Hz); 8,20 (d, 2H, arom., J=8,5 Hz).

RMN <sup>13</sup>C (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz, 25°C, δppm) : 56,3; 126,1; 126,4; 130,4; 131,4; 134,7; 147,4; 147,8; 148,9; 167,4.

## 5.5 Structures cristallographiques

**Structure 1 :**  $[C_{16}H_{12}N_2O_2]_n$



**Formule :**  $[1]_n$

**Conditions de cristallisation :** Des monocristaux ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de produit **1** (*cf. p143*) dissous dans du chloroforme après 3 jours.

### Données cristallographiques :

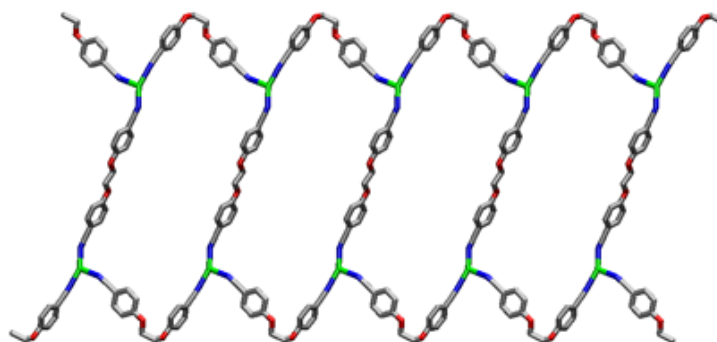
Empirical Formula	$C_{16}H_{12}N_2O_2$	
Formula weight	$264,28 \text{ g.mol}^{-1}$	
Temperature	$173(2) \text{ K}$	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
cdSpace group	$P2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 3.9740(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.5340(6) \text{ \AA}$	$\beta = 90.982(3)^\circ$
	$c = 11.9280(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$641.44(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	$1.368 \text{ Mg.m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$0.092 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	276	
Crystal size	$0.08 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$	

## Partie Expérimentale

---

$\theta$ range for data collection	3.01 to 30.01°	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 5, -16 ≤ k ≤ 19, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	3220	
Independent reflections	1867 [R(int)=0.0410]	
Completeness to $\theta=30.01^\circ$	99.7%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9954 and 0.9927	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1867 / 0 / 91	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0538	wR2 = 0.1211
R indices (all data)	R1 = 0.1092	wR2 = 0.1439
Largest diff. peak and hole	0.207 and -0.284 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s243	

**Structure 2 :**  $[(C_{16}H_{12}N_2O_2)_3Ag_2, [SbF_6]_2]_n$



**Formule :**  $[1_3Ag_2[SbF_6]_2]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (4,88 mg,  $1,42 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **1** (*cf. p143*) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg,  $1,42 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

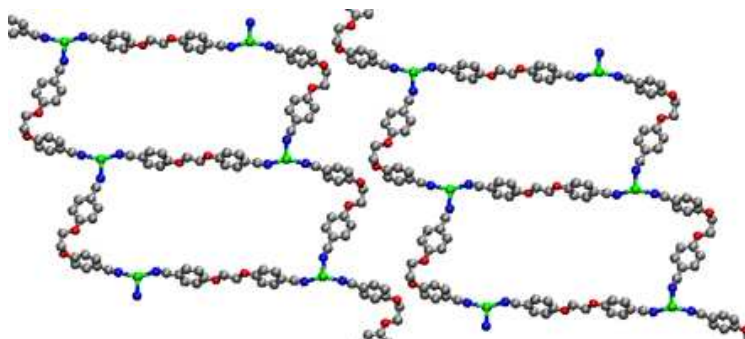
## Données cristallographiques :

Empirical Formula	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ,AgSbF <sub>6</sub>	
Formula weight	740,03 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.0108(2) Å	α = 93.6370(10)°
	b = 11.0338(3) Å	β = 95.7360(10)°
	c = 16.9120(4) Å	γ = 95.7290(10)°
Volume	1291.62(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.903 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.879 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	718	
Crystal size	0.06 × 0.04 × 0.04 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.30 to 30.00°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	33992	
Independent reflections	7529 [R(int)=0.0268]	
Completeness to θ=30.00°	99.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9286 and 0.8956	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7529 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0220	wR2 = 0.0539
R indices (all data)	R1 = 0.0286	wR2 = 0.0567
Largest diff. peak and hole	0.796 and -0.772 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s299	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 3 :**  $[(C_{16}H_{12}N_2O_2)_3Ag_2, [AsF_6]_2]_n$



**Formule :**  $[1_3Ag_2[AsF_6]_2]_n$

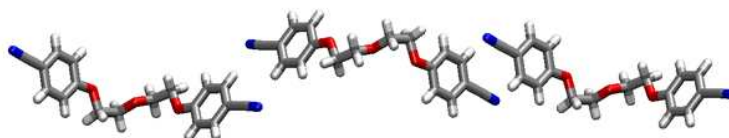
**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgAsF<sub>6</sub> (4,21 mg,  $1,42 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **1** (*cf. p143*) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg,  $1,42 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

### Données cristallographiques :

Empirical Formula	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ,AgAsF <sub>6</sub>	
Formula weight	693.20 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.9830(2) Å	$\alpha = 93.0940(15)^\circ$
	b = 10.9480(3) Å	$\beta = 94.9470(13)^\circ$
	c = 16.7360(5) Å	$\gamma = 95.9610(13)^\circ$
Volume	1265.25(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.820 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	2.171 mm <sup>-1</sup>	



F(000)	682	
Crystal size	0.10 × 0.06 × 0.05 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.45 to 29.99°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -23 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	10506	
Independent reflections	7340 [R(int)=0.0234]	
Completeness to θ=29.99°	99.4%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8992 and 0.8122	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7340 / 0 / 346	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0338	wR2 = 0.0753
R indices (all data)	R1 = 0.0721	wR2 = 0.0858
Largest diff. peak and hole	1.107 and -0.706 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s313	

**Structure 4 :** [C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sub>n</sub>**Formule :** [2]<sub>n</sub>

**Conditions de cristallisation :** Des monocristaux de ce ligand ont été obtenu par évaporation d'une solution de produit **2** (*cf. p144*) dissous dans du chloroforme.

**Données cristallographiques :**

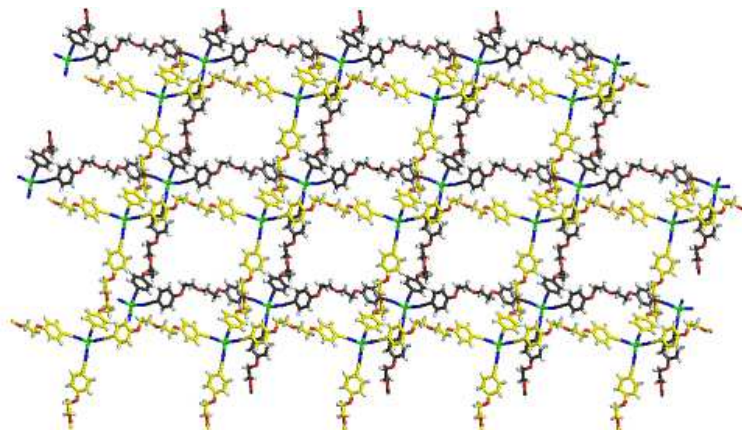
Empirical Formula	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Formula weight	308.33 g.mol <sup>-1</sup>
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å

## Partie Expérimentale

---

Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 15.4963(12) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 4.6033(4) Å $\beta = 101.678(2)^\circ$ c = 22.437(2) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	1567.4(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.307 Mg.m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.090 mm <sup>-1</sup>
F(000)	648
Crystal size	0.10 × 0.10 × 0.08 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.68 to 30.03°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 11, -6 ≤ k ≤ 6, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	11133
Independent reflections	2292 [R(int)=0.0336]
Completeness to $\theta=30.03^\circ$	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9928 and 0.9910
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2292 / 0 / 105
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0393      wR2 = 0.1069
R indices (all data)	R1 = 0.0547      wR2 = 0.1170
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.194 e.Å <sup>-3</sup>
Référence structure (labo)	e389

**Structure 5 :**  $\left[[(C_{18}H_{16}N_2O_3)_2Ag]_6,[SbF_6]_6,[C_6H_4Cl_2]_4,[H_2O]_6\right]_n$



**Formule :**  $\left[2_2Ag\right]_6,[SbF_6]_6,[C_6H_4Cl_2]_4,[H_2O]_6\right]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (4,18 mg,  $1,22 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **2** (cf. p144) dissous dans du 1,2-dichlorobenzène (3,75 mg,  $1,22 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après 3mois de diffusion.

**Données cristallographiques :**

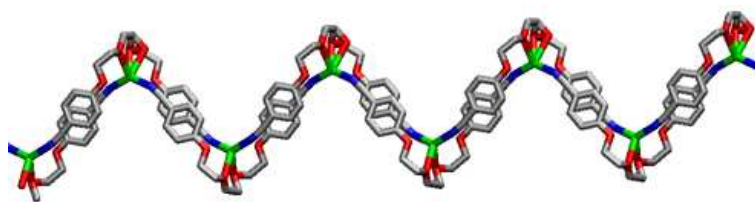
Empirical Formula	C <sub>240</sub> H <sub>220</sub> N <sub>24</sub> O <sub>42</sub> Ag <sub>6</sub> Sb <sub>6</sub> F <sub>36</sub> Cl <sub>8</sub>	
Formula weight	6457.72 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pban	
Unit cell dimensions	a = 37.4224(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.1947(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.8674(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	7241.2(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	

## Partie Expérimentale

---

Density (calculated)	1.481 Mg.m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	1.109 mm <sup>-1</sup>
F(000)	3212
Crystal size	0.11 × 0.11 × 0.10 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	1.09 to 30.12°
Index ranges	-47 ≤ h ≤ 52, -17 ≤ k ≤ 16, -22 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	93737
Independent reflections	10646 [R(int)=0.0667]
Completeness to $\theta=30.12^\circ$	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8972 and 0.8878
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10646 / 1 / 405
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.138
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0885                      wR2 = 0.3125
R indices (all data)	R1 = 0.2072                      wR2 = 0.3837
Largest diff. peak and hole	2.296 and -1.292 e.Å <sup>-3</sup>
Référence structure (labo)	s736

**Structure 6 :**  $[[C_{20}H_{20}N_2O_4Ag],[SbF_6]]_n$



**Formule :**  $[[3Ag],[SbF_6]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (3,65 mg, 1,06 × 10<sup>-2</sup> mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **3** (*cf. p145*) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg, 1,06 × 10<sup>-2</sup> mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

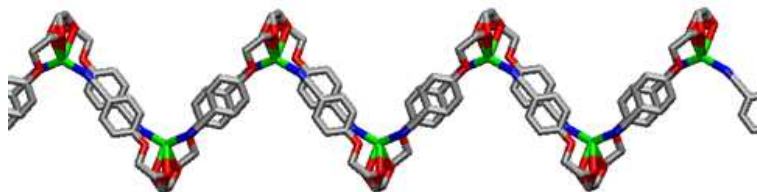
## Données cristallographiques :

Empirical Formula	$C_{40}H_{40}N_4O_8, Ag_2Sb_2F_{12}$	
Formula weight	1392.00 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 12.5474(3)$ Å	$\alpha = 75.4330(10)^\circ$
	$b = 14.1666(4)$ Å	$\beta = 68.8510(10)^\circ$
	$c = 15.9050(4)$ Å	$\gamma = 66.2190(10)^\circ$
Volume	2394.19(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.931 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	2.022 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1352	
Crystal size	0.06 × 0.06 × 0.04 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.38 to 27.46°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	32047	
Independent reflections	10881 [R(int)=0.0348]	
Completeness to $\theta=27.46^\circ$	99.4%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9235 and 0.8883	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10881 / 3 / 659	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.198	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1034	wR2 = 0.2505
R indices (all data)	R1 = 0.1356	wR2 = 0.2696
Extinction coefficient	0.00062	
Largest diff. peak and hole	1.675 and -1.514 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	e283	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 7 :**  $[[C_{20}H_{20}N_2O_4Ag],[AsF_6]]_n$



**Formule :**  $[[3Ag],[AsF_6]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgAsF<sub>6</sub> (3,16 mg,  $1,06 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **3** (cf. p145) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg,  $1,06 \times 10^{-2}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

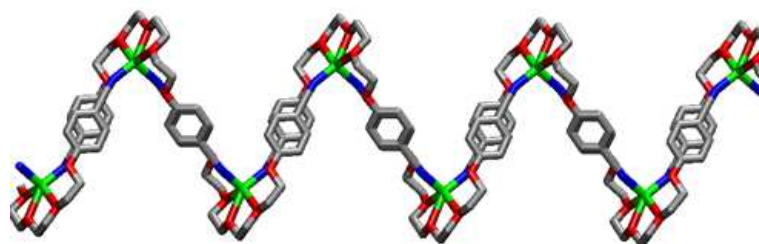
### Données cristallographiques :

Empirical Formula	C <sub>40</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> Ag <sub>2</sub> As <sub>2</sub> F <sub>12</sub>	
Formula weight	645.14 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.1230(6) Å	$\alpha = 62.419(2)^\circ$
	b = 11.6240(6) Å	$\beta = 83.793(2)^\circ$
	c = 12.4770(9) Å	$\gamma = 83.386(5)^\circ$
Volume	1162.71(13) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.843 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	2.356 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	632	
Crystal size	0.06 × 0.05 × 0.05 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.84 to 30.09°	

## 5.5 Structures cristallographiques

Index ranges	-12≤h≤12, -10≤k≤16, -14≤l≤17	
Reflections collected	8950	
Independent reflections	6759 [R(int)=0.0326]	
Completeness to $\theta=30.09^\circ$	98.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8913 and 0.8715	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6759 / 0 / 307	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.053	
Final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0658	wR2 = 0.1596
R indices (all data)	R1 = 0.1316	wR2 = 0.1902
Largest diff. peak and hole	0.880 and -1.004 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s559	

**Structure 8 :**  $[[C_{22}H_{24}N_2O_5Ag],[SbF_6]]_n$



**Formule :**  $[[4Ag],[SbF_6]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (3,25 mg,  $9,46 \times 10^{-3}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **4** (*cf. p146*) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg,  $9,46 \times 10^{-3}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abris de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

## Partie Expérimentale

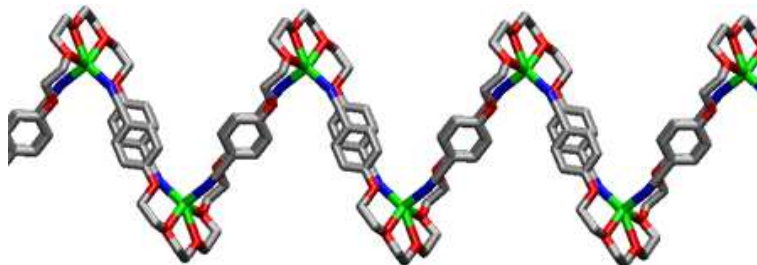
---

### Données cristallographiques :

Empirical Formula	$C_{22}H_{24}N_2O_5AgSbF_6$	
Formula weight	740.05 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 11.9640(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 25.7170(4)$ Å	$\beta = 97.0780(6)^\circ$
	$c = 8.6320(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2635.64(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.865 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.845 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1448	
Crystal size	0.14 × 0.12 × 0.10 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.89 to 30.06°	
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -36 \leq k \leq 33, -12 \leq l \leq 12$	
Reflections collected	14336	
Independent reflections	7709 [R(int)=0.0388]	
Completeness to $\theta=30.06^\circ$	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8370 and 0.7822	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7709 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0464	wR2 = 0.1151
R indices (all data)	R1 = 0.0874	wR2 = 0.1321
Largest diff. peak and hole	1.247 and -1.131 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s251	



**Structure 9 :**  $[[C_{22}H_{24}N_2O_5Ag],[AsF_6]]_n$



**Formule :**  $[4Ag],[AsF_6]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d' $AgAsF_6$  (2,80 mg,  $9,46 \times 10^{-3}$  mmol dans 1 mL) dans une solution de produit 4 (*cf. p146*) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg,  $9,46 \times 10^{-3}$  mmol dans 1 mL). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

**Données cristallographiques :**

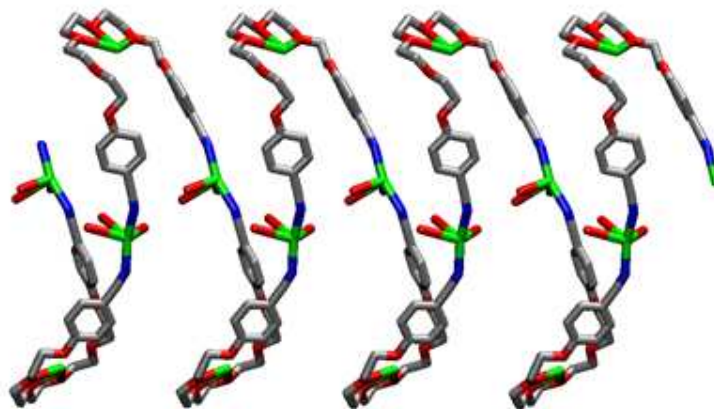
Empirical Formula	$C_{22}H_{24}N_2O_5AgAsF_6$	
Formula weight	693.22 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 11.7680(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 25.7570(6)$ Å	$\beta = 96.9200(9)^\circ$
	$c = 8.5870(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2583.83(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.782 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.845 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1376	
Crystal size	0.20 × 0.20 × 0.15 mm <sup>3</sup>	

## Partie Expérimentale

---

$\theta$ range for data collection	2.35 to 30.04°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -31 ≤ k ≤ 35, -12 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	11916
Independent reflections	7520 [R(int)=0.0660]
Completeness to $\theta=30.04^\circ$	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7406 and 0.6753
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7520 / 0 / 334
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.000
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0532                      wR2 = 0.0785
R indices (all data)	R1 = 0.1825                      wR2 = 0.0999
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.866 e.Å <sup>-3</sup>
Référence structure (labo)	s268

**Structure 10 :**  $[[C_{24}H_{28}N_2O_6Ag],[SbF_6]]_n$



**Formule :**  $[[5Ag],[SbF_6]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ; Ø : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (2,93 mg, 8,51 × 10<sup>-3</sup> mmol dans 1 mL) dans une solution de produit **5** (cf. p147) dissous dans du 1,2-dichloroéthane (3,75 mg, 8,51 × 10<sup>-3</sup> mmol dans 1 mL). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (1cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à

## 5.5 Structures cristallographiques

l'abris de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

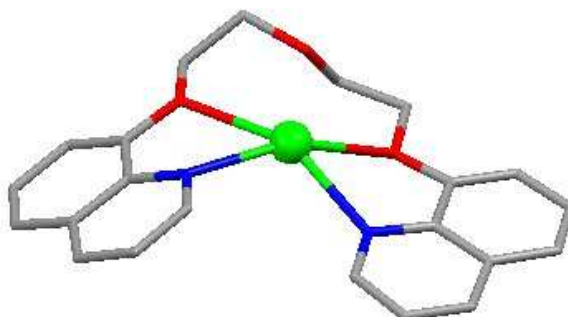
### Données cristallographiques :

Empirical Formula	$C_{24}H_{28}N_2O_6AgSbF_6$	
Formula weight	784.10 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P21 21 21	
Unit cell dimensions	$a = 12.0050(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.8750(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 18.8880(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2919.41(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.784 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.674 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1544	
Crystal size	0.14 × 0.12 × 0.12 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	2.56 to 30.02°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	8520	
Independent reflections	8520 [R(int)=0.0460]	
Completeness to $\theta=30.02^\circ$	99.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8244 and 0.7994	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8520 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0334	wR2 = 0.0610
R indices (all data)	R1 = 0.0543	wR2 = 0.0674
Absolute structure parameter	-0.026(15)	
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.770 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s267	

## Partie Expérimentale

---

### Structure 11 : $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Ag}]_2, [\text{SbF}_6]_2$



### Formule : $[\mathbf{6Ag}]_2, [\text{SbF}_6]_2$

**Conditions de cristallisation** : Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (1 mg :  $2,91 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **6** (*cf. p148*) dissous dans du chloroforme (1,05 mg :  $2,90 \times 10^{-6}$  mol dans 0,5 mL de chloroforme). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et mis à l'abri de la lumière. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta$ ppm)** : 4,06 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,4 Hz); 4,46 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,4 Hz); 7,38 (dd, 2H, arom, J=6,8 Hz et 2,2 Hz); 7,61 (m, 4H, arom); 7,69 (dd, 2H, arom, J=8,6 Hz et 4,7 Hz); 8,50 (dd, 2H, arom, J=8,3 Hz et 2,2 Hz); 8,92 (dd, 2H, arom, J=4,7 Hz et 2,2 Hz).

**IR (cm<sup>-1</sup>)** : 3064; 2937; 2874; 1615; 1575; 1505; 1471; 1383; 1320; 1263; 1185; 930; 823; 785; 758; 739; 664.

### **Analyse élémentaire** :

\* Calculée : C : 37,53; H : 2,86; N : 3,98

\* Mesurée : C : 37,50; H : 2,88; N : 4,01

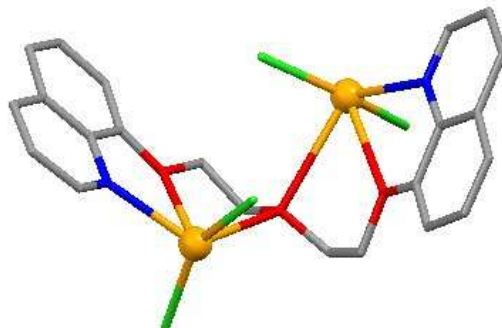
## Données cristallographiques :

Empirical Formula	$C_{88}H_{80}N_8O_{12}Ag_4Sb_4F_{24}$	
Formula weight	2816.08 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 13.457(2)$ Å	$\alpha = 96.118(4)^\circ$
	$b = 13.502(3)$ Å	$\beta = 100.415(5)^\circ$
	$c = 14.758(5)$ Å	$\gamma = 115.816(4)^\circ$
Volume	2321.4(10) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	2.014 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	2.083 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1368	
Crystal size	0.08 × 0.08 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.48 to 30.08°	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 17, -19 \leq k \leq 18, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	48635	
Independent reflections	13427 [R(int)=0.0576]	
Completeness to $\theta=30.08^\circ$	98.5%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8852 and 0.8510	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13427 / 0 / 631	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.002	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0474	wR2 = 0.0969
R indices (all data)	R1 = 0.1208	wR2 = 0.1147
Largest diff. peak and hole	1.548 and -2.181 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s800	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 12 :**  $[\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{Hg}_2\text{Cl}_4]_2, \text{CHCl}_3$



**Formule :**  $[6\text{Hg}_2\text{Cl}_4]_2, \text{CHCl}_3$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ; Ø : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d' $\text{HgCl}_2$  (1 mg :  $3,69 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **6** (*cf. p148*) dissous dans du chloroforme (1,32 mg :  $3,69 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). Les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché. On obtient des monocristaux incolores après 4 jours de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 4,01 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=4,6$  Hz); 4,38 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ,  $J=4,6$  Hz); 7,27 (dd, 2H, arom,  $J=6,4$  Hz et 2,4 Hz); 7,50 (m, 4H, arom); 7,57 (dd, 2H, arom,  $J=8,4$  Hz et 4,0 Hz); 8,35 (dd, 2H, arom,  $J=8,0$  Hz et 2,0 Hz); 8,87 (dd, 2H, arom,  $J=4,0$  Hz et 2,0 Hz).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3064; 3009; 2929; 2874; 1617; 1578; 1507; 1474; 1379; 1320; 1265; 1185; 930; 788; 759; 737.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 28,06; H : 2,15; N : 2,91

\* Mesurée : C : 28,11; H : 2,17; N : 2,96

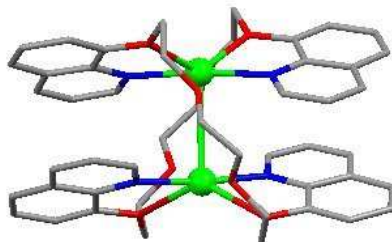
**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	C <sub>45</sub> H <sub>41</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Hg <sub>4</sub> Cl <sub>11</sub>	
Formula weight	1926.13 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.5707(3) Å	α = 68.979(2)°
	b = 14.5229(7) Å	β = 82.876(3)°
	c = 15.7253(9) Å	γ = 76.555(2)°
Volume	1568.09(13) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	2.040 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	10.272 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	894	
Crystal size	0.10 × 0.07 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.69 to 29.85°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	20094	
Independent reflections	8719 [R(int)=0.0573]	
Completeness to θ=29.85°	98.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.5777 and 0.4265	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8719 / 3 / 316	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0555	wR2 = 0.1439
R indices (all data)	R1 = 0.1042	wR2 = 0.1589
Largest diff. peak and hole	1.567 and -1.499 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s932	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 13 :**  $[\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ag}]_2, [\text{SbF}_6]_2, [\text{CHCl}_3]_2$



**Formule :**  $[\text{7Ag}]_2, [\text{SbF}_6]_2, [\text{CHCl}_3]_2$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgSbF<sub>6</sub> (1,5 mg :  $4,36 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **7** (*cf. p149*) dissous dans du chloroforme (1,76 mg :  $4,37 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et protégé de la lumière par un papier d'aluminium. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,58 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,86 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,7 Hz); 4,45 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,7 Hz); 7,43 (d, 2H, arom, J=7,6 Hz); 7,62 (m, 6H, arom); 8,48 (d, 2H, arom, J=8,5 Hz); 8,91 (d, 2H, arom, J=4,2 Hz).

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 3064; 2937; 2880; 1618; 1578; 1508; 1474; 1376; 1319; 1270; 1185; 1104; 941; 823; 788; 753; 659.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 34,62; H : 2,90; N : 3,23

\* Mesurée : C : 34,57; H : 2,95; N : 3,21

### **Données cristallographiques :**

Empirical Formula

$\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_8\text{Ag}_2\text{Sb}_2\text{F}_{12}\text{Cl}_6$

Formula weight

1734.88 g.mol<sup>-1</sup>



## 5.5 Structures cristallographiques

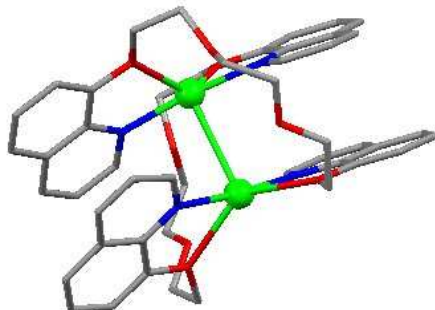
---

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 14.9589(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.7585(6) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 27.5509(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6082.4(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.895 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.867 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3392	
Crystal size	0.10 × 0.08 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	2.44 to 29.90°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 38	
Reflections collected	141029	
Independent reflections	8682 [R(int)=0.0586]	
Completeness to $\theta=29.90^\circ$	98.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8962 and 0.8353	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8682 / 0 / 380	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352	wR2 = 0.0963
R indices (all data)	R1 = 0.0649	wR2 = 0.1067
Largest diff. peak and hole	1.530 and -1.290 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s857	

## Partie Expérimentale

---

### Structure 14 : $[C_{24}H_{24}N_2O_4Ag]_2, [PF_6]_2, [CHCl_3]_2$



**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm; Ø : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'AgPF<sub>6</sub> (1 mg : 3,95×10<sup>-6</sup> mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **7** (*cf. p149*) dissous dans du chloroforme (1,6 mg : 3,95×10<sup>-6</sup> mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché et protégé de la lumière par un papier d'aluminium. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 300MHz, 25°C, δppm) :** 3,58 (s, 4H, CH<sub>2</sub>); 3,86 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,7 Hz); 4,45 (t, 4H, CH<sub>2</sub>, J=4,7 Hz); 7,43 (d, 2H, arom, J=7,6 Hz); 7,62 (m, 6H, arom); 8,48 (d, 2H, arom, J=8,5 Hz); 8,91 (d, 2H, arom, J=4,2 Hz).

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 3064; 2937; 2880; 1618; 1578; 1508; 1474; 1376; 1319; 1270; 1185; 1104; 941; 838; 823; 788; 753; 553.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 38,66; H : 3,24; N : 3,61

\* Mesurée : C : 38,73; H : 3,27; N : 3,58

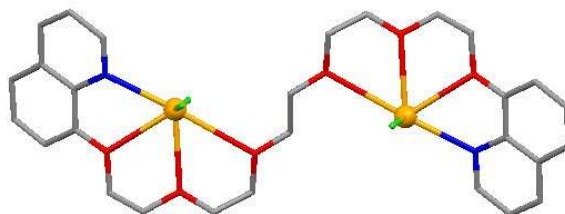
**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	$C_{50}H_{50}N_4O_8Ag_2P_2F_{12}Cl_6$	
Formula weight	1553.32 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	$a = 14.9391(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.5964(16)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 26.945(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5875.6(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.756 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.087 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3104	
Crystal size	0.13 × 0.12 × 0.08 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	2.04 to 30.05°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 16, -37 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	32276	
Independent reflections	8584 [R(int)=0.0821]	
Completeness to $\theta=30.05^\circ$	99.7%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9181 and 0.8716	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8584 / 0 / 399	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.014	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0557	wR2 = 0.1108
R indices (all data)	R1 = 0.1415	wR2 = 0.1358
Largest diff. peak and hole	1.955 and -1.547 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s802	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 15 :**  $[C_{28}H_{32}N_2O_6Hg_2Cl_4]$



**Formule :**  $[9Hg_2Cl_4]$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque de chlorure de mercure (1 mg :  $3,68 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **9** (*cf. p151*) dissous dans du chloroforme (1,8 mg :  $3,66 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement. On obtient des monocristaux incolores après deux jours de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**RMN  $^1H$  (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta$ ppm) :** 3,58 (m, 12H,  $CH_2$ ) ; 3,89 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,7$  Hz) ; 4,28 (t, 4H,  $CH_2$ ,  $J=5,4$  Hz) ; 7,19 (dd, 2H, arom,  $J=5,9$  Hz et 3,2 Hz) ; 7,48 (m, 4H, arom) ; 7,53 (dd, 2H, arom,  $J=7,7$  Hz et 4,1 Hz) ; 8,30 (d, 2H, arom,  $J=7,7$  Hz) ; 8,85 (m, 2H, arom).

**IR ( $cm^{-1}$ ) :** 3072 ; 2928 ; 2866 ; 1618 ; 1578 ; 1508 ; 1474 ; 1376 ; 1319 ; 1262 ; 1106 ; 950 ; 825 ; 788 ; 763 ; 738.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 32,48 ; H : 3,11 ; N : 2,71

\* Mesurée : C : 32,53 ; H : 3,17 ; N : 2,68

### **Données cristallographiques :**

Empirical Formula

$C_{28}H_{32}N_2O_6Hg_2Cl_4$

Formula weight

1035.54  $g \cdot mol^{-1}$

## 5.5 Structures cristallographiques

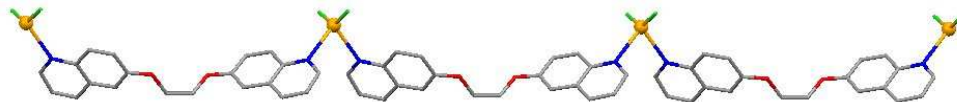
---

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.7507(3) Å	$\alpha = 97.625(4)^\circ$
	b = 8.6001(4) Å	$\beta = 91.333(4)^\circ$
	c = 13.7020(9) Å	$\gamma = 116.289(3)^\circ$
Volume	808.16(8) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	2.128 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	9.860 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	490	
Crystal size	0.10 × 0.08 × 0.05 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.51 to 28.07°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	8591	
Independent reflections	3912 [R(int) = 0.0403]	
Completeness to $\theta=28.07^\circ$	99.5%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6384 and 0.4388	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3912 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0327	wR2 = 0.0498
R indices (all data)	R1 = 0.0528	wR2 = 0.0586
Largest diff. peak and hole	0.852 and -0.896 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s908	

## Partie Expérimentale

---

### **Structure 16 :** $[\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{HgCl}_2]_n$



**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque de chlorure de mercure (1 mg :  $3,68 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **10** (*cf. p152*) dissous dans du chloroforme (1,16 mg :  $3,67 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement. On obtient des monocristaux incolores après quatre jours de diffusion.

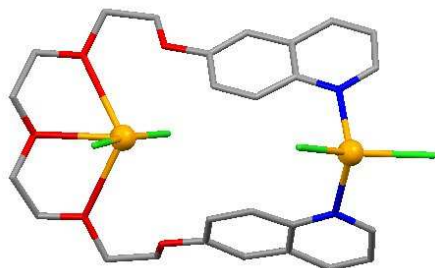
### **Données cristallographiques :**

Empirical Formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{HgCl}_2$	
Formula weight	$587.84 \text{ g.mol}^{-1}$	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 13.266(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.4502(19) \text{ Å}$	$\beta = 113.80(3)^\circ$
	$c = 16.305(3) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1870.3(8) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$2.088 \text{ Mg.m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$8.533 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1120	
Crystal size	$0.10 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	2.73 to 30.20°	
Index ranges	$-15 \leq h \leq 18, -13 \leq k \leq 13, -23 \leq l \leq 23$	

## 5.5 Structures cristallographiques

Reflections collected	17654	
Independent reflections	2772 [R(int) = 0.0362]	
Completeness to $\theta=30.20^\circ$	99.2%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6285 and 0.4824	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2772 / 0 / 123	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.043	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0199	wR2 = 0.0432
R indices (all data)	R1 = 0.0240	wR2 = 0.0439
Largest diff. peak and hole	1.279 and -0.839 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s842	

### Structure 17 : [C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Hg<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]



**Formule :** [13Hg<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque de chlorure de mercure (1 mg :  $3,68 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **13** (*cf. p155*) dissous dans du chloroforme (1,65 mg :  $3,67 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement. On obtient des monocristaux incolores après quatre jours de diffusion.

## Partie Expérimentale

---

### Caractérisations du complexe :

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,60 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ); 3,81 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $J=4,6$  Hz); 4,22 (t, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $J=4,6$  Hz); 7,37 (dd, 2H, arom,  $J=8,4$  Hz et 2,7 Hz); 7,42 (d, 2H, arom,  $J=2,7$  Hz); 7,46 (dd, 2H, arom,  $J=8,4$  Hz et 4,1 Hz); 7,90 (d, 2H, arom,  $J=9,0$  Hz); 8,21 (dd, 2H, arom,  $J=8,3$  Hz et 1,6 Hz); 8,73 (dd, 2H, arom,  $J=4,2$  Hz et 1,6 Hz).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3049; 2912; 2874; 1624; 1591; 1508; 1466; 1385; 1325; 1245; 1110; 953; 795; 768; 731; 632.

### Analyse élémentaire :

\* Calculée : C : 31,50; H : 2,85; N : 2,83

\* Mesurée : C : 31,53; H : 2,87; N : 2,85

### Données cristallographiques :

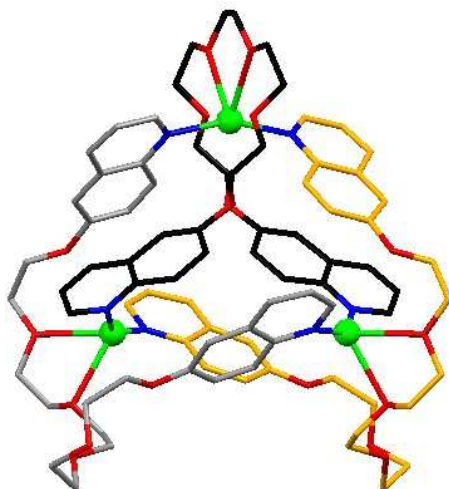
Empirical Formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_5\text{Hg}_2\text{Cl}_4$	
Formula weight	991.48 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 8.4176(3)$ Å	$\alpha = 100.652(2)^\circ$
	$b = 12.5189(4)$ Å	$\beta = 91.807(3)^\circ$
	$c = 14.5768(5)$ Å	$\gamma = 95.756(2)^\circ$
Volume	1500.04(9) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	2.195 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	
Absorption coefficient	10.617 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	932	
Crystal size	0.07 × 0.05 × 0.05 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.98 to 30.11°	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	30761	



## 5.5 Structures cristallographiques

Independent reflections	8797 [R(int) = 0.0446]	
Completeness to $\theta=30.11^\circ$	99.5%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6188 and 0.5236	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8797 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.015	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0290	wR2 = 0.0374
R indices (all data)	R1 = 0.0633	wR2 = 0.0429
Largest diff. peak and hole	0.762 and -1.258 e. $\text{\AA}^{-3}$	
Référence structure (labo)	s875	

**Structure 18 :** [C<sub>28</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ag]<sub>3</sub>,[AsF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>,[CHCl<sub>3</sub>]<sub>3/2</sub>



**Formule :** [14Ag]<sub>3</sub>,[AsF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>,[CHCl<sub>3</sub>]<sub>3/2</sub>

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\emptyset$  : 4 mm), on fait diffuser une solution éthanoïque d'hexafluoroarsenate d'argent (1 mg :  $3,37 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL d'éthanol) dans une solution de produit **14** (*cf. p156*) dissous dans du chloroforme (1,66 mg :  $3,37 \times 10^{-6}$  mol dans 0,7 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement et protégé de la lumière par un film d'aluminium. On obtient des monocristaux incolores après une semaine de diffusion.

## Partie Expérimentale

---

### Caractérisations du complexe :

**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO, 300MHz, 25°C,  $\delta\text{ppm}$ ) :** 3,57 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ); 3,81 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 4,22 (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 7,41 (dd, 2H, arom,  $J=6,9$  Hz et 2,6 Hz); 7,45 (d, 2H, arom,  $J=2,9$  Hz); 7,52 (dd, 2H, arom,  $J=8,2$  Hz et 4,3 Hz); 7,94 (d, 2H, arom,  $J=8,9$  Hz); 8,28 (dd, 2H, arom,  $J=8,4$  Hz et 1,7 Hz); 8,76 (dd, 2H, arom,  $J=4,0$  Hz et 1,6 Hz).

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3080; 2929; 2878; 1624; 1560; 1508; 1458; 1387; 1325; 1236; 1121; 1056; 949; 833; 701.

### Analyse élémentaire :

\* Calculée : C : 40,32; H : 3,86; N : 3,30

\* Mesurée : C : 40,35; H : 3,89; N : 3,27

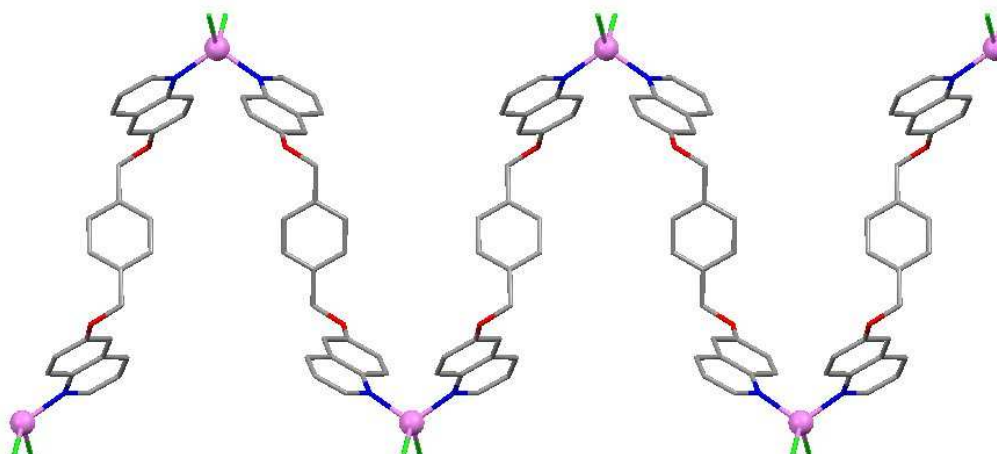
### Données cristallographiques :

Empirical Formula	$\text{C}_{171}\text{H}_{195}\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{Ag}_6\text{As}_6\text{F}_{36}\text{Cl}_9$
Formula weight	5094.18 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	$a = 29.3000(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.1815(5)$ Å $\beta = 98.442(2)^\circ$ $c = 18.7343(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	10957.9(5) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.544 $\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$
Absorption coefficient	1.630 $\text{mm}^{-1}$
F(000)	5100
Crystal size	0.14 × 0.12 × 0.10 $\text{mm}^3$
$\theta$ range for data collection	1.23 to 27.52°
Index ranges	$-38 \leq h \leq 38$ , $-26 \leq k \leq 26$ , $-24 \leq l \leq 24$
Reflections collected	57564
Independent reflections	12616 [R(int) = 0.0639]

## 5.5 Structures cristallographiques

Completeness to $\theta=27.52^\circ$	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8539 and 0.8039	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	12616 / 12 / 584	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.453	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.1339	wR2 = 0.3822
R indices (all data)	R1 = 0.2084	wR2 = 0.4315
Largest diff. peak and hole	2.873 and -1.991 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s931	

**Structure 19 :**  $[[C_{26}H_{20}N_2O_2CoCl_2],[CHCl_3]]_n$



**Formule :**  $[[15CoCl_2],[CHCl_3]]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution de chlorure de cobalt (1 mg :  $7,70 \times 10^{-6}$  mol dans 0,5 mL d'éthanol) dans une solution de produit **15** (*cf. p157*) dissous dans du chloroforme (3,02 mg :  $7,70 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement. On obtient des monocristaux bleus après une semaine de diffusion.

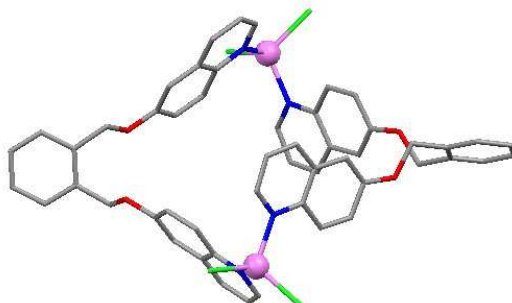
## Partie Expérimentale

---

### Données cristallographiques :

Empirical Formula	C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CoCl <sub>5</sub>	
Formula weight	641.64 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.2059(7) Å	α = 90°
	b = 10.4616(5) Å	β = 90.604(3)°
	c = 16.7687(7) Å	γ = 90°
Volume	2667.4(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.598 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.174 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1300	
Crystal size	0.12 × 0.05 × 0.03 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.36 to 29.53°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	10675	
Independent reflections	3695 [R(int) = 0.0457]	
Completeness to θ=29.53°	99.9%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9656 and 0.8720	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3695 / 3 / 166	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0759	wR2 = 0.2006
R indices (all data)	R1 = 0.1352	wR2 = 0.2331
Largest diff. peak and hole	1.654 and -1.869 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s911	

**Structure 20 :**  $[\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{CoCl}_2]_2$



**Formule :**  $[\text{16CoCl}_2]_2$

**Conditions de cristallisation :** Dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ;  $\varnothing$  : 4 mm), on fait diffuser une solution de chlorure de cobalt (1 mg :  $7,70 \times 10^{-6}$  mol dans 0,5 mL d'éthanol) dans une solution de produit **16** (*cf. p158*) dissous dans du chloroforme (3,02 mg :  $7,70 \times 10^{-6}$  mol dans 1 mL de chloroforme). les 2 solutions sont séparées dans le tube par une interface (0,5cm) du mélange 50/50 des 2 solvants. Le tube est ensuite bouché hermétiquement. On obtient des monocristaux bleus de forme pyramidale après une semaine de diffusion.

**Caractérisations du complexe :**

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) :** 3049 ; 2937 ; 2898 ; 1624 ; 1590 ; 1508 ; 1458 ; 1389 ; 1321 ; 1276 ; 1250 ; 1236 ; 1130 ; 1005 ; 952 ; 851 ; 826 ; 760 ; 739.

**Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 59,79 ; H : 3,86 ; N : 5,36

\* Mesurée : C : 59,84 ; H : 3,91 ; N : 5,31

**Données cristallographiques :**

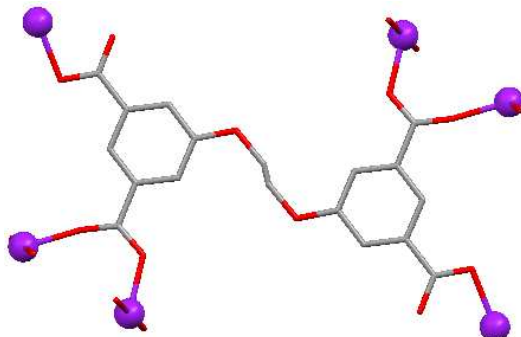
Empirical Formula	$\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{Co}_2\text{Cl}_4$
Formula weight	$1044.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Temperature	173(2) K
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$

## Partie Expérimentale

---

Crystal system	Tetragonal
Space group	I4(1)/acd
Unit cell dimensions	a = 15.8510(8) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 15.8510(8) Å $\beta = 90^\circ$ c = 37.9393(17) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	9532.4(8) Å <sup>3</sup>
Z	8
Density (calculated)	1.456 Mg.m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.970 mm <sup>-1</sup>
F(000)	4272
Crystal size	0.16 × 0.12 × 0.10 mm <sup>3</sup>
$\theta$ range for data collection	2.11 to 27.58°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 18, -49 ≤ l ≤ 47
Reflections collected	61236
Independent reflections	2768 [R(int) = 0.0940]
Completeness to $\theta=27.58^\circ$	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9092 and 0.8602
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2768 / 0 / 150
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.019
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438      wR2 = 0.1015
R indices (all data)	R1 = 0.1159      wR2 = 0.1249
Largest diff. peak and hole	0.275 and -0.487 e.Å <sup>-3</sup>
Référence structure (labo)	s858

**Structure 21 :**  $[C_{18}H_{10}O_{10}Co_2(H_2O)_4]_n$



**Formule :**  $[22Co_2(H_2O)_4]_n$

**Conditions de cristallisation :** Dans une bombe hydrothermale de 25 mL on introduit 1 équiv. de produit **22** (100 mg : 0,256 mmol), 2 équiv. de chlorure de cobalt (66,5 mg : 5,13 mmol), 1 mL d'une solution de soude (1M) soit  $\approx 4$  équiv. de NaOH et 9 mL d'eau. La bombe est cellée et placée dans une étuve à 110°C pendant 24h. On obtient alors des cristaux roses (structure s21) et des cristaux violets (structure s22).

**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	$C_9H_9O_7Co$	
Formula weight	$288.9 \text{ g.mol}^{-1}$	
Temperature	295(2) K	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 18.8190(12) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.2870(5) \text{ \AA}$	$\beta = 110.296(2)^\circ$
	$c = 15.5630(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2001.7(2) \text{ \AA}^3$	
Z	8	
Density (calculated)	$1.912 \text{ Mg.m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$1.737 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1168	

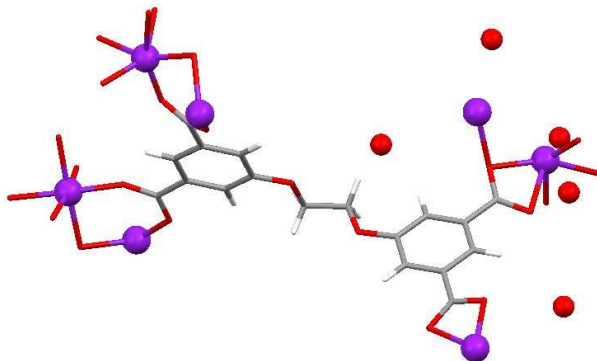
## Partie Expérimentale

---

Crystal size	0.12 × 0.10 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	2.94 to 29.17°	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -7 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	4479	
Independent reflections	2669 [R(int) = 0.0247]	
Completeness to $\theta=29.17^\circ$	98.9%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9029 and 0.8186	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2669 / 2 / 162	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.023	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0408	wR2 = 0.0971
R indices (all data)	R1 = 0.0621	wR2 = 0.1060
Largest diff. peak and hole	0.568 and -0.496 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s602	



**Structure 22 :**  $[C_{18}H_{10}O_{10}Co_2,(H_2O)_8]_n$



**Formule :**  $[22Co_2,(H_2O)_8]_n$

**Conditions de cristallisation :** Cristaux violets obtenu dans la même bombe hydrothermale que ceux de la structure s21.

**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	$C_{18}H_{26}O_{13}Co_2$	
Formula weight	$648.25 \text{ g.mol}^{-1}$	
Temperature	$173(2) \text{ K}$	
Wavelength	$0.71073 \text{ \AA}$	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P21/n$	
Unit cell dimensions	$a = 13.1280(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 14.1220(4) \text{ \AA}$	$\beta = 113.6430(12)^\circ$
	$c = 14.5450(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2470.21(11) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.743 \text{ Mg.m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$1.430 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	1328	
Crystal size	$0.10 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	$2.10$ to $30.03^\circ$	
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 19, -20 \leq l \leq 19$	

## Partie Expérimentale

---

Reflections collected	11357	
Independent reflections	7189 [R(int) = 0.0272]	
Completeness to $\theta=30.03^\circ$	99.4%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9450 and 0.8702	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7189 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0454	wR2 = 0.1154
R indices (all data)	R1 = 0.0726	wR2 = 0.1273
Largest diff. peak and hole	1.158 and -0.751 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s598	

### **Structure 23** : [C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



**Formule :** [27]<sub>n</sub>

**Conditions de cristallisation :** Cristaux incolores obtenus par évaporation très lente d'une solution de produit **27** dissous dans un mélange méthanol eau (90/10).

### **Données cristallographiques :**

Empirical Formula	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	190.20 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 16.0802(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 5.0391(4) Å	$\beta = 109.939(3)^\circ$

## 5.5 Structures cristallographiques

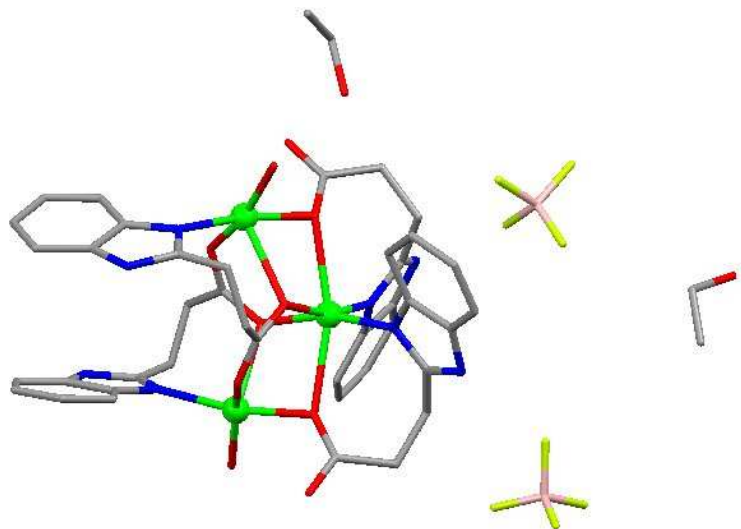
---

	$c = 11.7812(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$897.40(12) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	$1.408 \text{ Mg.m}^{-3}$	
Absorption coefficient	$0.100 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	400	
Crystal size	$0.08 \times 0.06 \times 0.04 \text{ mm}^3$	
$\theta$ range for data collection	2.69 to 27.48°	
Index ranges	$-20 \leq h \leq 20, -6 \leq k \leq 6, -14 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	13701	
Independent reflections	2064 [R(int) = 0.0807]	
Completeness to $\theta=27.48^\circ$	100.0%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9960 and 0.9920	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2064 / 0 / 167	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010	
Final R indices [I > 2 $\sigma$ (I)]	R1 = 0.0473	wR2 = 0.0961
R indices (all data)	R1 = 0.0922	wR2 = 0.1120
Largest diff. peak and hole	0.229 and -0.281 e. $\text{\AA}^{-3}$	
Référence structure (labo)	s526	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 24 :**  $[(C_{10}H_9N_2O_2)_4,(H_2O)_2,Cu_3],(BF_4)_2,(C_2H_6O)_2$



**Formule :**  $[27_4,(H_2O)_2,Cu_3],(BF_4)_2,(C_2H_6O)_2$

**Conditions de cristallisation :** Dans un ballon monocol de 50 mL, on introduit 1 équiv. de produit p27 (200 mg : 0,965 mmol) et 0,5 équiv. de  $Cu(BF_4)_2 \cdot (H_2O)_6$  (166 mg : 0,482 mmol, Strem Chemicals) que l'on dissous dans 25 mL d'eau, on chauffe l'ensemble à 60°C en agitant pendant 30 minutes. Le tout est filtré, l'eau du filtrat est évaporée à l'évaporateur rotatif. Le résidu solide bleu obtenu est redissous dans 50 mL d'éthanol. On laisse évaporer très lentement le solvant et l'on obtient des cristaux bleux après deux mois.

### Caractérisations du complexe :

**IR ( $cm^{-1}$ ) :** 3056 ; 2956 ; 2873 ; 2770 ; 2657 ; 1601 ; 1508 ; 1490 ; 1445 ; 1295 ; 1217 ; 1103 ; 1006 ; 823 ; 744 ; 692 ; 589.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 42,44 ; H : 3,89 ; N : 9,00

\* Mesurée : C : 42,39 ; H : 3,92 ; N : 8,96

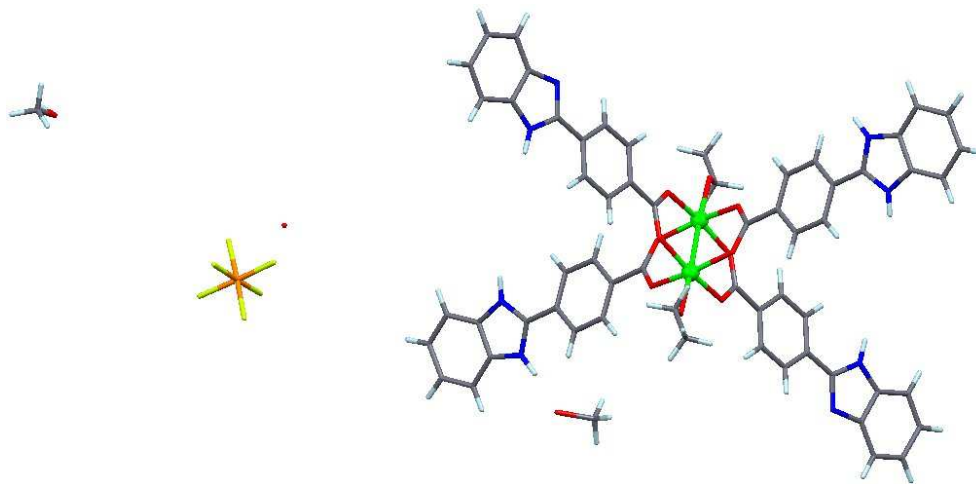
**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	C <sub>44</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> Cu <sub>3</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub>	
Formula weight	1245.14 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 15.8863(6) Å	α = 90°
	b = 17.3753(6) Å	β = 96.5960(10)°
	c = 18.6762(6) Å	γ = 90°
Volume	5121.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.615 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	1.332 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2532	
Crystal size	0.20 × 0.15 × 0.15 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.14 to 30.12°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -23 ≤ k ≤ 24, -25 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	81833	
Independent reflections	14881 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to θ=30.12°	98.6%	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.8253 and 0.7766	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	14881 / 0 / 698	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0416	wR2 = 0.1033
R indices (all data)	R1 = 0.0725	wR2 = 0.1196
Largest diff. peak and hole	1.120 and -0.469 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s94	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 25 :**  $[(C_{14}H_{10}N_2O_2)_2, (C_{14}H_9N_2O_2)_2, (C_2H_6O)_2, Cu_2], (PF_6)_2, (H_2O)(CH_4O)_{3,5}$



**Formule :**  $[284, (C_2H_6O)_2, Cu_2], (PF_6)_2, (H_2O)(CH_4O)_{3,5}$

**Conditions de cristallisation :** Dans un ballon de 50 mL, on dissout 1 équiv. de produit **28** (200 mg : 0,84 mmol) et 0,5 équiv. de  $Cu(PF_6)_2$  (148 mg : 0,42 mmol) dans 20 mL d'un mélange éthanol/méthanol/eau (45/45/10). L'ensemble est chauffé légèrement au sèche cheveux jusqu'à dissolution complète. Ensuite on fait diffuser de l'isopropyl éther sur cette solution dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ; Ø : 4 mm). On obtient des cristaux bleus après 3 semaines de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**IR ( $cm^{-1}$ ) :** 3056 ; 2961 ; 2866 ; 2762 ; 1654 ; 1596 ; 1560 ; 1508 ; 1458 ; 1396 ; 1319 ; 1224 ; 1146 ; 1055 ; 1018 ; 864 ; 833 ; 789 ; 741 ; 715 ; 635 ; 556.

### **Analyse élémentaire :**

\* Calculée : C : 47,84 ; H : 3,92 ; N : 7,26

\* Mesurée : C : 47,81 ; H : 3,87 ; N : 7,21

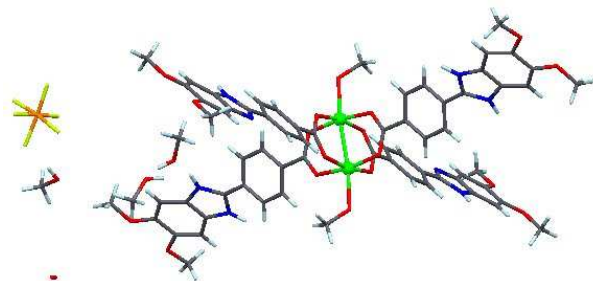
**Données cristallographiques :**

Empirical Formula	C <sub>123</sub> H <sub>120</sub> N <sub>16</sub> O <sub>27</sub> Cu <sub>4</sub> P <sub>4</sub> F <sub>24</sub>	
Formula weight	3088.39 g.mol <sup>-1</sup>	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.6817(8) Å	α = 90°
	b = 25.475(2) Å	β = 112.556(2)°
	c = 18.0652(16) Å	γ = 90°
Volume	3689.8(6) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.390 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	0.712 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1578	
Crystal size	0.20 × 0.14 × 0.03 mm <sup>3</sup>	
θ range for data collection	2.01 to 27.52°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 33, -15 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	19643	
Independent reflections	8462 [R(int) = 0.0757]	
Completeness to θ=27.52°	99.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9790 and 0.8707	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8462 / 1 / 449	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0851	wR2 = 0.2331
R indices (all data)	R1 = 0.1576	wR2 = 0.2731
Largest diff. peak and hole	1.956 and -1.568 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s464	

## Partie Expérimentale

---

**Structure 26 :**  $[(C_{16}H_{16}N_2O_4)_2, (C_{15}H_9N_2O_4)_2, (CH_3O)_2, Cu_2], (PF_6)_2, (H_2O)(CH_4O)_4$



**Formule :**  $[29_4, (CH_3O)_2, Cu_2], (PF_6)_2, (H_2O)(CH_4O)_4$

**Conditions de cristallisation :** Dans un ballon de 50 mL, on dissout 1 équiv. de produit **29** (200 mg : 0,67 mmol) et 0,5 équiv. de  $Cu(PF_6)_2$  (118 mg : 0,335 mmol) dans 20 mL d'un mélange méthanol/eau (90/10). L'ensemble est chauffé légèrement au sèche cheveux jusqu'à dissolution complète. Ensuite on fait diffuser de l'isopropyl éther sur cette solution dans un tube de cristallisation (hauteur : 15 cm ; Ø : 4 mm). On obtient des cristaux bleus après 3 semaines de diffusion.

### Caractérisations du complexe :

**IR (cm<sup>-1</sup>) :** 3056 ; 2985 ; 2937 ; 2699 ; 1654 ; 1560 ; 1508 ; 1458 ; 1388 ; 1357 ; 1280 ; 1207 ; 1146 ; 1005 ; 922 ; 867 ; 836 ; 796 ; 716 ; 704 ; 559.

### Analyse élémentaire :

\* Calculée : C : 46,29 ; H : 4,33 ; N : 6,17

\* Mesurée : C : 46,41 ; H : 4,28 ; N : 6,21

### Données cristallographiques :

Empirical Formula	$C_{140}H_{156}N_{16}O_{46}Cu_4P_4F_{24}$
Formula weight	3632.85 g.mol <sup>-1</sup>
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic



## 5.5 Structures cristallographiques

---

Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 8.2482(16) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 28.842(6) Å	$\beta = 96.70(3)^\circ$
	c = 18.625(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4400.6(15) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.371 Mg.m <sup>-3</sup>	
Absorption coefficient	0.616 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1868	
Crystal size	0.10 × 0.06 × 0.06 mm <sup>3</sup>	
$\theta$ range for data collection	1.79 to 27.54°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -37 ≤ k ≤ 37, -24 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	45326	
Independent reflections	10060 [R(int) = 0.0630]	
Completeness to $\theta=27.54^\circ$	99.1%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9640 and 0.9410	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10060 / 3 / 547	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.405	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1054	wR2 = 0.2867
R indices (all data)	R1 = 0.1604	wR2 = 0.2930
Extinction coefficient	0.020(3)	
Largest diff. peak and hole	1.625 and -1.455 e.Å <sup>-3</sup>	
Référence structure (labo)	s871	



# Bibliographie

- [1] R. Lewis, *Pourquoi j'ai mangé mon père*, (BABEL (ACTES SUD), 1992).
- [2] N. Flamel. Livre des laveures, (1414).
- [3] A. Lavoisier. Mémoires sur la combustion en général. Mémoires de l'académie des sciences, (1777).
- [4] J. Dalton. Un nouveau système de philosophie chimique, (1808).
- [5] F. Wöhler, *Annalen der Physik und Chemie* **88** (1828).
- [6] F. Hoffmann. acetyl salicylic acid. specification forming part of letters patent N° 644.077, (1 août 1898).
- [7] K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **78**, 5275 (1981).
- [8] Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Letters* **5**, 2330 (2005).
- [9] J. M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.* **50**, 871 (1978).
- [10] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967).
- [11] S. Mann, *Nature* **365**, 499 (1993).
- [12] M. W. Hosseini, *CrystEngComm* **6**, 318 (2004).
- [13] M. W. Hosseini, *L'actualité chimique* **290**, 59 (2005).
- [14] M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 5825 (2005).
- [15] M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.* **38**, 313 (2005).
- [16] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4696 (1991).
- [17] L. R. Gilliway, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **38**, 1018 (1999).
- [18] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **34**, 2889 (1969).
- [19] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).
- [20] A. R. Far, D. M. Rudkevich, T. Haino, J. R. Jr., *Org. Lett.* **2**, 3465 (2000).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [21] J. Martz, E. Graf, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3791 (2000).
- [22] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5525 (1990).
- [23] S. Kammer, H. Müller, N. Grunwald, A. Bellin, A. Kelling, U. Schilde, W. Mickler, C. Dosche, H.-J. Holdt, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1547 (2006).
- [24] C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 2448 (2003).
- [25] M. Payheghader, A. Morsali, I. Hertle, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 943 (2005).
- [26] C. W. Chen, J. R. Withlock, *J. Am. Chem. Soc.*, 4921 (1978).
- [27] J. Otsuki, T. Oya, S. H. Lee, K. Akari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2193 (1995).
- [28] P. Sozzani, A. Comotti, S. Bracco, R. Simonutti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2792 (2004).
- [29] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 48 (2002).
- [30] J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **171**, 737 (1953).
- [31] G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. D. Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **19**, 9 (1995).
- [32] M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. D. Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **37**, 1405 (1996).
- [33] O. Felix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 102 (1997).
- [34] O. Felix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *New J. Chem.* **22**, 1389 (1998).
- [35] O. Felix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, L. Catala, P. Turek, *Tetrahedron Lett.* **41**, 2943 (1999).
- [36] S. Ferlay, R. Holakovsky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 1224 (2003).
- [37] C. Paraschiv, S. Ferlay, M. W. Hosseini, V. Bulach, J.-M. Planeix, *Chem. Commun.*, 2270 (2004).
- [38] S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 797 (2004).
- [39] P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, *Cryst. Growth & Design* **5**, 2310 (2005).
- [40] W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. D. Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, 2313 (1999).

- [41] S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **1**, 25 (2002).
- [42] M. D. Ward, *Chem. Commun.*, 5838 (2005).
- [43] R. Custelcean, M. D. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1724 (2002).
- [44] M. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23**, 120 (1990).
- [45] C. Aakeroy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **22**, 397 (1993).
- [46] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 2311 (1995).
- [47] D. S. Laurence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **95**, 2229 (1995).
- [48] J. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **35**, 1154 (1996).
- [49] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **33**, 601 (2000).
- [50] J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, vol. 9, (Elsevier, 1999).
- [51] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science* **276**, 575 (1997).
- [52] G. Swiegers, T. Malefetse, *Chem. Rev.* **100**, 3483 (2000).
- [53] S. Leininger, B. Olenyuk, P. Stang, *Chem. Rev.* **100**, 853 (2000).
- [54] Y.-B. Dong, Q. Zhang, L.-L. Liu, J.-P. Ma, B. Tang, R. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1514 (2007).
- [55] S. Kui, J.-S. Huang, R. W. Sun, N. Zhu, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 4663 (2006).
- [56] P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **30**, 502 (1997).
- [57] E. C. Constable, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, W. Kylberg, M. Neuburger, S. Schaffner, E. R. Schofield, C. B. Smith, *Chem. Eur. J.* **12**, 4600 (2006).
- [58] J. Vicente, M.-T. Chicote, M. Alvarez-Falcon, P. Jones, *Chem. Commun.* **23**, 2658 (2004).
- [59] S. Hwang, C. N. Moorefield, F. R. Fronczek, O. Lukoyanova, L. Echegoyen, G. Newkome, *Chem. Commun.* **6**, 713 (2005).
- [60] L. Mimassi, C. Cordier, C. Guyard-Duhayon, B. Mann, H. Amouri., *Organometallics* **26**, 860 (2007).
- [61] E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini, *New J. Chem.* **30**, 1289 (2006).
- [62] E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, C. X. Schmitt, *Polyhedron* **25**, 1844 (2006).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [63] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 453 (2004).
- [64] O. Hallale, S. Bourne, K. R. Koch, *CrystEngComm* **7**, 161 (2005).
- [65] E. C. Constable, E. Schofield, *Chem. Commun.* **3**, 403 (1998).
- [66] N. L. S. Yue, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **44**, 1125 (2005).
- [67] D. Moon, K. Lee, R. P. John, G. H. Kim, B. J. Suh, M. S. Lah, *Inorg. Chem.* **45**, 7991 (2006).
- [68] N. Sadhukhan, S. K. Patra, K. Sana, J. K. Bera, *Organometallics* **25**, 2914 (2006).
- [69] C. Dagenet, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **46**, 403 (2007).
- [70] M. Fujita, K. Umemoto, M. Yoshizawa, N. Fujita, T. Kusukawa, K. Birdha, *Chem. Commun.* **6**, 509 (2001).
- [71] V. Maurizot, M. Yoshizawa, M. Kawano, M. Fujita, *Dalton Trans.*, 2750 (2006).
- [72] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **5**, 102 (1999).
- [73] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2364 (1998).
- [74] R. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, O. Waldmann, P. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.* **3**, 517 (1999).
- [75] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2231 (1997).
- [76] A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **5**, 1803 (1999).
- [77] B. Hasenkopf, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **93**, 1397 (1997).
- [78] E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **32**, 1465 (1993).
- [79] R. Stiller, J.-M. Lehn, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 977 (1998).
- [80] M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem. Eur. J.* **2**, 1264 (1996).
- [81] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1656 (1997).
- [82] M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **36**, 5179 (1997).
- [83] M. ElHabiri, R. Scopelliti, J.-C. G. Bünzli, C. Piguet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2347 (1998).

- [84] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **90**, 90 (1993).
- [85] N. André, T. B. Jensen, R. Scopelliti, D. Imbert, M. Elhabiri, G. Hopfgartner, C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, *Inorg. Chem.* **43**, 515 (2004).
- [86] H.-B. Yang, N. Das, F. Huang, A. M. Hawkrigde, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 10014 (2006).
- [87] I. Angurell, J. C. Lima, L.-I. Rodriguez, L. Rodriguez, O. Rossell, M. Seco, *New J. Chem.* **30**, 1004 (2006).
- [88] J. A. Camerano, M. A. Casado, M. A. Ciriano, L. A. Oro, *Dalton Trans.* **44**, 5287 (2006).
- [89] V. Balzani, S. Campagna, G. Denti, A. Juris, S. Serroni, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **31**, 26 (1998).
- [90] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature* **353**, 737 (1991).
- [91] C. A. Bignozzi, J. R. Schoonover, F. P. Scandola, *Inorg. Chem.* **44**, 1 (1997).
- [92] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **84**, 85 (1988).
- [93] H.-B. Yang, A. M. Hawkrigde, S. D. Huang, N. Das, S. D. Bunge, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 2120 (2007).
- [94] J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.* **12**, 1507 (2005).
- [95] B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* **43**, 1895 (2004).
- [96] J. F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchrker, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.* **20**, 685 (1996).
- [97] D. B. Amabilino, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2441 (1996).
- [98] F. Bauman, A. Livoreil, W. Kaim, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 35 (1997).
- [99] C. O. Dietrich-Buchrker, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 615 (1999).
- [100] B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1308 (1997).
- [101] I. Poleschak, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Chem. Commun.*, 474 (2004).
- [102] P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2392 (2004).
- [103] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1460 (1998).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [104] J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **37**, 4637 (1998).
- [105] M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. Russel, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 109 (1997).
- [106] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1947 (1996).
- [107] A. L. Pickering, D. Long, L. Cronin, *Inorg. Chem.* **43**, 4953 (2004).
- [108] L. Yi, X. Yang, T. Lu, P. Cheng, *Cryst. Growth & Design* **5**, 1215 (2005).
- [109] X. Li, R. Cao, D. Sun, W. Bi, Y. Wang, M. Hong, *Acta. Cryst. E* **59**, 416 (2003).
- [110] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. D. Cian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1863 (2000).
- [111] P. Pyykko, *Chem. Rev.* **97**, 597 (1997).
- [112] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.*, 1336 (2003).
- [113] A. M. Kutasi, S. R. Batten, A. R. Harris, B. Moubaraki, K. S. Murray, *CrystEngComm* **4**, 202 (2002).
- [114] A. Rodriguez, R. Kivekas, E. Colacio, *Chem. Commun.*, 5228 (2005).
- [115] Y. Mulyana, J. C. Kepert, L. F. Lindoy, J. C. M. Murtrie, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2470 (2005).
- [116] T. K. Maji, D. Ghoshal, E. Zangrando, J. Ribas, N. R. Chaudhuri, *CrystEngComm* **101**, 623 (2004).
- [117] X. Liu, G.-C. Guo, B. Liu, W.-T. Chen, J.-S. Huang, *Cryst. Growth & Design* **5**, 841 (2005).
- [118] T. Ohmura, A. Usuki, K. Fukumori, T. Ohta, M. Ito, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **45**, 7988 (2006).
- [119] C. J. Sumbly, M. J. Hardie, *Cryst. Growth & Design* **5**, 1321 (2005).
- [120] C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. de Cian, *New J. Chem.* **25**, 207 (2001).
- [121] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **246**, 247 (2003).
- [122] K. Biradha, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 3392 (2002).
- [123] S. I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 2081 (2000).
- [124] C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, M. D. Smith, W. Kaim, H.-C. zur Loye, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 8595 (2003).



- [125] H. V. R. Dias, S. Singh, *Inorg. Chem.* **43**, 7396 (2004).
- [126] K. K. Klausmeyer, R. P. Feazell, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **43**, 1130 (2004).
- [127] K. F. Sun, R. Cao, W. H. Bi, X. J. Li, Y. Q. Wang, M. C. Hong, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2144 (2004).
- [128] S. Sailaja, M. V. Rajasekharan, *Inorg. Chem.* **42**, 5675 (2003).
- [129] Y.-B. Dong, X. Zhao, R.-Q. Huang, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Inorg. Chem.* **43**, 5603 (2004).
- [130] M. Pascu, F. Tuna, E. Kolodziejczyk, G. I. Pascu, G. Clarkson, M. J. Hannon, *Dalton Trans.*, 1546 (2004).
- [131] S. Chowdhury, M. G. B. Drew, D. Datta, *New J. Chem.* **27**, 831 (2003).
- [132] K. Adachi, S. Kaizaki, K. Yamada, S. Kitagawa, S. Kawata, *Chem. Lett.* **33**, 648 (2003).
- [133] A., M. Kimata, T. Hatta, *Inorg. Chim. Acta* **357**, 2519 (2004).
- [134] L. Carlucci, G. Ciani, F. Porta, D. M. Proserpio, L. Santagostini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1907 (2002).
- [135] G. K. Patra, I. Goldberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1051 (2002).
- [136] P. Grosshans, A. Jouaiti, N. Kardouch, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **27**, 1806 (2003).
- [137] T. Kajiwara, R. Sensui, T. Noguchi, A. Kamiyama, T. Ito, *Inorg. Chim. Acta* **337**, 229 (2002).
- [138] S. R. Halper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **44**, 486 (2005).
- [139] P. Borsting, P. J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 376 (2004).
- [140] M.-C. Suen, Y.-H. Wang, Y.-F. Hsu, C.-W. Yeh, J.-D. Chen, J.-C. Wang, *Polyhedron* **24**, 2913 (2005).
- [141] L. Yang, H. Naruke, T. Yamase, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **57**, 1378 (2001).
- [142] H. Furutachi, H. Okawa, *Inorg. Chem.* **36**, 3911 (1997).
- [143] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.*, 1319 (2000).
- [144] N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, S. Brenna, G. LaMonica, A. Maspero, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **41**, 6080 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [145] D. Xiao, Y. Xu, Y. Hou, E. Wang, S. Wang, Y. Li, L. Xu, C. Hu, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1385 (2004).
- [146] H. Ohi, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **43**, 4561 (2004).
- [147] O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, *Inorg. Chem.* **37**, 610 (1998).
- [148] X. Ribas, D. Maspoch, J. Dias, J. Morgado, M. Almeida, K. Wurst, G. Vaughan, J. Veciana, C. Rovira, *CrystEngComm* **6**, 589 (2004).
- [149] J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-C. Huang, X.-M. Chen, *Dalton Trans.*, 3681 (2005).
- [150] O. V. Dolomanov, D. B. Cordes, N. R. Champness, A. J. Blake, L. R. Hanton, G. B. Jameson, M. Schroder, C. Wilson, *Chem. Commun.*, 642 (2004).
- [151] R. M. Golding, A. D. Rae, B. J. Ralph, L. Sulligoi, *Inorg. Chem.* **13**, 2499 (1974).
- [152] Y. Song, Y. Xu, T.-W. Wang, Z.-X. Wang, X.-Z. You, *J. Mol. Struct.* **788**, 206 (2006).
- [153] D.-H. Kim, J.-E. Koo, C. S. Hong, S. Oh, Y. Do, *Inorg. Chem.* **44**, 4383 (2005).
- [154] J. Zhang, Y. Kang, Y.-H. Wen, Z.-J. Li, Y.-Y. Qin, J.-K. Cheng, Y.-G. Yao, *Acta Crystallogr., Sect. E : Struct. Rep. Online* **60**, 504 (2004).
- [155] N. Masciocchi, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **40**, 5897 (2001).
- [156] P. King, R. Clerac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.*, 852 (2004).
- [157] K.-M. Park, D. Whang, E. Lee, J. Heo, K. Kim, *Chem. Eur. J.* **8**, 498 (2002).
- [158] B. Vangdal, J. Carranza, F. Lloret, M. Julve, J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 566 (2002).
- [159] R. Bronisz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3688 (2004).
- [160] K. Brodersen, N. H. G. Liehr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **409**, 1 (1974).
- [161] N. Masciocchi, G. A. Ardizzoia, S. Brenna, F. Castelli, S. Galli, A. Maspero, A. Sironi, *Chem. Commun.*, 2018 (2003).
- [162] J. Pansanel, A. Jouaiti, S. Ferlay, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.* **30**, 71 (2006).
- [163] J. Halfpenny, R. W. H. Small, *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 1194 (1980).
- [164] M. Heller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **630**, 1191 (2004).
- [165] H. Kinoshita, M. Shimoi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 1304 (1985).

- [166] J. R. Lechat, R. H. P. Francisco, C. Airoidi, *Acta Crystallogr., Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 930 (1980).
- [167] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **34**, 820 (2004).
- [168] M. A. Harvey, S. Baggio, M. T. Garland, R. Baggio, *Aust. J. Chem.* **54**, 711 (2001).
- [169] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, F. Porta, *CrystEngComm* **7**, 78 (2005).
- [170] C. V. K. Sharma, G. A. Broker, J. G. Huddleston, J. W. Baldwin, R. M. Metzger, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1137 (1999).
- [171] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2755 (1994).
- [172] M. A. Lawandy, X. Huang, R.-J. Wang, J. Li, J. Y. Lu, T. Yuen, C. L. Lin, *Inorg. Chem.* **38**, 5410 (1999).
- [173] M. Felloni, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schröder, *J. Supra. Chem.* **2**, 163 (2002).
- [174] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 295 (1996).
- [175] M. L. Hernandez, M. G. Barandika, M. K. Urutiaga, R. Cortes, L. Lezama, M. I. Arriortua, T. Rojo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1401 (1999).
- [176] M. J. Plater, M. R. S. J. Foreman, J. M. S. Skakle, *Cryst. Eng.* **4**, 293 (2001).
- [177] L. Han, H. Valle, X. Bu, *Inorg. Chem.* **46**, 1511 (2007).
- [178] Y. Kim, S.-J. Kim, S. H. Choi, J. H. Han, S. H. Nam, J. H. Lee, H. J. Kim, C. Kim, D. W. Kim, H. G. Jang, *Inorg. Chim. Acta* **359**, 2534 (2006).
- [179] B. Schmaltz, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. de Cian, *Chem. Commun.*, 1242 (2001).
- [180] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 472 (2003).
- [181] A. Y. Robin, K. M. Fromm, H. Goesmann, G. Bernardelli, *CrystEngComm* **71**, 405 (2003).
- [182] D. Pocic, thesis, Université Louis Pasteur, (2005).
- [183] C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, 239 (2000).
- [184] C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Transactions ACA* **39**, 1 (2005).
- [185] S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. de Cian, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 218 (2002).

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [186] G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. de Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, 2545 (1998).
- [187] S. Banfi, L. Carlucci, E. Caruso, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Cryst. Growth & Design* **4**, 29 (2004).
- [188] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *CrystEngComm* **4**, 413 (2002).
- [189] H. Wu, X.-W. Dong, H.-Y. Liu, J.-F. Ma, *Acta Crystallogr., Sect. E : Struct. Rep. Online* **62**, m281 (2006).
- [190] A.-W. Xu, Y.-P. Cai, L.-Z. Zhang, C.-Y. Su, B.-S. Kang, *Acta Crystallogr., Sect. E : Struct. Rep. Online* **58**, m770 (2002).
- [191] Y.-P. Cai, H.-X. Zhang, A.-W. Xu, C.-Y. Su, C.-L. Chen, H.-Q. Liu, L. Zhang, B.-S. Kang, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2429 (2001).
- [192] M. R. A. Al-Mandhary, P. J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 329 (2004).
- [193] M. R. A. Al-Mandhary, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 954 (2002).
- [194] M. Munakata, L. P. Wu, G. L. Ning, *Coord. Chem. Rev.* **198**, 171 (2000).
- [195] A. Ikeda, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3102 (1994).
- [196] I. Yoon, Y. H. Lee, J. H. Jung, K.-M. Park, J. Kim, S. S. Lee, *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 820 (2002).
- [197] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Rusell, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1282 (1980).
- [198] O. Lukin, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 1456 (2005).
- [199] O. Safarowsky, M. Nieger, R. Frohlich, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1616 (2000).
- [200] J. Brüggemann, S. Bitter, S. Müller, W. M. Müller, U. Müller, N. M. Maier, W. Lindner, F. Vögtle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 254 (2004).
- [201] L.-E. Perret-Aebi, A. von Zelewsky, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4482 (2004).
- [202] S. Ferlay, O. Felix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 702 (2002).
- [203] S. Ferlay, V. Bulach, O. Felix, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *CrystEngComm* **4**, 447 (2002).
- [204] S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 15255 (2006).

- [205] H. Kumagai, C. J. Kepert, M. Kurmoo, *Inorg. Chem.* **41**, 3410 (2002).
- [206] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **295**, 469 (2002).
- [207] W. Mori, T. Sato, C. N. Kato, T. Takei, T. Ohmura, *T. Chem. Rec.* **5**, 336 (2005).
- [208] M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. de Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2135 (1994).
- [209] O. Félix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **38**, 1933 (1997).
- [210] O. Félix, M. W. Hosseini, A. de Cian, J. Fischer, *Chem. Commun.*, 281 (2000).
- [211] S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 702 (2002).
- [212] M. A. Philips, *J. Chem. Soc.*, 2393 (1928).
- [213] P. Oxley, W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, 497 (1947).
- [214] N. M. Starshikov, A. F. Pozharski, *Chem. Heterocycl. Comp. (Engl. Transl.)*, 1422 (1975).
- [215] A. Maquestiau, L. Berte, A. Mayence, J. J. V. Eynde, *Synth. Comm.* **21**, 2171 (1991).
- [216] W. Jaunky, thesis, Université Louis Pasteur, (2001).
- [217] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 1460 (1998).
- [218] A. J. Blake, N. R. Champness, S. S. M. Chung, W.-S. Li, M. Schröder, *Chem. Commun.*, 1005 (1997).
- [219] S. Gehring, P. Fleischhauer, H. Paulus, W. Haase, *Inorg. Chem.* **32**, 54 (1993).
- [220] L. Gutierrez, G. Alzuet, J. A. Realá, J. Cano, J. Borrás, A. Castineiras, *Inorg. Chem.* **39**, 3608 (2000).
- [221] J. B. Fontecha, S. Goetz, V. McKee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 4553 (2002).
- [222] A. K. Sah, T. Tanase, *Chem. Commun.*, 5980 (2005).
- [223] Y. F. Song, G. A. van Albada, M. Quesada, I. Mutikainen, U. Turpeinen, J. Reedijk, *Inorg. Chem. Commun.* **8**, 975 (2005).



## Résumé

Cette thèse présente la conception, la synthèse et l'étude structurale d'architectures supra-moléculaires, réalisées selon les concepts de la tectonique moléculaire. L'auto-assemblage entre une ou plusieurs briques de construction moléculaires, "*tecton*", par des interactions non covalentes et réversibles a privilégié dans ce travail la liaison de coordination qui intervient entre des ligands porteurs de plusieurs sites de reconnaissance séparés par des espaceurs dont la nature et la longueur ont été modulées.

Dans un premier temps nous avons étudié une série de tectons organiques ayant deux groupements coordinants primaires (cyanobenzène) reliés par un espaceur flexible (polyéthylène glycol) disposant ainsi de sites d'interaction secondaires potentiels. Nous avons ainsi obtenu des réseaux hélicoïdaux structurés soit en double hélice soit interpénétrés sous forme d'un réseau bidimensionnel chiral. Ensuite nous avons modulé la force d'interaction relative des sites primaires et secondaires en jouant sur la position de l'espaceur sur des hydroxyquinoléines et obtenu en particulier un complexe trinuécléaire sous forme de nœud de trèfle. Enfin, nous avons utilisé comme fonction de reconnaissance des acides carboxyliques et introduit sur les ligands des sites capables d'intervenir dans des interactions électrostatiques et de type liaison hydrogène qui nous ont permis de construire des métallatectons polyfonctionnels.

## Mots clés

Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, auto-assemblage, reconnaissance moléculaire, liaison de coordination, réseaux moléculaires, topologie, flexibilité, hélicité, dimensionnalité.

## Abstract

Based on concepts developed in the area of molecular tectonics, this work focusses on the design, synthesis and structural investigations of supramolecular architectures generated under self-assembly conditions. The formation of discrete as well as infinite metallo-organic architectures has been addressed using the coordination bond as a non-covalent reversible interaction between molecular building blocks (*tectons*). The ligands studied herein possess recognition sites connected by a spacer. The role of the length and the nature of the latter has been particularly investigated as a key feature in the assembly processes.

In the first part, ligands bearing cyanobenzene moieties connected by polyethylene groups have been studied. Their assembly with silver salts lead to the formation of helical and chiral networks. In a second part, using hydroxyquinoleines, the relative strength of the primary and secondary sites has been modulated to obtain networks and complexes, such as a trefoil molecular knot. Finally, introduction of carboxylic acids as well as additional sites capable of both electrostatic and hydrogen bonding interactions allowed the preparation of polyfunctional metallatectons.