

Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Louis Pasteur Strasbourg l

Discipline: sciences chimiques

par Pierre DECHAMBENOIT

Tectonique moléculaire: Fonctionnalisation de briques cationiques pour l'élaboration d'architectures auto-assemblées aux propriétés modulables

Soutenue publiquement le 15 Décembre 2008 devant la commission d'examen :

Dr. B. CHAUDRET (LCC, Toulouse)
Pr. G. FEREY (IUF, Université de Versailles)
Dr. J.-P. SAUVAGE (ULP, Strasbourg)
Pr. J. LIVAGE (Collège de France)
Pr. J.-M. LEHN (ULP, Collège de France)
Pr. J.-M. TARASCON (IUF, Université de Picardie)
Dr. S. FERLAY (ULP, Strasbourg)
Pr. M. W. HOSSEINI (IUF, ULP, Strasbourg)

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Examinateur, Président de Jury Membre invité Membre invité Co-Directeur de thèse Co-Directeur de thèse



Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Louis Pasteur Strasbourg l

Discipline: sciences chimiques

par Pierre DECHAMBENOIT

Tectonique moléculaire: Fonctionnalisation de briques cationiques pour l'élaboration d'architectures auto-assemblées aux propriétés modulables

Soutenue publiquement le 15 Décembre 2008 devant la commission d'examen :

Dr. B. CHAUDRET (LCC, Toulouse)
Pr. G. FEREY (IUF, Université de Versailles)
Dr. J.-P. SAUVAGE (ULP, Strasbourg)
Pr. J. LIVAGE (Collège de France)
Pr. J.-M. LEHN (ULP, Collège de France)
Pr. J.-M. TARASCON (IUF, Université de Picardie)
Dr. S. FERLAY (ULP, Strasbourg)
Pr. M. W. HOSSEINI (IUF, ULP, Strasbourg)

Rapporteur externe Rapporteur externe Rapporteur interne Examinateur Membre invité Membre invité Co-Directeur de thèse

A mes parents.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Dr. Jean-Pierre Sauvage, Dr. Bruno Chaudret, Pr. Gérard Férey, Pr. Jacques Livage, Pr. Jean-Marie Lehn et Pr. Jean-Marie Tarascon pour me faire l'honneur d'avoir accepté de juger mon travail.

J'aimerais ensuite adresser mes plus sincères remerciements à Pr. Mir Wais Hosseini, pour son accueil chaleureux, ses conseils, ses idées, son optimisme, et pour m'avoir montré que la recherche pouvait être une entreprise captivante et surprenante. Merci également pour la confiance et le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de mon séjour dans son laboratoire.

Je tiens également à remercier Sylvie Ferlay pour sa disponibilité, sa confiance, son soutien, ainsi que pour sa patience et son éternelle bonne humeur durant ces quatre années.

Un grand merci à notre cristallographe de talent Nathalie Kyritsakas pour tout le temps passé à résoudre mes structures et pour m'avoir initié à son art. Merci également pour ta bonne humeur et ta spontanéité.

Je souhaite adresser les meilleurs remerciements à mon voisin de paillasse et ami Stéphane Baudron, qui m'a montré que la chimie n'est pas qu'une science, mais aussi un art. Merci pour ton aide, tes conseils toujours très avisés, ta disponibilité, ta motivation ainsi que pour tes chants et chorégraphies qui marqueront à jamais la 519. Et vive Cabrel !

Merci également à Bertrand Donnio pour son aide sur les cristaux liquides, ainsi que pour ses discussions qui m'ont beaucoup appris.

Merci aussi au Pr. Marc Henry pour ses discussions très intéressantes et pour m'avoir initié à WinPacha.

Je souhaite également remercier amicalement Guillaume Laugel, pour les mesures DRXP. Merci aussi à Thomas Devic pour les thermodiffractogrammes, et à Jean-Daniel Sauer et Maurice Coppe du service commun de RMN, dont je salue la disponibilité et le professionnalisme.

Je remercie tous les autres permanents du laboratoire : Aziz Jouaiti, Jean-Marc Planeix, Véronique Bulach, ainsi que Mohammed Kurmoo pour ses discussions scientifiques, sans oublier Ernest Graf pour sa gentillesse ainsi que ses astuces et conseils en synthèse. Merci également à nos secrétaires Valérie Rey et Françoise Rothhut pour leur aide.

Mes prochains remerciements, et non les moindres s'adressent à Catherine Bronner : un immense merci de m'avoir soutenu, supporté, aidé et encouragé, particulièrement pendant ces derniers mois difficiles.

Merci aussi aux autres étudiants du laboratoire, en particulier Fabrice '*Kurt*' Eckes, notre expert en informatique, pour son amitié et son aide. Merci également à Jérôme, Cristina, Marina, Elisabeth, Katia, Thomas, Dmitry, Mei-Jin et Nicolas.

Je n'oublie pas les « anciens » du laboratoire, en particulier Kevin, pour ses leçons de vocabulaire, David, grand amateur de SF et de fromage-vin rouge, Julien, qui m'a initié à Hattrick, ainsi qu'Aurélie, qui ont largement contribué à la très bonne ambiance du laboratoire.

Enfin, j'aimerais remercier mes parents pour leur soutien permanent, ainsi que les Youyoux pour leur amitié.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
I. La tectonique moléculaire	7
1. Les facteurs énergétiques - nature de l'interaction mise enjeu	8
2. Nombre de tectons impliqués	9
3. Les facteurs géométriques - disposition des sites de reconnaissance	9
a. Les endo-récepteur 1	0
b. Les exo-récepteurs 1	0
c. Notions de denticité, de connectivité et d'hapticité1	1
II. Les réseaux moléculaires1	2
1. Dimensionnalité des réseaux moléculaires 1	2
2. Géométrie des réseaux moléculaires1	4
a. Les réseaux 1-D1	4
b. Les réseaux 2-D1	5
c. Les réseaux 3-D1	7
3. Empilement des réseaux moléculaires à l'état solide: des réseaux aux cristaux moléculaires 2	20
a. Empilement de réseaux 1-D 2	1
b. Empilement de réseaux 2-D2	3
c. Empilement de réseaux 3-D 2	3
4. Conclusions/Bilan sur les réseaux moléculaires2	4
III. La liaison hydrogène comme mode d'interaction2	5
1. Définition, propriétés et caractéristiques des liaisons hydrogène	25
2. Des motifs de reconnaissance par liaisons hydrogène aux réseaux moléculaires 2	28
a. Notation et descripteurs des motifs de reconnaissance2	8
b. Probabilité de formation des motifs de reconnaissance	9
c. Formation de réseaux moléculaires par liaisons hydrogène	1
3. Les cations bisamidinium : briques de construction pour la formation de réseaux moléculaires	33
a. Généralités, définition et nomenclature 3	3
b. Des tectons "sur mesure" pour la formation de réseaux moléculaires	5
c. Projet de recherche	6
IV. Références bibliographiques3	7

CHAPITRE I

INGENIERIE CRISTALLINE : CONCEPTION ET ETUDE D	DE RESEAUX MOLECULAIRES
FONCTIONNALISES A BASE DE BISAMIDINIUM ET DE POLYO	CYANOMETALLATES 45
I. Objectifs et stratégie	
1. Les cations bisamidinium, donneurs de liaisons H	
2. Synthèse de cations bisamidinium	

3. Les polycyanométallates, accepteurs de liaisons H	52
II. Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et de tétracyanométallates	54
1. Influence des chaînes alkyles: vers un moyen de contrôler l'espacement entre les réseaux?	54
2. Influence des groupements hydroxyles: de l'augmentation de la dimensionnalité à la	
formation de polymorphes concommitants	55
3. Influence des groupements fluorés: formation d'un mode de reconnaissance inattendu	58
III. Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et de dicyanométallates	60
1. Influence des chaînes alkyles: vers un moyen de contrôler l'espacement entrre les réseaux	
selon une dimension	61
2. Influence des groupements hydroxyles: augmentation de la dimensionnalité du réseau	65
3. Influence des groupements fluorés	67
IV. Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et $M(CN)_6^{4-}$ ($M = Fe^{II}$, Ru^{II}) - Conception de	
cristaux composites par croissance épitaxiale	68
1. Des solutions solides à la conception de cristaux composites par croissance épitaxiale	69
a. Solutions solide	70
b. Conception de cristaux composites	71
c. Etude de l'interface	73
2. Influence des chaînes propyles	75
3. Influence des extrémités hydroxyles	77
4. Influence des extrémitésfluorées	80
V. Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et $M(CN)_6^{3-}$ ($M = Fe^{III}$, Co^{III} , Cr^{III})	85
1. Influence des extrémités hydroxyle - étude comparative des propriétés thermiques	87
a. Description du réseau	87
b. Etude de la deshydratation par thermogravimétrie	88
c. Analyse structurale des composés deshydratés	90
d. Autres propriétés thermiques - transitions de phase	91
e. Solutions solides: vers un moyen de contrôler les propriéts thermiques	94
f. Cristaux composite	98
2. Influence des extrémités fluorées	. 101
a. Description des réseaux	. 101
b. Influence du solvant: modification du type d'assemblage	. 103
3. Etude préliminaire: vers des solutions solides cristallines implicant des systèmes	
supramoléculaires non isostructuraux?	. 104
a. 1 ^{er} cas étudié : mélange $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Cr}(\text{CN})_6^{3-} + \text{Bad Benz3.2H}^+$. 105
b. 2^{eme} cas étudié : mélange Co(CN) $_6^{3-}$ + Bad Benz3.2H ⁺ + Bad Benz3tétraF.2H ⁺	. 106
4. Influence des extrémités propyles	. 108
a. Description du réseau	. 108
d. Ajout/retrait de MeOH dans la structure	. 109
c. Analyse structurale de [Bad Benz3tétraC3.2H ⁺] ₃ [M(CN) ₆ ⁴⁻] ₂ [K ⁺] ₂ (M = Fe, Ru)	. 110
d. Réduction à l'état solide	. 111
e. Vers la formation de solutins solides à valence mixte	. 114
f. Conclusion	. 117
VI. Conclusions générales et perspectives de ce chapitre	. 118

VII. Références bibliographiques

CHAPITRE II

CATIONS (BIS)AMIDINIUM ET LIQUIDES IONIQUES	
I. Cations bisamidinium N-alkylés	
II. Cations monoamidinium N-alkylés	
III. Références bibliographiques	

CHAPITRE III

FONCTIONNALISATION DE CATIONS (BIS)AMIDINIUM POUR L'OBTENTION	DE PHASES
MESOMORPHES	
I. Les états mésomorphes	145
II. Fonctionnalisation de cations bisamidinium	
III. Caractéristaion des phases obtenues - résultats préliminaires	
IV. Conclusion et perspectives	
V. Références bibliographiques	

CONCLUSION GENERALE

PARTIE EXPERIMENTALE	
I. Solvants et appareillages	
II. Synthèse de composés	
1. Synthèse de cations bisamidinium	
2. Synthèse de cations bisamidinium et amidinium N-alkylés	

DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES	
I. Chlorures de cations bisamidinium	
II. Réseaux moléculaires à base de cations bisamidinium et de cyanométallates	
III. Cations bisamidinium et amidinium N-alkylés	

ANNEXE : PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	363
---	-----

Abréviations

Abréviations

Å: angström Bad : bisamidine $Bad.2H^+$: bisamidinium CHCl₃: chloroforme CH₂Cl₂: dichlorométhane Col_h: colonnaire hexagonale Colo: colonnaire oblique Col_r : colonnaire rectangulaire CSD : Cambridge Structural Database DMF: dimethylfomamide DMSO : dimethylsulfoxyde Dodec : dodecyle Et₃N: triethylamine EtOH: éthanol Hex : hexyle Hexadec : Hexadecyle Hg: mercure HgCl₂: chlorure de mercure iPrOH: isopropanol IR: infrarouge J: joule LCD : Liquid Crystal Display Mad : monoamidine Mad.H⁺ : monoamidinium MeOH : méthanol mol: mole mmol : millimole NaH: hydrure de sodium Pr : propyle RMN: résonance magnétique nucléaire THF: tetrahydrofurane UV : ultraviolet

Introduction générale

« L'érudition n'est pas la science, de même que les matériaux ne sont pas l'édifice. » Proverbe turc

L'évolution des civilisations est souvent liée à celle des matériaux utilisés. Certaines périodes historiques portent même le nom des types de matériaux utilisés (âge de pierre, âge du bronze, âge du fer...âge du plastique¹). Au cours du XX^e siècle, la diversité et les performances des matériaux ont considérablement augmenté, grâce à l'avancée des connaissances scientifiques. Certains de ces « nouveaux » matériaux ont largement envahi notre quotidien comme les plastiques, les fibres synthétiques ou encore les cristaux liquides. D'autres matériaux, non moins intéressants, sont destinés à des usages plus spécifiques comme par exemple les supraconducteurs ou les alliages à mémoire de forme.

Depuis une trentaine d'année, le contrôle de l'assemblage des éléments constitutifs des matériaux est apparu comme un enjeu majeur. En effet, beaucoup de propriétés physiques dépendent de la disposition relative et des interactions entre les atomes ou les molécules au sein du matériau. Le diamant et le graphite en sont un exemple éloquent : tous deux sont constitués exclusivement de carbone pur, mais l'assemblage des atomes de carbone diffère. Comprendre, prédire puis contrôler la disposition des atomes ou des molécules constitue donc un enjeu fondamental dans le développement de nouveaux matériaux.

Vers un contrôle des matériaux à l'échelle atomique ?

Pouvoir manipuler et contrôler des objets aussi petits que des atomes ou des molécules avait déjà été envisagé il y a près d'un demi-siècle : lors d'une conférence donnée en 1959², Richard Feynman, prix Nobel de physique, établit ce qui allait devenir plus tard les bases de la nanotechnologie et des nanosciences. Le constat fait alors était que les lois de la physique n'interdisait en rien la manipulation et le positionnement un à un des atomes. Il est donc possible d'utiliser les atomes comme des briques de construction, à condition bien sûr de tenir compte des forces s'exerçant entre eux. Un tel degré de contrôle des atomes permettrait en particulier la fabrication d'objets extrêmement petits. Feynman explique qu'il serait ainsi possible de stocker des informations sur des surfaces ou dans des volumes extrêmement petits : il donne pour exemple la possibilité de faire tenir toutes les pages des 24 volumes de l'« Encyclopedia Britannica » sur une tête d'épingle, en utilisant des cercles de mille atomes

par point imprimé. La perspective d'un tel degré de miniaturisation trouvera un écho considérable auprès des auteurs de science-fiction, mais aussi dans les axes de recherches ultérieurs puis dans l'industrie moderne.

En 1989, Donald Eigler, physicien chez IBM réussit ce que Feynman avait suggéré : déplacer des atomes individuellement et les positionner. En utilisant un microscope à effet tunnel, il déplaça 35 atomes de Xénon sur une surface de Nickel, l'un après l'autre, de façon à écrire les lettres « IBM » (figure 1) : le contrôle atomique est donc désormais possible !



Figure 1 : Atomes de Xénon sur une surface de nickel, positionnés à l'aide d'une pointe STM.

Néanmoins, déplacer individuellement chaque atome est difficilement envisageable lorsqu'on veut fabriquer des objets ou des matériaux de « grande » taille : même les grains de sable les plus petits (6 microns) possèdent plusieurs centaines de milliers de milliard d'atomes ! Vouloir les déplacer un par un prendrait donc un temps considérable, même pour des objets nanométriques. Un nouveau défi émerge alors : comment construire des architectures contrôlées de grande taille à partir d'atomes ou de molécules ?

Construction contrôlée d'architectures moléculaires de grande taille

Contrairement à l'approche dite « descendante » (« top down » en anglais), qui consiste à obtenir mécaniquement des objets de plus en plus petits, un peu à la manière d'un tailleur de pierre, la construction d'architectures de grande taille à partir de composants moléculaires voire atomiques est qualifiée de « voie ascendante » (« bottom-up » en anglais). Utilisée largement par les chimistes, cette approche consiste en une succession d'étapes qui apportent chacune un ou plusieurs éléments à l'édifice que l'on cherche à produire, un peu à la manière d'une maison que l'on construit. Une caractéristique intéressante de cette approche est que l'édifice final possède non seulement des propriétés liées aux éléments qui la composent, mais également des propriétés inédites liées à la manière dont ces éléments sont assemblés entre eux (synergie). Ceci est aussi vrai à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle nanoscopique.

Remarquons également que cette stratégie est très similaire à celle utilisée par la nature : des molécules simples, comme des acides aminés, sont assemblées en molécules plus complexes (protéines...), qui elles-mêmes forment, par interaction avec d'autres molécules, des systèmes de plus en plus complexes (membranes, organites, cellules...).

La construction d'architectures moléculaires de grande taille (du nanomètre au millimètre) peut être envisagée selon différentes stratégies³, toutes issues de cette approche ascendante :

- la synthèse moléculaire covalente séquentielle : utilisée pour la synthèse de molécules de grande taille (vitamines, dendrimères, etc.), cette méthode consiste à assembler, étape par étape, différents fragments de la molécule finale par des liaisons covalentes. Cette méthode s'appuie largement sur le développement des voies de synthèse mises au point au cours du vingtième siècle. L'inconvénient majeur de cette approche est qu'elle nécessite souvent un grand nombre d'étapes si bien que le rendement final est souvent assez faible.

- la polymérisation covalente: utilisée largement dans l'industrie pour la fabrication de matériaux à haut poids moléculaire (caoutchoucs, nylons, plastiques, etc.), ce procédé consiste à lier entre elles de manière répétitive, et par l'intermédiaire de liaisons covalentes, un ou plusieurs types de petites molécules (appelés monomères). Cette méthode est néanmoins limitée par la difficulté de contrôler de manière stricte la dimension de ces composés (problèmes de réticulation, de dispersion en masse, etc.).

- l'auto-assemblage moléculaire et, en particulier, l'auto-organisation : ces phénomènes, auxquels nous allons nous intéresser de plus près ici, s'appuient largement sur les concepts développés dans le cadre de la chimie supramoléculaire⁴.

Cette branche de la chimie, dont la dénomination a été introduite en 1978 par Jean-Marie Lehn⁵, traite de la formation d'entités complexes résultant de l'association d'au moins deux espèces chimiques liées entre elles par des forces intermoléculaires⁶ (de la même manière que la chimie moléculaire traite de la formation de molécules résultant de l'association d'atomes par des liaisons covalentes). Parmi les concepts les plus importants issus de la chimie supramoléculaire, l'auto-assemblage revêt un intérêt majeur dans la conception d'architectures moléculaires organisées de grande taille.

Cette approche consiste en une **association spontanée** d'unités élémentaires (ions, molécules) **par le biais d'interactions faibles et réversibles** (liaisons hydrogène, π - π , π -cation, d¹⁰-d¹⁰, van der Waals, interactions électrostatiques, etc.). Les éléments s'agencent entre eux de façon à atteindre un minimum thermodynamique, formant ainsi des structures discrètes ou infinies selon la disposition des sites d'interaction.

L'utilisation d'interactions de faible énergie permet en outre la correction d'éventuels défauts structuraux pouvant intervenir lors de l'auto-assemblage, grâce au caractère réversible de ces interactions. Ce processus d'« auto-réparation » est illustré par la figure 2 : différents états énergétiques intermédiaires (A, B, C), dont certains peuvent correspondre à des défauts structuraux, peuvent être en équilibre les uns avec les autres si les énergies séparant ces états

(Ea) sont suffisamment faibles. Les liaisons peuvent donc se faire et se défaire jusqu'à aboutir à un minimum thermodynamique (état D). Ce processus d'auto-réparation spontané mis en jeu lors de l'auto-assemblage permet d'obtenir des architectures moléculaires de grande taille avec un très haut degré d'organisation (comme par exemple les membranes ou les cristaux moléculaires).



Figure 2 : Illustration du concept d'auto-réparation impliqué dans un processus d'auto-assemblage.

Remarquons cependant que le processus d'auto-assemblage va dans le sens d'une diminution de l'entropie. Pour que l'auto-assemblage ait lieu, celle-ci doit donc être compensée de manière enthalpique (par la création de liaisons intermoléculaires). De plus, dans le cas d'auto-assemblage en présence d'un solvant, l'énergie libre dissipée lors de l'assemblage doit nécessairement être supérieure à l'énergie de solvatation des différents constituants.

Bien que les termes d'auto-organisation et d'auto-assemblage soient souvent utilisés de manière équivalente et interchangeable, on peut néanmoins distinguer le premier terme du second par un degré d'ordre supérieur⁴. On peut citer comme exemples d'auto-organisation : la formation de micelles, de cristaux liquides, de couches auto-assemblées ou encore de **cristaux moléculaires**.

En effet, un cristal moléculaire est, par définition, un système tridimensionnel hautement organisé (car périodique) composé de molécules en contacts étroits. En considérant les interactions entre les motifs moléculaires constituant le cristal, on peut considérer ce dernier comme étant une architecture supramoléculaire générée par auto-assemblage de composants moléculaires au cours du processus de cristallisation. Pouvoir maîtriser ces interactions intermotifs à l'état cristallin permettrait d'aboutir à un contrôle à courte et longue distance du positionnement relatif des différents composants. C'est l'objectif de la **tectonique moléculaire**.

I/ La tectonique moléculaire⁷

Le terme « tectonique moléculaire » fut employé pour la première fois par S. Mann⁸ en 1993. Cette branche de la chimie supramoléculaire traite de la conception d'architectures moléculaires de grande taille par un processus d'auto-assemblage entre des briques de construction moléculaires complémentaires appelées tectons⁹ (du grec : élément de construction) ou pléromères⁴ (du grec : partie complémentaire). Elle repose sur deux concepts fondamentaux :

- la reconnaissance moléculaire⁴ qui, dans le cadre de la tectonique moléculaire, peut être définie comme un processus d'association sélective par complémentarité entre deux sites d'interaction moléculaire. Cette complémentarité est codée de manière énergétique (force de l'interaction mise en jeu) et géométrique (complémentarité en taille, nature et orientation de la zone d'interaction). C'est grâce à ce phénomène que les tectons vont pouvoir s'auto-assembler au niveau de leurs sites de reconnaissance moléculaires.
- l'itération du processus de reconnaissance, qui aboutit à une translation du motif d'interaction, encore appelé nœud d'assemblage, selon une, deux voire trois directions dans l'espace. Nous verrons par la suite que cette itération conduira à la formation de réseaux moléculaires mono, bi ou tridimensionnels.

L'auto-assemblage de ces briques de construction moléculaires peut conduire à des architectures supramoléculaires de nature très diverses. Quelques exemples sont schématisés sur la figure 3 :



Figure 3 : *Représentation schématique de quelques architectures supramoléculaires obtenues par autoassemblage de différents tectons de topologie différente.*

Selon les tectons impliqués et la disposition de leurs sites de reconnaissance, l'architecture obtenue peut être soit finie (a, b, c) ou infinie (d à i). Dans ce dernier cas, on parle de « réseau moléculaire » : ceux-ci peuvent être monodimensionnels (d, e), bidimensionnels (f, g, h) ou tridimensionnels (i).

La nature de l'édifice formé va donc dépendre de plusieurs paramètres parmi lesquels:

- la nature et la force des interactions mises en jeu au niveau de chaque jonction intermoléculaire (ou nœud d'assemblage).
- le nombre de tectons différents impliqués dans la formation de l'édifice.
- le nombre, la disposition et l'orientation des sites de reconnaissance sur chacune des briques de construction.

D'autres paramètres extrinsèques peuvent également avoir une influence, comme la pression, la température, la présence et la nature d'éventuels solvants ou autres entités présentes (contreions, etc.).

A travers cette approche, et par un choix raisonné de chacun de ces paramètres, il devient possible d'élaborer des architectures moléculaires auto-assemblées très diverses (complexes discrets, réseaux 1-D, 2-D, 3-D), et ceci avec un très haut degré de contrôle de l'organisation.

1. Les facteurs énergétiques – nature de l'interaction mise en jeu

Nous avons vu que la formation d'édifices hautement ordonnés ne peut être réalisée que si les interactions entre tectons sont réversibles, ceci afin d'autoriser des un processus d'autoréparation d'éventuels défauts structuraux obtenus lors de l'auto-assemblage. A ce titre, la liaison covalente est mal adaptée car elle est très énergétique et donc souvent irréversible. En revanche, le chimiste dispose d'autres types d'interaction, plus faibles en énergie, mais parfaitement réversibles (figure 4). On peut citer en particulier les interactions de van der Waals (< 8 kJ/mol), les interactions π - π , π -cation, CH- π de l'ordre de 10 kJ/mol, les liaisons



Figure 4 : Echelle d'énergie des différentes interactions possibles entre entités chimiques pour la construction de réseaux moléculaires.

hydrogène (entre 10 et 50 kJ/mol), les interactions électrostatiques (> 200 kJ/mol), ou encore la liaison de coordination (de 60 à 350 kJ/mol), même si ces dernières peuvent présenter parfois un caractère quasi-irréversible.

Par un choix judicieux de la nature des liaisons, il sera possible de moduler la robustesse des jonctions, ainsi que la sélectivité du mode de reconnaissance. Chacune de ces interactions intermoléculaires ont déjà été largement utilisées dans la littérature pour l'élaboration d'architectures auto-assemblées organisées.

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons aux liaisons hydrogène combinées avec des interactions électrostatiques.

2. Nombre de tectons impliqués

La nature de l'édifice auto-assemblé dépend également du nombre de tectons mis en jeu. Si la formation de l'édifice supramoléculaire résulte de l'auto-assemblage d'un seul type de tecton, celui-ci est dit **auto-complémentaire**. Il possède donc au sein de sa structure un ou plusieurs sites de reconnaissance capables de former des entités supramoléculaires par association avec lui-même (figure 5a).

Si plusieurs types de tectons sont nécessaires à la formation de l'édifice, ceux-ci sont dits **complémentaires**. Dans ce cas de figure, les sites de reconnaissances situés sur un tecton donné ne sont capables d'interagir qu'avec des sites situés sur un tecton différent (figure 5b). Plusieurs tectons sont donc impliqués (deux, trois, quatre...). Même s'il n'y a pas de limite théorique au nombre d'espèces impliquées, la prédictibilité et le contrôle de l'assemblage diminue lorsque leur nombre devient trop important.



Figure 5: Représentation schématique de la formation d'édifices supramoléculaires à partir d'un tecton auto-complémentaire (a) ou de deux tectons complémentaires (b).

3. Les facteurs géométriques – disposition des sites de reconnaissance

L'édifice supramoléculaire obtenu dépend aussi largement de la disposition géométrique et de l'orientation des sites de reconnaissance sur les tectons. En fonction de ces

deux paramètres, deux familles distinctes de tectons peuvent être envisagées : les endorécepteurs et les exo-récepteurs.

a) les endo-récepteurs :

Un endo-récepteur est une molécule présentant une orientation **convergente** de ses sites d'interaction. Par reconnaissance moléculaire avec une espèce ionique ou moléculaire adéquate appelée substrat, celui-ci peut former un complexe récepteur-substrat discret, encore appelé complexe d'inclusion¹⁰ (figure 6). Les éthers couronne¹¹, les cryptants¹², les cavitants¹³ ou les molécules-cages¹⁴ constituent des exemples d'endo-récepteurs parmi les plus connus.



Figure 6 : Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion par association d'un endo-récepteur avec un substrat.

b) les exo-récepteurs :

A l'inverse des endo-récepteurs, les exo-récepteurs présentent une orientation divergente de leurs sites d'interaction. Selon le type de substrat auquel il est associé, l'édifice supramoléculaire obtenu peut être soit discret, soit infini. En effet, si le nombre, la disposition et l'orientation des sites d'interaction sur le substrat ne permettent pas l'itération du processus d'auto-assemblage, l'espèce auto-assemblée résultante sera finie. On parle alors de complexe « bouchon » (figure 7).



Figure 7 : Représentation schématique de la formation d'un complexe bouchon.

On peut citer comme exemple de complexes bouchons la formation de complexes dinucléaires pour l'étude des phénomènes de transfert d'énergie, où un ligand central coordine deux sites hétérométalliques (Ru^{II} et Os^{II} par exemple)¹⁵.

En revanche, si le substrat possède au moins deux sites d'interactions orientés de façon divergente, l'itération du processus d'assemblage sera possible, pouvant ainsi aboutir à la formation d'assemblages supramoléculaires infinis, ou **réseaux moléculaires** (figure 8).



Figure 8 : Représentation schématique de la formation d'un réseau monodimensionnel.

c) notions de denticité, de connectivité et d'hapticité:

Afin de décrire la disposition des sites d'interaction autour des briques de construction, il peut s'avérer utile d'utiliser la notion de **denticité** : celle-ci peut être définie comme étant le nombre de sites d'interaction potentiels disposés sur un tecton donné. On parle alors de ligands (ou tectons) monodentates, bidentates, tridentates, tetradentates, etc. s'ils possèdent respectivement un, deux, trois, quatre sites d'interactions (en rouge sur la figure 9).

Cependant, afin d'être plus précis en différenciant les sites divergents des sites convergents, on qualifiera plutôt de bis(monodentate) un tecton bidentate possédant ses deux sites d'interactions de manière divergente. De la même manière, un tecton possédant quatre sites d'interactions divergents sera qualifié de tetrakis(monodentate) alors que le tecton de la figure 8 sera qualifié de bis(bidentate) ou encore de bis(chélate). Cette nomenclature est présentée à travers d'autres exemples sur la figure 9.



Figure 9 : Représentation schématique de quelques ligands de denticités variées.

Une fois l'édifice auto-assemblé formé, la description des motifs d'interaction entre chaque tecton peut se faire à l'aide des notions d'hapticité et de connectivité.

La **connectivité** est définie pour un tecton donné comme étant son nombre de voisins directs. Par exemple, dans le complexe bouchon de la figure 7, l'exo-récepteur est de connectivité 2 alors que chaque bouchon dans ce complexe est de connectivité 1.

L'hapticité est une notion plus précise que la connectivité dans le sens où elle tient aussi compte du nombre de points d'ancrage entre chaque composant. Elle peut être définie comme étant le nombre de nœuds d'assemblage entre chaque tecton. La terminologie utilisée est similaire à celle de la denticité : par exemple, sur le réseau de la figure 8, le motif d'interaction entre l'exo-récepteur et le connecteur (et inversement) est un mode bis(dihapto). De la même manière, dans le complexe d'inclusion de la figure 6, le mode d'interaction entre l'endo-récepteur et le substrat est de type tétrahapto.

Nous commençons donc à apercevoir l'étendue de la diversité des assemblages possibles en jouant sur le nombre de tectons ainsi que sur leur denticité. Bien que cette approche par la tectonique moléculaire puisse être largement utilisée pour l'élaboration d'architectures moléculaires discrètes, nous nous focaliserons, dans le cadre de ce travail, à la formation et à l'étude des architectures infinies : les réseaux moléculaires.

II/ Les réseaux moléculaires

Les réseaux moléculaires sont des hypermolécules construites par auto-assemblage d'unités de construction moléculaires complémentaires (ou tectons). Ils peuvent être obtenus en solution, en gel, ou à l'état solide. Les réseaux moléculaires peuvent être définis par les notions présentées précédemment : la nature et le nombre de tectons impliqués, leur(s) mode(s) de reconnaissance, mais aussi par leur dimensionnalité et leur géométrie.

1) dimensionnalité des réseaux moléculaires

Les réseaux moléculaires peuvent être monodimensionnels, bidimensionnels ou tridimensionnels. Cette dimensionnalité est définie par le nombre de translations des motifs d'interaction considérés comme nœuds d'assemblage (figure 10).

Parmi les facteurs influençant la dimensionnalité d'un réseau, le nombre, la disposition et l'orientation des sites d'interaction sur les briques élémentaires de construction jouent un rôle prépondérant. Illustrons ceci par trois exemples simples : i) un tecton auto-complémentaire possédant des sites d'interaction divergents orientés à 180° peut former un réseau monodimensionnel (figure 7) ii) l'assemblage de tectons auto-complémentaires possédant

quatre sites d'interaction orientés à 90° dans le même plan peut conduire à la formation d'un réseau bidimensionnel (figure 10) *iii*) des tectons possédant six sites d'interaction à 90° peuvent former un réseau tridimensionnel (figure 10).



Figure 10 : Représentation schématique de la formation de réseaux 2D et 3D.

Ces descriptions schématiques des figures 8 et 10 ne sont cependant pas exhaustives. Par exemple, un réseau bidimensionnel peut aussi être obtenu à partir de briques de construction ne possédant que trois sites d'interactions divergents (structure de type « nid d'abeille »), de même qu'un réseau tridimensionnel peut aussi être obtenu à partir de briques ne possédant que quatre sites divergents (structure de type diamant). Bien d'autres possibilités existent encore.

En considérant la connectivité entre les tectons composant le réseau, il apparaît que pour la construction de réseaux monodimensionnels, au moins l'un des tectons doit avoir une connectivité au minimum égale à 2. Un exemple simple est illustré par la figure 5 : chaque tecton est relié à deux voisins, et présente donc une connectivité 2.

De la même manière, pour les réseaux bidimensionnels, au moins l'un des tectons qui les composent doit avoir une connectivité de 3 ou plus. Pour les réseaux tridimensionnels, la connectivité d'une des briques doit être au moins égale à 4.

D'une manière générale, la connectivité d'au moins l'un des tectons impliqués doit être au moins égale à la dimensionnalité + 1.

La conception d'un réseau moléculaire de dimensionnalité contrôlée nécessite donc l'utilisation de tectons de denticités adéquates et maitrisées. Ceci sera illustré par un certain nombre d'exemples non exhaustifs dans la partie suivante.

2) géométrie des réseaux moléculaires

a) Les réseaux 1-D :

Les réseaux monodimensionnels (ou réseaux α) peuvent être classés en deux catégories : les **fils simples** et **les fils multiples** :

Les fils simples sont des réseaux constitués d'un brun infini unique. Ils peuvent adopter différentes géométries : linéaire¹⁶, ondulé¹⁷, en zigzag¹⁸, en créneaux¹⁹ ou encore en hélice²⁰ (figure 11).



Figure 11 : Représentation schématique de différentes géométries de réseaux a.

Les tectons composant les réseaux α possèdent au moins deux sites d'interaction divergents. La figure 12 montre deux exemples de fils moléculaires simples : l'un formé par l'acide téréphtalique²¹ et l'autre par l'acide isophtalique²². Chacun de ces deux diacides peuvent être considérés comme des tectons auto-complémentaires auto-assemblés par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène, au niveau des fonctions acide carboxyliques. Ces deux exemples illustrent aussi parfaitement l'influence de la disposition des sites d'interaction sur la géométrie du réseau, l'acide téréphtalique formant un fil linéaire alors que l'acide isophtalique forme un fil en zigzag.



Figure 12 : *Représentation d'un fil moléculaire simple linéaire (a) et en zigzag (b), formés respectivement par l'acide téréphtalique²¹ et l'acide isophtalique²².*

En utilisant des tectons dissymétriques, il est possible de générer des fils moléculaires orientés, c'est-à-dire non centrosymétriques (une possibilité simple est schématisée sur la figure 5a). Par exemple, au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, Dr A. Jouaiti²³ a obtenu un réseau 1D linéaire orienté (non centrosymétrique) par coordination d'un ligand de type tridentate-monodentate avec un ion Co^{2+} coordiné également par deux ions chlorure en position axiale (figure 13).



Figure 13 : *Représentation d'un fil moléculaire simple orienté obtenu par complexation de chlorure de cobalt sur un ligand de type tridentate-monodentate (les atomes d'hydrogène on été omis).*

Les fils multiples sont également des réseaux monodimensionnels, mais constitués d'au moins deux brins infinis interconnectés. L'interconnexion entre les brins peut être de nature diverse (liaison H, liaisons de coordination, interaction d^{10} - d^{10} , π - π , etc.). Les brins peuvent être associés de manière parallèles²⁴, entrelacés²⁵ ou former des hélices multiples²⁶. Ceux-ci peuvent alors adopter les mêmes géométries que pour les fils simples (linéaire, ondulés, en zigzag, en créneaux, hélicoïdal).

Par exemple, Schröder et col.²⁷ ont obtenu un fil double en zigzag : chaque fil est formé par coordination entre des ions Ag^+ et un ligand de type bis(monodentate), alors que l'association entre les ions Ag^+ relient deux fils simples par interaction de type $d^{10}-d^{10}$ (figure 14).



Figure 14 : Représentation du fil double en zig-zag formé par { $[Ag(3,6-bis(pyridin-3-yl)-1,2,4,5-tetrazine)]CF_3SO_3$ }, $[Ag \dots Ag = 3.22 \text{ Å}]$. (les ions triflate ont été omis par soucis de clarté)²⁷.

b) Les réseaux 2-D :

Comme pour les réseaux unidimensionnels, les réseaux β peuvent présenter différentes géométrie : plane, ondulée²⁸, en zigzag²⁹ ou en créneaux (figure 15).



Figure 15 : Représentation schématique de différentes géométries de réseaux β .

Les motifs de base constituant ces réseaux peuvent être très divers : carré, losange, rectangle³⁰, hexagone³¹ (nid d'abeille), etc. Ces motifs dépendent là encore du nombre et de la disposition des sites d'interaction autour des tectons. Ainsi, si la denticité maximum des tectons impliqué est de trois, un motif de type « nid d'abeille » sera possible, alors qu'un motif carré ne le sera pas. En revanche, une denticité de quatre peut permettre la formation de motifs carrés, rectangulaires ou en losange.

Un exemple de grille carrée plane est illustré par la figure 16 : en complexant des ligands de type bis(monodentate) à des connecteurs métalliques adoptant des géométries de coordination carré plane (ou ici octaédrique conservant deux anions nitrate sur les positions axiales de sa sphère de coordination, omis sur la figure par soucis de clarté), il a été montré qu'il était possible d'obtenir des grilles carrée planes présentant des cavités³². Nous verrons par la suite que ces grilles peuvent s'empiler à l'état solide pour former des canaux susceptibles de conférer à l'édifice des propriétés de porosité similaires à celle des zéolites³³.



Figure 16 : Représentation d'un réseau β de type grille carrée plane obtenue par Fujita et coll³⁴. Les ions nitrate, coordinés en position axiales sur les centres métalliques, ont été omis par soucis de clarté, de même que les molécules de solvants dans les cavités.

Afin de faciliter la description des réseaux 2-D et 3-D, en terme de connectivité et de topologie, Wells³⁵ a introduit la notation (n,p), où **n** correspond au nombre de nœuds formant le plus petit circuit dans le réseau, et où **p** représente le nombre de nœuds adjacents connectés à un nœud quelconque du réseau. Ainsi, dans l'exemple précédent, la grille carrée plane est un réseau de type (4,4): en effet, le plus petit circuit est formé par 4 nœuds (ici les atomes de nickel), et chaque nœud est connecté à 4 autres nœuds voisins.

Les structures plus complexes (2-D, 3-D) sont décrites en utilisant les symboles de Schläfli. Des logiciels ont été adaptés pour décrire ces structures le plus souvent interpénetrées³⁶.

Un autre exemple simple, mais néanmoins très connu de réseau bidimensionnel peut être constitué par l'acide trimésique (acide 1,3,5-benzenetricarboxylique). Ces molécules autocomplémentaires s'associent entre elles par un mode tris(chélate) de liaisons hydrogène, formant ainsi un réseau β de type (6,3) en forme de nid d'abeille (figure 17a). Dans la forme pure de l'acide trimésique, ce réseau adopte une géométrie en zig-zig (figure 17b). Cette géométrie en zigzag, que l'on aurait pu supposer plane dans une première approche, n'est cette fois-ci pas due à la disposition des sites d'interaction, mais à des raisons stériques liés à l'empilement de ces plans (interpénétration).



Figure 17 : *Réseau* β *formé par l'acide trimésique*³⁷ : à gauche, le motif de base hexagonal, à droite le réseau de type nid d'abeille en zigzag résultant de l'empilement de plusieurs de ces motifs.

De la même manière que pour les réseaux 1-D, on peut imaginer des doubles plans interconnectés³⁸, adoptant les mêmes types de géométrie.

c) Les réseaux 3-D :

Les réseaux tridimensionnels sont les plus complexes. De ce fait, ils sont plus difficiles à concevoir, à prédire et à analyser. Topologiquement, il en existe trois types :

- les réseaux de type cubique

- les réseaux de type diamant
- les réseaux de type gyroïde³⁹

Bien que les réseaux de type gyroïde soient très rares, compliqués, très difficiles à prédire et surtout à concevoir, les structures de type diamant et cubique sont beaucoup plus courantes et très étudiées.

Un exemple de réseau de type cubique est illustré par la figure 18^{40} : ici, des grilles carrées planes analogues à celles de la figure 16 sont interconnectées par coordination d'anions SiF₆²⁻ sur les centres métalliques, la géométrie autour de ces centres étant ainsi octaédrique. Le réseau 3D ainsi formé présente des canaux pouvant conférer à l'édifice des propriétés de porosité. Le composé ainsi formé présente des propriétés d'adsorption vis-à-vis du méthane qui sont meilleures que certaines zéolites. De telles propriétés de porosité ouvrent de nouvelles perspectives dans le domaine de l'extraction sélective de molécules, de catalyseurs ou encore dans le stockage de certains gaz (H₂, CO₂...).



Figure 18 : Représentation d'un réseau 3-D cubique obtenu à partir de SiF₆²⁻ par S. Kitagawa et coll.⁴⁰

La synthèse d'architectures poreuses de type MOF (Metal Organic Framework) s'appuie largement sur cette approche d'assemblage raisonné d'éléments de construction⁴¹. On peut également remarquer qu'en modulant la longueur des espaceurs (ici la 4,4' bipyridine), il est possible de moduler la taille des canaux et ainsi de pouvoir augmenter potentiellement la quantité de matière pouvant être stockée dans ces cavités, en augmentant l'aire des parois accessibles.

Ainsi, O. M. Yaghi *et coll.* ont mis en évidence une famille de composés poreux cubiques pour lesquels il est possible de moduler la taille des cavités en modulant la nature et la longueur des espaceurs utilisés, en l'occurrence des dicarboxylates (figure 19)⁴². Les sommets des cubes des réseaux sont ici des clusters de zinc (OZn_4^{6+}) . L'augmentation de la longueur des connecteurs permet donc d'aboutir à la formation de cavités très grandes (jusqu'à 28,8 Å de côté avec l'espaceur d). Même si des molécules de solvant sont initialement présentes dans ces cavités, celle-ci peuvent être retirées sans que l'édifice ne s'effondre, aboutissant ainsi à des
matériaux de densité extrêmement faible. Ces matériaux peuvent ensuite adsorber des gaz, tels que l'hydrogène, en vue de les stocker, puis les restituer sous l'effet d'un stimulus.



Figure 19 : *Représentation schématique des réseaux moléculaires 3-D cubiques obtenus par Yaghi par auto-assemblage de différents espaceurs de type dicarboxylate avec du nitrate de zinc(II)*⁴². *Les sphères jaunes représentent le volume libre du matériau.*

Cette approche est toutefois souvent limitée par le fait que plusieurs réseaux peuvent s'interpénétrer à l'état solide⁴³, comblant ainsi une partie très significative des pores (voir figure 22 de la section II 3 c).

Remarquons que certaines de ces architectures sont particulièrement flexibles, et peuvent subir d'importantes déformations sous l'effet de stimuli tels que la pression, la température, ou l'ajout/retrait de molécules « hôtes »⁴⁴. Par exemple, G. Férey *et coll.* ont montré que le MIL-53 (téréphtalate de chrome ou de vanadium, de formule $M^{II}(OH){O_2C-C_6H_4-CO_2}$, M = Cr ou V) pouvait, après chauffage préalable, subir une compression de près de 5 Å (~ 40%) selon une direction sous l'effet de l'incorporation de molécules d'eau lors du refroidissement, et ceci de manière parfaitement réversible (figure 20)⁴⁵.



Figure 20: *Représentation de la déshydratation/réhydratation du MIL-53 sous l'effet du refroidissement/chauffage.*

Remarquons que ce type de processus ne modifie pas la topologie du réseau, qui demeure de type cubique, bien qu'en forme de losange. Ce composé présente en outre des performances remarquables pour le stockage de l'hydrogène⁴⁶.

Un autre exemple de réseau γ , cette fois-ci de type diamant, est illustré par la figure 21⁴⁷. L'acide adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylique (tecton auto-complémentaire) possède quatre fonctions acides divergentes disposées de manière tétraédrique. Cette molécule peut s'auto-assembler par un mode tetrakis(dihapto) de liaisons hydrogène, formant ainsi un réseau tridimensionnel de type diamant. Remarquons d'ailleurs que l'adamantane a lui-même une disposition des atomes de carbone de type diamant.

Là encore, afin de minimiser l'espace « vide » formé par ce mode d'assemblage, la structure formée est cinq fois interpénétrée.



Figure 21 : *Représentation d'un réseau* γ *de type diamant, formé par l'acide adamantane-1,3,5,7tricarboxylique*⁴⁷. *Les atomes d'hydrogène ne participant pas aux liaisons hydrogène ont été omis par soucis de clarté.*

3) Empilement des réseaux moléculaires à l'état solide : des réseaux aux cristaux moléculaires

Les réseaux moléculaires peuvent être obtenus en solution, en gel ou à l'état solide. L'une des formes d'auto-assemblage les plus abouties est l'obtention de cristaux moléculaires. Du fait de sa périodicité, un cristal est, par essence, tridimensionnel. Cependant, en considérant les interactions spécifiques entre les motifs moléculaires constituant le cristal, celui-ci peut être décrit comme un empilement de réseaux mono-, bi- ou tridimensionnels (ou d'espèces discrètes). Dans le cadre de ce travail, les interactions intermoléculaires considérées sont celles dont la force est supérieure aux interactions de van der Waals, ces dernières étant la principale force de cohésion mise en jeu lors de l'empilement. La conception raisonnée de cristaux moléculaires, basée sur la compréhension et l'exploitation des interactions intermoléculaires, est également largement connu sous le nom d'**ingénierie cristalline**⁴⁸.

Par ailleurs, l'obtention de cristaux moléculaires permet de caractériser l'assemblage obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal, et ainsi de pouvoir étudier et vérifier la formation ou non du réseau désiré. Cette caractérisation permet également de pouvoir étudier la manière dont les réseaux s'empilent à l'état cristallin.

a) empilement de réseaux 1-D

Un réseau monodimensionnel est, par définition, déterminé selon une seule dimension de l'espace. Par conséquent, l'empilement selon les deux autres dimensions n'est, à priori, pas « programmé » (et donc contrôlé) par le chimiste. Comme pour l'auto-assemblage des tectons formant le réseau, l'empilement des réseaux se fait de façon à atteindre un minimum thermodynamique lors du processus de cristallisation. Selon la forme (fil, ruban, cylindre...), la géométrie et la distribution électronique du réseau moléculaire, l'empilement peut se faire de manières très diverses.

Considérons d'abord deux fils simples parallèles : en l'absence d'information/d'interaction programmée entre les deux brins, les motifs constituants deux fils parallèles peuvent être translatés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe du réseau (par exemple selon l'axe x sur la figure 22).



Figure 22 : Représentation schématique de fils simples parallèles, dont les motifs peuvent être translatés l'un par rapport à l'autre le long de l'axe du réseau en l'absence d'information entre les deux brins.

L'empilement ce ces fils infinis, représenté par des cylindres bleus dans la figure 23, peut encore se faire de manières très diverses pour former le cristal. Certains cas limites sont illustrés par la figure 22 : par exemple, tous les fils peuvent être parallèles, comme dans les cas **a** et **b** (l'empilement hexagonal du cas **b** étant plus compact que l'empilement carré du cas **a**). Les fils peuvent aussi s'empiler de manière parallèle dans un plan, puis de manière perpendiculaire dans le plan suivant (cas **c**), ou avec n'importe quel autre angle intermédiaire.

Le cas **d** montre un autre type d'empilement où chaque fil n'est en contact qu'avec des fils orientés à 90° .⁴⁹



Figure 23 : Représentation schématique de différents empilements possibles de réseaux a

Par ailleurs l'empilement de ces réseaux α joue un rôle capital lorsque l'on désire obtenir des cristaux non-centrosymétriques ou polaires (propriété ONL, piézo- ou pyroélectriques)⁵⁰. En effet, reprenons l'exemple du fil moléculaire orienté de la figure 13 (page 13) : même si le fil moléculaire obtenu est directionnel (non centrosymétrique), l'empilement de ces fils se fait de manière **antiparallèle** et conduit donc à la formation d'un cristal centrosymétrique.

L'introduction de groupements chiraux en position latérale sur des ligands analogues peut en revanche permettre de contourner les contraintes électrostatiques et d'aboutir après autoassemblage, à un solide cristallin non centrosymétrique polaire dans lequel tous les fils sont orientés selon la même direction (figure 24)⁵¹.



Figure 24 : Empilement parallèle de réseaux moléculaires α directionnels, aboutissant à la formation d'un cristal polaire⁵¹. Les molécules de solvant ont été omises par soucis de clarté.

D'autres techniques permettent également la croissance de cristaux polaires, comme l'ajout d'additifs (par exemple chiraux)⁵² ou la croissance épitaxiale sur des surfaces métalliques ou inorganiques⁵³.

b) empilement de réseaux 2-D

Comme pour les réseaux monodimensionnels, l'empilement des réseaux bidimensionnels dans les cristaux moléculaires se fait de manière à atteindre un minimum thermodynamique, et dépend des mêmes paramètres que pour les réseaux α (facteurs stériques et électroniques). La superposition des plans formés par les réseaux β est analogue aux cas **a** et **c** de la figure 23, c'est-à-dire que les motifs de deux plans successifs le long de l'axe perpendiculaires au réseau peuvent être « tiltés » avec des angles allant de 0 à 180°.⁵⁴

c) des réseaux 3-D aux cristaux - phénomènes d'interpénétration

Par leur nature déjà tridimensionnelle, les réseaux γ ne peuvent bien évidemment pas s'empiler les uns sur les autres contrairement aux réseaux α et β . Ceux-ci peuvent constituer des cristaux moléculaires à eux seuls.

Lorsque les réseaux 3-D présentent de grands volumes vides, ces espaces peuvent être occupés par des solvants (réseaux poreux). Dans certains cas, ces espaces peuvent aussi être occupés par d'autres réseaux indépendants. On parle alors d'interpénétration⁴³. Deux exemples de réseaux γ interpénétrés sont schématisés sur la figure 25. Une caractéristique inhérente de ce type de structure enchevêtrée est qu'il est impossible de séparer les réseaux impliqués sans casser certaines liaisons ou connections. De ce fait, on peut considérer ce type d'architecture comme un équivalent polymérique des caténanes et rotaxanes⁵⁵.



Figure 25 : *Représentation schématique de réseaux y doublement interpénétrés dont le motif de base est de type cubique (a) et de type diamant (b).*

Ces phénomènes d'interpénétration peuvent aussi avoir lieu entre des systèmes mono-⁵⁶ ou bidimensionnels⁵⁷, de même que des réseaux mono- ou bidimensionnels peuvent être interpénétrés dans des réseaux mono-, bi- ou tridimensionnels⁵⁸.

Remarquons également que l'interpénétration de réseaux 1-D ou 2-D peut aboutir à une augmentation de la dimensionnalité de l'édifice final: par exemple, des grilles bidimensionnelles interpénétrées non parallèles conduisent à la formation d'une architecture tridimensionnelle.

Ces phénomènes d'interpénétration, aussi intéressants soient-ils, peuvent cependant constituer un problème majeur pour la conception de matériaux poreux, puisqu'ils conduisent inévitablement à une réduction très significative de la taille des pores, et ainsi généralement, quoique pas toujours⁵⁹, à une diminution de la capacité d'adsorption de gaz ou de solvants.

4) Conclusion/Bilan sur les réseaux moléculaires

La conception d'un réseau moléculaire avec une dimensionnalité et une géométrie contrôlée requiert donc l'utilisation de tectons de denticité adéquate. Toutefois, d'autres paramètres peuvent encore influencer le type d'assemblage, comme la rigidité des briques de construction, ou encore certains paramètres expérimentaux comme la concentration, la température ou la stœchiométrie. La possibilité d'obtenir des structures interpénétrées ou contenant des solvants rendent parfois très difficile la prédiction de l'édifice final⁶⁰.

Pour la maitrise de la construction d'architectures auto-assemblées, le chimiste intervient à quatre niveaux :

- il doit d'abord revêtir le rôle de « designer moléculaire » : il doit imaginer des tectons qui possèdent, au sein de leur structure, les informations nécessaires pour s'auto-assembler de manière désirée. Ces informations sont codées de manière géométrique (nature, nombre et disposition des sites de reconnaissances) et énergétique (force des interactions).

- il doit ensuite synthétiser ce(s) tecton(s). Pour cela le chimiste dispose de tout l'arsenal des stratégies de synthèse moléculaire développé avec un très grand succès principalement au cours du XXe siècle.

- celui-ci doit ensuite trouver et mettre en œuvre les conditions expérimentales permettant cet auto-assemblage (solvatation, concentration, température, etc.).

- enfin, il doit caractériser l'édifice supramoléculaire formé. A cet effet, la diffraction des rayons X sur monocristal constitue le moyen de caractérisation le plus puissant et le plus simple, puisqu'il permet de déterminer la position relative de chaque élément constituant le cristal avec une très grande précision, permettant ainsi de visualiser l'édifice formé. D'autres techniques d'analyse complémentaires peuvent être utilisées, comme la diffraction des rayons X sur poudre, la diffraction de neutrons, l'analyse élémentaire, la RMN, les spectroscopies IR, UV, d'absorption des RX, la spectrométrie de masse, etc.

Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur la conception de réseaux moléculaires par liaisons hydrogène.

III/ La liaison hydrogène comme mode d'interaction

La liaison hydrogène est probablement la liaison intermoléculaire la plus répandue et, de ce fait, la plus étudiée à ce jour. Découverte il y a près d'un siècle, elle a depuis fait l'objet d'un nombre considérable d'ouvrages⁶¹ et de publications⁶². Pour cause, cette interaction est omniprésente, et intervient aussi bien dans les systèmes organiques qu'inorganiques. En particulier, la liaison hydrogène joue un rôle capital dans les phénomènes de reconnaissance moléculaires opérant dans les systèmes biologiques (responsable de la structure en double hélice de l'ADN, des structures secondaires et tertiaires des protéines, etc.).

1) Définition, propriétés et caractéristiques des liaisons hydrogène

Depuis la description qu'en a faite Linus Pauling il y a près d'un demi-siècle^{61b}, la notion de liaison hydrogène n'a guère évoluée. Une définition « moderne », proposée par Steiner^{62c}, peut être énoncée comme suit : *une interaction D-H···A est appelée liaison hydrogène si elle constitue une liaison locale* (c'est-à-dire si la distance A····H est inférieure à la somme des rayons de van der Waals), *et si D-H agit comme un donneur de proton envers A*. Cette interaction est essentiellement de nature électrostatique et implique trois centres : un atome électronégatif D, un atome d'hydrogène lié de manière covalente à ce dernier, et une région de forte densité électronique sur un atome électronégatif A. D est appelé atome donneur et est en général un oxygène, un azote, un halogène, un soufre, un phosphore ou dans certains cas un carbone riche en électrons (C-H aromatique, éthylénique ou acétylénique). L'atome électrostatique A, appelé accepteur, est en général un site riche en densité électronique s: O, N, halogène, S, P, ou système π).



Figure 26 : Caractéristiques géométriques de la liaison hydrogène

Notons également que, pour un même groupement donneur D-H, il arrive parfois qu'il existe plusieurs groupements accepteurs A. On parle alors de liaisons bi- ou trifurquées, ou encore de liaisons à 4 ou 5 centres (figure 27). Ce type de liaisons hydrogène apparait souvent dans les sucres ou les acides aminés, ou plus d'un quart des liaisons H sont multifurquées^{62c,61g}.



Figure 27 : Différents types de liaisons hydrogène : a) liaison hydrogène simple à trois centres b) liaison hydrogène bifurquée, à quatre centres c) liaison hydrogène trifurquée, à cinq centres.

La force de la liaison hydrogène peut être très variable, et dépend fortement de la nature de A et de D (charge, électronégativité) ainsi que de l'environnement (contraintes stériques, etc.). Ainsi, l'énergie d'une liaison hydrogène formée entre deux fragments neutres varie de 1 à 65 kJ.mol⁻¹ alors que celle établie entre deux fragments chargés peut aller jusqu'à 190 kJ.mol⁻¹ 62a,b , soit plus que certaines liaisons covalentes faibles (O-O, etc.). En moyenne, la force d'une liaison hydrogène équivaut donc à $1/20^{e}$ de celle d'une liaison covalente classique. De telles différences d'énergie ont conduit certains auteurs à distinguer les liaisons hydrogène dites « fortes » (> 60 kJ.mol⁻¹) de celles dites « faibles » (< 15 kJ.mol⁻¹) ou « modérées » (entre 15 et 60 kJ.mol⁻¹) 61f,62c . Bien que cette classification soit quelque peu arbitraire, et que les transitions faible-modérée-forte s'effectuent de manière continue, celle-ci peut s'avérer utile et est fréquemment utilisée. Certaines caractéristiques typiques des liaisons hydrogène selon cette classification sont représentées sur le tableau 1.

type de liaison H	forte	modérée	faible
énergie de la liaison	$> 60 \text{ kJ.mol}^{-1}$	15 - 60 kJ.mol ⁻¹	$< 15 \text{ kJ.mol}^{-1}$
longueur D····A	2.2 - 2.5 Å	2.5 - 3.2 Å	> 3.2 Å
longueur H····A	1.2 - 1.5 Å	1.5 - 2.2 Å	> 2.2 Å
rapport entre les longueurs D-H et H A	D-H ~ H-A	D-H < H A	D-H << H A
angle DHA (°)	170 - 180	> 130	> 90
directionnalité	forte	modérée	faible
type d'interaction prédominante	covalente	électrostatique	électrostatique / dispersive
exemples	[F-H-F] ⁻ , [H ₃ N-H-NH ₃] ⁻	HOH OH ₂ , O=C-OH O=C-OH	С-Н […] О, С-Н […] π, С-Н […] Х

Tableau 1 : Caractéristiques des liaisons hydrogène fortes, modérées ou faibles, d'après laclassification établie par Jeffrey^{61f}

En raison de leur relative faiblesse énergétique, les liaisons hydrogène peuvent être facilement déformées sous l'effet d'autres interactions (interactions stériques, autres liaisons H, etc.). Ceci est d'autant plus vrai que la liaison hydrogène est faible. Ainsi, la géométrie (longueurs et angle) d'une liaison hydrogène particulière dépend de son environnement, et n'est donc pas totalement transposable d'une structure à l'autre. Les caractéristiques géométriques d'une liaison H donnée ne pourront donc être que statistiques et calculées à partir d'un grand nombre de liaisons hydrogène du même type observées dans la littérature.

A cet effet, la CSD (Cambridge Structural Database) a été largement utilisée dans de nombreuses études pour obtenir des valeurs caractéristiques moyennes de géométrie d'une grande variété de liaisons hydrogène. Le tableau 1 montre déjà quelques caractéristiques géométriques générales des liaisons H en fonction de leur force. Dans le tableau 2 sont reportées les caractéristiques géométriques de quelques types de liaisons H qui interviendront dans la suite de ce travail.

D-H A	D…A (Å)	H…A (Å)	(DHA) (°)
O-H O	2,4 - 3,3	1,5 - 2,4	150 - 180
N-H Cl	2,6 - 3,1	2,1 - 2,6	130 - 180
N-H N	2,5-3,3	1,6 – 2,4	130 - 180
N-H···O	2,6 - 3,3	1,6 - 2,4	130 - 180

Tableau 2 : Caractéristiques géométriques statistiques de quelques types de liaisons hydrogènerencontrées dans la suite de ce travail

Ces facteurs géométriques et énergétiques sont donc responsables de la **directionnalité** et de la **régiospécificité** de la liaison hydrogène dans les processus de reconnaissance moléculaire.

Plusieurs techniques expérimentales permettent d'analyser les caractéristiques géométriques et énergétiques des liaisons hydrogène pour un système donné. Par exemple, la RMN du proton peut permettre d'étudier la force de la liaison H en considérant le déplacement chimique des atomes d'hydrogène impliqué : en effet, un proton engagé dans une liaison hydrogène sera d'avantage blindé que s'il est isolé. La spectroscopie infrarouge constitue également un outil pour l'étude des liaisons hydrogène : par exemple, la liaison O-H d'un groupement hydroxyde engagé dans une liaison H verra sa fréquence de vibration diminuée. Un autre outil extrêmement puissant est la diffraction des rayons X ou des neutrons, puisqu'ils permettent de localiser directement et précisément la position des atomes à l'état cristallin. Cependant, dans le cas de la diffraction des rayons X, il est difficile de déterminer la position des atomes d'hydrogène, car leur pouvoir diffractant est très faible (proportionnel au nombre d'électrons). De plus, l'atome électronégatif D voisin attire le nuage électronique de l'atome

d'hydrogène, au point que la position du centre de gravité du nuage électronique ne coïncide plus avec celle de son noyau, et diffèrent en général de plus de 0,1 Å⁶⁴. Puisque les rayons X sont diffractés par le nuage électronique des atomes, les données issues de la diffraction des rayons X donneront une distance D-H plus courte de 0,1 Å que la distance obtenue par diffraction des neutrons, qui sont eux diffractés par les noyaux atomiques. Cette dernière technique est plus efficace pour déterminer la position des atomes légers, en particulier celle des atomes d'hydrogène, mais est cependant plus difficile à mettre en œuvre et nécessite des cristaux plus gros (environ 2 mm³ contre 0,001 mm³ avec les rayons X). En pratique, lorsque l'on veut étudier la liaison hydrogène, les distances D-H obtenues par diffraction des rayons X sont généralement « normalisées » en déplaçant la position trouvée pour l'atome d'hydrogène (c'est-à-dire le centre de gravité du nuage électronique) le long de l'axe D-H à une distance standard correspondant à la distance internucléaire moyenne obtenue par diffraction des neutrons. Par exemple, les distances O-H et N-H standards sont respectivement de 0,983 et de 1,009 Å^{61g}.

Dans le cadre de ce travail, la diffraction des rayons X sur monocristal constituera l'outil principal pour mettre en évidence la présence de liaisons hydrogène, la localisation précise des protons impliqués dans les liaisons H n'étant pas nécessaire pour notre étude.

Par ailleurs, dans les figures qui suivront, les atomes d'hydrogène non impliqués dans des liaisons hydrogène seront omis par soucis de clarté.

2) Des motifs de reconnaissance par liaisons hydrogène aux réseaux moléculaires

a) Notation et descripteurs des motifs de reconnaissance

L'analyse d'un grand nombre de cristaux moléculaires organiques a permis de mettre en évidence la présence de motifs récurrents impliquant des liaisons hydrogène. Ceci a conduit M. C. Etter à établir une classification de ces motifs de reconnaissance, afin de faciliter leur description et ainsi de mieux comprendre les phénomènes de reconnaissance impliqués⁶⁵. Dans ce formalisme, adapté de la théorie des graphes, chaque motif **G** impliquant une ou plusieurs liaisons hydrogène est décrit par une lettre désignant son type (**S** pour une liaison intramoléculaire, **C** pour une chaîne infinie, **R** si le motif forme un cycle intermoléculaire, ou **D** dans le cas de dimères non cycliques), ainsi que par trois autres descripteurs : le nombre de donneurs **d** de liaisons H, le nombre d'accepteurs **a** et le nombre d'atomes **n** constituants le motif et est noté comme suit: $G_d^a(n)$

Dans la figure 28a sont donnés quelques exemples de motifs de liaisons hydrogène avec les notations descriptives qui leur sont associées.



Figure 28 : a) *Exemples de différents types de motifs G de liaisons hydrogènes, b) Exemple d'un réseau de liaison hydrogène décrit au premier et au second ordre*

Cette description est dite « au premier ordre » (N_1) lorsque les motifs considérés ne contiennent chacun qu'un seul type de liaisons hydrogène. Lorsque plusieurs types de liaisons H sont présents, une description au premier ordre revient donc à établir une liste séquentielle de chaque motif de base composé d'un seul type de liaison hydrogène. Une description peut ensuite être faite « au second ordre » (N_2) lorsque la description du motif fait intervenir deux types de liaisons H. De la même manière, on peut effectuer des descriptions au troisième et quatrième ordre lorsqu'il y a respectivement trois ou quatre types de liaisons hydrogène.

Par exemple, le réseau de la figure 28b peut être décrit au premier ordre par deux motifs : un premier motif cyclique $R_2^2(8)$ formé par un premier type de liaison N-H^{...}O, et un deuxième motif C(4) formant une chaîne infinie et étant formé par un deuxième type de liaisons N-H^{...}O. La combinaison de ces deux motifs conduit à la formation d'un motif cyclique du second ordre de type $R_4^2(8)$ contenant deux types de liaisons hydrogène (en bleu sur la figure 26).

Cette description des motifs formés par liaisons hydrogène permettent une description et une analyse facile des réseaux de liaisons hydrogène rencontrés dans les structures cristallines.

b) Probabilité de formation des motifs de reconnaissance

Certains motifs impliquant des liaisons hydrogène sont très récurrents dans les structures cristallines. Cependant, pour qu'ils puissent être utilisés comme nœud d'assemblage dans la conception d'architectures auto-assemblées, et en particulier de réseaux moléculaires, ces motifs doivent avoir une grande probabilité de formation. En d'autres termes, le mode de reconnaissance conduisant à ce motif doit être efficace et spécifique⁴. Afin d'estimer cette probabilité de formation pour un motif donnée, F. Allen a entrepris une large étude statistique à partir des données issues de la CSD⁶⁶. Il a ainsi déterminé les probabilités de formation d'un

grand nombre de motifs impliquant des liaisons H, définie ici comme étant le rapport entre le nombre de fois où un motif donné apparaît dans une structure cristalline, et le nombre de fois où ce motif était susceptible d'apparaître. La figure 29 montre quelques-uns des motifs étudiés ainsi que leur probabilité de formation.



Figure 29 : *Exemples de motifs de liaisons hydrogène intermoléculaires avec leur probabilité de formation P*^{63a}.

On peut remarquer que certains de ces motifs ont une probabilité de formation étonnamment faible. En particulier, le dimère d'acide carboxylique n'apparaît que dans 33 % des cas possibles. Ceci est dû à une forte compétition avec d'autres motifs susceptibles de se former : dans les 66 % restant, l'acide carboxylique forme des liaisons hydrogène avec d'autres atomes ou groupement accepteurs (F⁻, Cl⁻, O=P, etc.). Cette probabilité de formation passe cependant à 86 % en l'absence d'autres groupements donneurs ou accepteurs en compétition. Cette étude rend donc compte notamment et en partie de la spécificité du mode de reconnaissance conduisant au motif désiré.

D'une manière assez générale, la probabilité de formation d'un motif donné est d'autant plus importante que l'énergie de l'interaction associée à ce motif est importante. Transposé à la conception de réseaux moléculaires, cela revient à considérer que les interactions les plus fortes gouvernent le mode d'assemblage principal, que l'on peut qualifier de primaire. Ceci n'est pas seulement vrai pour les liaisons hydrogène, mais est valable pour tout type d'interaction. Des interactions de plus faible énergie peuvent également être employées comme modes d'assemblage secondaires. L'exemple de la figure 14 (page 13) illustrait déjà ceci : des réseaux monodimensionnels formés par liaisons de coordination (formant l'assemblage primaire) sont reliés deux-à-deux par des interactions argentophiles (constituant le mode d'assemblage secondaire).

c) formation de réseaux moléculaires par liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction de choix pour la conception de réseaux moléculaires et/ou de cristaux (ingénierie cristalline), comme le démontre l'abondante littérature à propos de ce sujet⁶⁷. Cependant, la faiblesse de certaines liaisons hydrogène peut rendre difficile leur utilisation en tant que mode d'assemblage principal. Afin d'augmenter la force de l'interaction (et donc la probabilité de formation), une première stratégie consiste à multiplier le nombre de liaisons hydrogènes constituant le mode de reconnaissance (cf. motif a de la figure 29)⁶⁸. L'architecture devient ainsi beaucoup plus robuste. De plus, en raison de la directionnalité des liaisons H et de la disposition géométrique relative des atomes donneurs et accepteurs, le mode de reconnaissance devient également plus spécifique. Le mode de reconnaissance à trois liaisons hydrogène joue en particulier un rôle clef dans les systèmes biologiques (association des paires de base cytosine-thymine). Il a également été largement étudié et utilisé dans la conception d'architectures supramoléculaires. En particulier, G. Whitesides et coll. ont étudié de manière approfondie l'auto-assemblage de dérivés d'acides barbiturique et de mélamine (figure 30). Ils ont montré que plusieurs types d'assemblage pouvaient être obtenus et que le type d'assemblage pouvait être contrôlé par les propriétés stériques des substituants R, R' et R'' 69.



Figure 30 : *Exemples d'architectures supramoléculaires formées par cocristallisation de dérivés de mélanine et d'acide cyanurique (a) ou de dérivés d'acide barbiturique (b, c, d)*⁶⁹.

Des modes de reconnaissance impliquant quatre, cinq, voire six liaisons hydrogène adjacentes ont également été utilisés et étudiés⁷⁰. Il a également été montré que le choix de l'agencement des sites donneurs D et accepteurs A (DAD/DAA/DDD) permet une programmation plus ou moins précise de l'architecture supramoléculaire résultante et joue un rôle prépondérant dans la sélectivité du mode de reconnaissance^{70a,71}.

Toujours dans l'optique d'augmenter la probabilité de formation du motif désiré ainsi que la robustesse, une seconde stratégie peut être utilisée : celle-ci consiste à renforcer certaines liaisons hydrogène par des interactions électrostatiques (en anglais « charge-assisted H-bonds »)⁷². De manière assez surprenante, cette seconde stratégie est relativement peu utilisée dans la littérature pour la conception d'architectures moléculaires auto-assemblées.

Un très bel exemple de contrôle de l'assemblage en utilisant ce type d'interaction a été mis en évidence par M. D. Ward : en combinant des cations guanidinium à des anions alkyl- ou aryl-sulfonates, des réseaux 2-D plans ($\theta = 180^\circ$) ou en zigzag ($\theta < 180^\circ$) peuvent être obtenus, où chaque cation guanidinium est lié à 3 anions sulfonate par un mode tris(dihapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges, et inversement. Ce mode de rconnaissance aboutit à la formation du réseau 2-D de topologie (6,3) représenté sur la figure 31a. L'influence des groupements R, portés par les sulfonates, sur l'empilement de ces feuillets 2-D a notamment été étudiée : l'empilement de bicouches ou de monocouches selon la nature de R⁷³. D'autre part, l'utilisation de disulfonates peut également conduire à la formation de bicouches (figure 31b), ou à des structures tridimensionnelles poreuses (figure 31c) selon la nature des espaceurs ou des solvants⁷⁴. La robustesse de ce type de systèmes est assurée par le renfort des liaisons hydrogène par les interactions électrostatiques.



Figure 31 : Exemples d'architectures supramoléculaires formées par liaisons hydrogène assistées par des charges entre des cations guanidinum et des anions sulfonates : a) réseau 2-D formé entre les guanidinium et les sulfonates ; b) exemple de bicouches ou de réseau 3-D (c) obtenus en utilisant des disulfonates. Les molécules de solvants ont été omises par soucis de clarté.

Plus récemment, d'autres équipes de recherche se sont inspirés de ce type d'assemblage pour la conception d'architectures poreuses encore plus robustes, en particulier en remplaçant les cations guanidinium par des hexaaminométallates⁷⁵.

Au laboratoire, l'utilisation de liaisons hydrogène assistées par des charges a également été utilisée, en employant comme tectons des briques cationiques de type bisamidinium⁷⁶.

3) Les cations bisamidinium : briques de construction pour la formation de réseaux moléculaires

a) Généralités, définition et nomenclature

La fonction amidinium a largement été étudiée en synthèse organique⁷⁷, en thérapie médicale⁷⁸ ainsi que pour la conception de récepteurs synthétiques de groupements carboxylate⁷⁹. Au laboratoire, cette fonction a été utilisée sous forme de dications bisamidinium (schématisés sur la figure 32) en tant que briques de construction pour la formation de réseaux moléculaires. Ceux-ci sont donc chargées deux fois positivement, chaque charge étant délocalisée sur trois centres (N-C-N). La plupart des bisamidinium utilisés sont donneurs de quatre liaisons hydrogène directionnelles assistées par des charges délocalisées.

Grâce à un grand nombre d'espaceurs S et S' envisageables, il est possible d'ajuster les distances N-N (d_{N-N}) ainsi que l'orientation des liaisons N-H (θ) afin de mettre en place des liaisons hydrogène avec des atomes accepteurs appartenant à d'autres tectons anioniques complémentaires.



Figure 32 : Représentation schématique d'un dication bisamidinium symétrique

Au laboratoire, un grand nombre de cations bisamidinium ont été synthétisés. Certains d'entre eux sont représentés sur la figure 33.



Figure 33 : Exemples de cations bisamidinium synthétisés au laboratoire

Pour la nomenclature, une terminologie abrégée a été utilisée afin d'identifier de façon simple et formelle les différents substituants : on utilise **Bad** pour **Bisa**midine (ou **Bad-2H**⁺ pour bisamidinium), le premier terme qui suit correspond au nombre de carbone ou à la nature de l'espaceur S, le deuxième terme qui suit correspond au nombre d'atomes de carbones de l'espaceur S' fermant le cycle éventuel. Par exemple, les cations 1, 2 et 3 de la figure 33 sont nommés respectivement Bad Benz3-2H⁺, Bad 23-2H⁺ et Bad 22-2H⁺.

b) Des tectons « sur mesure » pour la formation de réseaux moléculaires

La possibilité de contrôler de manière fine l'orientation (θ) et l'écartement (d_{N-N}) des liaisons N-H, par un choix judicieux des espaceurs S et S', permet de mettre en place des processus de reconnaissance par liaisons hydrogène avec un grand nombre de tectons anioniques comportant des atomes ou groupements accepteurs de liaisons H. Des architectures supramoléculaires (en particulier des réseaux moléculaires) ont ainsi pu être obtenus avec des carboxylates⁸⁰, des sulfonates⁸¹, des phosphates⁸², des cyanures⁸³, des cyanométallates⁸⁴, des oxométallates⁸⁵ ou encore avec des thiocyanates ou thiocyanométallates⁸⁶. Par exemple, il a été largement démontré au laboratoire que le Bad 23-2H⁺ (cation 2 de la figure 33) était particulièrement bien adapté pour permettre la reconnaissance de briques anioniques de type carboxylate ⁸⁰, par un mode de reconnaissance de type R²₂(11). L'utilisation de dianions dicarboxylate peut permettre l'itération de ce motif de reconnaissance, aboutissant ainsi à la formation de réseaux monodimensionnels (figure 34) : chaque bisamidinium est ainsi relié à deux carboxylates par un mode bis(dihapto) de liaisons hydrogène assistées par charges.



Figure 34 : *Exemples de réseaux moléculaires 1-D formés avec Bad 23-2H*⁺ *et des dicarboxylates : a) avec le 4,4'-biphenyldicarboxylate*⁸⁰*b) avec le fumarate*⁸⁰*c*.

L'utilisation de bisamidinium avec un espaceur central de type phényle, peu adapté géométriquement pour la reconnaissance de carboxylates, est en revanche particulièrement bien adapté pour la reconnaissance de briques anioniques de type tétra-ou hexacyanométallates⁸¹. La figure 35 montre ainsi un réseau monodimensionnel formé par auto-assemblage de tétracyanométallates avec Bad benz3-2H⁺. Comme dans le cas précédent, chaque unité dicationique est reliée à deux unités dianioniques, et inversement, par un mode bis(dihapto) de liaisons H. Les motifs de reconnaissance sont cette fois-ci de type R²₂(15).



Figure 35 : *Exemple de réseaux moléculaires 1-D formés avec Bad benz3-2H*⁺ *et des tétracyanométallates M(CN)*₄²⁻ (M = Ni, Pt, Pt)^{84b}.

Cette complémentarité entre ce bisamidinium et les cyanométallates, ainsi que la robustesse présumée de ce type d'architecture nous ont conduit à approfondir l'étude de ces systèmes, et constitue précisément le point de départ de ce travail.

c) Projet de recherche

Dans la continuité des études menées précédemment au laboratoire et dans le but d'approfondir et surtout d'exploiter les principes de la tectonique moléculaire relatives aux processus d'auto-assemblage, nous nous sommes intéressés à ces cations bisamidinium et à leur assemblage avec les polycyanométallates. Après avoir conçu et rationalisé les réseaux moléculaires obtenus, l'ambition de ce travail est de fonctionnaliser ces cations bisamidinium afin de moduler et/ou d'apporter certaines propriétés particulières aux assemblages supramoléculaires obtenus.

Dans un premier temps, et dans la cadre du premier et principal chapitre de cette thèse, nous nous focaliserons sur la synthèse de nouveaux cations bisamidinium simples et leur utilisation pour la conception de réseaux moléculaires hybrides avec des cyanométallates. Nous étudierons en particulier l'influence des substituants terminaux des bisamidinium sur les réseaux formés. L'influence de la nature des cyanométallates (géométrie, charge, denticité) sera également discutée. Certaines propriétés physico-chimiques des composés ainsi obtenus seront étudiées (porosité, luminescence, oxydo-réduction). D'autre part, le caractère isostructural de certains composés obtenus sera exploité pour l'élaboration de solutions solides (ou alliage moléculaire) ainsi que pour la construction de cristaux composites hiérarchiques.

Le second chapitre de cette thèse traitera de la synthèse et de l'étude de cations bisamidinium et amidinium dans le but d'obtenir une nouvelle famille de liquides ioniques. En effet, l'analogie structurale entre les cations imidazolium et amidinium suggère la possibilité d'obtenir des liquides ioniques à base de bisamidinium ou d'amidinium N-alkylés. L'influence de la longueur des chaînes alkyles ainsi que des contre-ions sera étudiée.

Enfin, le troisième et dernier chapitre de cette thèse sera consacré à la synthèse de cations bisamidinium présentant des groupements fonctionnels susceptibles de conférer des propriétés mésogènes à l'assemblage.

IV/ Références bibliographiques

⁸ S. Mann, *Nature*, **1993**, *365*, 499.

⁹ D. Simmard, D. Su, J. D. Wuest, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 4696.

¹⁰ J. D. Cram, J. M. Cram, *Container molecules and their guest*, Cambridge: The Royal Society of Chemistry, **1994**.

- ¹¹ C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., **1967**, 89, 7017.
- ¹² B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *34*, 2889.

¹³ D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek Jr., J. Am. Chem. Soc., **1997**, 119, 9911; E. Roman, C. Peinador, S. Mendoza, A. E. Kaifer, J. Org. Chem., **1999**, 64, 2577; A. R. Far, D. M. Rudkevich, T. Haino, J. Rebek Jr., Org.Lett., **2000**, 2, 3465.

¹⁴ L. R. Mac Gilliway, J. L. Atwood, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1999**, 38, 1018.

¹⁵ F. Barigelitti, L. Flamigni, V. Balzani, J.P. Colin, J. P. Sauvage, A. Sour, E. C. Constable, A. M. W. Cargil Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7692; F. Barigelitti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J. P. Sauvage, J. P. Colin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 2333; E. Ishow, A. Gourdon, J. P. Launay, C. Chiorboli, F. Scandola, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1504.

¹⁶ F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 1401; F. Hajek, M. W. Hosseini, E. Graf, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Natl. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1760; J. Martz, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, J. Mat. Chem., **1998**, *8*, 2331; G. Mislin, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Ficher, *Chem Comm.*, **1998**, 2545; A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *171*, 331, J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 4637; S. Ferlay, A. Jouaiti, M. Loï, M. W. Hosseini, A. De Cian, P. Tureck, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 1801; M. N. Kozlova, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Aantipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2007**, 5126.

¹⁷ M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1997**, 109.

¹ L'âge du Plastique, Christian Marais, Ed. L'Harmattan, **2005**.

² "There's Plenty of Room at the Bottom", Richard Feynman, discours à l'American Physical Society, Caltech, 29 décembre **1959**.

³ G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*, **1991**, *254*, 1312.

⁴ J. M. Lehn, La chimie supramoléculaire - Concepts et perspectives, De Boeck Université,

^{1997;} J. M. Lehn, Science, 2002, 295, 2400.

⁵ J. M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, *50*, 871.

⁶ R. Barthes, *Leçon Inaugurale*, Collège de France, **1977**, p.9.

⁷ M. W. Hosseini, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, 157; M. W. Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, *6*, 318; M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 313; M. W. Hosseini, *l'actualité chimique*, **2005**, *290-291*, 51.

¹⁸ A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1996**, 1947; C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas-Gruber, Transactions ACA, **2005**, *39*, 1; E. Deiters, V. Bulach, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, New J. Chem., **2005**, *29*, 1508-1513.
¹⁹ M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, J. Am. Chem. Soc., **1996**, *118*, 13101.
²⁰ D. Whang, J. Heo, C. A. Kim, K. Kim, J. Chem. Soc., Chem. Comm., **1997**, 2631; P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, Cryst. Eng. Comm., **2003**, *5*, 414.

²¹ M. Bailey, C. J. Brown, Acta Crystallogr., 1967, 22, 387.

²² K. Alcala, S. Martinez-Carrera, *Acta Cryst., Sect. B*, **1972**, 28, 1671; J. L. Derisen, *Acta Cryst., Sect. B*, **1974**, 30, 2764.

²³ A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J. M. Planeix, A. De Cian, *Chem.Comm.*, **2001**, 1114.

²⁴ C. He, B.-G. Zhang, C.-Y. Duan, J.-H. Li, Q.-J. Meng, Eur. J. Inorg. Chem., 2000, 2549.

²⁵ B. Schmaltz, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm.*, 2001, 1242; A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2003, 473.

²⁶ W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. de Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1999**, 2313 ; P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **2003**, 1336 ; D.-R. Xiao, E.-B. Wang, H.-Y. An, Y.-G. Li, Z.-M. Su, C.-Y. Sun, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 6528 ; J. Bourlier, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2007**, *31*, 25.

²⁷ M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Crystal Engineering*, **1999**, 2, 123 ; A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, 117.

²⁸ B. F. Abrahams, T. A. Hudson, R. Robson, J. Mol. Struct., **2006**, 796, 2.

²⁹ S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolomé, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, **1996**, 2481 ; J. T. Brewer, S. Parkin, R. B. Grossman, *Cryst. Gr. Des.*, **2004**, *4*, 591.

³⁰ A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg.Chem.*, **1995**, *34*, 1946. A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg.Chem.*, **1997**, *36*, 3440. R. D. Bayley, L. L. Hook, W. T. Pennington, *J.Chem.Soc.*, *Chem.Comm.*, **1998**, 1181.

³¹ G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, *374*, 792. M. L. Tong,
S. L. Zheng, X. M. Chen, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1999**, 561. E. Colacio, J. M. Dimonguez,
M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *J.Chem.Soc., Chem.Comm.*, **1999**, 987.

³² K. Biradha, M. Fujita, *Chem. Commun.*, **2001**, 15; K. Biradha, M. Fujita, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, 3805; S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2568; K. Takaoka, M. Kawano, T. Hozumi, S.-I. Ohkoshi, M. Fujita, *Inorg.Chem.*, **2006**, *5*, 10, 3976.

³³ M. Kawano, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 2592.

³⁴ K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2000, 39, 21, 3843.

³⁵ A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley- Interscience, New York, **1997**.

³⁶ V. A. Blatov, 2006, http://www.topos.ssu.samara.ru; V. A. Blatov, A. P. Shevchenko, V. N. J. Serezhkin, J. Appl. Cryst., 2000, 33, 1193. K. Brandenburg, Diamond: Visual Crystal Structure Information System (Version 2.1d), Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, 2000; O. V. Dolomanov, A. J. Blake, N. R. Champness, M. Schröder, J. Appl. Crystallog., 2003, 36, 1283.

³⁷ D. J. Duchamp, R. E. Marsh, Acta. Cryst., **1969**, B 25, 5.

³⁸ K. N. Power, T. L Hennigar, M. J. Zaworotko, *New J. Chem.* **1998**, 177; C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.* **1999**, 375; S. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2568; M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1725.

³⁹ A. H. Schoen, NASA Tech. Note No. D-5541, **1970**, Washington, DC; A. L. Mackay, *Nature*, **1985**, *314*, 604; D. M. Anderson, H. T. Davis, J. C. C. Nitsche, L. E. Scriven, *Adv. Chem. Phys.*, **1990**, *77*, 337; W. Gòzdz, R. Hołyst, *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *76*, 2726; P. Garstecki, R. Hołyst, *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 1095; T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7601; A. B. Mallik, S. Lee, E. B. Lobkovsky, *Crystal Growth & Design*, **2005**, *5*, 609; V. N. Urade, T.-C. Wei, M. P. Tate, J. D. Kowalski, H. W. Hillhouse, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 768.

⁴⁰ S.-I. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 12, 2082.

⁴¹ Quelques revues non exhaustives sur la construction d'architectures poreuses : A. K. Cheetham, G. Férey, T. Loiseau, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 3268 ; M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319 ; S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334; J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *73*, 3 ; M. J. Rosseinsky, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004**, *73*, 15 ; N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, 217; D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770; G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191.

⁴² M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2002, 295, 469; N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 2003, 300, 1127; J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, , *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, *126*, 5666.

⁴³ R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, J. Liu, Supramolecular Architecture, ACS, Washington, DC, **1992**, Ch.19; S. R. Batten, R. Robson, Angew. Chem., **1998**, 110, 1558 et Angew. Chem. Int. Ed., **1998**, 37, 1460; S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, Chem. Eur. J., **2000**, 6, 156; S. R. Batten, CrystEngComm, **2001**, 3, 1; J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2001**, 123, 8239; S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. De Cian, N. Kyritsakas, Chem.Comm., **2002**, 218; V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, CrystEngComm, **2004**, 6, 377; I. Baburin, V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M.

Proserpio, J. Solid State Chem., 2005, 178, 2452 ; L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, in *Making Crystals by Design : Methods, Techniques and Applications* (Eds. : D. Braga, F. Grepioni), Wiley, New York, 2006, Chapter 3; N. J. Burke, A. D. Burrows, M. F. Mahon, J. E. Warren, *CrystEngComm*, 2008, 10, 15.

⁴⁴ C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, G. Férey, *Science*, **2007**, *315*, 1828 ; S. Kitagawa and K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *34*, 109.

⁴⁵ C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, J. Am. Chem. Soc., **2002**, *123*, 13519.

⁴⁶ G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guégan, *Chem. Commun.*, 2003, 2976; voir aussi G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science*, 2005, *309*, 2040; M. Latroche, S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, P. L. Llewellyn, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S. H. Jhung, G. Férey, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, *45*, 8227; D. J. Collins, H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem.*, 2007, *17*, 3154; P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, S. Surblé, A. Vimont, M. Daturi, G. De Weireld, L. Hamon, J.-H. Lee, J.-S. Chang, S.-H. Jhung, G. Férey, *Langmuir*, 2008, *24*, 7245.

⁴⁷ O. Ermer, J. Am. Chem. Soc., **1988**, 110, 3747.

⁴⁸ G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**; G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 2311; D. Braga, G. R. Desiraju, J. S. Miller, A. G. Orpen, S. L. Price, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 500; G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 8342.

⁴⁹ A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, P. Grosshans, J.-M. Planeix, *Chem. Comm.*, **2006**, 3078.

⁵⁰ D. Y. Curtin, I. C. Paul, *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 525 ; M. C. Etter, K. S. Huang, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 824 ; K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science*, **2001**, *294*, 1907 ; C. Gervais, J. Hulliger, *Cryst. Growth & Des.*, **2007**, *7*, 1925 ; R. Glaser, *Acc. Chem. Res.*, 2007, *40*, 9.

⁵¹ A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2002, 1898.

⁵² I. Weissbuch, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr.*, **1995**, B51, 115.

⁵³ S. M. Barlow, R. Raval, *Surf. Sci. Rep.*, **2003**, *50*, 201.

⁵⁴ P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.*, 2007, 4626.

⁵⁵ S. R. Batten, R. Robson, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots, A Journey Through the World of Molecular Topology*, ed. J.- P. Sauvage and C. Dietrich-Buchecker, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, pp. 77–105, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 247 ; T. Takata, N. Kihara, Y. Furusho, *Polymer Synthesis*, **2004**, *171*, 1; S. Hu, A.-J. Zhou, Y.-H. Zhang, S. Ding, M.-L. Tong, *Cryst. Gr. & Des.*, **2006**, *6*, 2543.

⁵⁶ B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 2952; G. Ferguson, C. Glidewell, R. M. Gregson, E. S. Lavender, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1999**, *55*, 57.

⁵⁷ M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7287; C. B. Aakeroy, A. M. Beatty and D. S. Leinen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, *38*, 1815;

K. Biradha, A. Mondal, B. Moulton and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3837; N. Moliner, C. Munoz, S. Letard, X. Solans, N. Menendez, A. Goujon, F. Varret, J. A. Real, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 5390, M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1288; M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2001**, 1.

⁵⁸ L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, *39*, 1506; K. V. Domasevitch, G. D. Enright, B. Moulton, M. J. Zaworotko, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, 280.

⁵⁹ J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 1304.

⁶⁰ J. Maddox, *Nature*, **1988**, *201*, 335; A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, 309; P. Ball, *Nature*, **1996**, *281*, 648. Dunitz, *Chem. Comm*, **2003**, 545.

⁶¹ Pour une liste non exhaustive d'ouvrages sur la liaison hydrogène: a) G. C. Pimentel, A. L. McClellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, **1960**; b) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, **1963**; c) W. C. Hamilton, J. A. Ibers, *Hydrogen Bonding in Solids*, Benjamin, New York, **1968**; d) G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen Bonding in Biological Structures*, Springer, Berlin, **1991**; e) S. Scheiner, *Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; f) G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**; g) G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

⁶² Pour une liste non exhaustive de revues sur la liaison hydrogène: a) C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 397 ; b) A. D. Burrows, C.-W. Chan, M. M. Chowdhry, J. E. McGrady, D. M.P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, 329 ; c) T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 48.

⁶³ S. C. Wallwork, Acta Cryst., 1962, 15, 758; R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, 5761; R. Taylor, O. Kennard, W. Versichel, Acta Cryst., 1984, B40, 280; R. Taylor, O. Kennard, Acc. Chem. Res., 1984, 17, 320; C. H. Görbitz, M. C. Etter, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 627.

⁶⁴ F. H. Allen, Acta Crystallogr. Sect. B, **1986**, 42, 515.

⁶⁵ M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120; M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.*, **1990**, *B46*, 256; M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601.

⁶⁶ F. H. Allen, W. D. S. Motherwell, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *New J. Chem.*, **1999**, 25; C. Bilton, F. H. Allen, G. P. Shields, J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **2000**, *56*, 849.

⁶⁷ D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 2229; V. A. Russell, M. D. Ward, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1654; M. M. Conn, J. Rebek Jr, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1647; E. Kolomiets, E. Buhler, S. J. Candau, J.-M. Lehn, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1173; K. E. Maly, E. Gagnon, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 4306; C. B. Aakeröy, I. Hussain, S. Forbes, J. Desper, CrystEngComm, **2007**, *9*, 46.

⁶⁸ D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.*, **2001**, *30*, 83.

⁶⁹ J. A. Zerkowski, C. T. Seto, D. A. Wierda, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 1990, 112, 9025 ; J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, 479; J. A. Zerkowski, C. T. Seto, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5473 ; J. C. MacDonald, G. M. Whitesides, Chem. Rev., 1994, 94, 2383; G. M. Whitesides, E. E. Simanek, J. P. Marhias, C.T. Seto, D. Chin, M. Mammen, D. M. Gordon, Acc. Chem. Res., 1995, 28, 47.
⁷⁰ R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, Science, 1997, 278, 1601 ; J. L. Sessler, R. Wang, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 1726 ; U. Ltining, C. Ktihl, Tetrahedron Lett., 1998, 39, 5735; F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 6761 ; P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 1998, 120, 9710; S. C. Zimmerman, P. S. Corbin, S. C. Zimmerman, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 10465 ; C. Schmuck, W. Wienand, Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40, 4363 ; O. A. Scherman, G. B. W. L. Ligthart, H. Ohkawa, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, PNAS, 2006, 103, 11850.

⁷¹ J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian, J. Fischer, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1992, 461.

⁷² M. Meot-Ner, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 213.

⁷³ V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, J. Am. Chem. Soc., **1994**, 116, 1941; V. A. Russell,
M. D.Ward, J. Mater. Chem., **1997**, 7, 1123; V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, Chem.
Mater., **1994**, 6, 1206; V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, Chem. Mater., **1996**, 8, 1654.

⁷⁴ V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, *Science*, **1997**, *276*, 575 ; J. A. Swift, A. Pivovar, A. M. Reynolds, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 5887 ; K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science*, **2001**, *294*, 1907.

⁷⁵ D. S. Reddy, S. Duncan, G. K. H. Shimizu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 1360 ; S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12114; R. Bala, R. P. Sharma, A. D. Bond, *J. Mol. Struct.*, **2007**, *830*, 198 ; X. Y. Wang, R. Justice, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 4626.

⁷⁶ O. Félix, Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur, **1999**; W. Jaunky, Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur, **2001**.

⁷⁷ S. Patai, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, Ed. Wiley, London, **1995**.

⁷⁸ T. A. Fairley, R. R. Tidwell, I. Donkor, N. A. Naiman, K. A. Ohemeng, R. Lombardy, J. A. Bentley, M. Cory, *J. Med. Chem.*, **1993**, *36*, 1746; R. Lombardy, F. A. Tanious, K. Ramachandran, R. R. Tidwell, W. D. Wilson, *J. Med. Chem.*, **1996**, *39*, 1452; T. Schirmeister, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1830; C. Marzano, S. Mazzega Sbovata, F. Bettio, R. A. Michelin, R. Seraglia, T. Kiss, A. Venzo, R. Bertani, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2007**, *12*, 477.

⁷⁹ T. W. Bell, V. J. Santora, J. Am. Chem. Soc., **1992**, 114, 8300; J. A. Roberts, J. P. Kirby, D. G. Nocera, J. Am. Chem. Soc., **1995**, 117, 8051; Y. Deng, J. A. Roberts, S.-M. Peng, C. K. Chang, D. G. Nocera, Angew. Chem. Int. Ed., **1997**, 36, 2124; P. A. Gale, Tetrahedron Lett., **1998**, 39, 3873; H. Katagiri, Y. Tanaka, Y. Furusho, E. Yashima, Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, 46, 2435; J. Rosenthal, E. R. Young, D. G. Nocera, Inorg. Chem., **2007**, 46, 8668.

⁸⁰ a) M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. De Cian, N.; Kyritsakas, J. Fischer, J. C. S. Chem. Commun., 1994, 2135; b) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, Tetrahedron Lett., 1997, 38, 1755; c) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, Angew. Chem. Int. Natl. Ed. Engl., 1997, 36, 102; d) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, Tetrahedron Lett., 1997, 38, 1933; e) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, N. J. Chem., 1998, 22, 1389; f) D. Braga, A. De Cian, O. Félix, J. Fischer, M. W. Hosseini, F. Grepioni, L. Maini, N. J. Chem., 2000, 24, 547; g) O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. De Cian, J. Fischer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2000, 281.

⁸¹ G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **1995**, *19*, 9.

⁸² M. W. Hosseini, G. Brand, P. Schaeffer, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 1405.

⁸³ D. M. Shacklady, S.-O. Lee, S. Ferlay, M. W. Hosseini, M. D. Ward, *Cryst. Growth & Design*, **2005**, *5*, 995.

⁸⁴ a) S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2002, 702; b) S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, Cryst. Eng. Commun., 2002, 4, 447; c) S. Ferlay, R. Holakovski, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2003, 1224; d) C. Paraschiv, S. Ferlay, M. W. Hosseini, V. Bulach, J.-M. Planeix, Chem. Comm., 2004, 2270.

⁸⁵ C. Paraschiv, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, M. Andruh, *Revue Roumaine de Chimie*, **2007**, *52*, 101.

⁸⁶ G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2008**, 615.

Chapitre 1

Ingénierie cristalline : conception et étude de réseaux moléculaires fonctionnalisés à base de bisamidinium et de polycyanométallates

La diversité des cations bisamidinium et les anions polycyanométallates accessibles, ainsi que leur complémentarité nous ont conduits à approfondir l'étude de leur assemblage à l'état cristallin.

I/ Objectifs et stratégies

En s'appuyant sur les travaux menés précédemment au laboratoire, l'objectif de ce chapitre sera de comprendre, rationnaliser, voire prédire et exploiter la manière dont ces tectons s'assemblent dans le solide : nous étudierons aussi bien l'influence des cyanométallates que des bisamidinium sur les assemblages supramoléculaires formés. Nous essaierons également de moduler et/ou d'apporter certaines propriétés particulières à ces assemblages, en particulier en fonctionnalisant les cations bisamidinium.

1) Les cations bisamidinium, donneurs de liaisons H

Nous avons vu précédemment qu'il est possible d'envisager un grand nombre de cations bisamidinium en modifiant la nature de l'espaceur central et l'espaceur cyclique (page 32 de l'introduction). Plusieurs nouveaux cations bisamidinium ont été synthétisés dans le cadre de ce travail de thèse. Citons à titre d'exemple les deux dications de la figure 1, où le premier possède un espaceur central de type biphényl (permettant un espacement plus important entre les atomes d'azote donneurs de liaisons H), le second possédant des groupements volumineux chiraux.



Figure 1 : Exemples de bisamidinium synthétisés : à gauche l'espaceur central biphényle permet un espacement des atomes d'azote de 11,4 \mathring{A}^* ; à droite, l'introduction de groupements chiraux peut conférer à l'assemblage des propriétés particulières (adsorption sélective d'énantiomères, etc.).

Cependant, dans le cadre de ce chapitre, nous restreindrons notre étude aux résultats obtenus avec des dérivés du Bad Benz3.2H⁺. En effet, comme nous l'avions déjà mentionné, celui-ci possède des espaceurs particulièrement bien adaptés pour permettre la reconnaissance

^{*} d'après les données issues de la diffraction des rayons X, sous sa forme chlorhydratée

par liaisons hydrogène des di-, tétra- et hexa-cyanométallates. L'objectif est ici de greffer différents groupements fonctionnels aux extrémités de ce dernier, afin d'une part de tester la robustesse et la prédictibilité du mode de reconnaissance cyanométallate/bisamidinium, et d'autre part pour étudier l'influence de ces substituants sur la formation du cristal ainsi que les différences de propriétés éventuelles qui en découlent. Les différents substituants envisagés ici sont des chaînes alkyles (propyle, hexyle et dodécyle), des atomes de fluor et des groupements hydroxyle (figure 2). Ces dérivés du Bad Benz3.2H⁺ seront notés par la suite respectivement Bad Benz3tetraCn.2H⁺ (n = 3, 6 ou 12), Bad Benz3tetraF.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺.



Figure 2 : Cations bisamidinium dérivés du Bad Benz3.2H⁺ utilisés dans la suite ce travail.

Ces extrémités fonctionnalisées ne devraient donc pas intervenir dans la formation du « squelette » de l'édifice, mais peuvent en revanche modifier les propriétés de l'édifice global, et en particulier les interactions de ce dernier avec son environnement (caractère plus ou moins hydrophile). On peut ainsi parler de « décoration » des réseaux moléculaires.

2) Synthèse des cations bisamidinium

Dans la littérature sont reportées un grand nombre de méthodes permettant la synthèse d'amidinium¹. D'une manière générale, une diamine est d'abord condensée sur un nitrile^{1b,c}, un aldéhyde^{1d,e} ou un acide^{1a} en présence d'un catalyseur^{1c,g,h} et/ou d'une forte température, ou encore à l'aide de micro-ondes^{1f} ou ultrasons^{1e}. L'amidine ainsi obtenue est ensuite acidifiée pour obtenir l'amidinium.

La synthèse du Bad Benz $3.2H^+$ et du Bad Benz $3OH.2H^+$ a été réalisée selon la méthode décrite par Lever *et coll*.^{1c}: deux équivalents de diamine sont condensés sur un équivalent de 1,4-dicyanobenzene à l'aide d'un catalyseur (P₂S₅), le dégagement d'ammoniac permettant de suivre l'évolution de cette réaction. La bisamidine ainsi obtenue est ensuite

acidifiée avec HCl (ou un autre acide) puis recristallisée pour conduire au bisamidinium correspondant (voir figure 3 et partie expérimentale).



Figure 3: Schéma de synthèse du Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺par la méthode de Lever^{1c}

Remarquons que le Bad Benz $3.2H^+$ a déjà été synthétisé au laboratoire², selon une méthode différente^{1b} et avec un rendement de 43 %. L'utilisation de la méthode de Lever conduit à des rendements meilleurs (70 % pour Bad Benz3.2HCl et 80 % pour Bad Benz3OH.2HCl), et est également un peu plus simple à mettre en œuvre.

Cette même méthode a été utilisée pour la synthèse des Bad Benz3tetraCn.2H⁺ (n =3, 6, 12). Cependant, les diamines requises n'étant pas commerciales, celles-ci ont été synthétisées à partir d'une méthode déjà utilisée au laboratoire², décrite sur la figure 4: deux chaînes alkyles sont d'abord greffées sur du malononitrile par déprotonation de ce dernier par de l'hydrure de sodium, puis par réaction avec un halogénoalcane. Les dinitriles disubstitués ainsi obtenus sont ensuite réduits par le borane dans le THF pour obtenir les diamines correspondantes, qui sont ensuite condensées sur du dicyanobenzene selon la méthode de Lever. Les bisamidines ainsi obtenues sont ensuite acidifiées pour obtenir les Bad Benz3tetraCn.2H⁺ sous forme de sels de chlorure avec des rendements de 6 à 26 % sur l'ensemble de la synthèse (voir partie expérimentale).



Figure 4: Schéma de synthèse des Bad Benz3tetraCn.2 H^+ (n = 3, 6, 12).

La même stratégie de synthèse a également été utilisée pour la synthèse de bisamidinium tétrasubstitués analogues avec des chaînes alkyles plus longues (hexyle, dodecyle et hexadecyle).

La synthèse du Bad Benz3tetraF.2H⁺ a été effectuée selon une méthode un peu différente (figure 5) : la diamine difluorée a été obtenue sous forme bis(chlorhydratée) selon une méthode décrite dans la littérature³, en faisant d'abord réagir du difluoromalonate d'éthyle avec de l'ammoniac. Le diamide résultant est ensuite réduit avec du borane, conduisant, après acidification, à la diamine désirée sous forme de sel dichlorhydraté. La condensation selon la méthode précédemment décrite a d'abord été envisagée, mais ne conduit au produit désiré qu'avec un rendement très faible (entre 3 et 8 %). En effet, cette étape nécessite la déprotonation du diammonium en diamine (préalablement ou in situ). Or, celle-ci est volatile et se décompose rapidement en chauffant, ce qui explique ce faible rendement. D'autres méthodes ne nécessitant pas cette déprotonation^{1a,b} ont ensuite été testées, mais sans succès. Le meilleur rendement (75 %) a été obtenu en utilisant une autre méthode décrite dans la littérature^{1d}, mais ne nécessitant pas de chauffage, permettant ainsi de déprotoner le diammonium in situ, pour pouvoir ensuite condenser la diamine obtenue sur le téréphtaldéhyde, avant d'oxyder l'espèce résultante par du NBS. Après traitement acidobasique, le Bad Benz3tetraF.2H⁺ est obtenu sous forme de sel de chlorure monohydraté avec un rendement de 26 % sur l'ensemble de la synthèse (voir partie expérimentale).



Figure 5: Schéma de synthèse du Bad Benz3tetraF.2H⁺

Chacun de ces cations bisamidinium ont été caractérisés sous forme de sels de chlorure par diffraction des rayons X sur monocristal, en plus des techniques d'analyses moléculaires classiques. Sur la figure 6 sont représentées les structures cristallines de ces quatre cations bisamidinium, ainsi que quelques caractéristiques géométriques. L'analyse structurale révèle une conformation analogue pour chacun de ces cations: tous les

groupements NH sont quasiment coplanaires (angle dièdre NNNN variant de 0° à 5,6°), et le groupement phényl central est incliné d'un angle allant de 27,7° à 42,2° par rapport aux plans formés par les groupements amidinium. Les cycles amidinium adoptent une conformation en demi-chaise avec des angles N-C-N allant de 120,9° à 122,4°, et des distances C-N de 1,31 à 1,32 Å. Remarquons également que dans le cas du Bad Benz3OH.2HCl, le groupement hydroxyle est en position axiale, mais un simple changement de conformation peut le faire basculer en position équatoriale.

Dans la suite de ce travail, les conformations adoptées par ces cations bisamidinium et leurs caractéristiques géométriques seront similaires. C'est pourquoi nous ne nous attarderons pas à les décrire à nouveau.



Figure 6: *Structures cristallines des différents cations bisamidinium, représentés chacun selon deux vues orthogonales.*

Les liaisons hydrogène entre ces cations bisamidinium, les ions chlorures et les molécules d'eau présentes dans ces structures conduisent à la formation de réseaux moléculaires bi- ou tridimensionnels relativement complexes. Les interactions mises en jeu sont peu spécifiques et rendent l'assemblage peu prévisible.

En revanche, l'utilisation d'anions cyanométallates, de par le caractère directionnel des groupements accepteurs de liaisons H, devrait permettre un contrôle plus précis du mode d'assemblage. De plus, la stœchiométrie bisamidinium/cyanométallate devrait être fixée par la charge de ce dernier, pour des raisons de neutralité du système.

3) Les polycyanométallates, accepteurs de liaisons H

Les cyanométallates⁴ sont une famille de composés organométalliques, généralement très stables, et présentant une grande diversité de géométrie, de denticité et de charge. Sur la figure 7 sont représentés quelques cyanométallates simples utilisés au cours de cette thèse.



Figure 7 : Quelques polycyanométallates utilisés pour la formation de réseaux métallo-organiques avec les bisamidinium

La plupart de ces cyanométallates sont disponibles commercialement, et constituent généralement des espèces très stables aussi bien à l'état solide qu'en solution. Certains d'entre eux ont été souvent utilisés comme briques de construction pour la formation d'architectures magnétiques^{5,6b}, poreuses⁶, luminescentes⁷, comme colorants (bleu de Prusse) ou même comme additif alimentaire (E536 est le ferrocyanure de potassium). Chacun de ces cyanométallates a pu être utilisé avec succès pour la formation de réseaux moléculaires métallo-organiques par liaisons hydrogène avec les cations bisamidinium. Certains d'entre eux sont particulièrement bien adaptés pour la reconnaissance par des modes bis- ou tris(chélates) avec les bisamidinium présentant un espaceur central de type phényle. D'autres, en revanche, sont géométriquement moins adaptés (comme Zn(CN)₄²⁻, Hg(CN)₄²⁻, Mo(CN)₈⁴⁻). C'est pourquoi, et dans un souci de concision et de clarté, nous ne présenterons ici que les

résultats obtenus avec les dicyanométallates linéaires $M^{I}(CN)_{2}^{-}$ (M = Ag, Au), les tétracyanométallates carrés plans $M^{II}(CN)_{4}^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) et les hexacyanométallates octaédriques $M^{III}(CN)_{6}^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) et $M^{II}(CN)_{6}^{4-}$ (M = Fe, Ru). Nous étudierons en particulier l'influence de leur géométrie, de leur charge et denticité sur les réseaux formés.

Afin d'étudier l'assemblage des bisamidinium avec ces cyanométallates, le travail a consisté à obtenir des cristaux des espèces désirées, dans le but de pouvoir les caractériser par diffraction des rayons X sur monocristal. Pour cela, deux méthodes générales ont été utilisées. La première consiste à dissoudre séparément les sels de cyanométallate (généralement de potassium) d'une part, et de chlorure de bisamidinium d'autre part dans divers solvants (généralement de l'eau ou des mélanges eau/alcool). Les deux solutions sont ensuite mélangées et des cristaux peuvent ainsi se former après quelques heures ou quelques jours. La concentration, la stœchiométrie, la nature des solvants et la température sont autant de facteurs expérimentaux étudiés afin d'optimiser la qualité et la taille des cristaux obtenus.

La seconde méthode consiste à faire diffuser les deux solutions au travers d'une couche tampon de solvant dans un tube de cristallisation. Cette seconde méthode permet généralement d'obtenir des cristaux de taille plus importante, mais la diffusion complète prend généralement plusieurs semaines.

Dans un souci de concision, la méthode utilisée ne sera généralement pas précisée dans le corps de ce chapitre, mais explicitée pour chaque type de cristal obtenu dans la partie « données cristallographiques » en annexe.

Les résultats obtenus seront présentés selon un ordre croissant de complexité, mais également d'intérêt : nous présenterons successivement les réseaux moléculaires obtenus avec les tétracyanométallates $M^{II}(CN)_4^{2^-}$ (M = Ni, Pd, Pt), puis les dicyanométallates $M^{II}(CN)_2^{-}$ (M = Ag, Au), avant de finir par les hexacyanométallates $M^{II}(CN)_6^{4^-}$ (M = Fe, Ru) puis $M^{III}(CN)_6^{3^-}$ (M = Fe, Co, Cr). Nous illustrerons également sur ces derniers la possibilité d'exploiter le caractère isostructural de certains composés en créant des solutions solides dans le but de moduler certaines propriétés physico-chimiques, telles que la porosité, la couleur, ou encore le degré d'oxydation des métaux impliqués (valence mixte). Nous discuterons également de l'élaboration d'architectures cristallines composites hiérarchiques. Enfin, nous présenterons quelques perspectives à ces travaux ainsi que certains résultats préliminaires à ces perspectives.

II/ Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et de tétracyanométallates

Il a été montré préalablement que le Bad Benz3.2H⁺ forme avec les tétracyanométallates carrés plan $M^{II}(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) un réseau monodimensionnel de stœchiométrie 1:1, où chaque unité anionique est liée à deux unités cationiques (et inversement) par un mode bis(chélate) (ou bis(dihapto)) de liaisons hydrogène assistées par des charges (figure 33 page 33 de l'introduction)⁸. Il est raisonnable de penser que l'ajout de groupements fonctionnels aux extrémités de Bad Benz3.2H⁺ ne devrait pas avoir d'incidence sur ce mode de reconnaissance. Nous essaierons de vérifier cette hypothèse ainsi que de discuter de l'influence de ces groupements fonctionnels sur l'architecture globale.

1) Influence des chaînes alkyles : vers un moyen de contrôler l'espacement entre les réseaux ?

Comme attendu, le Bad Benz3tetraC3.2H⁺ forme avec les tétracyanométallates le même type de réseau monodimensionnel qu'avec Bad Benz3.2H⁺ (figure 8)⁹. En effet, chaque dication est relié à deux dianions (et inversement) par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène (distance N-N de 2,83 à 2,86 Å). Le motif de reconnaissance par liaisons H est également de type $R_2^2(15)^{10}$. La stœchiométrie 1:1 résultante respecte ainsi l'électroneutralité du système. La nature du métal (Ni, Pd ou Pt) n'a pas d'influence notable sur l'assemblage, les trois composés obtenus étant isostructuraux et de formule [Bad Benz3tétraC3.3H⁺] $[M(CN)_4^{2-}]$ (M= Ni, Pd ou Pt).



Figure 8 : *Réseau moléculaire 1-D formé avec Bad benz3tetraC3.2H*⁺ *et M(CN)*₄²⁻ (M = Ni, Pt, Pt)

Comme pour le Bad Benz3.2H⁺, l'empilement de ces chaînes 1-D dans le cristal se fait de manière parallèle. Les groupements propyles jouent ici le rôle d'espaceur entre ces chaînes monodimensionnelles. En effet, comme le montre la figure 9, où les réseaux 1-D sont représentés perpendiculairement au plan de la feuille, les distances entre deux réseaux consécutifs adjacents sont plus importantes avec les groupements propyles aux extrémités. On peut donc imaginer contrôler la distance entre ces réseaux en modulant la longueur des
chaînes alkyles. Malheureusement, aucune structure radiocristallographique n'a pu être obtenue à ce jour avec des groupements alkyles plus longs.



Figure 9 : Empilement des réseaux monodimensionnels dans le cristal : avec Bad benz $3.2H^+(a)$ et avec Bad benz3tetra $C3.2H^+(b)^9$.

2) Influence des groupements hydroxyles : de l'augmentation de la dimensionnalité à la formation de polymorphes concomitants¹¹

La fonctionnalisation du Bad Benz3.2H⁺ par des extrémités hydroxyle conduit également au même mode de reconnaissance avec les tétracyanométallates : le même type de chaîne monodimensionnelle est obtenu par liaisons hydrogène assistées par des charges (distance N-N entre les amidinium et les groupements nitrile de 2,83 Å à 2,90 Å). En revanche, les extrémités OH du Bad Benz3OH.2H⁺ apportent une connectivité supplémentaire au réseau, par la formation de liaisons hydrogène entre ce groupement hydroxyle et l'un des atomes d'azote du tétracyanométallate (distance O-N de 2,95 Å à 2,98 Å). Cette augmentation de la connectivité par l'ajout de groupements hydroxyle a déjà été observée au laboratoire sur des réseaux purement organiques¹². Les chaînes 1-D sont ainsi reliées entre elles de manière parallèle, aboutissant ainsi à un réseau bidimensionnel « en escalier », représenté sur la figure 10a et schématisé sur la figure 10b. Remarquons également que deux des quatre atomes d'azote des tétracyanométallates sont deux fois accepteurs de liaisons hydrogène.



Figure 10 : *a) Réseau moléculaire 2-D formés avec Bad benz3OH.2H*⁺ *et M(CN)*₄²⁻ (M = Ni, Pd, Pt), *b) représentation schématique de ce réseau, les piliers représentant les liaisons OH-N.*

Dans le cristal, l'empilement de ces réseaux bidimensionnels « en escalier » est schématisé sur la figure 11b : ceux-ci s'empilent de manière parallèle avec une distance entre deux centres métalliques appartenant à deux plans consécutifs le long de l'axe *a* d'environ 4.60 Å. Les cristaux obtenus, de formule [Bad Benz3OH.3H⁺][M(CN)₄²⁻] (M= Ni, Pd ou Pt), sont en forme de plaquettes fines incolores (photographie figure 11a).



Figure 11 : Photographie d'un cristal du polymorphe α (a) obtenu par combinaison du Bad Benz3OH.2H⁺ avec $[M(CN)_4]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) et du polymorphe β (c) obtenu uniquement avec $[Pt(CN)_4]_{2-}$). b) et d) représentent schématiquement l'arrangement des réseaux dans les phases α et β respectivement.

Avec $Pt(CN)_4^{2^\circ}$, on observe une coexistence de ces cristaux en forme de plaquette avec des cristaux plus volumineux en forme de prisme (photographie figure 11c). L'analyse structurale de ces cristaux révèle une composition chimique identique, mais un arrangement relatif différent de ses composants : il s'agit donc de polymorphes¹³. Cette seconde espèce, que l'on nommera polymorphe β , est constituée là encore des mêmes types de chaînes monodimensionnelles obtenues par liaisons H assistées par charges de type N-H^{...}NC (distances N-N de 2,85 Å à 2,95 Å). Contrairement au polymorphe α précédemment décrit, où ces chaînes 1-D sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène de type O-H^{...}NC, celles-ci sont ici reliées par des liaisons H de type O-H^{...}O entre les extrémités hydroxyle des bisamidinium (distance O-O de 2,88 Å). De plus, ces chaînes 1-D ainsi reliées ne s'empilent pas de manière parallèle, mais avec un angle d'inclinaison de 60° (figure 12). De ce fait, les chaînes interconnectées forment un réseau tridimensionnel par liaisons hydrogène, dont l'empilement global est schématisé sur la figure 11d.



Figure 12 : *a)* Portion du réseau moléculaire 3-D du polymorphe β formé avec Bad benz3OH.2H⁺ et $Pt(CN)_4^{2-}$, b) représentation schématique de cette portion de réseau, les piliers représentant les liaisons OH-O, l'empilement global étant schématisé sur la figure 10d.

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) permet de confirmer l'absence de polymorphisme avec Ni(CN)₄²⁻ et Pd(CN)₄²⁻ dans les échantillons synthétisés. En effet, comme le montre la figure 13, les diffractogrammes sur poudre obtenus à partir de Ni(CN)₄²⁻ et Pd(CN)₄²⁻ avec le Bad Benz3OH.2H⁺ sont identiques, et sont très similaires au diffractogramme simulé pour [Ni(CN)₄²⁻][Bad Benz3OH.2H⁺] (polymorphe α) en se basant sur les données issues de la diffraction des rayons X sur monocristal.



Figure 13 : diffractogrammes DRXP simulé (a) et observé (b) pour $[Ni(CN)_4^{2^-}][Bad Benz3OH.2H^+]$, et observé pour $[Pd(CN)_4^{2^-}][Bad Benz3OH.2H^+]$ (c).

L'étude par diffraction des rayons X sur poudre pour les solides obtenus à partir de $Pt(CN)_4^{2-}$ et Bad Benz3OH.2H⁺ confirme la présence des deux polymorphes et semble confirmer l'absence d'autres formes concomitantes (figure 14).



Figure 14 : diffractogrammes DRXP simulé pour $[Pt(CN)_4^{2^-}][Bad Benz3OH.2H^+]$ sous sa forme α (a), simulé sous sa forme β (c), et observé (b).

Bien qu'il soit possible de séparer manuellement les cristaux du polymorphe α de ceux du polymorphe β , en se basant sur la différence de morphologie entre les deux formes (plaquettes ou prismes), ce travail est laborieux en raison de la petite taille des cristaux (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres). Nous avons donc voulu étudier de manière simple la possibilité de former uniquement le polymorphe α ou β pur. Deux paramètres ont été étudiés: la nature du contre-ion (Ba²⁺ ou K⁺) et la concentration des deux composants. Bien qu'aucune influence du cation n'ait été observée, la variation de la concentration de 0,5 à 8 mM pour Pt(CN)4²⁻ et Bad Benz3OH.2H⁺ a permis de mettre en évidence une augmentation visuelle de la proportion de la phase β aux faibles concentrations. Cependant, il n'a pas été possible d'obtenir la phase α ou β pure.

La possibilité d'une interconversion thermique entre les deux polymorphes a été étudiée par calorimétrie différentielle (DSC), mais aucune transition n'a été mise en évidence entre la température ambiante et la température de décomposition de ces composés (environ 330°C).

3) Influence des groupements fluorés : formation d'un mode de reconnaissance inattendu

Les composés obtenus par combinaison entre le Bad Benz3tetraF.2H⁺ et les tétracyanométallates n'ont pu être caractérisés par DRX sur monocristal qu'avec $Pt(CN)_4^{2-}$, les fines plaquettes obtenues ne diffractant pas suffisamment avec les autres métaux. Comme attendu, le composé obtenu présente une stœchiométrie de 1 dication bisamidinium pour 1 dianion $Pt(CN)_4^{2-}$, et a pour formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺][$Pt(CN)_4^{2-}$]. En revanche, et de manière assez surprenante, le mode de reconnaissance observé ici est différent de celui précédemment décrit. En effet, comme le montre la figure 15a, chaque unité cationique est ici reliée à quatre unités anioniques par un mode tétrakis(monohapto) de liaisons hydrogène



Figure 15 : *a)* Mode de reconnaissance par liaisons hydrogène entre Bad benz3tétraF.2H⁺ *et* $Pt(CN)_{4}^{2^{-}}$, *et inversement (b)*

assistées par charges (distance N-N entre amidinium et nitrile de 2,79 Å à 2,84 Å). Inversement, chaque unité anionique est reliée à quatre unités cationiques par un mode tétrakis(monohapto) de liaisons hydrogène assistées par charges (figure 15b).

Ce mode de reconnaissance conduit ici à la formation d'un réseau complexe tridimensionnel, dont la projection dans le plan (b,c) est représentée sur la figure 16. Ce réseau est assez surprenant au regard des résultats précédemment obtenus avec les tétracyanométallates. Cependant, une connectivité similaire a été observée avec les thiocyanométallates¹⁴, pour lesquels la distance N-N est bien moins adaptée à la distance N-N du cation bisamidinium pour permettre une reconnaissance par liaisons H de type chélate.



Figure 16 : Portion du réseau moléculaire 3-D formé avec Bad benz3tetraF.2H⁺ et $Pt(CN)_4^{2-}$

Les extrémités fluorées semblent donc jouer un rôle dans le mode d'assemblage. Il aurait été intéressant d'effectuer un diagramme de diffraction sur poudre afin de vérifier si ce type d'assemblage est le seul présent, ou s'il existe d'autres polymorphes (notre accès au diffractomètre sur poudre étant limité).

En conclusion, la fonctionnalisation du Bad Benz3.2H⁺ au niveau de ses extrémités peut donc éventuellement modifier le mode de reconnaissance entre le bisamidinium et les tétracyanométallates. Ceci semble être cependant assez rare : le mode de reconnaissance reste généralement inchangé et conduit à la formation d'une chaîne monodimensionnelle. La stœchiométrie est de 1 bisamidinium pour 1 tétracyanométallate, et les composés ne renferment pas de solvants. Nous avons également montré que l'ajout d'extrémités propyles pouvait jouer le rôle d'espaceur entre les chaînes monodimensionnelles, tandis que l'ajout d'extrémités hydroxyle permettait d'accroître la dimensionnalité du réseau, par la formation de liaisons hydrogène de type O-H^{...}O ou O-H^{...}NC. L'observation inattendue de polymorphes dans le cas de [Pt(CN)₄²⁻][Bad Benz3OH.2H⁺] a également été démontrée.

Voyons à présent s'il est possible de transposer ces conclusions en utilisant des dicyanométallates linéaires $M^{I}(CN)_{2}^{-}$ (M = Ag, Au).

III/ Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et de dicyanométallates

Les précédents travaux au laboratoire ont montré que le Bad Benz3.2H⁺ forme avec $M^{I}(CN)_{2}^{-}$ (M = Ag, Au) un réseau monodimensionnel linéaire de stœchiométrie 1:2 (cation/anion), représenté sur la figure 17¹⁵.



Figure 17 : Portion du réseau moléculaire 1-D formé avec Bad benz3.2H⁺ et $M(CN)_2^{-}$ (M = Ag, Au)¹⁵

Chaque unité cationique est liée à quatre unités anioniques par un mode tétrakis(monohapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges (distance N-N de 2,90 à 2,93 Å). Inversement, chaque unité anionique est liée à deux unités cationiques par un mode bis(monohapto) de liaisons hydrogène. Le motif de reconnaissance par liaisons H selon la notation introduite par M. Etter est de type $R_4^4(30)$. Les dicyanométallates se positionnent de manière parallèle et la distance entre les atomes d'or ou d'argent est de 4,22 et 4,05 Å respectivement. Cette distance est un peu trop grande pour être considérée comme des interactions aurophiles ou argentophiles¹⁶. En effet, la limite maximale communément admise pour une interaction aurophile est de 3,6 Å¹⁷. Néanmoins, il est possible de diminuer cette distance en utilisant un espaceur central plus petit au niveau du cation bisamidinium. Ainsi, il a été montré que l'utilisation du Bad 22.2H⁺ conduit au même type de réseau monodimensionnel, mais avec des distances Au-Au ou Ag-Ag respectivement de 3,33 et 3,38 Å (figure 18a). Or, il a été montré qu'en raison d'interactions aurophiles (ou argentophiles), de la luminescence peut apparaître en solution ou à l'état solide¹⁸. Comme le montre la photographie de la figure 18b, les cristaux de [Bad 22.2H⁺][Au(CN)₂-]₂ sont en effet luminescents à température ambiante.



Figure 18 : *a)* Portion du réseau moléculaire 1-D formé avec Bad $22.2H^+$ et $M(CN)_2^-$ (M = Ag, Au), b) Photographie d'un cristal luminescent de [Bad $22.2H^+$][$Au(CN)_2^-$] $_2$ irradié à 380 nm¹⁵

Malgré l'absence d'interactions aurophiles ou argentophiles avec le Bad Benz3.2H⁺, les cristaux de [Bad Benz3.2H⁺][$M(CN)_2^{-}$]₂ (M = Au, Ag) sont également luminescents.

Voyons à présent quelle est l'influence de l'ajout de groupements fonctionnels aux extrémités de Bad Benz3.2H⁺ sur les réseaux obtenus avec les dicyanométallates.

1) Influence des chaînes alkyles : un moyen de contrôler l'espacement entre les réseaux selon une dimension

Le greffage de chaînes propyles, hexyles ou dodecyles aux extrémités du Bad Benz3.2H⁺ peut également conduire, par auto-assemblage avec ces dicyanométallates, à la formation du même type de réseau 1-D à l'état cristallin (figure 19).



Figure 19 : Portions des réseaux moléculaires 1-D formés avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺ (a), Bad Benz3tétraC6.2H⁺ (b), Bad Benz3tétraC12.2H⁺ (c) et $Ag(CN)_2^-$ (a et b) ou $Au(CN)_2^-$ (b et c).

Comme précédemment, chaque dicyanométallate est lié à deux cations bisamidinium par un mode bis(monohapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges, et inversement, chaque bisamidinium est lié à quatre cyanométallates par un mode tétrakis(monohapto) de liaisons hydrogène (distance N-N de 2,83 à 2,89 Å). Les distances Au-Au sont respectivement de 5,00 et 4,63 Å avec Bad Benz3tétraC6.2H⁺ et Bad Benz3tétraC12.2H⁺ tandis que les distances Ag-Ag sont respectivement de 4,42 et 4,51 Å avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺ et Bad Benz3tétraC6.2H⁺. Malgré l'absence d'interactions aurophiles ou argentophiles, les cristaux obtenus sont là aussi luminescents. La figure 20 montre à titre d'exemple la photographie d'un cristal luminescent de [Bad Benz3tétraC6.2H⁺][Au(CN)₆⁻]₂ irradié à 380 et 420 nm.



Figure 20 : Photographie d'un cristal luminescent de [Bad Benz3 tétraC6.2H⁺][Au(CN)₂]₂ irradié à 380 nm (a) et à 420 nm (b).

L'empilement de ces réseaux 1-D se fait de manière parallèle et éclipsée le long de l'axe cristallographique *a*. La distance séparant ces réseaux le long de cet axe varie de 6,50 Å pour [Bad Benz3tétraC6.2H⁺][Ag(CN)₆⁻]₂ à 8,42 Å pour [Bad Benz3tétraC12.2H⁺][Au(CN)₆⁻]₂, et ne dépend pas directement de la longueur de la chaine alkyle. En revanche, comme le montre la figure 21, la distance séparant les plans formés par l'empilement des réseaux 1-D selon l'axe *a* dépend clairement de la longueur des chaînes alkyles. En effet, la distance séparant ces plans passe de 7,52 Å avec Bad Benz3.2H⁺ à 9,57 Å avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺, puis à 13,80 Å avec Bad Benz3tétraC6.2H⁺ et 19,27 Å avec Bad Benz3tétraC12.2H⁺.



Figure 21 : Empilement des réseaux 1-D représentés en projection perpendiculairement à l'axe a, a) pour [Bad Benz3.2H⁺][$M(CN)_2^-$]₂ ($M = Au \ ou \ Ag$), b) pour [Bad Benz3tétraC3.2H⁺][$Ag(CN)_2^-$]₂, c) pour [Bad Benz3tétraC6.2H⁺][$M(CN)_2^-$]₂ ($M = Au \ ou \ Ag$), d) pour [Bad Benz3tétraC12.2H⁺][$Au(CN)_2^-$]₂.

Les chaînes alkyles jouent donc le rôle d'espaceur entre les réseaux 1-D selon une dimension ; selon l'autre dimension (selon *a*), la distance séparant les réseaux 1-D reste incontrôlée. Notons toutefois que, dans le cas de [Bad Benz3tétraC12.2H⁺][Au(CN)₆⁻]₂, deux réseaux 1-D appartenant à deux plans successifs sont inclinés de 90° l'un par rapport à l'autre, contrairement aux autres assemblées, où tous les réseaux 1-D sont parallèles.

Toujours avec ces mêmes bisamidinium et cyanométallates, un autre mode d'assemblage a été observé, conduisant à formation de réseaux 2-D. En effet, un autre type de cristal a également été obtenu par combinaison entre Bad Benz3tétraC3.2H⁺ et Ag(CN)₂⁻. Le composé obtenu a la même composition chimique, mais diffère au niveau de l'arrangement relatif de ses composants (figure 22a): il s'agit donc là encore de polymorphes. Comme précédemment, chaque dicyanométallate est lié à deux cations bisamidinium par un mode bis(monohapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges, et inversement, chaque bisamidinium est lié à quatre cyanométallates par un mode tétrakis(monohapto) de liaisons hydrogène (distance N-N de 2,85 à 2,96 Å). La principale différence dans ce mode de reconnaissance est que chaque cation bisamidinium est relié à quatre cations bisamidinium voisins par le biais de liaisons hydrogène avec des dicyanométallates, alors que dans les cas précédemment décrits, ces cations n'étaient reliés qu'à deux autres cations par l'intermédiaire des cyanométallates. Le réseau bidimensionnel obtenu a une topologie de type (4,4) selon la notation de Wells¹⁹. Ce second type d'assemblage sera nommé β , alors que le premier sera nommé α. Les distances Ag-Ag sont de 3,29 Å, si bien que l'on peut considérer la présence d'interactions argentophiles. Les chaînes propyles pointent vers l'extérieur du plan formé par le réseau bidimensionnel (figure 22b).



Figure 22 : *Réseau 2-D formé par le second polymorphe de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂, a) représenté de biais, et b) en projection perpendiculairement à l'axe cristallographique a.*

Le même type de réseau 2-D a également été obtenu avec des chaînes alkyles plus longues, en partant du Bad Benz3tétraC12.2H⁺: les distances entre les atomes d'azote pour les liaisons H de type N-H^{...}NC sont de 2,83 à 2,89 Å, alors que les distances Ag-Ag sont de 3,32 Å. Comme le montre la figure 23, les chaînes alkyles jouent là aussi le rôle d'espaceur entre les réseaux 2-D : en effet, alors que la distance séparant les réseaux 2-D plans n'est que de 10,45 Å avec les extrémités propyles, celle-ci est de 21,85 Å avec les extrémités dodecyles. Il est ainsi possible de moduler l'espacement entre les plans formés par les réseaux 2-D en ajoutant des chaînes alkyles de longueur variable.



Figure 23 : Empilement des réseaux 2-D représentés en projection selon l'axe a, a) pour [Bad Benz3tétraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂, b) pour [Bad Benz3tétraC12.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂.

Enfin, un troisième et dernier type d'assemblage (que l'on nommera γ) a été observé avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺ et $M(CN)_2^-$ (M = Au ou Ag). Celui-ci a été obtenu dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'obtention des deux polymorphes α et β de [Bad Benz3 tétraC3.2H⁺][Ag(CN)₂]₂ précédemment décrits, mais se différencie de ceux-ci notamment par la présence de solvant. En effet, des molécules de méthanol interviennent ici dans la formation d'un réseau bidimensionnel (figure 24), où les groupements OH du méthanol sont accepteurs de liaisons hydrogène par la formation de liaisons de type N-H···O avec les cations bisamidinium (distance N-O de 2,78 à 2,79 Å), et donneurs de liaisons hydrogène par la formation de liaisons de type O-H^{...}NC avec les dicyanométallates (distance O-N de 2,81 à 2,83 Å). Le réseau 2-D obtenu peut être décrit comme un réseau 1-D cationique par liaisons hydrogène entre les dicyanométallates et les bisamidinium (distance N-N de 2,83 à 2,86 Å), reliés entre eux par liaisons H avec des molécules de MeOH et de dicyanométallates, formant ainsi le réseau 2D (figure 24). Remarquons également que, contrairement au cas précédent où les chaînes propyles pointent vers l'extérieur du réseau 2-D (figures 21 et 22), les chaînes propyles sont ici dans le plan du réseau. La relation entre ces deux systèmes (l'un avec MeOH, l'autre sans) est connue dans la littérature sous le nom de solvates²⁰ ou de pseudopolymorphisme²¹.



Figure 24 : Portion du réseau 2-D de formule [Bad Benz3tétraC3.2H⁺][$M(CN)_2$]₂[CH_3OH] ($M = Au \ ou \ Ag$).

Sur le tableau 1 sont récapitulés les différents types d'assemblage obtenus (α , β et γ) en fonction de la nature du métal et de la longueur des chaînes alkyles.

	Bad Benz3tétraC3.2H ⁺	Bad Benz3tétraC6.2H ⁺	Bad Benz3tétraC12.2H ⁺
$Ag(CN)_2$	α, β, γ	α	β
$Au(CN)_2$	γ	α	α

Tableau 1 : Récapitulatif des différents types de cristaux obtenus en fonction de la nature du métal etde la longueur des chaînes alkyles

Ainsi, nous avons vu par exemple que le Bad Benz3tétraC3.2H⁺ pouvait former avec $Ag(CN)_2^-$ deux polymorphes (α et β) et un solvate (γ). Dans les autres cas, un seul type de cristal a été mis en évidence (soit α , soit β , soit γ). Une fois encore, il aurait été intéressant de caractériser les solides obtenus par diffraction des rayons X sur poudre afin de pouvoir déterminer s'il existe effectivement une seule ou plusieurs phases cristallines.

2) Influence des groupements hydroxyles : augmentation de la dimensionnalité du réseau

L'étude structurale de l'assemblage entre le Bad Benz3OH.2H⁺ et les dicyanométallates n'a pu être effectuée que pour $Ag(CN)_2^-$: alors que des monocristaux de [Bad Benz3OH.2H⁺][Ag(CN)_2^-]_2 peuvent être facilement obtenus en combinant ces deux tectons, l'utilisation de Au(CN)_2^- conduit à la formation d'un précipité blanc, même à faible

concentration. Bien qu'on ne puisse l'affirmer avec certitude, une telle différence de comportement suggère la formation d'une phase différente avec $Au(CN)_2^-$, ce qui devrait pouvoir être vérifié facilement par diffraction des rayons X sur poudre.

L'analyse structurale montre que le Bad Benz3OH.2H⁺ forme avec $Ag(CN)_2^-$ le même type de chaine monodimensionnelle linéaire qu'avec le Bad Benz3.2H⁺, par liaisons hydrogène assistées par des charges (distance N-N de 2,88 Å et 2,94 Å). Comme observé pour les tétracyanométallates, les extrémités OH du Bad Benz3OH.2H⁺ apportent en outre une connectivité supplémentaire au réseau (figure 25a), par la formation de liaisons hydrogène entre ce groupement hydroxyle et l'un des atomes d'azote du tétracyanométallate (distance O-N de 2,89 Å). Les chaînes 1-D sont ainsi reliées entre elles de manière parallèle, aboutissant ainsi à un réseau bidimensionnel « en escalier », représenté sur les figures 25a et b. Ce réseau 2-D en escalier est assez similaire à celui obtenu avec les tétracyanométallates (figure 10b), et l'empilement de ces réseaux 2-D dans le cristal se fait de manière analogue. Contrairement aux autres cas précédemment décrits, les distances Ag-Ag sont ici plus courtes entre deux chaînes (ici reliées par liaisons H) (d₂ = 3,65 Å) que dans la même chaîne (d₁ = 4,89 Å, figure 25a).

Remarquons également que les anions dicyanoargentate sont ici fortement déformés. En effet, l'angle N-Ag-N est ici de 163,5°, alors que cet angle est généralement entre 170° et 180° dans les structures précédemment décrites. Cette déformation s'explique notamment par le fait qu'un seul des deux groupements CN du dicyanoargentate est impliqué dans la formation d'une liaison hydrogène de type CN^{...}H-O en plus de la liaison CN^{...}H-N. Par ailleurs, la conformation des cations bisamidinium est telle que les groupements hydroxyle sont ici en position équatoriale, alors qu'ils étaient en position axiale dans les cas précédemment décrits.



Figure 25 : Portion du réseau 2-D de formule [Bad Benz3OH.2H⁺][$Ag(CN)_2$]₂, représenté selon trois vues différentes

3) Influence des groupements fluorés

L'étude structurale de l'assemblage entre le Bad Benz3tétraF.2H⁺ et les dicyanométallates n'a pu être effectuée que pour $Au(CN)_2^-$: aucun monocristal de qualité suffisante pour pouvoir être analysé par DRX n'a pu être obtenu avec $Ag(CN)_2^-$. L'analyse structurale montre que ce bisamidinium forme avec $Au(CN)_2^-$ le même type de chaîne monodimensionnelle linéaire qu'avec le Bad Benz3.2H⁺, par liaisons hydrogène assistées par des charges (distance N-N de 2,84 Å et 2,86 Å) (voir figure 26).



Figure 26 : *Portion du réseau 1-D formé par Bad Benz3tétraF.2H*⁺ *et Au(CN)*₂⁻.

Les distances Au-Au dans le réseau sont longues (4,99 Å), cependant, certaines distances Au-Au entre deux réseaux sont plus courtes (4,04 Å). Comme le montre la figure 27, l'empilement de ces réseaux monodimensionnels dans le cristal est très similaire à celui obtenu avec le Bad Benz3.2H⁺. La substitution des atomes d'hydrogène terminaux du Bad Benz3.2H⁺ par des atomes de fluor n'a donc aucune influence majeure sur l'édifice supramoléculaire formé avec Au(CN)₂⁻, contrairement à ce qui a été observé avec les tétracyanométallates.



Figure 27 : *Portion du réseau 1-D formé par Bad Benz3tétraF.2H*⁺ *et Au(CN)*₂⁻.

En conclusion, les cations bisamidinium dérivés du Bad Benz $3.2H^+$ peuvent former avec Au(CN)₂⁻ et Ag(CN)₂⁻ des réseaux moléculaires de différents types. Généralement, ceuxci sont monodimensionnels et linéaires. Cependant, des réseaux bidimensionnels avec des modes de reconnaissance différents et pouvant contenir des solvants ont également été observés (polymorphisme et pseudopolymorphisme). L'ajout de chaînes alkyles aux extrémités du Bad Benz $3.2H^+$ peut permettre de contrôler l'espacement entre les réseaux moléculaires selon une dimension. Par ailleurs, comme avec les tétracyanométallates, l'ajout d'extrémités hydroxyle permet d'accroitre la dimensionnalité du réseau, par la formation de liaisons hydrogène de type OH-NC, permettant ainsi de passer d'un réseau 1-D à un réseau 2-D. Enfin, malgré l'absence d'interactions aurophiles ou argentophiles dans la plupart de ces composés, les cristaux obtenus sont tous luminescents, bien que cette propriété n'ait pas été étudiée d'avantage.

IV/ Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et $M(CN)_6^{4-}$ (M = Fe^{II}, Ru^{II}) - Conception de cristaux composites par croissance épitaxiale.

Les précédents travaux au laboratoire⁷ ont montré que le Bad Benz3.2H⁺ forme avec les hexacyanométallates tétraanioniques $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ des réseaux bidimensionnels isostructuraux de stœchiométrie 2:1, représentés sur la figure 28a, et schématisés par la figure 28b.



Figure 28 : *a)* Portion du réseau moléculaire 2-D formé avec Bad Benz3.2H⁺ et $M(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), b) représentation schématique de ce réseau, les briques grises représentant le Bad Benz3.2H⁺, les briques cyans représentant les hexacyanométallates.

Chaque hexacyanométallate est lié non seulement par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène à deux cations bisamidinium (formant ainsi des réseaux 1-D anioniques le long de l'axe *b* sur la figure 25), mais également par un mode bis(monohapto) à deux autres cations bisamidinium (reliant les réseaux 1-D anioniques entre eux et aboutissant ainsi à un réseau bidimensionnel neutre). Les distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC sont de 2,81 à 2,96 Å.

Des molécules d'eau sont également présentes dans l'édifice. Celles-ci forment entre elles des octamères par liaisons hydrogène de type O-H…O avec des distances O-O de 2,75 à 2,81 Å (figure 29a). Ces octamères sont composés d'hexagones en conformation chaise, connectés à deux molécules d'eau exocycliques, et sont localisées entre les réseaux 2-D

formés par les bisamidinium et hexacyanométallates (figure 29b). Certaines des molécules d'eau sont en effet reliées aux réseaux 2-D par liaisons hydrogène : 4 le sont par des liaisons de type O-H^{...}NC avec les groupements CN des cyanométallates (distances O-N de 2,82 à 2,92 Å), 2 le sont par des liaisons de type O^{...}H-N avec les cations bisamidinium (distances O-N de 2,78 Å). Les réseaux 2-D formés par les bisamidinium et hexacyanométallates sont ainsi reliés entre eux par l'intermédiaire de ces octamères d'eau, si bien que l'architecture globale peut être considérée comme un réseau tridimensionnel de formule [Bad Benz3.2H⁺]₂[M(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (figure 26b).



Figure 29 : *a)* disposition des atomes d'oxygène dans l'octamère d'eau , b) Portion du réseau moléculaire 3-D formé par liaisons H entre les réseaux 2-D précédemment décrits et les octamères d'eau.

Avant de discuter l'influence des substituants terminaux des cations bisamidinium sur les réseaux formés avec ces hexacyanométallates, nous allons voir, sur ce système, comment il est possible d'utiliser le caractère isostructural entre [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ et [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ pour la formation de solutions solide, ainsi que pour l'élaboration de cristaux composites par croissance épitaxiale.

1) Des solutions solides à la conception de cristaux composites par croissance épitaxiale²²

Contrairement aux systèmes précédemment décrits, pour lesquels tous les cristaux obtenus sont incolores, les cristaux de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ sont rougesoranges, alors que les cristaux de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ sont jaune pâleincolore. En revanche, la nature du métal (Fe ou Ru) n'a quasiment aucune influence sur la disposition relative entre les composants moléculaires à l'état cristallin : les deux espèces cristallisent dans le même groupe d'espace (P-1) et ont en plus des paramètres de maille très proches (tableau 2) : ils sont donc dit « isomorphes²³ ».

	$[Bad Benz3.2H^{+}]_{2}[Fe(CN)_{6}^{4-}][H_{2}O]_{8}$	$[Bad Benz3.2H^+]_2[Ru(CN)_6^{4-}][H_2O]_8$
a (Å)	7,6538(2)	7,8102(2)
b (Å)	10,9276(3)	11,0462(3)
c (Å)	13,4639(3)	13,4593(4)
α (°)	70,260(5)	70,180(5)
β (°)	75,085(5)	75,211(5)
γ (°)	85,502(5)	85,090(5)
V (Å)	1024,16(4)	1056,20(5)

Tableau 2 : Paramètres de maille de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ et de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈

Grâce à cet isomorphisme, il est possible de créer des alliages moléculaires cristallins, ou solutions solide²⁴, résultant d'une distribution statistique des tectons $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ dans le cristal.

Notons que des solutions solides peuvent être créées aussi bien à partir de composants inorganiques²⁵, qu'organiques²⁶ ou hybrides^{22,27,29,42}.

a) Solutions solide

En mélangeant à une solution aqueuse de chlorure de Bad Benz3.2H⁺ une solution aqueuse contenant un mélange équimolaire de sels de potassium de $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$, des cristaux orangés sont obtenus, de couleur intermédiaire entre les cristaux rouges de [Bad Benz3.2H⁺]_2[Fe(CN)_6^{4-}][H_2O]_8 et les cristaux jaune pâle/incolore de [Bad Benz3.2H⁺]_2[Ru(CN)_6^{4-}][H_2O]_8 (figure 30c).



Figure 30 : Photographie des cristaux de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (a), de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (e), ainsi que des solutions solides obtenues en combinant Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ avec Bad Benz3.2H⁺ avec des rapports Fe^{II}(CN)₆⁴⁻/Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ de 1/4 (b), de 1/1 (c) et de 4/1 (d).

La simple observation visuelle de ces cristaux montre qu'il n'y a pas de ségrégation ou d'ordre macroscopique : les cristaux ont en effet une couleur parfaitement homogène. De plus, l'analyse par DRX sur ces cristaux ne montre pas d'ordre relatif à longue distance entre les atomes de Fe et de Ru ; les paramètres de maille trouvés pour ces cristaux sont intermédiaires entre ceux obtenus pour les phases pures, en accord avec la loi de Végard²⁸. Il s'agit donc bien là d'un mélange statistique des tectons Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ dans le cristal, donc d'une solution solide. Remarquons également qu'il est possible d'ajuster de manière fine la couleur des cristaux entre le rouge et le jaune pâle en modulant les proportions relatives de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ (figure 30b et c).

Contrairement à ces solutions solides qui résultent d'une distribution statistique des tectons $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ et $Ru^{II}(CN)_6^{4-}$ dans le cristal, nous allons voir qu'il est possible de créer des cristaux présentant une distribution hiérarchique de ces deux composants. De telles architectures seront nommées par la suite « cristaux composites ».

b) Conception de cristaux composites

Toujours grâce à cette isostructuralité et à ces distances et angles analogues (isomorphisme), il a été démontré, en particulier par MacDonald *et coll.*²⁹, qu'il est possible de faire croître de manière épitaxiale (c'est-à-dire selon les mêmes axes cristallographiques dans les 3 dimensions de l'espace) une couche cristalline d'un composé moléculaire métalloorganique autour d'un monocristal d'un composé moléculaire isostructural. Par exemple, pour ce système, en partant d'un monocristal du composé à base de Ru, de couleur jaune pâle, on peut faire croître autour de celui-ci l'espèce à base de Fe (rouge) de manière épitaxiale.

Pour ce faire, plusieurs méthodes ont été testées. Celle ayant conduit aux meilleurs résultats consiste à coller des cristaux germes de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ sur un fil de cuivre ou de fer, et que l'on plonge ensuite dans une solution aqueuse contenant de l'hexacyanoferrate de potassium et du dichlorure de Bad Benz3.2H⁺, de concentration adaptée. Après un à deux jours, une zone cristalline rouge-orangée a pu croître sur toutes les faces du cristal jaune-incolore. Une coupe d'un tel cristal composite (ou cristal de cristal), considéré comme la génération I, est représentée sur la figure 31a.



Figure 31 : *a*) coupe d'un cristal composite de génération I dont le cœur incolore est de formule [Bad $Benz3.2H^+]_2[Ru(CN)_6^{4-}][H_2O]_8$ et dont la couche extérieure rouge est de type [Bad $Benz3.2H^+]_2[Fe(CN)_6^{4-}][H_2O]_8$, b) cliché de diffraction des RX par cette même portion de cristal composite pour $2\Theta = 29,6^\circ$, h = -4, k = -6, l = -4.

La diffraction des rayons X sur le cristal composite obtenu a permis de mettre en évidence l'épitaxie de la croissance: en effet, comme on peut le voir sur le cliché de la figure 31b, les tâches de diffraction sont légèrement dédoublées (certaines sont ovales et d'autres sont clairement dédoublées (en haut à gauche)), ce qui montre que la croissance a eu lieu selon les mêmes axes cristallographiques avec des paramètres de maille très peu différents. Les paramètres de maille trouvés pour ce cristal composite sont intermédiaires entre ceux obtenus pour les phases pures. De plus, après découpe de ce cristal, les paramètres de maille trouvés pour la zone incolore de ce cristal et pour la zone rouge correspondent bien à ceux $Benz3.2H^{+}]_{2}[Ru(CN)_{6}^{4-}][H_{2}O]_{8}$ obtenus pour les phases pures [Bad et [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ respectivement.

Inversement, il est possible d'obtenir des cristaux de génération I dont le cœur est rouge et la couche périphérique est incolore, en partant d'un cristal germe de l'espèce à base de Fe, et en faisant croitre sur ce dernier de manière épitaxiale l'espèce à base de Ru. De la même manière, et par un processus itératif, des cristaux composite de génération II peuvent être obtenus en faisant croître une couche supplémentaire sur un cristal de génération I, et ainsi de suite, jusqu'à pouvoir obtenir des multicouches, témoignant ainsi de la robustesse de ce système et de l'approche. Sur la figure 32 sont représentées des photographies de cristaux composite jusqu'à la génération IV, en partant indifféremment de cristaux germe de l'espèce à base de Fe ou de Ru.



Figure 32 : Photographies de cristaux composite de génération I (a et e), II (b et f), III (c et g) et IV (d et h), obtenus en partant de cristaux germe de [Bad Benz3.2H⁺]₂[$Ru(CN)_6^{4-}$][H_2O]₈ (a-d) ou de [Bad Benz3.2H⁺]₂[$Fe(CN)_6^{4-}$][H_2O]₈ (e-h).

Afin de mieux comprendre la manière dont les deux phases colorées sont liées l'une à l'autre, une étude de l'interface entre les deux zones de ces cristaux composite a été réalisée par E. Brès (Université de Lille)³⁰.

c) Etude de l'interface

La distribution chimique des cations Fe^{2+} et Ru^{2+} complexés aux ligands cyanure a été analysée au niveau de l'interface par microscopie électronique à transmission (TEM) et par spectrométrie dispersive d'énergie (EDS). L'analyse des données montre que l'on passe progressivement du système à base de Ru à celui à base de Fe sur une épaisseur d'environ 600 à 700 nm : à l'interface se trouve donc un mélange des deux espèces, comme le montre le graphique de la figure 33.



Figure 33 : Graphique montrant la variation en masse de Fe et Ru de part et d'autre de l'interface³⁰

Afin d'expliquer une telle épaisseur de l'interface, plusieurs explications ont d'abord été envisagées³⁰, comme par exemple une redissolution partielle de la surface du cristal germe dans la solution suivie d'une recristallisation. Plus récemment, l'équipe de M. D. Ward (Université de New York) a étudié la surface de ces cristaux par microscopie à force atomique (AFM), et a montré qu'une telle épaisseur de l'interface pouvait être liée au séchage des cristaux germes³¹. En effet, en immergeant des cristaux de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ pendant 20 minutes dans l'eau déionisée, leur surface est relativement plane : la figure 34a montre la surface « en terrasse » ou « en escalier » d'un tel cristal. Cependant, lorsque ces cristaux sont ensuite séchés à l'air ou sous N₂, l'évaporation de la solution crée des ilots cristallins orientés aléatoirement sur leur surface (figure 34b). La taille de ces ilots varie de 20 nm à 1 µm, si bien que cette irrégularité de la surface peut expliquer une telle épaisseur de l'interface.



Figure 34 : Images AFM (enregistrées en mode déflection) de la surface d'un cristal de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ après 20 minutes d'immersion dans de l'eau déionisée sans séchage (a), et après séchage sous léger flux de N₂ (b)³¹. Image de la face (001) d'un cristal à base de Fe, puis de la même surface après croissance d'une couche cristalline à base de Ru (c)³¹.

Ces résultats suggèrent donc la possibilité de créer des cristaux composites pour lesquels l'épaisseur de l'interface est beaucoup plus fine, en évitant le séchage des cristaux ou leur exposition à des solutions hautement sursaturées.

L'épitaxie de la croissance a également été confirmée par AFM in situ. En effet, comme le montre la figure 34c, les motifs topographiques sur la face (001) d'un cristal germe de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (dans le petit cadre de la figure) correspondent aussi bien en termes d'orientation et de dimensions à ceux obtenus après croissance d'une couche cristalline de [Bad Benz3.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈. Ces images montrent également que l'interface est régulière à l'échelle moléculaire sur une longue distance.

En conclusion, nous avons vu à travers cet exemple qu'il est possible d'exploiter le caractère isostructural entre deux espèces cristallines pour la formation de solutions solides, ainsi que pour l'élaboration d'architectures cristallines hiérarchiques (cristaux composites) par

croissance épitaxiale. L'obtention de multicouches pour ces derniers rend compte de la robustesse de ce système et de l'approche. Une des perspectives de ce travail sur ce système serait d'essayer de contrôler l'épaisseur des différentes couches cristallines. Les études préliminaires montrent cependant que de très nombreux paramètres interviennent (temps d'immersion, concentration, température, mais également taille du cristal germe, nombre de sites de nucléation parasite (dépendant notamment du récipient utilisé), disposition du cristal dans le récipient, etc.) si bien qu'il est difficile à l'heure actuelle de contrôler précisément chacun de ces paramètres et donc d'obtenir des épaisseurs de couche reproductibles.

Comme pour les réseaux obtenus avec les tétra- et dicyanométallates, nous étudierons à présent l'influence des différents substituants terminaux des cations bisamidinium sur les réseaux formés avec $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$.

2) Influence des chaînes propyles

De manière assez surprenante, par diffusion d'une solution hydroalcoolique de chlorure de Bad Benz3tétraC3.2H⁺ dans une solution de sel de potassium de $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), des cristaux contenant des cations K⁺ et de formule [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[$M^{II}(CN)_6^{4-}]_2[K^+]_2$ sont obtenus. L'analyse structurale montre que l'édifice obtenu est très similaire au type d'assemblage rencontré avec les hexacyanométallates dont le métal est au degré d'oxydation +3 ($M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr)), si bien que ces structures ne seront décrites que dans la partie suivante (chapitre 1, partie V/ 4).

En revanche, l'utilisation du ferrocyanure d'ammonium (disponible commercialement) conduit à la formation de cristaux ne contenant pas de cations NH_4^+ et de formule [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆. L'analyse structurale montre que le Bad Benz3tétraC3.2H⁺ forme avec les ferrocyanures des réseaux bidimensionnels neutres de stœchiométrie 2:1, représentés sur la figure 35a, et schématisés par la figure 35b.



Figure 35 : *a)* Portion du réseau moléculaire 2-D formé avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺ et Fe(CN)₆⁴, *b)* représentation schématique de ce réseau, les briques grises représentant le Bad Benz3tétraC3.2H⁺ (les groupements propyles ayant été omis par soucis de clarté), les briques cyans représentant les anions ferrocyanure.

Ces réseaux 2-D sont assez similaires à ceux obtenus avec le Bad Benz3.2H⁺: le long de l'axe *a* sont formées des chaînes monodimensionnelles anioniques par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène entre les cations bisamidinium et les ferrocyanures, cellesci étant également reliées entre elles par l'intermédiaire d'autres cations bisamidinium par un mode bis(monohapto) de liaisons H. Les distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC sont de 2,83 à 3,24 Å. Quelques légères différences par rapport aux réseaux obtenus avec le Bad Benz3.2H⁺ peuvent cependant être relevées : d'abord, les cations bisamidinium reliant par liaisons H les chaînes 1-D anioniques le long de l'axe *a* font intervenir deux de ses quatre groupements N-H situés ici du même coté du cycle aromatique central, alors qu'avec le Bad Benz3.2H⁺, ceux-ci étaient situés de part et d'autre du cycle. De plus, deux chaînes 1-D anioniques consécutives ne sont ici pas équivalentes, et diffèrent au niveau de l'orientation spatiale des tectons.

Bien que non représentées pour des raisons de clarté, des molécules d'eau sont également présentes dans la structure et sont au nombre de six par unité moléculaire. Celles-ci se présentent sous forme de monomères ou de dimères (distances O-O de 2,76 Å), reliés aux cations bisamidinium par des liaisons de type O···H-N (distances O-N de 2,74 à 2,82 Å) ainsi qu'aux ferrocyanures par des liaisons hydrogène de type O-H···N (distances O-N de 2,76 à 2,99 Å). Contrairement au système avec le Bad Benz3.2H⁺, ces molécules d'eau ne relient pas les réseaux 2-D entre eux, mais font partie intégrante de ces réseaux.

Les groupements propyles pointent vers l'extérieur de ces réseaux. Leur empilement dans le cristal est représenté sur la figure 36. La présence de ces groupements propyles permet un écartement entre le centre des réseaux 2-D de 17,56 Å, alors que cette distance n'est que de 12,51 Å avec [Bad Benz3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ malgré la présence de molécules d'eau entre ces réseaux. Une fois encore, les chaînes alkyles aux extrémités du Bad Benz3.2H⁺ peuvent donc être perçues comme des espaceurs entre les réseaux.



Figure 36 : Empilement des réseaux 2-D dans le cristal, les molécules d'eau ayant été omises par soucis de clarté.

3) Influence des extrémités hydroxyle

L'analyse structurale des cristaux obtenus par combinaison de Bad Benz3OH.2H⁺ et $M^{II}(CN)_{6}^{4-}$ (M = Fe ou Ru) montre que le mode de reconnaissance entre le bisamidinium et l'hexacyanométallate est différent de celui observé avec le Bad Benz3.2H⁺. En considérant d'abord les liaisons de type N-H^{...}NC, le réseau moléculaire obtenu est monodimensionnel, et représenté selon deux vues différentes sur les figures 37a et 37b : comme avant, chaque tecton hexacyanométallate est relié à quatre tectons bisamidinium : à deux par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène assistées par des interactions électrostatiques, et à deux par un mode bis(monodentate) de cette même interaction. En revanche, chaque tecton bisamidinium est relié à deux tectons hexacyanométallate, cette fois-ci par un mode monohapto-chélate de liaisons hydrogène assistées par des charges. Les distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC sont de 2,87 à 2,95 Å.



Figure 37 : Portion du réseau moléculaire 1-D formé par liaisons H de type N-H…NC entre Bad benz3OH.2H⁺ et $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), représenté selon deux vues différentes a) et b).

Les groupements hydroxyle aux extrémités des cations bisamidinium sont ici en position équatoriale. Une fois encore, ceux-ci ajoutent une connectivité supplémentaire au réseau par l'établissement de liaisons hydrogène de type O-H…NC avec les tectons hexacyanométallate appartenant aux réseaux 1-D adjacents (distances O-N de 2,79 à 2,83 Å). Le réseau bidimensionnel résultant est représenté sur la figure 38a.



Figure 38 : *a)* Portion du réseau 2-D formé entre Bad benz3OH.2H⁺ et $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), b) hexamère d'eau connecté à Bad benz3OH.2H⁺ et à $M^{II}(CN)_6^{4-}$, les couleurs vertes et bleues représentent l'appartenance à un même réseau 2-D.

Enfin, des molécules d'eau sont également présentes dans l'édifice. Celles-ci forment entre elles des hexamères par liaisons hydrogène de type O-H···O avec des distances O-O de 2,68 à 2,81 Å (figure 38b). Ces hexamères sont composés de losanges, connectés à deux molécules d'eau exocycliques, et relient entre eux les réseaux 2-D formés par les bisamidinium et hexacyanométallates. La figure 38b représente un de ces hexamères d'eau (en rouge), ainsi que la manière dont ils sont connectés aux bisamidinium et cyanométallates appartenant à deux réseaux 2-D différents (l'un représenté en vert et l'autre en bleu). 2 des 6 molécules d'eau de l'hexamère sont en effet reliées par des liaisons de type O···H-N avec les cations bisamidinium (distances O-N de 2,72 à 2,74 Å), 2 autres le sont par des liaisons de type O-H···NC avec les groupements CN des cyanométallates (distances O-N de 2,93 à 2,95 Å) ainsi que par des liaisons de type O··H···O avec les extrémités hydroxyles des cations bisamidinium (distances O-O de 2,84 Å). Les réseaux 2-D formés par les bisamidinium et hexacyanométallates sont ainsi reliés entre eux par l'intermédiaire de ces hexamères d'eau, si bien que l'architecture globale peut être considérée comme un réseau tridimensionnel par liaisons H de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₂[M(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆.

La déshydratation de ces cristaux a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG) et montre que la perte des molécules d'eau dans la structure par chauffage est totale au delà de 155°C (pour une vitesse de chauffe de 10°C/min), et est indépendante de la nature du métal (figure 39a). La monocristallinité est cependant perdue lors de ce processus de déshydratation, si bien que la structure cristalline du composé déshydraté n'a pas pu être obtenue. Cette perte de la monocristallinité n'est guère étonnante compte tenu du fait que l'eau fait partie intégrante de l'édifice tridimensionnel, si bien que la perte de l'eau provoque probablement un profond changement structural, en particulier entre les plans 2-D formés entre Bad Benz3OH.2H⁺ et $M^{II}(CN)_6^{4-}$. En revanche, le caractère cristallin ne semble pas être

perdu puisque cette déshydratation est parfaitement réversible : la même quantité d'eau est réabsorbée après une semaine l'air ambiante.



Figure 39 : Courbes ATG obtenues pour $[M(CN)_6^{4^-}][Bad Benz3OH.2H^+]_2[H_2O]_6$ (M = Fe en rouge, ou Ru en bleu) en chauffant à 10°C/min (a) ou en isotherme à 35°C sous flux de N_2 de 10 ml/min (b).

La figure 39b montre qu'en chauffant les cristaux à 35°C sous flux de N₂, on observe par ATG une perte partielle des molécules d'eau (3,2 % en masse, soit approximativement l'équivalent de 1,6 molécule d'eau sur les 6 présentes). Le caractère monocristallin est revanche préservé lors de ce processus. L'analyse structurale montre que sur les trois différents types de molécules d'eau présentes dans l'hexamère, seul un type a été libéré partiellement. En effet, d'après la DRX, le taux d'occupation de l'atome d'oxygène O3 (et son équivalent O3') de la figure 33b n'est plus que de 0,4. Le fait que ce soit précisément la molécule d'eau contenant O3 qui soit évacuée est assez prévisible compte tenu du fait qu'elle n'est impliquée que dans 2 liaisons H alors que les molécules contenant O1 et O2 sont impliquées dans respectivement 3 et 4 liaisons H. On pourrait néanmoins s'attendre à ce que O2 parte également une fois O3 libéré (puisqu'il ne devrait alors n'être impliqué que dans 2 liaisons H), or, toujours d'après la DRX, la perte de O3 est accompagnée par la formation d'une nouvelle liaison H entre O2 et O2' : la distance O2-O2' passe de 3,26 Å avant la déshydratation partielle à 3,00 Å lorsque O3 est partiellement libéré. La molécule d'eau contenant O2 reste donc impliquée dans 3 liaisons H une fois O3 évacuée.

Comme avec le système avec le Bad Benz3.2H⁺, et grâce à l'isostructuralité entre $[Fe(CN)_6^{4-}][Bad Benz3OH.2H^+]_2[H_2O]_6$ et $[Ru(CN)_6^{4-}][Bad Benz3OH.2H^+]_2[H_2O]_6$, nous avons exploité la différence de couleur entre les deux types de cristaux pour mettre en évidence la formation de solutions solides et de cristaux composite.



Figure 40 : a) Photographie de cristaux de [Bad Benz3OH.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆ (à gauche), de [Bad Benz3OH.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆ (à droite), ainsi que de la solution solide obtenue en combinant Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ avec Bad Benz3OH.2H⁺ avec des rapports Fe^{II}(CN)₆⁴⁻/Ru^{II}(CN)₆⁴⁻ de 1/1 (au centre), b) Photographie d'un cristal composite de génération I dont le cœur rouge est à base de Fe^{II} et dont la couche extérieure incolore est à base de Ru^{II}.

Sur la photographie de la figure 40a sont représentés des cristaux jaune pale/incolore de $[Ru(CN)_6^{4-}][Bad Benz3OH.2H^+]_2[H_2O]_6$ à gauche, à droite sont représentés des cristaux rouges de $[Fe(CN)_6^{4-}][Bad Benz3OH.2H^+]_2[H_2O]_6$, et au centre sont représentés des cristaux orangés de la solution solide obtenue à partir d'un mélange équimolaire de $Ru(CN)_6^{4-}$ et $Fe(CN)_6^{4-}$. Là aussi, les paramètres de maille trouvés pour la solution solide sont intermédiaires entre ceux des phases pures, en accord avec la loi de Végard²⁸.

La photographie de la figure 40b représente un cristal composite résultant d'une croissance épitaxiale tridimensionnelle de l'espèce à base de Ru (incolore) autour d'un cristal germe à base de Fe (rouge orangé), l'épitaxie de la croissance ayant été confirmée par DRX sur monocristaux comme précédemment décrit (partie IV.1.b).

4) Influence des extrémités fluorées

Aucun cristal de taille et de qualité suffisante n'a pu être obtenu directement à partir de Bad Benz3tétraF.2H⁺ et de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ ou Ru^{II}(CN)₆⁴⁻. En effet, seules des poudres cristallines apparaissent, même lors de diffusions à très faible concentration. En revanche, et de manière surprenante, des cristaux oranges de [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ ont pu être obtenus en partant, non pas de ferrocyanure de potassium, mais de ferricyanure de potassium (K₃Fe^{III}(CN)₆) : alors que quelques cristaux jaunes à base de Bad Benz3tétraF.2H⁺ et de Fe^{III}(CN)₆³⁻ se forment après quelques jours (voir partie V/3 de ce chapitre), des plaquettes cristallines oranges apparaissent après quelques semaines, alors que les cristaux jaunes disparaissent progressivement.

L'analyse structurale de ces plaquettes oranges révèle que le composé obtenu est en tout point similaire à celui décrit précédemment avec Bad Benz3.2H⁺ et Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ : le Bad Benz3tétraF.2H⁺ forme avec Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ des réseaux bidimensionnels de stœchiométrie 2:1, représentés sur la figure 41a, et schématisés par la figure 41b.



Figure 41 : a) Portion du réseau moléculaire 2-D formé avec Bad Benz3tétraF.2H⁺ et Fe(CN)₆⁴⁻,
b) représentation schématique de ce réseau, les briques grises représentant le
Bad Benz3tétraF.2H⁺, les briques cyans représentant les tétraanions ferrocyanure.

Comme avec le Bad Benz3.2H⁺, chaque ferrocyanure est lié à la fois par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène à deux cations bisamidinium (formant ainsi des réseaux 1-D anioniques le long de l'axe *b*), et par un mode bis(monohapto) à deux autres cations bisamidinium (reliant les réseaux 1-D anioniques entre eux et aboutissant ainsi au réseau 2-D neutre), les distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC étant de 2,83 à 2,94 Å.

Là aussi, les réseaux 2-D formés sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'octamères d'eau par des liaisons de type O^{...}H-N avec les bisamidinium (distances O-N de 2,74 Å) et O-H^{...}NC avec les ferrocyanures (distances O-N de 2,89 à 2,96 Å). L'architecture globale peut donc être considérée comme un réseau tridimensionnel de formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (figure 42b).



Figure 42 : *a)* octamère d'eau composé d'un hexagone en conformation chaise, connecté à deux molécules d'eau exocycliques, les distances O-O pour les liaisons hydrogène de type O-H…O sont de 2,78 à 2,95 Å, b) Portion du réseau moléculaire 3-D formé par liaisons H entre les réseaux 2-D précédemment décrits et les octamères d'eau.

Même si la forme et la solubilité des cristaux oranges obtenus avec Bad Benz3tétraF.2H⁺ sont très différentes de celles avec Bad Benz3.2H⁺, la substitution de deux atomes d'hydrogène terminaux sur le bisamidinium par des atomes de fluor ne modifie donc pas le type d'assemblage obtenu avec $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$.

Bien que les cristaux aient été obtenus au départ à partir de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, cette analyse structurale suggère plutôt la présence de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{4-}$ dans la structure finale, d'une part en raison de la stœchiométrie de 2 :1 entre les bisamidinium et les hexacyanométallates, et d'autre part en raison de distances moyennes Fe-C de 1,920(3) Å, en accord avec un degré d'oxydation (II) du fer (dans $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$, la distance Fe-C moyenne est de 1,94 Å). De plus, tous les cristaux à base de bisamidinium et de ferrocyanure obtenus jusqu'à présent sont de couleur orange (alors que les cristaux à base de ferricyanure sont jaunes).

Le degré d'oxydation du métal a également été confirmé par spectroscopie infrarouge. En effet, la fréquence d'élongation $C\equiv N$ est très sensible au degré d'oxydation du métal³². Comme le montre la figure 43, la bande d'élongation $v_{C\equiv N}$ des cristaux jaunes fraîchement préparés à partir de Fe^{III}(CN)₆³⁻ et de Bad Benz3tétraF.2H⁺ se situe à 2120 cm⁻¹ (en bleu), alors qu'après trois semaines, cette bande d'élongation a quasiment disparu, alors qu'une nouvelle est apparue vers 2060 cm⁻¹ (en vert), soit exactement à la même fréquence de vibration que la poudre cristalline orange obtenue à partir de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et de Bad Benz3tétraF.2H⁺ (en rouge).



Figure 43 : Spectre IR entre 1900 et 2500 cm⁻¹ de cristaux jaunes fraichement préparés à partir de Bad Benz3tétraF.2H⁺ et de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (en bleu), de la poudre cristalline orange obtenue à partir de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (en rouge) et du mélange de cristaux jaunes et oranges obtenu après 3 semaines à partir de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (en vert).

Par comparaison avec les fréquences d'élongation généralement obtenus avec les ferro- et ferricyanures³³, ceci montre clairement une réduction du Fe(III) en Fe(II), bien que nous n'ayons pu déterminer le mécanisme de cette réaction (nature de l'espèce oxydée). L'étude des potentiels redox de ces cyanométallates de Bad Benz3tétraF.2H⁺ devrait permettre d'apporter des éléments de réponse à cette réaction. Cependant, la solubilité de ces espèces est trop faible pour permettre une étude par simple voltampérométrie cyclique.

De la même manière, le même type de cristal, à base de $Cr^{II}(CN)_{6}^{4-}$ ou $Co^{II}(CN)_{6}^{4-}$ et de formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₂[M(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ (M = Cr, Co), a pu être obtenu en partant de $Cr^{III}(CN)_{6}^{3-}$ ou $Co^{II}(CN)_{6}^{3-}$. L'analyse structurale montre que les anions $Cr^{II}(CN)_{6}^{4-}$ ou $Co^{II}(CN)_{6}^{4-}$ forment avec les cations bisamidinium le même type de réseau 2-D, reliés entre eux par des octamères d'eau : les composés obtenus sont isostructuraux à celui à base de Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ (voir données cristallographiques en annexe). La formation de ces composés stables par réduction de $Cr^{III}(CN)_{6}^{3-}$ ou $Co^{II}(CN)_{6}^{3-}$ est d'autant plus étonnante et intéressante que $Cr^{II}(CN)_{6}^{4-}$ et $Co^{II}(CN)_{6}^{4-}$ sont instables en solution aqueuse en l'absence de cations coordinants, et se décomposent en $Cr^{II}(CN)_{5}^{3-34}$ et $Co^{II}(CN)_{5}^{3-35}$. Les interactions par liaisons H avec les bisamidinium semblent donc stabiliser cet état. A notre connaissance, ceci constitue les premiers exemples de structures cristallines contenant les tectors $Cr^{II}(CN)_{6}^{4-}$ et $Co^{II}(CN)_{6}^{4-}$, puisque des cristaux à base de $Cr^{III}(CN)_{6}^{3-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{3-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{4-}$ et $Co^{II}(CN)_{6}^{4-}$, puisque des cristaux à base de $Cr^{III}(CN)_{6}^{3-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{3-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{4-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{4-}$, puisque des cristaux à base de $Cr^{III}(CN)_{6}^{3-}$ et $Co^{III}(CN)_{6}^{4-}$.

Dans le cas du Cr, dans le même tube de cristallisation, contenant donc à la fois des cristaux à base de $Cr^{II}(CN)_6^{4-}$ (de formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₂[Cr(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈) et des cristaux à base de $Cr^{III}(CN)_6^{3-}$ (de formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈), un troisième type de cristal (incolore de forme hexagonale) a également pu être observé et caractérisé par DRX. Celui-ci a pour formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₅[Cr(CN)₆]₃[H₂O]₂₂. Une telle stœchiométrie entre les tectons bisamidinium et les tectons hexacyanochromate suggère la présence de deux degrés d'oxydation différents pour les atomes de chrome dans le même cristal (deux trianions $Cr^{II}(CN)_6^{3-}$ pour un tétraanion $Cr^{II}(CN)_6^{4-}$, respectant ainsi la neutralité du système). Même si ces cristaux peuvent être isolés manuellement, il n'a pas été possible d'en isoler une quantité suffisante pour effectuer une analyse IR. Cependant, au regard des résultats précédemment obtenus (réduction spontanée de $Cr^{III}(CN)_6^{3-}$ en $Cr^{II}(CN)_6^{4-}$ et présence des deux degrés d'oxydation dans le tube de cristallisation), il est raisonnable de penser qu'il s'agisse bien là d'un composé à valence mixte³⁶.

L'analyse structurale montre que le Bad Benz3tétraF.2H⁺ forme par liaisons H avec les hexacyanochromates et les molécules d'eau un réseau 3-D relativement complexe. Celui-

ci contient le même type de réseau 2-D plan que décrit précédemment (représenté sur la figure 44a), où chaque hexacyanochromate est lié à la fois par un mode bis(chélate) de liaisons hydrogène à deux cations bisamidinium et par un mode bis(monohapto) à deux autres cations bisamidinium, les distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC étant ici de 2,83 à 2,99 Å. Ces réseaux 2-D sont reliés entre eux par liaisons H par l'intermédiaire de dodécamères d'eau, ainsi que par des cations bisamidinium et anions hexacyanochromate (rapport 1:1). L'architecture tridimensionnelle résultante est représentée sur la figure 44b).



Figure 44 : *b)* Portion du réseau moléculaire 3-D de formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₅[Cr(CN)₆]₃ [H₂O]₂₂, formé par une succession le long de l'axe c de réseaux 2-D représentés en a), d'oligomères d'eau connectés à des cations bisamidinium et à des anions hexacyanochromate.

En conclusion, nous avons vu que les hexacyanométallates $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ forment généralement avec les cations bisamidinium utilisés des réseaux 2-D de stœchiométrie 1:2. Dans le cristal, ces réseaux 2-D sont connectés entre eux par liaisons H avec des molécules d'eau, ou séparés par les chaînes propyles. La différence de couleur entre les composés à base de Fe^{II} et de Ru^{II} nous a conduit à exploiter l'isostructuralité entre ces composés pour mettre en évidence la possibilité de former des solutions solides ainsi que des cristaux composites à couches multiples. La formation d'un composé susceptible d'être à valence mixte a également été mise en évidence avec Bad Benz3tétraF.2H⁺.

Après avoir décrit les réseaux moléculaires obtenus avec les tétracyanométallates, les dicyanométallates et les hexacyanométallates $M^{II}(CN)_6^{4-}$, voyons à présent les résultats obtenus avec les hexacyanométallates $M^{III}(CN)_6^{3-}$ avant de clore ce chapitre. Nous verrons en particulier que l'intérêt de la fonctionnalisation des cations bisamidinium prend ici tout son sens.

V/ Réseaux moléculaires à base de bisamidinium et $M(CN)_6^{3-}$ (M = Fe^{III}, Co^{III}, Cr^{III}).³⁷

Les précédents travaux au laboratoire^{7,38} ont montré que le Bad Benz3.2H⁺ forme avec les hexacyanométallates trisanioniques $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) des réseaux bidimensionnels « en nid d'abeille », dont le motif de base est représenté sur la figure 42a, et schématisé sur la partie gauche de la figure 45.



Figure 45 : *a)* Motif de base du réseau 2-D formé avec Bad Benz3.2H⁺ et $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr), b) Portion du réseau 1-D formé par les molécules d'eau.

Chaque hexacyanométallate est connecté à trois bisamidinium et chaque bisamidinium est connecté à deux hexacyanométallates respectivement par des modes tris- et bis(dihapto) de liaisons H assistées par des charges (distances N-N de 2,84 à 2,99 Å). Ce mode de reconnaissance conduit à la formation d'un réseau 2-D neutre de topologie (6,3) et de stœchiométrie 3:2 entre dications et dianions.

Ces réseaux 2-D s'empilent de manière éclipsée le long de l'axe *a* et forment des canaux hexagonaux déformés occupant 16 % du volume total du cristal³⁹. Ces canaux sont occupés par 7 molécules d'eau par unité formulaire^{*}. Six d'entre-elles forment, par liaisons hydrogène, des réseaux 1-D composés d'hexagones interconnectés par des tétragones (figure 45b). Cinq des sept molécules d'eau présentes sont également reliées aux hexacyanométallates par des liaisons H de type O-H^{...}NC (distances O-N de 2,85 à 2,99 Å). Puisque les réseaux d'eau sont connectés et sont perpendiculaires aux réseaux 2-D formés par les bisamidinium et hexacyanométallates, l'architecture globale peut être considérée comme un réseau 3-D de formule [Bad Benz3.2H⁺]₃[M^{III}(CN)₆³⁻]₃[H₂O]₇ (M = Fe, Co, Cr). Remarquons également une alternance de la chiralité au niveau de la seconde sphère de coordination du métal (de type Δ ' et Λ ') si bien que l'architecture globale est achirale³⁸.

^{*} Chacune des deux molécules d'eau en haut à droite et en bas à gauche ont un taux d'occupation de ½, le six autres molécules d'eau ayant un taux d'occupation de 1.

Cependant, alors que les cristaux à base de Fe et de Co sont isostructuraux (triclinique, groupe d'espace P-1 – voir données cristallographiques en annexe), les cristaux à base de Cr présentent une symétrie plus élevée (monoclinique, groupe d'espace $P2_1/n)^8$. Ceci est du à un empilement différent des motifs de base composant les réseaux 2-D en nid d'abeille (figure 46). Dans chacun des cas, l'homogénéité et l'unicité de la phase cristalline ont été confirmées par diffraction des rayons X sur poudre.



Figure 46 : Représentation schématique des deux types de pavage des réseaux 2-D obtenus par association de Bad Benz3.2H⁺ et $M(CN)_6^{3-}$: a) avec M = Fe ou Co, b) avec M = Cr. Les cercles gris représentent les centres métalliques.

Nous avons donc vu que la combinaison de Bad Benz3.2H⁺ et $M(CN)_6^{3-}$ conduit à la formation de réseaux 2-D en nid d'abeille, dont l'empilement forme des canaux hexagonaux déformés occupés par des molécules d'eau. Puisque les extrémités des tectons bisamidinium pointent vers l'intérieur des canaux, il devrait être possible de moduler les caractéristiques de ces canaux en modifiant la nature des extrémités des cations (figure 47). On peut ainsi parler de « décoration », ou de fonctionnalisation des cavités.



Figure 47 : A gauche, représentation schématique de l'assemblage obtenu par combinaison de Bad Benz3.2H⁺ et $M^{III}(CN)_6^{3-}$, à droite, représentation schématique du type d'assemblage attendu en fonctionnalisant les extrémités du Bad Benz3.2H⁺.

... ce que l'on souhaite étudier

Ce qui a été fait...

L'objectif est donc de vérifier d'une part que les différents substituants aux extrémités du cation Bad Benz3.2H⁺ n'induisent pas de modification du mode d'assemblage, mais aussi et surtout d'étudier l'influence des différents substituants sur les caractéristiques physicochimiques des canaux. En particulier, il est raisonnable de supposer que la fonctionnalisation de ces canaux par des groupements alkyles ou fluorés devrait diminuer le caractère hydrophile des canaux, alors que la fonctionnalisation par des groupements hydroxyle devrait l'accentuer.

1) Influence des extrémités hydroxyle - étude comparative des propriétés thermiques.³⁷

Comme avec le Bad Benz3.2H⁺, la combinaison en phase aqueuse du Bad Benz3OH.2H⁺ avec $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation de cristaux en grande quantité (voir partie expérimentale). Dans un premier temps, ceux-ci ont pu être analysés par DRX sur monocristaux.

a) Description du réseau

L'analyse structurale montre que l'assemblage résultant est très similaire à celui précédemment décrit avec Bad Benz3.2H⁺: l'interconnexion entre $M(CN)_6^{3-}$ et Bad Benz3OH.2H⁺ est identique: chaque hexacyanométallate est connecté à trois cations bisamidinium par un mode tris(dihapto) de liaisons H assistées par des charges, et inversement chaque bisamidinium est connecté à deux hexacyanométallates par un mode bis(dihapto) de liaisons H assistées par un mode bis(dihapto) de liaisons H assistées par charges (distances N-N pour les liaisons H de type N-H···N de 2,87 à 2,95 Å). Comme précédemment, ce mode de reconnaissance conduit à la



Figure 48 : Motif de base du réseau 2-D formé avec Bad Benz3OH.2H⁺ et $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr), les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont ici représentés en vert afin de différencier de ceux du Bad Benz3OH.2H⁺.

formation d'un réseau 2-D de topologie $(6,3)^{19}$, dont l'empilement le long de l'axe *a* crée des canaux (hexagones déformés). Le motif de base de ce réseau 2-D est représenté sur la figure 48.

L'empilement de ces motifs est identique quelque soit la nature du métal et est analogue à celui observé dans le cas du Cr avec Bad Benz $3.2H^+$ (figure 46b – groupe d'espace P2₁/n). La diffraction des rayons X sur poudre révèle la présence d'une phase unique pour chaque hexacyanométallate.

Concernant la partie organique, tous les groupements hydroxyle des cations bisamidinium sont en position axiale. De plus, certains de ces groupements (2 sur 3) interagissent entre eux par liaisons H de type O-H^{...}O (distance O-O de 2,81 à 2,83 Å). Comme attendu, ces groupements hydroxyle pointent vers l'intérieur des canaux. Ces derniers sont également occupés par des molécules d'eau, occupant la totalité du volume disponible des canaux (soit 12 $\%^{39}$). Bien que le volume disponible dans ces canaux soit plus petit d'environ 4 % par rapport au système précédent (sans les extrémités OH), en raison précisément des groupements hydroxyles qui diminuent le volume disponible des canaux, le nombre de molécules d'eau est ici de 8 par unité formulaire (soit 1 de plus que précédemment). Sur ces 8 molécules d'eau, 6 forment entre-elles des hexamères discrets par des liaisons de type O-H^{...}O (distance O-O de 2,70 à 3,02 Å). Ces molécules d'eau sont également reliées par liaisons H à l'armature « hôte », non seulement avec les atomes d'azote des hexacyanométallates (distance O-N de 2,81 à 2,90 Å), mais aussi avec les extrémités hydroxyles des bisamidinium (soit en tant que donneurs ou accepteurs ; distances O-O de 2,66 à 2,77 Å) (figure 48).

La présence de ces liaisons H supplémentaires par rapport au système précédemment décrit avec Bad Benz3.2H⁺ suggère donc fortement que les molécules d'eau sont d'avantage liées au « réseau hôte » (caractère hydrophile plus accentué), si bien que la déshydratation de ce composé devrait avoir lieu à une température plus élevée.

b) Etude de la déshydratation par thermogravimétrie

L'étude de la déshydratation par ATG pour chacun des deux systèmes confirme le caractère hydrophile plus marqué avec Bad Benz3OH.2H⁺. En effet, comme le montre la figure 49, les composés sont totalement déshydratés vers 100°C avec Bad Benz3.2H⁺ alors qu'ils le sont totalement que vers 140°C avec Bad Benz3OH.2H⁺, dans les même conditions (chauffage à 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min, pour une masse de 10 mg de composé).



Figure 49 : Nombre de molécules d'eau^{*} en fonction de la température, obtenu à partir des courbes ATG de [Bad Benz3.2H⁺]₃[$M(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]_n (a) et de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[$M(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]_n (b) (M = Fe en rouge, Co en bleu, Cr en vert). Les incertitudes ont été estimées en considérant plusieurs mesures.

En utilisant des vitesses de chauffe plus faibles, les composés sont cependant déshydratés à des températures plus basses, mais la différence entre les deux systèmes demeure toujours significative. La nature du métal ne semble pas avoir d'influence majeure sur le processus de déshydratation, même si des petites différences sont observées avec Bad Benz3OH.2H⁺ (figure 49b).

De plus, en supposant qu'il n'y a plus aucune molécule d'eau à 180°C (hypothèse raisonnable dans la mesure où il n'y a plus de variation de masse), l'analyse par ATG confirme la présence d'environ 7 et 8 molécules d'eau^{*} par unité formulaire pour les systèmes avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺ respectivement.

Ceci montre donc clairement que la décoration des canaux par des groupements hydroxyle permet d'augmenter le caractère hydrophile et la température de déshydratation des composés ainsi formés.

La réhydratation est également possible : après deux jours à l'air libre, les cristaux ont récupéré la totalité de l'eau initialement présente d'après l'ATG. De plus, des mesures par DRXP pour chacun des deux systèmes confirment la conservation du caractère cristallin, même après plusieurs cycles de déshydratation/réhydratation.

Même si certains cristaux deviennent striés durant le processus de déshydratation, un grand nombre d'entre eux conservent leur monocristallinité, permettant ainsi de caractériser

^{*} Le nombre « n » de molécules d'eau a été calculé à partir des valeurs issues de l'ATG, en utilisant l'équation $n=M_D(m_T-m_f)/m_f/m_W$, où M_D est la masse moléculaire calculée pour le composé déshydraté, m_T est la masse mesurée à une température T, m_f est la masse à 180°C et m_W est la masse d'une molécule d'eau.

les phases déshydratées par DRX sur monocristal, et ceci pour chacun des deux systèmes et pour chaque métal.

c) Analyse structurale des composés déshydratés

Cette conservation de la monocristallinité est très dépendante des conditions de déshydratation: de manière surprenante, un chauffage rapide de 10 °C / min sous flux de N₂ permet une meilleure conservation qu'un chauffage très lent ou un simple flux de N₂ à 35°C (permettant aussi la déshydratation, mais avec perte de la monocristallinité).

Avec le Bad Benz3.2H⁺, la structure de la phase déshydratée montre que l'architecture demeure quasiment inchangée (figure 50a): le groupe d'espace reste identique (P-1 avec Fe et Co, P2₁/n avec Cr), et seule une petite diminution des paramètres de maille est observée (Δ Vmaille = - 4.1 %). Les canaux vides occupent à présent 11 % du volume total³⁹.



Figure 50 : Structures avant (en haut) et après (en bas) déshydratation de [Bad Benz3.2H⁺]₃[$M(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₇ (a) et de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[$M(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₈ (b).

Avec Bad Benz3OH.2H⁺, le groupe d'espace demeure également inchangé après déshydratation. En revanche, l'analyse structurale révèle une importante compression le long de l'axe *b* (- 2.66 Å, soit - 12 %), témoignant ainsi de la grande flexibilité et de la robustesse de ce type de réseau par liaisons H. Le volume de la maille a diminué de 11 % si bien
qu'aucune cavité vide significative n'apparaît (seulement 4 % du volume est inoccupé³⁹). La force motrice de cette compression selon *b* est la réorganisation des liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyle portés par les cations bisamidinium (figure 50b). En effet, de nouvelles liaisons H de type O-H^{...}N se forment au cours de la déshydratation entres certains groupements hydroxyle des bisamidinium et certains hexacyanométallates entre deux réseaux 2-D consécutifs (distances O-N de 2,81 à 2,85 Å). De plus, alors que sous la forme hydratée, les liaisons H entre les groupements hydroxyle des bisamidinium sont présentes dans le même réseau 2-D, celles-ci interviennent ici entre deux réseaux 2-D consécutifs (distances O-O de 2,79 à 2,88 Å). Ainsi, l'architecture globale peut être décrite comme un réseau 3-D par liaisons hydrogène.

Remarquons également que deux des six cations bisamidinium ont subi un changement de conformation tel que les groupements hydroxyle sont passés d'une position axiale à une position équatoriale.

Les cas décrits ici constituent l'un des rares exemples de déshydratation de monocristal à monocristal dans les réseaux par liaisons hydrogène⁴⁰, et particulièrement pour les réseaux hybrides organiques/inorganiques⁴¹.

L'incorporation d'autres solvants a également été étudiée. Nous avons montré qu'en immergeant pendant quelques jours des cristaux déshydratés pour chacun de ces systèmes dans des solvants apolaires ou peu polaires (cyclohexane, n-hexane, Et₂O, THF et dioxane), ces solvants n'étaient pas incorporés. Cependant, l'utilisation de solvants non distillés a conduit quelques fois à une réhydratation de monocristal à monocristal, montrant ainsi la grande affinité et la sélectivité de ces composés vis-à-vis de l'eau. L'incorporation de MeOH (préalablement distillé) semble toutefois possible d'après les mesures par ATG : on observe en effet une perte totale de solvant vers 60°C, correspondant à une baisse d'environ 5 % en masse. Cependant, aucune autre caractérisation n'a été effectuée.

L'adsorption de gaz est actuellement en cours d'étude (collaboration A. Comotti, Université de Milan). Les études préliminaires montrent que ces composés ont une porosité nulle vis-à-vis de N_2 .

d) Autres propriétés thermiques – transitions de phases

La déshydratation a également été étudiée par DSC pour chaque type de cristaux (sous N₂, 10°C/min). Pour [Bad Benz3.2H⁺]₃[M(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ (M = Fe, Co, Cr), la DSC montre un processus endothermique autour de 95°C correspondant à la perte des molécules d'eau (figure 51a). Le second processus endothermique, correspondant à la décomposition de l'échantillon, a lieu vers 240°C pour Fe et Cr, et vers 300°C pour Co.

Pour [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[M(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈, les températures de décomposition sont identiques (240°C avec Fe et Cr, 300°C avec Co). De manière inattendue, on observe en outre avec Fe une transition de phase vers 176°C, après la déshydratation et avant la décomposition (figure 51b). En effet, en chauffant l'échantillon de 25°C à 200°C, on observe d'abord un premier processus endothermique autour de 95°C correspondant à la déshydratation, puis un second processus endothermique vers 176°C. En refroidissant ensuite l'échantillon jusqu'à 120°C, on observe un processus exothermique vers 170°C. La surface entre les deux pics opposés est approximativement la même, indiquant ainsi la réversibilité de la transition. Enfin, en chauffant à nouveau l'échantillon jusqu'à 400°C, le même pic endothermique est observé vers 176°C, avant la décomposition vers 240°C.

Le même type de transition réversible a également été observée avec Co, mais à des températures différentes (figure 51c) : en chauffant, on observe la transition endothermique vers 120°C, et la transition exothermique en refroidissant vers 80°C. En raison d'un recouvrement entre le pic correspondant à la déshydratation et celui correspondant à cette transition, le même processus a été étudié à une vitesse de chauffe plus lente (2°C/min), et confirme la similarité entre Co et Fe (figure 51d). En revanche, aucune transition n'a été observée avec Cr : celle-ci se situe probablement au-delà de la température de décomposition.



Figure 51 : Courbes ATG (en bleu) et DSC (en rouge) à 10 °C/min pour [Bad Benz3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ (a), pour [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (b), pour [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ avec une vitesse de chauffe de 2°C/min (d).

Afin d'étudier cette transition de phase observée par DSC, des mesures DRXP à température variables ont été réalisées par Dr. T. Devic (Université de Versailles) sur des cristaux de $[Fe(CN)_6^{3-}]_2[Bad Benz3OH.2H^+]_3[H_2O]_8$ et $[Co(CN)_6^{3-}]_2[Bad Benz3OH.2H^+]_3$ $[H_2O]_8$. Les diffractogrammes DRXP ont été enregistrés de 20°C à 200°C puis de 200°C à 20°C, par pas de 10°C et avec un délai de 15 minutes entre chaque mesure. Les thermodiffractogrammes indiquent clairement que les solides restent cristallins tout au long de la mesure. Avec Fe, un premier changement de phase a lieu vers 50°C et correspond à la déshydratation (figure 52a). Cette première phase déshydratée reste stable jusque vers 170°C. A partir de cette température et jusqu'à 200°C, on observe une nouvelle phase correspondant à la deuxième phase déshydratée mise en évidence par DSC. En refroidissant l'échantillon, on observe le processus inverse, confirmant la réversibilité à la fois de la déshydratation et de la transition de phase.



Figure 52 : Thermodiffractogrammes DRXP obtenus en augmentant/diminuant la température pour $[Fe(CN)_6^{3^-}]_2[Bad Benz3OH.2H^+]_3[H_2O]_8(a)$ et $[Co(CN)_6^{3^-}]_2[Bad Benz3OH.2H^+]_3[H_2O]_8(b)$. Par soucis de clarté, les différentes phases sont représentées de couleurs différentes (en rouge pour la forme hydratée, en bleu pour la première forme déshydratée et en vert pour la seconde forme déshydratée.

Puisque la transition de phase observée vers 176°C n'a pas été observée avec le Bad Benz3.2H⁺, on peut supposer que celle-ci implique les groupements hydroxyles pointant vers l'intérieur des cavités. Or, l'analyse structurale des formes hydratées et déshydratées a montré que la perte des molécules d'eau induisait un changement de la taille et de la forme des canaux. En effet, la forme hexagonale déformée initiale est transformée en une forme plus rectangulaire plus petite après déshydratation sous l'effet de la formation de liaisons H de type O-H^{...}NC (figure 50b). En considérant la position des pics observés sur le thermodiffractogramme, on constate que la seconde phase déshydratée est très similaire à la phase hydratée. Il est donc raisonnable de supposer que cette seconde phase déshydratée a une forme et des paramètres de maille similaires à la forme hydratée, soit des canaux plutôt hexagonaux déformés que rectangulaires. Cette explication impliquerait donc une rupture des liaisons de type O-H^{...}NC (processus endothermique).

Le même type de comportement a été observé avec $[Co(CN)_6^{3-}]_2[Bad Benz3OH.2H^+]_3[H_2O]_8$ (figure 52b).

En conclusion, nous avons démontré que la combinaison des dications Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺ avec les complexes trianioniques $[M(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation de réseaux 2-D robustes en nid d'abeille par liaisons H assistées par des charges. L'empilement de ces réseaux 2-D de manière éclipsée le long de l'axe *a* crée des canaux occupés par des molécules d'eau. Chacun de ces six types de cristaux poreux a pu être caractérisé par DRX sur monocristal à l'état hydraté ainsi que sous forme déshydratée, et est stable jusqu'à 240-300°C. Comme prévu, l'utilisation du Bad Benz3OH.2H⁺ permet de décorer les canaux formés par des groupements hydroxyle, ce qui a pour effet d'augmenter la température correspondant à la perte totale des molécules d'eau d'environ 40°C. Ceci montre qu'il est possible de contrôler le caractère hydrophile des canaux par la fonctionnalisation adéquate des tectons et donc de contrôler les interactions entre les molécules d'eau et les parois des canaux.

Qu'en est-il à présent si l'on désire augmenter la température de libération de l'eau de seulement 10 ou 20°C et non de 40°C ? Nous allons voir que la formation de solutions solide peut constituer une réponse simple à ce problème dans le cas de systèmes isostructuraux.

e) solutions solides : vers un moyen d'ajuster les propriétés thermiques

Nous avons vu préalablement qu'il est possible d'exploiter le caractère isomorphe entre deux espèces cristallines pour la formation de solutions solides. Comme déjà mentionné précédemment, avec Bad Benz3.2H⁺ les trois composés obtenus (avec Fe, Co et Cr) ne sont pas tous isostructuraux : avec Fe et Co, les composés obtenus cristallisent dans le groupe d'espace P-1, alors que les cristaux à base de Cr cristallisent dans un groupe d'espace de symétrie plus élevée (P2₁/n).

En revanche, avec Bad Benz3OH.2H⁺, les trois composés obtenus (avec Fe, Co et Cr) sont isomorphes : ils cristallisent dans le même groupe d'espace $(P2_1/n)$, ont des métriques très proches, et sont par ailleurs isomorphes à [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇. Ceci est résumé dans le tableau 3.

	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃	[Bad Benz3.2H ⁺] ₃
	$[Fe(CN)_6^{3-}]_2[H_2O]_8$	$[Co(CN)_6^{3-}]_2[H_2O]_8$	$[\mathbf{Cr}(\mathbf{CN})_{6}^{3-}]_{2}[\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}]_{8}$	$[\mathbf{Cr}(\mathbf{CN})_{6}^{3-}]_{2}[\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}]_{7}$
a (Å)	7,0978(5)	7,1180(10)	7,1190(2)	7,1142(4)
b (Å)	22,2254(16)	22,252(4)	22,3250(6)	21,4319(13)
c (Å)	20,6357(12)	20,508(4)	21,0110(6)	20,9403(13)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	92,363(3)	92,239(6)	92,8190(17)	91,702(2)
γ (°)	90	90	90	90
$V(A^3)$	3252.5(4)	3245.8(10)	3335.27(16)	3191.4(3)

Tableau 3 : Paramètres de maille de [Bad Benz3.2H⁺]₃[$Cr(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₇ et de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[$M(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₈ pour M = Cr, Fe et Co enregistrés à 173 K.

De ce fait, en utilisant $Cr(CN)_6^{3-}$, il devrait être possible de créer des solutions solides cristallines contenant à la fois Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺. Les canaux hexagonaux déformés devraient donc, en moyenne, n'être décorés que partiellement par les extrémités OH (représenté schématiquement sur la figure 53).



Figure 53 : *Représentation schématique de la formation d'une solution solide où l'on fait varier ici la nature du cation bisamidinium. Notons que la disposition relative des deux types de bisamidinium est aléatoire et statistique, la disposition représentée ici n'est donc que l'une des dispositions possibles.*

Par conséquent, le caractère hydrophile moyen des canaux devrait être intermédiaire entre ceux des deux phases pures, et devrait dépendre de la proportion relative entre les deux cations bisamidinium. Sur la figure 54 sont représentées les courbes ATG des solutions solides obtenues par combinaison dans l'eau de $Cr(CN)_6^{3-}$ avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺ avec différents rapports stœchiométriques entre les deux cations bisamidinium.



Figure 54 : Courbes ATG pour les solutions solides de formule [Bad Benz3.2H⁺]_{3y}[Bad Benz3OH.2H⁺]_{3(1-y)}[$Cr(CN)_6^{3-}$]2[H₂O]_n^{*} avec y = 1 in bleu, 0.75 en cyan, 0.5 en vert, 0.25 en orange et 0 en rouge.

Par comparaison avec les solides cristallins purs (en bleu avec Bad Benz3.2H⁺ et en rouge avec Bad Benz3OH.2H⁺), on constate que la libération des molécules d'eau dans les solutions solides a lieu à des températures intermédiaires. Néanmoins, la température de déshydratation ne semble pas varier de manière linéaire avec le rapport Bad Benz3.2H⁺/Bad Benz3OH.2H⁺. En effet, comme le montre la figure 54, le comportement thermique est quasiment identique pour y = 0,75 et y = 0,5 : toutes les molécules d'eau sont évacuées vers 110°C. Pour y = 0,25, celle-ci sont évacuées vers 135°C alors qu'elles ne le sont pas avant 140°C pour y = 0. Malheureusement, aucune structure radiocristallographique n'a pu être obtenue pour ces solutions solides : le pouvoir diffractant de ces cristaux est en effet particulièrement faible, probablement en raison d'un désordre important au niveau des parois des canaux et des molécules d'eau s'y trouvant.

Ainsi, pour ce système, nous avons donc montré la possibilité de moduler de manière continue et précise les différences de propriétés thermiques en faisant varier les proportions relatives Bad Benz3.2H⁺/Bad Benz3OH.2H⁺. Il est vraisemblable que cette approche puisse être étendue à tout autre système poreux présentant des composés isostructuraux.

^{*} Ces ratios sont ceux utilisés pour la préparation des solutions solides. Les rapports exacts dans les cristaux n'ont pas été déterminés précisément, mais l'analyse par IR indique des rapports similaires.

De la même manière, et comme pour les travaux décrits dans la partie IV de ce chapitre, il est également possible de créer des solutions solides contenant un mélange de deux ou même trois cyanométallates. En effet, puisqu'avec Bad Benz3OH.2H⁺, les trois composés obtenus (avec Fe, Co et Cr) sont isostructuraux (tableau 3), il est possible de créer des solutions solides résultant d'un mélange de ces trois métaux ayant pour formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃ [Fe_xCo_yCr_z(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (avec x + y + z = 1). La photographie de la figure 55 montre des cristaux purs à base de Fe (de couleur jaune en a), de Cr (incolore en c) et de Co (incolore en d), ainsi que des cristaux de la solution solide résultant d'un mélange équimolaire de Fe(CN)₆³⁻, de Co(CN)₆³⁻ et Cr(CN)₆³⁻ (b). Remarquons que la couleur jaune de cette solution solide est moins intense que celle des cristaux purs à base de Fe, ce qui va dans le sens d'une dilution des ions Fe(CN)₆³⁻ dans le cristal. Là encore, il est possible de moduler l'intensité de la couleur des solutions solides en jouant sur les proportions relatives entre Fe(CN)₆³⁻ et les deux autres cyanométallates (cf IV.1.a).



Figure 55 : Photographie des cristaux de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (a), [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (c) [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (d), et de la solution solide obtenue en combinant Bad Benz3OH.2H⁺ avec $Cr(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Co(CN)_6^{3-}$ avec un rapport 0,33/0,33/0,33 (b).

L'étude par spectroscopie IR montre que les nombres d'onde correspondant aux élongations C=N pour les cristaux purs à base de Fe, Co, et Cr sont respectivement de 2115, 2126 et 2129 cm⁻¹, alors que deux pics à 2114 et 2125 cm⁻¹ sont observés pour la solution solide obtenue. Compte tenu de la résolution de la mesure et de la proximité des pics d'absorption pour les composés contenant Co et Cr, l'IR confirme la présence d'*au moins* deux de ces métaux dans ces solutions solides (très vraisemblablement trois en réalité, compte tenu de la superposition probable des pics). L'analyse par spectroscopie UV-visible de ces solides devrait pouvoir confirmer cette hypothèse.

De la même manière, des solutions solides jaunes de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃ [$Fe_{0.5}Cr_{0.5}(CN)_6^{3-}$]₂[H₂O]₈ et [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[$Fe_{0.5}Co_{0.5}(CN)_6^{3-}$]₂[H₂O]₈^{*} ont aussi été

^{*} Là aussi, les ratios sont ceux utilisés pour la préparation des solutions solides. Les rapports exacts dans les cristaux n'ont pas été déterminés précisément, mais les paramètres de maille trouvés montrent des rapports similaires.

synthétisées. Comme prévue par la loi de Végard²⁸, les paramètres de maille de ces solutions solides sont intermédiaires entre ceux des phases pures (tableau 4, à comparer avec le tableau 3 page 95).

	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃	[Bad Benz3OH.2H ⁺] ₃
	$[Fe_{0.5}Cr_{0.5}(CN)_6^{3-}]_2[H_2O]_8$	$[Fe_{0.5}Co_{0.5}(CN)_6^{3-}]_2[H_2O]_8$	$[Fe_{0.33}Co_{0.33}Cr_{0.33}(CN)_6^{3-}]_2[H_2O]_8$
a (Å)	7,095(6)	7,101(9)	7,097(11)
<i>b</i> (Å)	22,220(19)	22,22(3)	22,19(3)
<i>c</i> (Å)	20,798(19)	20,57(3)	20,66(3)
α (°)	90	90	90
β (°)	92,67(3)	92,14(2)	92,53(4)
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	3275(7)	3243(13)	3252(15)
Couleur	jaune	jaune	jaune

 Tableau 4 : Paramètres de maille des solutions solides enregistrées à 173 K.

Toujours en raison de l'isostructuralité entre ces composés, nous avons également élaboré des cristaux composites avec ces systèmes, de la même manière que pour ceux présentés en IV.1.b.

f) Cristaux composite⁴²

Les précédents exemples de croissance épitaxiale tridimensionnelle ont consisté à changer uniquement la nature du métal entre les deux phases du cristal composite^{22,29}. Dans un premier temps, le même travail a été réalisé ici : les photographies de la figure 56 montrent



Figure 56 : Coupes de cristaux composite obtenus par croissance épitaxiale d'une couche monocristalline de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sur un cristal germe de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (à gauche), et inversement (à droite).

la possibilité de faire croître de manière épitaxiale une couche cristalline incolore de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sur un cristal germe jaune de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈, et inversement. Le même travail avait également été réalisé au laboratoire avec le Bad Benz3.2H^{+ 29d}, et n'est pas repris ici.

Nous avons ensuite montré, pour la première fois, la possibilité d'une croissance épitaxiale tridimensionnelle où non seulement la nature du centre métallique diffère entre les deux phases, mais aussi la partie organique. Comme le montre la photographie de la figure 57a, des cristaux composite peuvent être obtenus en faisant croître une couche cristalline incolore de [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ sur un monocristal germe jaune de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃ [Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈. L'inverse est également possible (figure 57b). Là encore, cette croissance n'est possible que parce que les deux espèces impliquées sont isostructurales et possèdent des métriques très proches (tableau 3). Le choix de Fe(CN)₆³⁻ comme centre métallique dans la partie avec Bad Benz3OH.2H⁺ est motivé par la volonté de pouvoir distinguer facilement les deux phases par leur différence de couleurs. Dans la partie avec Bad Benz3.2H⁺, rappelons que seul Cr(CN)₆³⁻ pouvait être utilisé, puisqu'avec Fe(CN)₆³⁻ et Co(CN)₆³⁻, les assemblages obtenus ne sont pas isostructuraux (cf. début partie V de ce chapitre).



Figure 57 : Coupes de cristaux composite obtenus par croissance épitaxiale d'une couche monocristalline de [Bad Benz3.2H⁺]₃[$Cr(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₇ sur un cristal germe de [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[$Fe(CN)_6^{3-}$]₂[H_2O]₈ (a), et inversement (b).

Enfin, un autre type de cristal composite a été obtenu en utilisant un monocristal d'une solution solide comme cristal germe. En effet, la figure 58 montre des cristaux composites obtenus en faisant croître de manière épitaxiale une couche cristalline incolore de [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ autour d'un cristal germe jaune d'une solution solide de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe_{0,5}Cr_{0,5}(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ ou [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe_{0,5}Co_{0,5}(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈.

Ce type d'architecture résulte donc aussi bien d'une distribution statistique des tectons (solution solide) que hiérarchique (cristal composite). Dans ce dernier exemple, pas moins de cinq tectons différents sont présents : deux cations bisamidinium et trois cyanométallates (ainsi que de l'eau).

Pour chacun de ces cristaux composites, l'épitaxie de la croissance est confirmée par diffraction des rayons X.



Figure 58 : Coupes de cristaux composite obtenus par croissance épitaxiale d'une couche monocristalline de [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ sur un cristal germe de solution solide de formule [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Fe_{0,5}Cr_{0,5}(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (a), ou [Bad Benz3OH.2H⁺]₃ [Fe_{0,5}Co_{0,5}(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ (b).

En conclusion, nous avons donc montré que l'ajout d'extrémités OH sur le Bad Benz3.2H⁺ permet de décorer les canaux formés par les groupements hydroxyle sans modifier l'architecture globale. Ceci a pour effet d'augmenter la température de déshydratation totale d'environ 40°C. Cette différence de température peut être modulée de manière continue par la création de solutions solide. Les espèces obtenues sont particulièrement stables (de 240 à 300°C selon le métal) et permettent une déshydratation de monocristal à monocristal, témoignant ainsi de la grande flexibilité et robustesse de ce type d'architectures. Des transitions de phase inattendues ont également été observées et étudiées avec Fe et Co. Nous avons également montré pour la première fois la possibilité de créer des cristaux composites où non seulement la nature du centre métallique peut être différente dans les deux phases, mais aussi la partie organique. Reprenons à présent l'étude systématique de l'influence de la nature des substituants terminaux des cations bisamidinium sur l'architecture globale obtenue. Voyons en particulier si l'ajout de groupements fluorés permet aussi la décoration des canaux, et quelles peuvent en être les conséquences.

2) Influence des extrémités fluorées

Comme avec le Bad Benz3.2H⁺ et le Bad Benz3OH.2H⁺, la combinaison en phase aqueuse du Bad Benz3tétraF.2H⁺ avec $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation de cristaux en grande quantité (voir partie expérimentale). Leur solubilité en phase aqueuse est cependant plus faible. Malheureusement, la qualité des cristaux obtenus est telle que seuls ceux à base de Co(CN)₆³⁻ et Cr(CN)₆³⁻ ont pu être analysés par DRX sur monocristal.

a) Description des réseaux

L'analyse structurale montre que les assemblages obtenus avec ces deux hexacyanométallates sont très similaires à ceux précédemment décrits avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺ : l'interconnexion entre M(CN)₆³⁻ et Bad Benz3tétraF.2H⁺ par liaisons H assistées par des charges est identique et conduit à la formation de réseaux 2-D de topologie (6,3) (distances N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}N de 2,79 à 2,89 Å). L'empilement de ces réseaux 2-D se fait de manière éclipsée le long de l'axe *a* et crée des canaux hexagonaux déformés qui sont soit vides avec Co(CN)₆³⁻ (figure 59a), soit occupés par des molécules d'eau avec Cr(CN)₆³⁻ (figure 59b). Comme attendu, les parois de ces canaux sont décorées par les extrémités fluorées des cations bisamidinium. Les formules chimiques des deux composés sont donc respectivement [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂ et [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈.

Outre la différence au niveau de l'hydratation, les deux composés diffèrent également au niveau de l'empilement des motifs de base (pavage différent : figure 59 c et d): alors qu'avec $Cr(CN)_6^{3-}$, les hexagones déformés s'empilent de la même manière qu'avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3OH.2H⁺ (les trois composés sont d'ailleurs isostructuraux), avec $Co(CN)_6^{3-}$, l'empilement de ces motifs est dit « en chevrons »⁴³ (figure 59c), et n'avait pas encore été observé avec les bisamidinium jusque là.

Avec $Cr(CN)_6^{3-}$, les molécules d'eau forment par liaisons H le même type de chaîne polymérique 1-D qu'avec le Bad Benz3.2H⁺ (hexagones connectés par des tétragones – distances O-O de 2,85 à 2,90 Å). Remarquons toutefois que les canaux contiennent ici 8 molécules d'eau par unité formulaire alors qu'ils n'en contenaient que 7 avec le



Figure 59 : Motifs de base des réseaux 2-D formés avec Bad Benz3tétraF.2H⁺ et $Co^{III}(CN)_6^{3-}(a)$ ou $Cr^{III}(CN)_6^{3-}(b)$, et représentation schématique de l'empilement de ces motifs (c-d). Les cercles gris représentent les centres métalliques.

Bad Benz3.2H⁺ (2 des 8 avaient un taux d'occupation de ¹/₂). Ces polymères d'eau sont également connectés au réseau « hôte » par des liaisons de type O-H^{...}NC avec $Cr(CN)_6^{3-}$, avec une distance O-N moyenne de 2,96 Å, alors que cette distance n'était que de 2,88 Å avec Bad Benz3.2H⁺. Ceci suggère que ces polymères d'eau sont moins liés au réseau hôte lorsque les canaux sont décorés par des groupements fluorés. Malheureusement, l'analyse thermogravimétrique de ce composé n'a pas pu être effectuée à ce jour pour le confirmer. De plus, l'isostructuralité entre [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇, [Bad Benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ aurait également pu être exploitée pour la formation de solutions solides pouvant contenir trois cations bisamidinium différents. Puisque la température de libération des molécules d'eau devrait être inférieure avec les canaux fluorées qu'avec les canaux hydrogénées, il devrait donc être possible de faire varier la température de relargage de l'eau sur une gamme de température plus large que pour l'exemple décrit page 96, en faisant varier les proportions relatives Bad Benz3tétraF.2H⁺/ Bad Benz3OH.2H⁺. Malheureusement, ces expériences n'ont pas pu être effectuées faute de temps et de cation bisamidinium fluoré en quantité suffisante.

L'absence de molécules d'eau dans les canaux avec $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ montre en revanche clairement la diminution du caractère hydrophile par leur décoration avec des groupements fluorés.

La qualité des cristaux formés avec $Co(CN)_6^{3^2}$, ainsi que la lenteur de la réduction spontanée en Co(II) (déjà discutée page 83), nous ont conduit a utiliser ce système pour étudier la possibilité d'incorporer des solvants ou espèces fluorées à l'intérieur des canaux (hexafluorobenzene, fluoroéthanol, trifluoroéthanol, NH₄PF₆, NaBF₄ par exemple). Malheureusement, aucune de ces espèces n'a pu être incorporée, ni dans les cristaux préformés, ni au cours de la cristallisation. Cependant, nous avons observé que l'utilisation d'un mélange trifluoroéthanol/eau (1/1) comme solvant pour la cristallisation conduit à la formation d'un deuxième type de cristal, en plus des cristaux préalablement décrits.

b) Influence du solvant : modification du type d'assemblage

La plupart des composés obtenus jusqu'à présent ont été obtenus en mélangeant en phase aqueuse un cyanométallate de potassium avec du chlorure de bisamidinium. Les ions K⁺ et Cl⁻ restent généralement en solution, alors que l'assemblage à base de bisamidinium et de cyanométallate cristallise. De manière inattendue, l'utilisation d'un mélange trifluoroéthanol/eau (1/1) comme solvant conduit à la formation de cristaux contenant des ions K⁺, ayant pour formule [Bad Benz3tétraF.2H⁺][Co(CN)₆³⁻][K⁺][H₂O]₂. Ceci a également été observé avec Fe(CN)₆³⁻. Cette présence d'ions K⁺ est sans doute liée à la diminution de la polarité du solvant de cristallisation.

L'analyse structurale de ces cristaux montre que les hexacyanométallates sont liés à des cations K⁺ et forment ainsi une chaîne monodimensionnelle anionique de stœchiométrie 1:1, représentée sur la figure 60a (distance K-N de 2,89 à 3,24 Å). Des molécules d'eau sont également présentes et sont reliées aux cations K⁺ (distance K-O de 2,77 Å). Ces chaînes monodimensionnelles sont reliées à 6 autres chaînes soit directement par des liaisons H de type O-H^{...}NC entre les molécules d'eau et les cyanométallates (distance O-N de 2,93 Å - latéralement sur la figure 56b), soit par l'intermédiaire de cations bisamidinium par des liaisons H de type N-H^{...}NC (distances N-N de 2,80 à 2,89 Å - figure 60b). L'architecture globale est ainsi tridimensionnelle.



Figure 60 : *a)* Chaîne 1-D formée entre les $M(CN)_6^{3^-}$ (M = Fe, Co), K^+ et les molécules d'eau, b) Empilement de ces chaînes 1-D dans le cristal montrant leurs interconnexions (voir texte).

La formation d'un tel édifice est aussi surprenante qu'inattendue. La présence des cations K^+ modifie donc dramatiquement le mode d'assemblage ainsi que la stœchiométrie.

Nous avons vu que, hormis pour ce dernier exemple, les réseaux obtenus avec $M(CN)_6^{3-}$ et Bad Benz3.2H⁺, Bad Benz3OH.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺ présentent tous la même topologie (de type $(6,3)^{18}$) et ont tous des motifs de base hexagonaux déformés. En revanche, certains d'entre eux diffèrent par l'empilement/pavage de ces motifs, si bien que tous les composés ne sont pas isostructuraux (figure 61). Or, il est communément admis que la formation de solutions solides *complètes* (c'est-à-dire dont les composés sont totalement miscibles) requiert l'isomorphisme entre les deux espèces cristallines pures (ref 24a page 204 et ref 24b page 606)^{*}. Est-il quand même possible de créer des solutions solides avec ces systèmes ?

3) Etude préliminaire : vers des solutions solides cristallines impliquant des systèmes supramoléculaires non isostructuraux ?

Au cours de ce travail, nous avons donc observé trois types de pavage différents pour les motifs hexagonaux déformés résultant de l'auto-assemblage de $M^{III}(CN)_6^{3-}$ avec les Bad Benz3.2H⁺, Bad Benz3OH.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺. Ces trois types, topologiquement équivalents, sont notés **1**, **2** et **3** (figure 61).



Figure 61 : Représentation schématique des 3 types de pavage observés pour les hexagones déformés résultant de l'auto-assemblage de $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) avec les cations bisamidinium Bad Benz3.2H⁺, Bad Benz3OH.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺, et classification des cristaux obtenus.

^{*} Un cas particulier peut cependant avoir lieu lorsque les molécules du premier type de cristal sont asymétriques alors que le deuxième type de cristal est un racémate, un pseudoracémate, ou lorsqu'il contient des molécules symétriques⁴⁴. En effet, si l'empilement des molécules ainsi que les molécules elles-mêmes sont très similaires, il peut être possible de créer des solutions solides complètes alors que le premier composé cristallise dans un groupe d'espace chiral alors que le second cristallise dans un groupe d'espace achiral^{24a,45}. Les deux formes cristallines ne diffèrent cependant que par la présence ou l'absence d'un centre d'inversion, et non au niveau de leur empilement comme dans notre cas.

Ainsi, nous avons vu par exemple qu'avec Bad Benz3.2H⁺, l'assemblage pouvait être de type **1** avec $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Co(CN)_6^{3-}$ (groupe d'espace P-1), ou de type **2** avec $Cr(CN)_6^{3-}$ (groupe d'espace P2₁/n). Mais qu'advient-il lorsqu'on mélange une solution aqueuse équimolaire de $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Cr(CN)_6^{3-}$ à une solution de Bad Benz3.2H⁺?

a) 1^{er} cas étudié : mélange Fe(CN)₆³⁻ + Cr(CN)₆³⁻ + Bad Benz3.2H⁺

i) <u>ce que l'on peut attendre :</u>

Plusieurs cas de figure peuvent alors être envisagés. On peut en effet observer : - soit une ségrégation des cristaux à base de Fe (jaunes, de type 1) des cristaux à base de Cr (incolores, de type 2)

- soit la formation de solutions solides cristallisant dans un seul des deux systèmes (type 1 uniquement ou type 2 uniquement), ou dans les deux (mélange de deux types de cristaux de même couleur).

-soit encore la formation de solutions solides cristallisant dans un autre type de système (autres type de pavage par exemple).

ii) <u>ce que l'on observe :</u>

En pratique, on observe la formation de cristaux jaunes de couleur homogène (pas de ségrégation). L'analyse par spectroscopie IR confirme la présence de $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Cr(CN)_6^{3-}$ dans ces cristaux ($v_{C=N}$ à 2115 et 2127 cm⁻¹). L'analyse structurale par DRX sur l'un des monocristaux résultant d'un mélange équimolaire de $Fe(CN)_6^{3-}$ et $Cr(CN)_6^{3-}$ montre que le pavage est de type **2** (groupe d'espace P2₁/n, isostructural à [Bad Benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇), et confirme la présence d'une solution solide : les distances M-C sont de 2,01 Å, et sont intermédiaires entre des distances typiques Fe^{III}-C (1,94 Å) et Cr^{III}-C (2,08 Å).

Il serait intéressant de caractériser en outre les cristaux obtenus par DRX sur poudre, afin, d'une part, de vérifier si seuls des cristaux de type **2** sont obtenus ou non, et d'autre part pour étudier l'influence du rapport stœchiométrique $Fe(CN)_6^{3-}/Cr(CN)_6^{3-}$ sur le type de pavage induit.

Un autre cas a également été étudié : nous avons vu préalablement que la pavage résultant de l'assemblage de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ avec Bad Benz3.2H⁺ est de type **1** (groupe d'espace P-1), alors que celui résultant de l'assemblage de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ avec Bad Benz3tétraF.2H⁺ est de type **3** (groupe d'espace P2₁/n). Quel type d'assemblage obtient-on lorsqu'on mélange une solution aqueuse équimolaire de Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺ à une solution aqueuse de $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$?

b) 2^{ème} cas étudié : mélange Co(CN)₆³⁻ + Bad Benz3.2H⁺ + Bad Benz3tétraF.2H⁺

Contrairement au cas précédent, pour lequel il était relativement aisé d'obtenir des monocristaux, l'obtention de cristaux de bonne qualité est en revanche beaucoup plus difficile pour ce système. Un monocristal a néanmoins pu être caractérisé par DRX.

De manière assez surprenante, l'assemblage obtenu ici n'est ni de type 1, ni de type 3 : le réseau obtenu est aussi 2-D et de même topologie (6,3), mais est cependant très différent (figure 62a). En effet, les cations bisamidinium et $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ forment par liaisons H une alternance de motifs hexagonaux et de motifs triangulaires déformés (représenté schématiquement sur la figure 62b). Ce type de pavage a déjà été reporté avec des systèmes inorganiques⁴⁶.



Figure 62 : a) Réseau 2-D formé pour la solution solide de formule [Co(CN)₆³⁻]₂[Bad Benz3.2H⁺]_{0,9}[Bad Benz3tétraF.2H⁺]_{2,1}[H₂O]_{1,167}b) Représentation schématique de ce réseau 2-D, montrant l'alternance des motifs hexagonaux et triangulaires (les boules grises représentent les atomes de Co, connectés entre eux par l'intermédiaire des cations bisamidinium).

L'empilement de ces réseaux 2-D se fait de manière éclipsée le long de l'axe c, formant ainsi des canaux (au centre des hexagones et des triangles) occupés par des molécules d'eau. L'assemblage cristallise dans le groupe d'espace P-3.

Le taux d'occupation des atomes de fluor est de 0,70, prouvant ainsi qu'il s'agit bien d'une solution solide à base de Bad Benz3.2H⁺ et de Bad Benz3tétraF.2H⁺. Bien que résultant d'un mélange équimolaire de ces deux cations bisamidinium, ce taux d'occupation (différent de 0,5) peut être expliqué par une solubilité moindre des composés à base Bad Benz3tétraF.2H⁺ dans l'eau par rapport à ceux à base de Bad Benz3.2H⁺ (dont la solubilité, déjà faible, est similaire à ceux avec Bad Benz3OH.2H⁺).

On peut y voir une certaine analogie avec les cocristaux : en effet, comme pour les cocristaux, les deux espèces cristallisent séparément sous des formes différentes, mais peuvent aussi cristalliser ensemble sous une troisième forme cristalline. En revanche, les cocristaux ont une stœchiométrie bien définie entre les composants moléculaires (rapport 1:1, 1:2, etc.), contrairement aux solutions solides pour lesquelles il peut être possible de faire varier le rapport de 100:0 à 0:100. Faute de temps, un seul cristal a été enregistré pour le moment, avec un rapport entre les deux cations bisamidinium d'environ 2 :1 dans le cristal. Il serait néanmoins très intéressant d'essayer de faire varier la stœchiométrie entre les deux espèces afin de voir si la forme de l'architecture globale varie continuellement en fonction de la stœchiométrie, ou si certaines formes sont privilégiées.

Le cristal obtenu diffracte assez peu, comparativement aux cristaux du même type, si bien que l'on peut supposer un désordre assez important.

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'ensemble des cristaux obtenus confirme d'une part que les cristaux obtenus diffractent peu, mais ne montre en revanche pas la présence du type de cristal préalablement décrit (figure 63). Celui-ci constitue donc probablement une espèce minoritaire (polymorphe ou pseudopolymorphe), l'espèce majoritaire étant probablement de type **1**, même s'il n'est pas possible de l'affirmer avec certitude au regard de ces diffractogrammes (figure 63).



Figure 63 : diffractogrammes DRXP simulé pour ce type de cristal (a), observé pour l'ensemble des cristaux obtenus (b), observé pour [Bad Benz3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇(c) et observé pour [Bad Benz3tétraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂(d).

En conclusion, nous avons montré à travers ces deux exemples qu'il peut être possible de créer des solutions solides cristallines à partir de systèmes non-isostructuraux, mais topologiquement équivalents. Nous avons préalablement vu que la formation de solutions solides pouvait constituer un moyen simple de combiner ou de moduler certaines propriétés. Dans cette optique, l'extension de cette approche à des systèmes non-isostructuraux peut donc s'avérer très intéressante, à plus forte raison si la solution solide formée présente une architecture différente de celles des composés de départ (comme dans le cas n°2). Il serait donc intéressant d'approfondir cette étude préliminaire, en déterminant en particulier quelles sont exactement les conditions nécessaires pour la formation de solutions solides à partir d'assemblages supramoléculaires^{24,25,47.}

Revenons à présent à l'étude systématique de l'influence des substituants terminaux des cations bisamidinium sur les assemblages supramoléculaires formés avec les hexacyanométallates, et finissons ce chapitre par l'étude de l'influence des extrémités propyles.

4) Influence des extrémités propyles

La combinaison du Bad Benz3tétraC3.2H⁺ avec les hexacyanométallates trianioniques $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) dans un mélange eau/méthanol conduit à la formation de cristaux faiblement solubles en grande quantité (voir partie expérimentale). Dans un premier temps, ceux-ci ont pu être analysé par DRX sur monocristaux.

a) Description du réseau⁹

L'analyse structurale montre que les trois composés obtenus (avec $Fe(CN)_6^{3-}$, $Co(CN)_6^{3-}$ et $Cr(CN)_6^{3-}$) sont isostructuraux. Comme avec le Bad Benz3.2H⁺ et le Bad Benz3OH.2H⁺, des réseaux bidimensionnels « en nid d'abeille » sont obtenus. La topologie de ces réseaux est identique (de type 6,3) et le mode de reconnaissance entre les tectons est le même: chaque hexacyanométallate est relié à trois cations bisamidinium par un mode tris(dihapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges, et inversement chaque cation bisamidinium est relié à deux hexacyanométallates par un mode bis(dihapto) de liaisons hydrogène assistées par des charges (distance N-N pour les liaisons H de type N-H^{...}NC de 2,83 à 2,92 Å). Le motif de base de ce réseau 2-D est représenté sur la figure 64a, l'empilement de ces motifs étant représenté sur la figure 64b. L'empilement de ces réseaux dans le cristal se fait de manière éclipsée le long de l'axe *c*.



Figure 64 : *a)* Motif de base du réseau 2-D formé avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺ et $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr), b) Représentation schématique de l'empilement de ces motifs dans le réseau 2-D. Les cercles gris représentent les centres métalliques.

Contrairement aux réseaux précédemment décrits avec Bad Benz3.2H⁺ et le Bad Benz3OH.2H⁺, les motifs sont ici parfaitement hexagonaux dans le plan (a,b), le système cristallin étant d'ailleurs hexagonal (groupe d'espace P-3). De plus, les canaux centraux ne sont ici pas occupés par des molécules d'eau, mais par les groupements propyles des cations bisamidinium, pointant vers l'intérieur des canaux.

b) Ajout/retrait de MeOH dans la structure

De manière inattendue, nous avons observé la possibilité d'incorporer de manière réversible des molécules de méthanol dans la structure, avec une prise maximum de 0,66 molécules de MeOH par unité formulaire : [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[M(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} (M = Fe and Co). La solvatation de ces composés est accompagnée d'une légère variation des paramètres de maille, en particulier le long de l'axe *c* (voir paramètres de maille en annexe). Comme le montre la figure 65, les molécules de MeOH sont localisées entre deux hexacyanométallates consécutifs le long de l'axe *c*. Le taux d'occupation maximum observé est de 2/3, et les atomes d'oxygène sont délocalisés sur trois positions équivalentes. L'incorporation des molécules de MeOH (par diffusions de vapeurs) et leur retrait (par simple séchage à l'air) se produisent de manière réversible sans perte de la monocristallinité.



Figure 65 : Représentation de l'incorporation réversible des molécules de MeOH dans [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_x ($0 \le x \le 0,66$).

Les précédentes structures décrites dans ce chapitre ont déjà largement montré que les réseaux moléculaires hybrides à base de ferrocyanure sont généralement très différents de ceux à base de ferricyanures, en raison d'une différence de charge, conduisant à une stœchiométrie différente. De manière aussi surprenante qu'inattendue, la combinaison du Bad Benz3tétraC3.2H⁺ avec les sels de potassium de $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ or $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ conduit à la formation d'une architecture très similaire à ce qui vient d'être décrit avec $M^{III}(CN)_6^{3-}$.

c) Analyse structurale de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[M(CN)₆⁴⁻]₂[K⁺]₂ (M = Fe, Ru)

L'analyse structurale révèle que les cristaux obtenus sont en effet quasiment isostructuraux à [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[M(CN)₆³⁻]₂: ils cristallisent dans le même groupe d'espace (P-3) et ont des métriques similaires (voir paramètres de maille en annexe ou sur le tableau 5 page 116). La même stœchiométrie 3/2 entre les cations bisamidinium et les hexacyanométallates est observée. La principale différence ici est la présence de cations K⁺ : ceux-ci sont situés entre deux hexacyanométallates consécutifs le long de l'axe *c*, de la même manière que les molécules de MeOH dans le système précédent (figure 66). Ces cations K⁺ forment avec les hexacyanométallates des chaînes 1-D anioniques le long de l'axe *c*, par des interactions avec les ligands cyanure de M^{II}(CN)₆⁴⁻ (distances K-N de 2,96 à 3,18 Å). L'unité de base de ces chaînes 1-D anioniques (M^{II}(CN)₆⁴⁻ + K⁺) est équivalente en terme de charge à M^{III}(CN)₆³⁻, ce qui permet d'expliquer la grande analogie structurale entre les deux systèmes : les ions K⁺ permettent ici de contrebalancer la différence de charge. La distance Fe-C moyenne est de 1,92 Å, en accord avec un degré d'oxydation (II) pour Fe (dans [Fe^{III}(CN)₆]³⁻

la distance moyenne Fe-C est de 1,94 Å). Les cations bisamidinium et les hexacyanométallates sont connectés par des liaisons H assistées par des charges avec le même mode de reconnaissance que pour le système précédent (distances N-N de 2,83 à 2,92 Å), aboutissant ainsi à un réseau 2-D anionique « en nid d'abeille » dans le plan (a,b) ; les cations K⁺ peuvent également être considérés comme des connecteurs entre ces réseaux 2-D le long de l'axe *c*. La formule globale de l'architecture tridimensionnelle résultante est donc $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[M(CN)_6^{3-}]_2$ (M = Fe, Ru).



Figure 66 : Représentation du motif du réseau formé avec Bad Benz3tétraC3.2H⁺, Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et K⁺. Les ions K⁺ sont situés entre deux ferrocyanures consécutifs le long de c, et relient les réseaux 2-D entre eux.

Nous avons montré dans les deux systèmes précédents que les positions entre deux hexacyanométallates consécutifs le long de l'axe *c* semblent jouer un rôle important pour l'accessibilité d'éventuelles molécules de solvants ou de cations.

L'objectif à présent est d'étudier la possibilité d'oxyder ou de réduire chimiquement ces systèmes à l'état cristallin⁴⁸ dans des conditions expérimentales simples. L'instabilité de $[Ru^{III}(CN)_6]^{3-49}$ nous a conduit à nous focaliser uniquement sur les espèces à base de Fe.

d) Réduction à l'état solide

En raison de l'isostructuralité entre $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ et [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_2, et puisque nous avons montré la possibilité d'incorporer réversiblement des molécules de MeOH, localisés sur la même position que le cation K⁺ dans le composé à base de ferrocyanure, nous avons essayé d'ajouter et de retirer ces cations K⁺ dans l'édifice cristallin par une réduction ou une oxydation de [Fe^{II}(CN)_6]^{4-} en $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ (figure 67). En effet, la réduction de $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ en $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ dans le cristal doit être compensé par l'incorporation d'un cation pour des raisons de neutralité.



Figure 67 : *Représentation du processus de réduction à l'état cristallin par incorporation d'ions K*⁺*.*

La réduction topotactique de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{III}(CN)₆³⁻]₂.(0.66MeOH) en $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ a été effectuée en ajoutant une goutte d'hydrazine diluée dans une solution hydrométhanolique contenant des ions K⁺ et plusieurs cristaux jaunes de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{III}(CN)₆³⁻]₂.(0,66MeOH). Après deux heures environ à température ambiante, la couleur des cristaux a changé du jaune à l'orange/rouge (figure 68). Cependant, ce changement de couleur est accompagné d'une perte de la monocristallinité, si bien que les cristaux n'ont pas pu être caractérisés par DRX en fin de réaction.



Figure 68 : *Photographies montrant l'évolution des cristaux de après addition d'hydrazine en présence d'ions K*⁺ *et de MeOH.*

La réduction a été confirmée par spectroscopie infrarouge sur l'échantillon polycristallin, grâce à la sensibilité de la fréquence d'élongation C=N au degré d'oxydation du métal³². Comme le montre la figure 69, les bandes d'élongation $v_{C=N}$ des cristaux jaunes de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{III}(CN)₆³⁻]₂ apparaissent à 2111 et 2125 cm⁻¹, alors que pour [K⁺]₂[Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{III}(CN)₆⁴⁻]₂, celles-ci apparaissent à 2039 et 2056 cm⁻¹. Deux heures après l'addition d'hydrazine, la bande d'élongation des cristaux (préalablement lavés et séchés) a lieu exactement à la même fréquence que pour [K⁺]₂[Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{II}(CN)₆⁴⁻]₂, montrant ainsi la réduction du [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ en [Fe^{III}(CN)₆]⁴⁻ dans le solide. Ceci montre également que la réduction n'a pas uniquement eu lieu en surface, mais quasiment dans tout le volume du cristal.



Figure 69 : Spectre IR entre 1940 et 2160 cm⁻¹ de cristaux jaunes de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃ [$Fe^{III}(CN)_6^{3-}$]₂ (en jaune), de cristaux oranges/rouges de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[$Fe^{II}(CN)_6^{4-}$]₂[K^+]₂, et de cristaux de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[$Fe^{III}(CN)_6^{3-}$]₂ deux heures après ajout d'hydrazine (en brun), montrant la réduction du Fe^{III} en Fe^{II} .

Cette réduction ne se produit qu'en présence d'ions K^+ en solution, suggérant que ces cations jouent un rôle capital dans cette transformation, en accord avec la réaction supposée (figure 67). Nous pouvons donc raisonnablement supposer que, durant le processus de réduction, les cations K^+ présents en solution pénètrent dans le cristal pour compenser le déséquilibre des charges dû à la réduction. Cette réduction à l'état solide n'est possible que grâce à l'isostructuralité entre les deux formes (réduite et oxydée), et vraisemblablement à la flexibilité de l'architecture par liaisons hydrogène, permettant ainsi la diffusion des ions K^+ dans le cristal.

Notons également que la réduction ne s'opère pas en l'absence de MeOH.

Des tentatives de réduction avec d'autres cations alcalins n'ont pas été fructueuses pour le moment, mais il est toutefois possible d'obtenir des cristaux de $[X^+]_2[Bad$

Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{II}(CN)₆⁴⁻]₂ (X = Na, K, Rb, Cs) par une méthode directe, expliquée ciaprès. Le processus inverse (c'est-à-dire l'oxydation) a été essayé sans succès par ajout d'agents oxydants tels que H₂O₂, KMnO₄, I₂ et Br₂. Cette absence de réactivité pourrait être expliquée par le fait que les cations K⁺ sont liés trop fortement aux hexacyanométallates pour pouvoir être retirés.

e) Vers la conception de solutions solides à valence mixte.

Nous avons vu préalablement que l'isostructuralité entre au moins deux composés pouvait être utilisée pour l'élaboration de solutions solides, qui peut constituer un moyen simple et efficace pour combiner ou moduler d'éventuelles propriétés physico-chimiques. Puisque $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4^-}]_2$ et $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3^-}]_2$ sont isostructuraux et ont des métriques semblables, nous avons donc essayé d'obtenir une solution solide à valence mixte en partant d'une solution équimolaire de ferro- et de ferricyanure de potassium. Malheureusement, la solution solide attendue n'a pas été obtenue, mais une ségrégation de cristaux oranges de $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4^-}]_2$ et de cristaux jaunes de $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3^-}]_2$ est apparue.

De manière surprenante, mais pas systématique, il arrive parfois que l'on observe aussi dans le même tube de cristallisation certaines régions où se sont formés des assemblages curieux de cristaux en forme de collier de perle, où les bâtonnets cristallins oranges de $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ sont entourés par plusieurs cristallites jaunes de $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{3-}]_2$ (figure 70). Cet assemblage curieux résulte probablement d'une croissance épitaxiale de $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{3-}]_2$ sur $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$.



Figure 70 : Photographies des assemblages de cristaux en forme de "collier de perles". Les bâtonnets oranges sont $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ alors que les cristaux jaunes sont $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_2$.

La formation de deux espèces différentes (ségrégation) plutôt qu'une solution solide à valence mixte est probablement due au fait que les deux composés ne sont pas tout à fait isométriques : les paramètres de maille sont probablement trop différents, spécialement le long de l'axe c : comme le montre la figure 67, le paramètre c, qui est équivalent à la distance entre deux atomes de Fe consécutifs, diffère de 1,43 Å (équivalent à 16,6 %).

Puisque les cations K⁺ jouent également le rôle d'espaceur entre les anions $\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6^{4-}$ le long de l'axe c, l'utilisation de cation alcalins plus gros comme Rb⁺ ou Cs⁺ devrait augmenter le paramètre *c* et par conséquent l'isométrie entre les deux espèces.

La réaction de X₄Fe^{II}(CN)₆ (X = Na, Rb et Cs^{*}) avec Bad Benz3tétraC3.2HCl conduit, dans chacun des cas, à la formation de cristaux de formule $[X^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ (voir partie expérimentale). Comme le montre la figure 71 et la tableau 5, tout les composés obtenus sont isostructuraux à $[K^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ et les cations alcalins sont toujours localisés entre les ferrocyanures le long de l'axe *c* avec de fortes interactions avec les atomes d'azote des ligands cyanure. Comme attendu, le paramètre *c* augmente avec la taille du cation alcalin.



Figure 71 : Portions de $[X^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ (X = Na, K, Rb et Cs) montrant l'augmentation du paramètre de maille c avec la taille du cation alcalin.

^{*} Des tentatives d'obtenir des cristaux similaires contenant Li⁺ ou NH_4^+ ont échoué: dans ces cas, des cristaux de formule [Bad Benz3tétraC3.2H⁺][Fe^{II}(CN)₆][H₂O]₆ ont été obtenus. Ces assemblages ont déjà été décrits dans la partie précédente page 75.

	[Na ⁺] ₂ [Bad.2H ⁺] ₃	[K ⁺] ₂ [Bad.2H ⁺] ₃	[Rb ⁺] ₂ [Bad.2H ⁺] ₃	[Cs ⁺] ₂ [Bad.2H ⁺] ₃	[Bad.2H ⁺] ₃
	$[{\rm Fe}^{\rm II}({\rm CN})_{6}^{4-}]_{2}$	$[Fe^{II}(CN)_{6}^{4}]_{2}$	$[{\rm Fe}^{\rm II}({\rm CN})_{6}^{4-}]_{2}$	$[Fe^{II}(CN)_{6}^{4}]_{2}$	[Fe ^{III} (CN) ₆ ³⁻] ₂
<i>a,b</i> (Å)	19,177	19,019	18,948	18,045	17,924
c (Á)	6,947	7,181	7,366	8,372	8,614
α, β (°)	90	90	90	90	90
γ (°)	120	120	120	120	120
$V(\dot{A}^3)$	2212	2249	2290	2361	2396

Tableau 5 : Paramètres de maille des différents composés de formule $[X^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3$ $[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2 (X = Na, K, Rb et Cs) et de[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_2 enregistrés à 173 K.$

Plus la taille du cation alcalin augmente et plus les paramètres de maille deviennent proches de ceux de [Bad Benz3tétraC3.2H⁺]₃[Fe^{III}(CN)₆³⁻]₂. De ce fait, et toujours dans le but d'obtenir des solutions solides à valence mixte, nous sommes donc partis cette fois-ci d'un mélange équimolaire de ferro- et de ferricyanure de rubidium d'une part, puis de césium d'autre part.

Avec le rubidium, on observe toujours une ségrégation entre les cristaux de $[Rb^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ et de $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_2$, mais la formation du même type d'assemblage cristallin en « collier de perle » apparaît systématiquement. Le fait que ce type d'assemblage apparaisse beaucoup plus souvent avec Rb^+ qu'avec K^+ (et jamais avec Na^+) peut s'expliquer par le fait que $[X^+]_2[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_2$ possède des paramètres de maille plus proches de $[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{III}(CN)_6^{4-}]_2$ avec X = Rb qu'avec X = K, permettant ainsi une meilleure croissance épitaxiale.

Avec les sels de césium, aucune ségrégation n'est observée : un seul type de cristaux apparaît (figure 72a). L'analyse par DRX de ces cristaux oranges pâles confirme la formation d'une solution solide à valence mixte : le rapport Fe(II)/Fe(III) a été déterminé en considérant le taux d'occupation de Cs⁺. Ce rapport Fe(II)/Fe(III) à l'état cristallin (c'est-à-dire le taux d'oxydation) peut être modulé en ajustant le rapport entre les sels de départ $Cs_4Fe^{II}(CN)_6/Cs_3Fe^{III}(CN)_6$. Cependant, le taux d'oxydation du cristal formé a toujours été observé comme étant supérieur au taux de départ en solution, en raison d'une oxydation partielle spontanée à l'air^{*}. Cette oxydation parasite pourrait être rationnalisée en mesurant les potentiels redox des espèces étudiées. Ainsi, en partant uniquement de $Cs_4Fe^{II}(CN)_6$ et du Bad Benz3tétraC3.2HCl sans solvant dégazé ou agent réducteur, le taux Fe(II)/Fe(III) observé

^{*} Il est intéressant de remarquer la similitude avec le Bad Benz3tétraF.2H⁺, avec lequel la réaction parasite était une réduction de Fe^{III}(CN)₆³⁻ en Fe^{II}(CN)₆⁴⁻. Les potentiels redox mis en jeu semblent donc dépendre notablement de la nature des substituants terminaux des cations bisamidinium : les extrémités fluorées, accepteurs de densité électronique, semblent donc stabiliser la forme réduite, alors que les extrémités propyles, donneurs de densité électronique, stabilisent la forme oxydée. Ceci est en parfait accord avec une étude menée par V. Gutmann⁵⁰ sur les potentiels redox du couple Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ dans différents solvants, montrant que celui-ci est d'autant plus haut que le solvant est bon accepteur de densité électronique (E_{1/2} dans DMF < E_{1/2} dans EtOH < E_{1/2} dans MeOH < E_{1/2} dans H₂O).

pour les cristaux obtenus est 83 % / 17 %. La formule des cristaux est donc $[Cs^+]_{1,66}[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_{1,66} [Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_{0,34}$. Les paramètres de maille obtenus pour ce composé à valence mixte sont en accord avec la loi de Végard²⁸. Le spectre infrarouge de ces cristaux (figure 72b) confirme la présence des deux états d'oxydation ($v_{C=N}$ à 2032 et 2111 cm⁻¹). La distance moyenne Fe-C est de 1,92 Å, en accord avec un degré d'oxydation majoritairement (II) pour Fe.



Figure 72 : Photographie (a) et portion du spectre IR (b) des cristaux de solution solide à valence mixte de formule $[Cs^+]_{1,66}[Bad Benz3tétraC3.2H^+]_3[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]_{1,66}[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]_{0,34}$

f) Conclusion

La fonctionnalisation du Bad Benz3.2H⁺ par des extrémités propyles ne modifie pas le mode d'assemblage avec $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr): le même type de réseau 2-D en nid d'abeille est obtenu pour lequel les canaux sont occupés par les chaînes propyles. Des composés quasi isostructuraux ont également été obtenus avec $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), contenant des cations K⁺. Avec Fe^{II}, l'utilisation d'autres cations alcalins nous a permis d'ajuster les métriques du composé afin de pouvoir créer des solutions cristallines à valence mixte. Un processus de réduction à l'état solide a également été étudié. Ce travail soulève cependant plusieurs questions, comme le mécanisme exact de la réduction à l'état solide par incorporation de cations ou encore l'étude du transfert de charge, qui doivent être confirmées et étayées par des expériences supplémentaires.

VI/ Conclusions générales et perspectives de ce chapitre

Au cours de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à la conception rationnelle d'architectures cristallines par auto-assemblage de cations bisamidinium fonctionnalisés et d'anions cyanométallates. L'étude des cristaux, en termes de réseaux moléculaires par liaisons hydrogène assistées par des charges, nous a permis d'étudier l'influence de la nature des cyanométallates (denticité, charge...), ainsi que celle des substituants terminaux sur les cations bisamidinium.

Nous avons notamment montré que la combinaison de cations bisamidinium avec des anions tétracyanométallates de géométrie carrée plane $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) ou des dicyanométallates linéaires $M(CN)_2^{--}$ (M = Au, Ag) conduit à la formation de réseaux 1-D, schématisés sur la figure 73.



Figure 73 : Représentation schématique des réseaux 1-D obtenus par auto-assemblage des bisamidinium fonctionnalisés (R= H, C_3H_7 , F ou OH) avec des di- et tétra-cyanométallates.

D'une manière générale, la nature des substituants terminaux sur les bisamidinium ainsi que la nature du métal ne modifient pas le type de réseau formé, même si plusieurs exceptions ont été observées, en particulier avec les dicyanométallates (présence de polymorphes).

L'allongement les chaînes alkyles aux extrémités du Bad Benz3.2H⁺ peut permettre de moduler l'écartement entre les chaînes 1-D dans le cristal, selon au moins une dimension.

Nous avons également montré que l'ajout de fonctions hydroxyles aux extrémités du bisamidinium apporte une connectivité supplémentaire au réseau : ceux-ci relient les chaînes 1-D entre elles par liaisons H avec les cyanométallates (liaisons bifurquées), augmentant ainsi la dimensionnalité du réseau.

Dans le cas des dicyanométallates, les cristaux obtenus présentent par ailleurs des propriétés de luminescence (émission dans le visible).

Avec $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), les cations bisamidinium forment généralement des réseaux 2-D de stœchiométrie 1:2, représentés schématiquement à gauche de la figure 74. Dans le cristal, selon la nature des extrémités des cations bisamidinium, ces réseaux 2-D sont connectés entre eux par liaisons H avec des molécules d'eau, ou bien séparés par les chaînes propyles. La différence de couleur entre les composés à base de Fe^{II} et de Ru^{II} nous a amené à exploiter l'isostructuralité entre ces composés pour mettre en évidence la possibilité de former des solutions solides cristallines, résultant d'une distribution statistique des centres métalliques, ainsi que des cristaux composites à couches multiples par croissance épitaxiale, résultant d'une distribution hiérarchique de ces centres métalliques dans l'architecture cristalline.



Figure 74 : Représentation schématique des réseaux 2-D obtenus par auto-assemblage des bisamidinium fonctionnalisés (R = H, C_3H_7 , F ou OH) avec des hexacyanométallates $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru) et $M^{III}(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr).

En combinant ces cations bisamidinium avec des hexacyanométallates dont le métal est cette fois-ci au degré d'oxydation (III) : $M(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr), des réseaux 2-D en nid d'abeille sont obtenus à l'état solide (schématisés à droite de la figure 74). L'empilement de ces réseaux 2-D conduit à la formation de canaux, dont l'hydrophilie peut être modulée par la nature des substituants terminaux des cations bisamidinium. Ainsi, nous avons montré que l'ajout de groupements hydroxyle pouvait permettre une augmentation de la température de relargage de l'eau présente dans ces canaux d'environ 40°C par rapport aux composés avec Bad Benz3.2H⁺. La réversibilité de la déshydratation ainsi que la conservation de la monocristallinité au cours de ce processus témoignent de la robustesse de ce type de système. La nature du métal n'a en revanche que peu d'influence sur les propriétés de porosité.

L'isostructuralité entre certains composés de ces systèmes a également été exploitée pour la formation de cristaux composites par croissance épitaxiale, pour lesquelles les deux espèces impliquées peuvent différer à la fois par le centre métallique et par le cation bisamidinium.

Des solutions solides ont également été créées, permettant de moduler de manière continue les différences de propriétés physico-chimiques entre les systèmes isostructuraux impliqués : ceci a été illustré d'une part par la possibilité d'ajuster la couleur des cristaux en modulant la proportion relative entre certains centres métalliques, et d'autre part par un contrôle relativement précis de la température de déshydratation en modulant la proportion relative.

La conception rationnelle de solutions solides cristallines à valence mixte Fe^{II}/Fe^{III} a également été mise en évidence, de même qu'une réduction à l'état solide.

On peut envisager un grand nombre de perspectives à ce travail qui vont être exposées ci-dessous.

En ce qui concerne les cristaux composites, il pourrait être intéressant d'essayer d'étudier la cinétique de croissance des couches cristallines afin notamment de contrôler leur épaisseur, voire d'obtenir des couches très fines (submicrométriques). L'extension de cette approche à des systèmes autres que par liaisons H (par exemple par liaisons de coordination) peut également être envisagée.

Par ailleurs, puisque la création de solutions solides constitue un moyen simple et efficace de combiner ou de moduler certaines propriétés physico-chimiques, l'étude plus poussée de la possibilité d'étendre cette approche à des architectures auto-assemblées non isostructurales pourrait également s'avérer très intéressante.

Concernant les composés à valence mixte et la réduction à l'état solide, une étude des potentiels redox mis en jeu devrait permettre d'élucider certains comportements (oxydation ou réduction parasite). De plus, il serait intéressant d'étudier le mécanisme exact de la réduction à l'état solide par incorporation de cations ainsi que l'étude du transfert de charge. Dans le cas des composés poreux, la conductivité protonique voire ionique pourrait également être étudiée.

Bien sûr, nous pourrions également fonctionnaliser les cations bisamidinium par d'autres groupements fonctionnels, ou encore fonctionnaliser les cyanométallates afin d'apporter ou de combiner d'autres propriétés.

Une autre perspective intéressante à ce travail serait d'utiliser des cations bisamidinium dissymétriques, fonctionnalisés par deux groupements chimiques différents de part et d'autre. Ceci permettrait d'une part de combiner les propriétés physico-chimiques éventuelles inhérentes à chacun des deux groupements fonctionnels. D'autre part, puisque le cation bisamidinium dissymétrique ne serait plus centrosymétrique, il pourrait être intéressant d'étudier les assemblages formés avec ce type de tecton en terme de polarité.

Un schéma de synthèse simple permettant l'accès à des bisamidinium dissymétriques est représenté sur la figure 75. Celui-ci combine deux méthodes différentes de synthèse d'amidine^{1c,d} et devrait, au regard des résultats précédemment obtenus pour ces méthodes, conduire à des rendements de l'ordre de 50 à 90 % au terme des deux étapes.



Figure 75 : Schéma de synthèse envisagé pour les cations bisamidinium dissymétriques dérivés du Bad Benz3.2H⁺

Un « prototype » simple de cette nouvelle génération de cations bisamidinium a été synthétisé : celui-ci est fonctionnalisé par des atomes de fluor d'un côté alors que des atomes d'hydrogène sont présents de l'autre (figure 76). Il sera nommé Bad Benz3FH.2H⁺.



Figure 76 : *Prototype de cations bisamidinium dissymétriques : le Bad Benz3FH.2H*⁺

Celui-ci cristallise sous sa forme chlorhydratée dans un groupe d'espace chiral (P1 – voir annexes cristallographiques). L'analyse structurale montre que celui-ci forme avec les ions Cl⁻ et des molécules d'eau un réseau tridimensionnel par liaisons H, dans lequel 65 % des cations bisamidinium sont orientés parallèlement et dans la même direction, alors que 35 % des cations bisamidinium sont orientés antiparallèlement par rapport à ces derniers (figure 77). Cette orientation préférentielle est statistique : les proportions relatives de chaque orientation ont été déterminées en considérant le taux d'occupation des atomes de fluor à chaque extrémité du cation bisamidinium. De cette orientation préférentielle résulte donc la formation d'un cristal polaire.



Figure 77 : Représentation schématique de l'empilement des cations Bad Benz3FH.2H⁺ dans les cristaux de [Bad Benz3FH.2H⁺][Cl]₂[H_2O]₄

Quelques études préliminaires de l'auto-assemblage de ce cation bisamidinium dissymétrique avec les cyanométallates ont été réalisées.

Avec $Pt(CN)_4^{2-}$, le même type de réseau 1-D que celui obtenu avec le Bad Benz3.2H⁺ est obtenu : chaque dianion cyanométallates est connecté à deux dications bisamidinium par un mode bis(chélate) de liaisons H assistées par charges et inversement (figure 78). Il est intéressant de constater que les atomes de fluor se positionnent tous du même côté du réseau 1-D, si bien que ce dernier n'est pas centrosymétrique. L'empilement de ces réseaux en bicouches, de manière à ce que les extrémités fluorées fassent face à d'autres extrémités fluorées, crée cependant un centre de symétrie, si bien que l'architecture globale est apolaire et centrosymétrique.



Figure 78 : a) Empilement des réseaux 1-D formés par Pt(CN)₄²⁻ et Bad Benz3FH.2H⁺ selon une dimension, b) représentation schématique de cet empilement, les flèches représentant les cations bisamidinium dissymétriques, et les point rouges les centres d'inversion.

Le Bad Benz3FH.2H⁺ a également été combiné avec $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ et $Ru^{II}(CN)_6^{4-}$. L'analyse structurale des cristaux obtenus montre que l'assemblage obtenu est identique à celui obtenu avec le Bad Benz3tétraF.2H⁺, qui lui-même était isostructural à celui obtenu avec le Bad Benz3.2H⁺ (figure 79a, à comparer avec les figures 28 et 41 – se reporter aux parties correspondantes pour la description de l'assemblage – IV.1 et IV.4 pages 68 et 81). Les atomes de fluor ont ici un taux d'occupation de 1/2, ce qui signifie que les extrémités fluorées et hydrogénées du Bad Benz3FH.2H⁺ sont indiscernables dans le cristal et occupent indifféremment les mêmes positions, contrairement à l'exemple précédemment décrit avec Pt(CN)₄²⁻. On peut voir ici une analogie frappante avec les solutions solides. En effet, la même structure cristallographique aurait pu être obtenue pour une solution solide contenant un mélange équimolaire de Bad Benz3.2H⁺ et de Bad Benz3tétraF.2H⁺. Comme pour une



solution solide, les paramètres de maille obtenus avec ce Bad Benz3FH.2H⁺ sont intermédiaires entre ceux avec le Bad Benz3tétraF.2H⁺ et ceux avec le Bad Benz3.2H⁺.

Figure 79 : a) Portion du réseau moléculaire 3-D par liaisons H formé par une succession d'octamères d'eau et de réseaux 2-D formés entre les Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Bad Benz3FH.2H⁺, chaque atome de fluor ayant un taux d'occupation de ¹/₂, b) Motif de base du réseau 2-D formé avec Bad Benz3FH.2H⁺ et Cr^{III}(CN)₆³⁻, chaque atome de fluor ayant un taux d'occupation de ¹/₂.

La même analyse peut être faite lorsque l'on compare l'assemblage obtenu en combinant $Cr^{III}(CN)_6^{3-}$ avec Bad Benz3FH.2H⁺ (figure 79b) avec ceux obtenus avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺ : les trois composés sont en effet isostructuraux et ont des métriques très proches. Avec Bad Benz3FH.2H⁺, les paramètres de maille sont intermédiaires entre les deux autres, et le taux d'occupation des atomes de fluor est de ½. Les molécules d'eau présentes dans les canaux sont au nombre de huit par unité formulaire, comme avec le bisamidinium tétrafluoré. Bien que la quantité obtenue pour ces produits n'ait pas été suffisante pour effectuer une étude par ATG, il est raisonnable de penser que, comme pour une solution solide, les propriétés de porosité de ce composé soient intermédiaires entre celles avec Bad Benz3.2H⁺ et Bad Benz3tétraF.2H⁺.

Plusieurs cas de figure peuvent donc être envisagés lors de l'utilisation de bisamidinium dissymétriques dans des assemblages supramoléculaires auto-organisés : - soit les cations bisamidinium se positionnent de façon à ce que les deux extrémités fonctionnalisées occupent des positions distinctes dans le cristal (comme avec $Pt(CN)_4^{2-}$), ouvrant ainsi des perspectives intéressantes dans l'étude de l'élaboration de cristaux polaires. - soit les deux extrémités occupent indifféremment les même positions dans le cristal (comme avec Fe^{II}(CN)₆⁴⁻ et Cr^{III}(CN)₆³⁻). Ce type d'architecture, présentant donc un degré d'organisation moindre par rapport au cas précédent, constitue cependant une alternative intéressante à la création de solutions solides, lorsque l'on désire combiner ou moduler certaines propriétés physico-chimiques. Il peut en effet arriver qu'il ne soit pas possible de créer facilement des solutions solides, par exemple lorsque les différences structurales sont trop importantes, ou encore lorsque la différence de solubilité ou de miscibilité entre certains composés est trop grande.

- le cas intermédiaire est également possible, où les deux extrémités fonctionnalisées occupent des positions préférentielles dans le cristal (comme avec les chlorures de Bad Benz3tétraF.2H⁺).

Ces différents cas de figure dépendent très probablement de la température lors du processus de cristallisation, voire aussi de la nature du solvant et de la concentration, si bien qu'il pourrait également être intéressant d'étudier l'influence de ces facteurs sur la nature de l'édifice formé.

Afin de trouver d'autres utilisations potentielles de ces cations bisamidinium, les deux chapitres qui suivent traiteront de la conception de cations bisamidinium pour l'obtention de liquides ioniques, puis de cristaux liquides.

VII/ Références bibliographiques

¹ a) M. A. Phillips, J. Chem. Soc., **1928**, 2393; b) P. Oxley, W. F. Short, J. Chem. Soc., **1947**, 497; c) A. B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. H. Simonsen, L. K Thompson., Can. J. Chem., **1970**, 48, 3076; d) H. Fujioka, K. Murai, Y. Ohba, A. Hiramatsu, Y. Kita., Tet. Lett., **2005**, 46, 2197; e) Mirkhani and col., Tet. Lett., **2006**, 47, 2129; f) M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, S. Tangestaninejad, M. Abdollahi-Alibeik, B. H. Yousefi, H. Kargar, Monatshefte für Chemie, **2007**, 138, 579; g) M. Machaj, M. Pach, A. Wolek, A. Zabrzenska, K. Ostrowska, J. Kalinowska-Tluscik, B. Oleksyn, Monatshefte für Chemie, **2007**, 138, 1273; h) G. Renard, D. A. Lerner, New J. Chem., **2007**, 31, 1417.

² O. Félix, Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur, **1999.**

³ S. R. Nagarajan, B. Devadas J. W. Malecha, H.-F. Lu, P. G. Ruminski, J. G. Rico, T. E. Rogers, L. D. Marrufo, J. T. Collins, H. P. Kleine, M. K. Lantz, J. Zhu, N. F. Green, M. A. Russell, B. H. Landis, L. M. Miller, D. M. Meyer, T. D. Duffin, V. W. Engleman, M. B. Finn, S. K. Freeman, D. W. Griggs, M. L. Williams, M. A. Nickols, J. A. Pegg, K. E. Shannon, C. Steininger, M. M. Westlin, G. A. Nickols, J. L. Keenea, *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, *15*, 3783.
⁴ A.G. Sharpe, *The chemistry of cyano complexes of the transition metals*, 1976, London, UK: Academic Press.

⁵ S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, M. Verdaguer, P. Veillet, *Nature*, **1995**, *378*, 701; V. Gadet, T. Mallah, I. Castro, M. Verdaguer, P. Veillet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9213; T. Mallah, S. Thiebaut, M. Verdaguer, P. Veillet, *Science*, **1993**, 262, 1554; W. R. Entley, G.S. Girolami, *Science*, **1995**, *268*, 397.

⁶ a) N. Yanai, W. Kaneko, K. Yoneda, M. Ohba, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 3496 ; b) S. S. Kaye, J. R. Long, *Catalysis Today*, **2007**, 120, 311.

⁷ C. A. Bignozzi, C. Chiorboli, M. T. Indelli, M. A. Rampi Scandola, G. Varani, F. Scandola, J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7872; J. K. Evju, K. R. Mann, Chem. Mater., 1999, 11, 1425;
M. D. Ward, Coord. Chem. Rev., 2006, 250, 1663.

⁸ S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, *4*, 447.

⁹ P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1403.

¹⁰ M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, 120; M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.*, **1990**, *B46*, 256; M. C. Etter, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 4601.

¹¹ P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, 2007, 4626.

¹² O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2000, 281.

¹³ J. Bernstein, R. J. Davey, J.-O. Henck, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38, 3440.

¹⁴ G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2008**, 615.

¹⁵ C. Paraschiv, S. Ferlay, M. W. Hosseini, V. Bulach, J.-M. Planeix, *Chem. Comm.*, 2004, 2270.

¹⁶ H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.*, **1995**, *24*, 391; P. Pyykkö, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597; H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1931.

¹⁷ S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1993, 319.

¹⁸ M. A. Omary, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 10601; M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 7596; M. A. Rawashdeh-Omary, M. A. Omary, H. H. Patterson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 10371; M. Stender, M. M. Olmstead, A. L. Balch, D. Rios, S. Attar, *Dalton Trans.*, **2003**, 4282; W. Dong, Y.-Q. Sun, B. Yu, H.-B. Zhou, H.-B. Song, Z.-Q. Liu, Q.-M. Wang, D.-Z. Liao, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, P. Cheng, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, 1347; Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 724.

¹⁹ A. F. Wells, *Three-dimensional Nets and Polyhedra*, Wiley- Interscience, New York, **1997**.
²⁰ K. R. Seddon, *Cryst. Gr. Des.*, **2004**, *4*, 1087.

²¹ T. L. Threlfall, *Analyst*, **1995**, *120*, 2435 ; A. Nangia and G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1999**, 605 ; G. R. Desiraju, *Cryst. Gr. Des.*, **2004**, *4*, 1089 ; A. Nangia, *Cryst. Gr. Des.*, **2006**, 6, 2.

²² P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, Cryst. Gr. Des., 2005, 5, 2310.

²³ International Tables of Crystallography, Volume B, section 2.4;

http://reference.iucr.org/dictionary/Isomorphous_crystals

²⁴ a) A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Springer, Berlin, **1984**; b) F. H. Herbstein, *Crystalline Molecular Complexes and Compounds*, Springer, Oxford, **2005**.

²⁵ W. Hume-Rothery, G. V. Raynor, *The Structure of Metals and Alloys*, Institute of Metals, London, **1954**.

²⁶ K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Epergyes, A. Tanaka, N. Tohnai, A. Matsumoto, M. Miyata, *Angew. Chem.*, **2005**, *117*, 7221, et références 7, 8, 9 et 11 de cette publication ; M. Dabros, P. R. Emery, V. R. Thalladi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4132.

²⁷ D. Braga, D. Paolucci, G. Cojazzi, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2001**, *9*, 803.

²⁸ L. Vegard, Z. Kristallogr., **1928**, 67, 239.

²⁹ a) J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M.M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 11692 ; b) J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S.Miller, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 6613 ; c) T. J. M. Luo, J. C. MacDonald, G. T. R. Palmore, *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4916 ; d) S. Ferlay, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, 2004, 788 ; voir aussi T. V. Barker, *J. Chem. Soc.*, 1906, 89, 1120 et références citées pour des sels purement ioniques.

³⁰ E. F. Brès, S. Ferlay, P. Dechambenoit, H. Leroux, M. W. Hosseini, S. Reyntjens, J. Mat. Chem., 2007, 1559.

³¹ B. K. Olmsted, S. Ferlay, M. W. Hosseini, M. D. Ward, à soumettre.

³² K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1963**.
³³ L. H. Jones, J. Am. Chem. Soc., **1963**, 2, 777.

³⁴ K. J. Nelson, I. D. Giles, W. W. Shum, A. M. Arif, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 3129; R. L. Lord, M.-H. Baik, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, *10*, 2008.

³⁵ D. N. Hume, I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, *71*, 867 ; L. D. Brown, K. N. Raymond and S. Z. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 7664; V. Y. Kotov, R. R. Nazmutdinov, G. N. Botukhova, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii*c, Mendeleev Commun.*, **2004**, *14*, 113.

³⁶ D.B. Brown (Ed.), *Mixed Valence Compounds*, Reidel, Dordrecht, 1980; K. Prassides (Ed.), *Mixed Valency Systems: Applications in Chemistry, Physics and Biology, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1991*

³⁷ P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, J. Am. Chem. Soc., accepté.

³⁸ S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 702.

³⁹ Le pourcentage donné correspond au volume accessible calculé avec le programme PLATON en utilisant les paramètres standards. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 1998.

⁴⁰ E. L. Fur, E. Demers, T. Marris, J. D. Wuest, *Chem. Commun.*, **2003**, 2966.

⁴¹ S. A. Dalrymple, G. K. H. Shimizu, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12114.

⁴² P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *publication soumise*

⁴³ S. A. Barnett, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *246*, 145.

⁴⁴ A. I. Kitaigorodsky, *Organic Chemical Crystallography*, Consultantas Bureau, New York, **1961**, page 234.

⁴⁵ J. Kroon, P. R. E. van Gupp, N. A. J. Oonk, F. Baert, R. Fouret, *Acta Cryst.*, **1976**, *B32*, 2561; F. Baert, R. Fouret, N. A. J. Oonk, J. Kroon, *Acta Cryst.*, **1978**, *B34*, 222; M. Foulton, F. Baert, R. Fouret, *Acta Cryst.*, **1979**, *B35*, 683.

⁴⁶ O. A. Efremova, Yu. V. Mironov, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2533.

⁴⁷ A. Anthony, M. Jaskólski, A. Nangia, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.*, **1998**, 2537.

⁴⁸ De nombreux exemples de réactions redox à l'état solide sont décrits dans la littérature. Voici deux exemples récents de réactions à l'état cristallin: S. Picard, P. Gougeon, M. Potel, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, *4*, 1611; C. Ritchie, C. Streb, J. Thiel, S. G. Mitchell, H. N. Miras, D.-L. Long, T. Boyd, R. D. Peacock, T. McGlone, L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 6881.

⁴⁹ F. M. Crean, K. Schug, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 853.

⁵⁰ V. Gutmann, G. Gritzner, K. Danksagmüller, *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, *17*, 81.

Chapitre 2

Cations (bis)amidinium et liquides ioniques

Les liquides ioniques¹ sont des sels fondus dont le point de fusion est inférieur à 100°C, et sont souvent même liquides à température ambiante. Ils sont généralement composés d'un cation organique (par exemple N,N'-dialkyl-imidazolium, N-alkylpyridinium, tétraalkylammonium, tétraalkylphosphonium, etc.) et d'un anion, généralement plus petit, qui peut être aussi bien inorganique qu'organique (typiquement un halogénure, BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $CF_3SO_3^-$, NCS^- , $N(CN)_2^-$, NTf_2^- , TsO^- , $AlCl_4^-$, MX_4^- ... ou même des cyanométallates²) (figure 1).



Figure 1 : exemples de cations et d'anions utilisés communément pour la formation de liquides ioniques

Le bas point de fusion de ces sels provient de l'incapacité de ces ions à s'ordonner en un réseau compact³, notamment en raison de l'asymétrie⁴ du cation et de la paire cation/anion et de la délocalisation des charges.

Présentant généralement un fort pouvoir dissolvant⁵, les liquides ioniques furent d'abord considérés comme une alternative « écologique » aux solvants organiques usuels, en raison de leur très faible tension de vapeur, de leur non-inflammabilité et de la possibilité de les recycler. Leur champs d'application s'est depuis considérablement élargi, et sont utilisés notamment comme électrolytes dans des capteurs⁶, des cellules solaires⁷, des batteries⁸, comme lubrifiant⁹, comme extractant dans l'industrie nucléaire¹⁰; ils sont également utilisés en catalyse¹¹ bi- ou multiphasique¹² (ex : BASIL), en synthèse organique¹³, inorganique¹⁴, en chromatographie^{6,15}, pour le stockage de H₂¹⁶, dans des systèmes biologiques¹⁷, etc.

Une des grandes forces des liquides ioniques est la possibilité de les choisir, ou de les synthétiser avec des propriétés « sur mesure » pour une utilisation donnée¹⁹, par un choix judicieux du cation et de l'anion. En effet, le grand nombre de paires d'ions possibles, ainsi que la possibilité de les fonctionnaliser (généralement au niveau du cation organique) par divers groupements chimiques permet d'accéder à un nombre considérable de possibilités, avec des propriétés physico-chimiques extrêmement variées. Plus récemment, des études ont été entreprises pour tenter de prédire ces propriétés²⁰ (point de fusion, viscosité, conductivité...) à partir de bases de données et de calculs théoriques.

Les cations imidazolium^{*} sont sans doute les cations organiques les plus utilisés et les plus étudiés pour la formation de liquides ioniques. Or, ceux-ci présentent quelques similitudes frappantes avec les cations bisamidinium (figure 2) : outre de grandes similitudes structurales (cycles contenant deux atomes d'azote séparés par un atome de carbone), les deux cations ont leur charge délocalisée sur plusieurs centres : dans le cas du bisamidinium, même si les charges ne sont pas délocalisées sur les 5 centres du cycle comme dans le cas de l'imidazolium, celles-ci sont néanmoins stabilisées par le cycle aromatique central.



Figure 2 : à gauche, un cation imidazolium, à droite, un cation bisamidinium: les deux cations présentent des similitudes tant au niveau structural qu'au niveau de la délocalisation de leurs charges.

L'alkylation au niveau des atomes d'azote du Bad Benz3.2H⁺ pourrait donc conduire à la formation d'une nouvelle famille de liquides ioniques. Par analogie avec les dérivés d'imidazolium, pour lesquels il a été montré que la dissymétrie liée à l'utilisation de chaînes alkyles de longueur différente de part et d'autre du cycle conduit à une diminution du point de fusion, nous avons choisi d'alkyler les quatre atomes d'azote des cations bisamidinium par deux groupements méthyle, ainsi que par des chaînes alkyles plus longues (propyle, hexyle, dodecyle et hexadecyle) (figure 3).



Figure 3 : Cations bisamidinium N-alkylés que l'on désire obtenir, avec n = 2, 5, 11 et 15 et $X^{-} = Br^{-}$, $BF_{4}^{-}, PF_{6}^{-}, BPh_{4}^{-}$ et NTf_{2}^{-} .

L'objectif de ce travail consistera donc dans un premier temps à synthétiser ces cations bisamidinium N-alkylés, et à étudier l'influence de la longueur des chaînes alkyles ainsi que de la nature des contre-ions sur le point de fusion. Le projet sera ensuite étendu dans la deuxième partie de ce travail à la synthèse et l'étude de cations monoamidinum.

^{*} Il est intéressant de remarquer aussi que, bien que liquides, ces imidazolium possèdent une organisation structurale prononcée, et peuvent être considérés comme des réseaux moléculaires hétérogènes par liaisons hydrogène²¹ (de type C-H^{...} π).

I/ Cations bisamidinium N-alkylés

La synthèse de ces cations bisamidinium N-alkylés a été réalisée selon la méthode représentée sur la figure 4. La bisamidine bis(N-méthylée) intermédiaire est d'abord obtenue par condensation de deux équivalents de N-méthyl-1,3-diaminopropane sur du 1,4-dicyanobenzene selon la méthode de Lever²² (voir partie expérimentale). Celle-ci est ensuite alkylée par deux équivalents d'halogénure d'alkyle, conduisant ainsi à la formation des bisamidinium N-alkylés désirés avec des rendements de 29 à 37 % sur l'ensemble des étapes^{*}.



Figure 4 : Schéma de synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisN-Alk .2X, avec X = I ou Br.

Par analogie avec la nomenclature des autres cations bisamidinium, ceux-ci seront nommés Bad Benz3 bisN-Me bisN-Alk .2X, où Alk est la nature de la chaîne alkyles (Pr, Hex, Dodec ou Hexadec pour propyle, hexyle, dodecyle ou hexadecyle respectivement), et X est la nature du contre ion.

Les réactions de métathèse d'anions (échange d'anion) ont été réalisées généralement en phase aqueuse par ajout d'une solution de NaBF₄, NaBPh₄, NH₄PF₆ ou LiNTf₂ avec des rendements de 43 à 98 $\%^*$ (voir partie expérimentale).

Chacun des sels résultants ont été caractérisés par analyse élémentaire, RMN ¹H, RMN ¹³C (sauf pour Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2X avec X = PF₆ et BF₄, dont la solubilité dans les solvants usuels était insuffisante) et point de fusion. Certains signaux en RMN sont dédoublés (voir partie expérimentale), ce qui indique que la rotation autour des liaisons C_{arom} -C(N)₂ est relativement lente[†] en solution à température ambiante : ceci est sans doute dû à l'encombrement stérique des groupements alkyles vis-à-vis du cycle aromatique central, limitant ainsi la libre rotation.

Certains de ces sels ont également été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Certaines des structures radiocristallographiques obtenues sont représentées sur la figure 5. L'analyse structurale montre par exemple que pour Bad Benz3 bisN-Me bisN-Pr .2X (X = I ou PF₆), le cation bisamidinium présente une conformation transoïde (chaînes

^{*} Il est à noter que nous n'avons pas cherché à optimiser les rendements de ces synthèses, compte tenu du faible intérêt de ces composés (voir plus loin). Ces synthèses n'ont généralement été réalisées qu'une seule fois.

[†] Celle-ci n'est pas nulle puisque certains composés cristallisent sous forme de cristaux homogènes avec un seul type de conformation (cisoïde ou transoïde), ce qui implique qu'il est possible de passer d'une conformation à l'autre en solution.

propyles de part de d'autre de l'axe amidinium-phényle-amidinium), la nature de l'anion (Γ ou PF₆) n'a par ailleurs que peu d'influence sur l'empilement global (figures 5a et 5b).



Figure 5 : Portions de structures radiocristallographiques de Bad Benz3 bisN-Me bisN-Pr .2I (a), Bad Benz3 bisN-Me bisN-Pr .2PF₆ (b), et Bad Benz3 bisN-Me bisN-Dodec .2Br .3H₂O (c).

Pour Bad Benz3 bisN-Me bisN-Dodec .2Br, le cation bisamidinium présente ici une conformation cisoïde, les chaînes dodecyle s'interpénétrant dans le cristal pour former des bicouches, séparées entre elles par des molécules d'eau (figure 5c). Ces molécules d'eau forment entre elles et avec les ions Br⁻ des réseaux 1-D par liaisons hydrogène (distances O···O de 2,74 à 2,81 Å et O···Br de 3,31 à 3,33 Å).

Remarquons également que pour ces cations bisamidinium, les groupements phényle centraux sont inclinés d'un angle allant de 80° à 90° par rapport aux plans formés par les atomes d'azote, alors qu'ils étaient généralement inclinés de 25° à 45° avec les dérivés du Bad Benz3.2H⁺ (avec des H sur les atomes d'azote - cf. chapitre 1 I/2)).

Contrairement à ce que nous espérions, les points de fusion de ces sels sont très élevés. En effet, ceux-ci se décomposent généralement avant de fondre (tableau 1). Les sels de bis(trifluoromethane)sulfonimide ont néanmoins des points de fusion plus bas qu'avec les autres anions, en accord avec les tendances généralement observées pour cet anion²⁴. Ainsi, le Bad Benz3 bisN-Me bisN-Hex .2NTf₂ peut être considéré comme un liquide ionique (point de fusion de 70°C).

Cations \ Anions	ľ	Br⁻	BF_4	PF_6^-	BPh ₄ ⁻	NTf ₂ ⁻
$(\begin{array}{c} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\$	> 340°C (décomp.)	-	> 340°C (décomp.)	> 320°C (décomp.)	314- 316°C (décomp.)	134- 135°C
(1)	-	> 280°C (décomp.)	306-308°C	314 °C	> 300°C (décomp.)	70 °C
(+)	-	> 300°C (décomp.)	> 340°C (décomp.)	> 280°C (décomp.)	> 300°C (décomp.)	106- 108°C
(15)	-	> 300°C (décomp.)	> 300°C (décomp.)	~ 280°C (décomp.)	235°C	103- 106°C

 Tableau 1 : Point de fusion des différents cations bisamidinium N-alkylés en fonction de la longueur des chaînes alkyles et de la nature des contre-ions anioniques (- = non fait).

Plusieurs explications peuvent être envisagées pour expliquer un point de fusion aussi élevé de ces sels de cations bisamidinium. D'une part, le dication bisamidinium présente sans doute une symétrie trop élevée. D'autre part, la densité de charge positive est peut-être trop importante. En effet, les rares liquides ioniques dicationiques décrits dans la littérature²³ sont généralement constitués d'imidazolium ou de pyrrolidinium séparés par des chaînes alkyles assez longues (> C4), si bien que les charges positives sont plus éloignées que pour les bisamidinium.

Si ces hypothèses sont exactes, les sels de monoamidinium représentés sur la figure 6 devraient donc présenter des points de fusion plus bas, puisque les cations impliqués présentent une densité de charge plus faible, ainsi qu'un degré de symétrie moindre. D'ailleurs, très récemment, des amidinium acycliques ont été reportés dans la littérature comme étant liquides ioniques²⁴.



Figure 6 : Cations amidinium N-alkylés que l'on désire obtenir.

Après avoir synthétisé ces cations amidinium N-alkylés, nous discuterons l'influence de la longueur des chaînes alkyles ainsi que la nature des contre-anions sur le point de fusion.

II/ Cations monoamidinium N-alkylés

La synthèse de ces cations amidinium N-alkylés a été réalisée selon la même méthode que décrite précédemment, en partant cette fois-ci du benzonitrile (figure 7). L'utilisation de ces réactifs bon marché pourrait éventuellement constituer une alternative intéressante à la synthèse de liquides ioniques à base d'imidazolium, dont le coût par rapport aux solvants organiques usuels reste très élevé. Les sels d'halogénure des amidinium N-alkylés désirés sont obtenus avec des rendements de 46 à 60 % sur l'ensemble de la synthèse^{*} (voir partie expérimentale). Malheureusement, l'étape d'alkylation requiert la purification du sel désiré par chromatographie. En effet, une quantité significative d'amidine protonée (par HX) est systématiquement produite au cours de cette réaction. Ce produit secondaire résulte sans doute d'une réaction d'élimination, en compétition avec la réaction de substitution nucléophile désirée, l'amidine jouant le rôle de base au cours de cette réaction (pKa d'environ 12-13). A notre connaissance, cette réaction d'élimination n'a jamais été observée avec les imidazolium (base plus faible). La nature du solvant ainsi que la température de réaction ont été étudiés dans le but de s'affranchir de cette réaction parasite, sans succès.



Figure 7 : Schéma de synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Alk .X, avec X = I ou Br.

Par analogie avec la nomenclature des cations bisamidinium, ces amidinium N-alkylés seront nommés par la suite Mad Benz3 N-Me N-Alk .X, où Alk est la nature de la chaîne alkyle (Pr, Hex, Dodec), et X est la nature du contre-anion.

Comme pour les bisamidinium, les réactions de métathèse d'anions (modification de la nature de l'anion) ont été réalisées généralement en phase aqueuse par ajout d'une solution de NaBPh₄, NH₄PF₆, LiOTf ou LiNTf₂ avec des rendements de 85 à 99 % (voir partie expérimentale).

Les sels résultants ont été caractérisés par RMN ¹H, RMN ¹³C, analyse élémentaire, point de fusion, ainsi que par ATG et DSC afin de déceler la présence éventuelle de transitions de phases et de déterminer par ailleurs la stabilité thermique de ces sels. Certains de ces sels ont également été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal (voir annexes cristallographiques).

^{*} Ces rendements sont néanmoins meilleurs si on ne purifie pas l'amidine à l'issue de la première étape, mais uniquement le sel final en fin de réaction.

La majorité de ces sels sont stables à plus de 200°C, certains le sont même au delà de 300°C. Par exemple, le Mad Benz3 N-Me N-Hex. NTf₂ est stable jusqu'aux environs de 350°C (figure 8).



Figure 8 : Exemples non exhaustifs de courbes ATG de différents sels d'amidinium de stabilité thermique variable : en violet le Mad Benz3 N-Me HBPh4, en vert le Mad Benz3 N-Me N-Dodec. BPh4, en vert le Mad Benz3 N-Me HI et en rouge le Mad Benz3 N-Me N-Hex. NTf₂.

Par ailleurs, certains de ces sels se sont révélés être particulièrement hygroscopiques, en particuliers les sels d'halogénure. Par exemple, le Mad Benz3 N-Me HCl, qui se présente sous forme d'un solide blanc lorsqu'il est sec, se liquéfie en moins d'une minute à l'air sous l'effet de l'humidité. Ces sels d'halogénure requièrent des séchages de plusieurs heures voire plusieurs jours à au moins 50°C, et sont donc généralement stockés sous atmosphère inerte. La mesure de leur point de fusion a donc également été effectuée sous atmosphère inerte.

Les points de fusion mesurés sont rassemblés dans le tableau 2 : la majorité des sels d'amidinium obtenus constitue donc des liquides ioniques, certains le sont même à température ambiante. Pour ces derniers, le point de fusion (< 0°C) n'a pas été déterminé pour des raisons pratiques. D'une manière générale, on peut constater que plus la longueur de la chaîne alkyle est importante, plus le point de fusion est bas. Ceci est aussi vrai avec les autres cations organiques (imidazolium, pyridinium, etc.), et est généralement expliqué par une augmentation de la dissymétrie des cations²⁵. On remarque également que le point de fusion dépend aussi largement de la nature de l'anion : alors qu'avec BPh₄⁻, les points de fusions sont un peu plus élevés qu'avec les halogénures et PF₆⁻, avec TfO⁻ et NTf₂⁻, les sels obtenus sont généralement liquides à température ambiante. De plus, bien que la viscosité n'ait pas été mesurée, avec ces deux derniers anions, les liquides obtenus paraissent beaucoup plus fluides qu'avec les halogénures. Là encore, tous ces résultats sont analogues à ce qui est observé pour les sels d'imidazolium²².

Cations \ Anions	I	Br⁻	PF_6^-	BPh_4^-	TfO ⁻	Tf_2N^-
	177°C	Cl ⁻ : 165°C	139°C	205°C	76°C	liquide
	88°C	-	93°C	119°C	liquide	liquide
	-	liquide visqueux	41 - 47°C	94°C	liquide	liquide
	-	49°C	49-51°C	92°C	liquide	liquide

Tableau 2 : Point de fusion des différents cations monoamidinium N-alkylés en fonction de lalongueur des chaînes alkyles et de la nature des contre-ions anioniques. Les liquides ioniques (mp <</td>100°C) sont indiqués en rouge, les autres en bleu.

Afin d'étudier l'influence éventuelle sur les points de fusion d'un cycle à 6 centres au niveau de la fonction amidinium par rapport à un cycle à 5 centres, des sels de Mad Benz2 N-Me N-Alk .X ont également été synthétisés (cf. partie expérimentale et données cristallographiques en annexe). Leurs points de fusion sont rassemblés dans le tableau 3.

Cations \ Anions	I ⁻	Br⁻	PF_6^-	BPh ₄ ⁻
	-	Cl ⁻ : 160°C	149°C	160°C
	liquide visqueux	-	63 °C	162 °C
	-	liquide visqueux	liquide visqueux	114 °C
	-	liquide visqueux	liquide visqueux	69 °C

Tableau 3 : Point de fusion des différents cations Mad Benz2 N-Me N-Alk .X en fonction de lalongueur des chaînes alkyles et de la nature des contre-ions anioniques. Les liquides ioniques (mp <</td>100°C) sont indiqués en rouge, les autres en bleu.

Comme pour les sels dérivés du Mad Benz3, on constate que le point de fusion dépend en grande partie de la nature du contre-anion. De même, plus la chaîne alkyle est longue, et plus le point de fusion est bas. En revanche, bien que les points de fusion mesurés soient différents de ceux obtenus avec les dérivés du Mad Benz3, il est difficile de déduire une tendance générale du nombre d'atomes composant le cycle.

En conclusion, nous avons donc entrepris la synthèse de nouveaux liquides ioniques à partir de dérivés mono- et bis-amidinium, stabilisés par un groupement phényle. Nous avons montré que les dications bisamidinium N-alkylés possèdent des points de fusion généralement très élevés, souvent supérieurs à la température de décomposition. En revanche, les cations monoamidinium N-alkylés constituent souvent des liquides ioniques (point de fusion < 100°C). Ceux-ci sont généralement stables à plus de 200°C, certains le sont même jusqu'à 350°C. Leur point de fusion, ainsi que leur viscosité dépendent grandement de la nature du contre-anion. Par ailleurs, d'une manière générale, plus la longueur de la chaîne alkyle est grande et plus le point de fusion est bas.

Outre certaines mesures et études physico-chimiques sur ces sels (conductivité, viscosité, densité, etc.), plusieurs perspectives à ce travail pourraient être envisagées, comme bien sûr la fonctionnalisation de ces cations amidinium (par exemple en y ajoutant des groupements chiraux²⁶), ou encore leur utilisation comme solvant de cristallisation²⁷. En effet, leur grande viscosité pourrait permettre de ralentir la diffusion par rapport à un autre solvant polaire tel que l'eau ou les alcools, et ainsi d'accroître la qualité et/ou la taille des cristaux. Par exemple, dans le cadre du chapitre 1, ceux-ci pourraient apporter des solutions favorables pour la cristallisation de composés à base de cyanométallates et de bisamidinium présentant des chaînes aliphatiques (comme le Bad Benz3tétraC12.2H⁺), qui précipitent très rapidement par diffusion dans l'eau ou dans les alcools.

Après nous être intéressé à l'état cristallin au cours du premier chapitre, puis à l'état liquide, intéressons nous à présent à un état de la matière intermédiaire entre les deux : l'état cristal liquide.

III/ Références bibliographiques

¹ P. Wasserscheid, W. Keim, Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39, 3773; R. D. Rogers, K. R. Seddon, Science, 2003, 302, 792.

² Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, J. Mater. Chem., 2006, 16, 724.

³ A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 7264.

⁴ H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochimica Acta*, **2000**, *97*, 357.

⁵ Certains liquides ioniques dissolvent même la cellulose : R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 18, 4974 ; R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.*, **2006**, 1271.

⁶ J. F. Liu, J. A. Jonsson, G. B. Jiang, *Trends Anal. Chem.*, **2005**, *24*, 20 ; S. Pandey, *Anal. Chim. Acta*, **2006**, *556*, 38, D. Wei, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **2008**, *607*, 126.

⁷ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Shaik, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 2004, *16*, 2694; P. Wang, B. Wenger, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, J. Teuscher, W. Kantlehner, J. Mezger, E. V. Stoyanov, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 6850; F. Mazille, Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.*, 2006, *45*, 1585.

⁸ C. A. Angell, W. Xu, *Science*, 2003, 302, 422; H. Shobukawa, H. Tokuda, A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 2005, 50, 3872; H. Shobukawa, H. Tokuda, S.-i. Tabata, M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, 2004, 50, 1; S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, M. Watanabe, N. Terada, *Chem. Commun.*, 2006, 544; H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, 2007, 2539.

⁹ C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Chem. Commun., 2001, 2244.

¹⁰ G. M. N. Baston, A. E. Bradley, T. Gorman, I. Hamblett, C. Hardacre, J. E. Hatter, M. J. F. Healy, B. Hodgson, R. Lewin, K. V. Lovell, G. W. A. Newton, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, D. W. Rooney, D. Sanders, K. R. Seddon, H. E. Simms, R. C. Thied, Ionic liquids for the nuclear industry: a radiochemical, structural, and electrochemical investigation, in *Ionic Liquids Industrial Applications for Green Chemistry*, ed by R. D. Rogers and K. R. Seddon, American Chemical Society, Washington, DC, **2002**, pp 162–177.

¹¹ J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 275; V. I. Parvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2615; F. Van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2757.

¹² O. Stenzel, H. G. Raubenheimer, C. Esterhuysen, *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.*, 2002, 1132;
T. J. Geldbach, D. Zhao, N. C. Castillo, G. Laurenczy, B. Weyershausen, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, *128*, 30, 9773.

¹³ T. Welton, *Chem. Rev.*, **1999**, *99*, 2071; P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley VCH editions, **2003**; M.-C. Tseng, Y.-M. Liang, Y.-H. Chu, *Tetrahedron Letters*, **2005**, *46*, 6131; N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 1015; B. Ni, Q. Zhang, A. D. Headley, *Green Chem.*, **2007**, *9*, 737.

¹⁴ M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 4988; Z.
 Fei, D. Zhao, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* 2004, 23, 1622; Y. Zhou, *Curr. Nanosci.*, 2005, 1, 35.

¹⁵ A. Berthod, M. J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch, J. Chromatogr. A, **2008**, 1184, 6; B. Buszewski, S. Studzinska, Chromatographia, **2008**, 68, 1.

¹⁶ A. Karkamkar, C. Aardahl, T. Autrey, *Material Matters*, 2007, 2, 6.

¹⁷ Z. Yang, W. B. Pan, *Enzyme Microb. Technol.*, **2005**, *37*, 19.

¹⁸ S. K. Ritter, *Chemical and Engineering News*, **2008**, 86, 36.

¹⁹ S.-G. Lee, *Chem. Commun.*, **2006**, 1049.

²⁰ A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser and R. D. Rogers, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2002, 42, 71; A. Chaumont, R. Schurhammer, G. Wipff, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 18964; A. P. Abbott, ChemPhysChem, 2005, 6, 2502; M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 642; J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 1; A. Varnek, N. Kireeva, I. V. Tetko, I. I. Baskin, V. P. Solov'ev, J. Chem. Inf. Model., 2007, 47, 1111.

²¹ J. Dupont, J. Braz. Chem. Soc., 2004, 15, 3, 341.

²² A. B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. H. Simonsen, L. K Thompson., *Can. J. Chem.*, **1970**, 48, 3076.

²³ J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D. W. Armstrong, J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 593;
Q. Liu, F. van Rantwijk, R. A Sheldon, J. Chem. Technol. Biotechnol., 2006, 81, 401; G. N. Sheldrake, D. Schleck, Green Chem., 2007, 9, 1044; L. Leclercq, I. Suisse, G. Nowogrocki, F. Agbossou-Niedercorn, Green Chem., 2007, 9, 1097.

²⁴ T. Yamada, P. J. Lukac, M. George, R. G. Weiss, *Chem. Mater.* 2007, *19*, 967; T. Yamada,
P. J. Lukac, T. Yu, R. G. Weiss, *Chem. Mater.* 2007, *19*, 4761.

²⁵ C. Chiappe, D. Pieraccini, J. Phys. Org. Chem., 2005, 18, 275; G. Moutiers, I. Billard, Techniques de l'Ingénieur, 2004, AF6, 712.

²⁶ J. Ding, D. W. Armstrong, *Chirality*, **2005**, *17*, 281; K. Bica, P. Gaertner, *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 3235, 1.

²⁷ W. M. Reichert, J. D. Holbrey, K. B. Vigour, T. D. Morgan, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **2006**, 4767.

Chapitre 3

Fonctionnalisation de cations (bis)amidinium pour l'obtention de phases mésomorphes

Les cristaux moléculaires sont caractérisés par un ordre *positionnel* et *directionnel* de leurs constituants à longue distance et dans les trois dimensions de l'espace (cf. introduction et chapitre 1). Le passage d'un état cristallin à l'état liquide (point de fusion) correspond à une rupture de l'organisation intermoléculaire sous l'effet de l'agitation thermique. Il en résulte généralement une perte totale de l'ordre positionnel et directionnel à longue distance: on obtient un liquide isotrope. Il arrive cependant que le passage de l'état cristallin à l'état liquide passe par une phase intermédiaire appelée mésophase ou encore cristal liquide, présentant un ordre directionnel voire positionnel partiel (figure 1).



Figure 1 : *représentation schématique du passage de l'état cristallin à l'état cristal liquide, puis à l'état liquide isotrope.*

I/ Les états mésomorphes

Découverts il y a plus d'un siècle¹, les cristaux liquides sont formés d'une grande variété de molécules ayant toutes en commun l'anisotropie. Généralement, celles-ci possèdent un axe beaucoup plus court que les deux autres ou ont, dans certains cas, deux extrémités de solubilité très différente. Dans tous les cas, les interactions entre ces molécules anisotropes mènent à une organisation spatiale plus ou moins prononcée conduisant à des phases liquides anisotropes. De cette anisotropie découlent certaines propriétés particulières (optiques, électriques, magnétiques...) exploitées pour des applications très diverses (dispositifs d'affichage – LCD – thermomètres, peintures, etc.)².

On distingue généralement deux grandes familles de cristaux liquides : les cristaux liquides thermotropes³, pour lesquels les transitions de phases sont induites par des variations de température, et les cristaux liquides lyotropes⁴, dont les changements d'état dépendent de la dilution dans un solvant approprié et en plus de la température. Pour ces derniers, les molécules formant ces phases (mésogènes) sont généralement des tensioactifs qui

s'organisent en solution sous forme de micelles, lamelles ou cylindres, qui à leur tour peuvent s'ordonner pour former une mésophase.

Les cristaux liquides thermotropes sont généralement constitués de molécules en forme de bâtonnet (dites calamitiques)⁵ ou de disques (discotiques)⁶; certains mésogènes en forme de banane (courbées)⁷ ou certains dendrimères⁸ sont aussi largement étudiés. Ces molécules possèdent généralement une partie rigide, composé d'un ou plusieurs cycles aromatiques, ainsi qu'une ou plusieurs extrémités flexibles, souvent constituées de chaînes aliphatiques (figure 2).



Figure 2 : a) exemple de mésogène calamitique $(5-CB)^9$, et discotique $(b)^{10}$.

Les molécules en forme de bâtonnet forment généralement des phases dites *nématiques* et *smectiques*, alors que les molécules en forme de disque génèrent plutôt des phases *nématiques* ou *colonnaires*.

Ces différents types de mésophases se différencient par leur degré d'ordre (figure 3): - dans une phase nématique, les molécules ont simplement tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres (ordre directionnel).

- dans une phase smectique, les molécules ont aussi tendance à s'aligner parallèlement les unes aux autres mais en se regroupant en couches parallèles régulièrement espacées (ordre directionnel et ordre positionnel selon une dimension).



Figure 3 : représentation schématique d'une phase nématique, smectique, et colonnaire, par ordre croissant d'organisation. Les bâtonnets bleus représentent les mésogènes calamitiques alors que les disques représentent les mésogènes discotiques.

- dans une phase colonnaire, les molécules discotiques, orientées globalement dans la même direction, s'empilent pour former des tubes espacés de manière régulière, formant ainsi un réseau bidimensionnel de colonnes. Ces phases sont donc caractérisées par un ordre de position dans deux directions en plus d'un ordre directionnel¹¹.

Ces différentes phases présentent chacune plusieurs types d'organisation. Seuls certains types de phases colonnaires seront présentés et discutés ultérieurement.

Certains assemblages supramoléculaires peuvent présenter des propriétés mésomorphes alors que les composés purs n'en présentent pas. Par exemple, J.-M. Lehn *et coll*. ont montré qu'en combinant des dérivés du 2,6-diaminopyridine et de l'uracile portant de longues chaînes aliphatiques avec une stœchiométrie 1:1, un dimère supramoléculaire PU est obtenu et s'organise sous forme d'une mésophase métastable de type colonnaire hexagonale (figure 4)¹².



Figure 4 : représentation d'une supermolécule mésogène obtenue par auto-assemblage par liaisons H d'un dérivé de l'uracile avec un dérivé du 2,6-diaminopyridine⁹.

Ainsi, il est possible de créer des mésogènes supramoléculaires¹³ résultant de l'association de tectons plus ou moins simples formant des architectures discrètes (par exemple en forme de bâtonnets ou de disques - figure 5a et 5b), mais aussi infinies^{14,15} (réseaux moléculaires - figure 5c).



Figure 5 : exemple de supermolécules mésogènes calamitiques formant des phases nématiques (a)¹⁶, discotiques formant des phases colonnaires (b)¹⁷, ainsi que d'un réseau moléculaire 1-D par liaisons hydrogène (c)¹⁸.

Remarquons que le composé *b* de la figure 5 est constitué d'un cation trisamidinium, qui, bien que chargé trois fois positivement, constitue un cristal liquide ionique^{19,18,19}.

Plus récemment, au laboratoire, il a été montré que l'assemblage supramoléculaire discret résultant de la combinaison du Bad $23.2H^+$ avec des anions de type 4-alkoxybenzoate (figure 6) pouvait conduire à la formation de phases smectiques entre *ca*. 140 et $170^{\circ}C^{20}$.



Figure 6 : représentation d'une supermolécule mésogène impliquant un cation bisamidinium.¹¹

Au regard de ces résultats, et en s'appuyant sur l'étude des réseaux moléculaires obtenus par auto-assemblage de cations bisamidinium et de cyanométallates (cf. chapitre 1), l'objectif de ce travail a consisté à fonctionnaliser les cations bisamidinium par des groupements chimiques susceptibles d'apporter des propriétés mésomorphes aux assemblages supramoléculaires, dans le but de les combiner ultérieurement avec des accepteurs de liaisons hydrogène (en particulier avec des cyanométallates).

II/ Fonctionnalisation de cations bisamidinium

Comme décrit dans le chapitre 1, le Bad Benz $3.2H^+$ a été fonctionnalisé dans un premier temps par des chaînes alkyles (figure 7). Les dications résultant ont une forme allongée avec un cœur rigide et des extrémités flexibles, si bien qu'ils pourraient former des phases mésomorphes. Malheureusement, tous les sels de chlorure et de tétracyanométallates de ces cations bisamidinium sont solides et se dégradent avant d'atteindre leur point de fusion (> 300° C).



Figure 7 : premiers types de cations bisamidinium synthétisés pour l'obtention de cristaux liquides

Certains groupements chimiques sont connus pour apporter des propriétés mésogènes aux molécules sur lesquelles ils sont greffés. Par exemple, les groupements de type 3,4,5-trisalkoxybenzyl et 4-alkoxybenzyl (figure 8) ont largement été utilisés et greffés sur une très grande variétés de molécules²¹ (dendrimère⁸, polymères²², etc.), dont notamment sur des imidazolium²³ et des guanidinium²⁴.



Figure 8 : groupements 3,4,5-trisdodecyloxybenzyl et 4-dodecyloxybenzyl, nommés A et B par la suite

L'objectif est donc de greffer ces groupements fonctionnels sur le Bad Benz3.2H⁺. Ceux-ci sont greffés aux extrémités (figure 9) afin de conserver les liaisons N-H pour pouvoir les combiner ultérieurement par liaisons H avec des accepteurs de liaisons hydrogène (en particulier avec des cyanométallates – cf. chapitre 1).



Figure 9 : cations bisamidinium cibles

Le schéma de synthèse utilisé avec le groupement A est représenté sur la figure 10 (voir aussi partie expérimentale). Les trois premières étapes sont largement décrites dans la littérature²⁵ en partant du gallate de méthyle commercial. **3** est ensuite greffé sur du malononitrile par déprotonation de ce dernier par de l'hydrure de sodium. Malgré un excès de malononitrile (1,6 équivalents – cf. partie expérimentale), cette réaction conduit à la formation d'une grande quantité de dinitrile disubstitué **4** en plus du dinitrile monosubstitué **5** attendu. Les deux composés sont finalement séparés relativement facilement par chromatographie, avec de bons rendements (45 % + 44 %). Chacun de ces deux dinitrile (**4** et **5**) est ensuite réduit par le borane dans le THF pour obtenir les diamines **6** et **7** correspondantes, qui sont ensuite condensées sur du dicyanobenzene selon la méthode de Lever²⁶, pour conduire, après acidification, aux bisamidinium **8** et **9** sous forme de sels de chlorure.

De cette dernière étape sont également issus les monoamidinium 10 et 11 comme produits secondaires. Ceux-ci sont également potentiellement mésogènes et peuvent aussi constituer

des briques de construction pour la formation d'architectures supramoléculaires par liaisons H. Afin d'étudier l'influence des groupements CN des amidinium 10 et 11, les chlorures d'amidinium 12 et 13 ont également été synthétisées par condensation des diamines 6 et 7 sur du benzaldéhyde, puis acidification (figure 10).



Figure 10: Schéma de synthèse utilisé pour les bisamidinium et amidinium fonctionnalisés avec le groupement A.

Bien sûr, il est également possible de modifier la nature de l'anion, ce qui peut influer sur les propriétés (point de fusion, etc. – cf. chapitre 2) voir sur la nature de l'éventuelle mésophase. Cette métathèse d'anions (avec BF_4^- , BPh_4^- et TfO^-) n'a été réalisée pour le moment que sur le cation **13** (cf. partie expérimentale).

L'encombrement stérique lié à la présence de toutes ces chaînes aliphatiques pourrait modifier les modes d'assemblages observés habituellement avec les cyanométallates (chapitre 1). De ce fait, il pourrait être intéressant de diminuer le nombre de chaînes grasses sur ces tectons, afin notamment d'étudier leur influence. Dans cette optique, les mêmes types de cations (bis)amidinium, fonctionnalisés cette-fois avec le groupement B, ont été synthétisés. La stratégie de synthèse utilisée, représentée sur la figure 11, est quasiment la même que celle employée pour les précédents cations (bis)amidinium avec le groupement A. La seule petite différence est que l'alkylation de départ a été effectuée directement à partir de l'alcool, et non d'un ester, économisant ainsi une étape de synthèse. Le faible rendement pour la synthèse de **8**' par condensation de l'amine **6**' sur le dicyanobenzene provient de la difficulté à séparer **8**' de **10**' par chromatographie, en particulier sous leur forme basique (voir partie expérimentale).

Alors que les sels de (bis)amidinium avec le groupement A ont des formes vaguement ou partiellement discotiques, avec le groupement B, certaines molécules ont plutôt des formes « en bâtonnet » (comme 9', 11' ou 13'). De ce fait, il est probable que les mésophases susceptibles d'être obtenues soient différentes de celles avec les composés portant le groupement A.

Remarquons également que les chlorures de monoamidinium ont des points de fusion inférieurs aux chlorures de bisamidinium (cf. partie expérimentale), ce qui va dans le sens des conclusions du chapitre 2.



Figure 11: Schéma de synthèse utilisé pour les bisamidinium et amidinium fonctionnalisés avec le groupement B.

III/ Caractérisation des phases obtenues – résultats préliminaires

La caractérisation des phases obtenues est en cours d'étude par B. Donnio, à l'Institut de Physique et de Chimie des Matériaux de Strasbourg. Plusieurs techniques d'analyse sont mises en œuvre :

- la DSC, qui, combinée à l'ATG, permet de mettre en évidence d'éventuelles transitions de phase. Cette technique ne permet en revanche pas de différentier les transitions solide-solide des transitions solide-liquide et liquide-liquide. De plus, certaines transitions peuvent être lentes et avoir des chaleurs latentes très faibles (surtout pour les transitions liquide-liquide), si bien que certaines d'entre-elles peuvent être difficiles à déceler. Par ailleurs, la transition d'un solide amorphe à un liquide peut avoir une chaleur latente nulle.

- la microscopie optique polarisée (POM), qui peut permettre à une température donnée de déterminer s'il y a une phase cristal liquide, grâce à leur biréfringence, voir de les identifier grâce à leurs textures optiques. Cependant, pour nos composés, cette caractérisation n'a pas été fructueuse.

- la diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) qui permet de mettre en évidence un ordre éventuel, et le cas échéant de déterminer la nature de la mésophase et ses caractéristiques géométriques.

A l'heure actuelle, quatre composés ont pu être caractérisés : les chlorures de bisamidinium **8**, **8'** et **9**, ainsi que de la bisamidine correspondant à la base libre de **9**, notée **9**BL (figure 12).



Figure 12: bisamidinium et bisamidine mésogènes caractérisées.

Pour **8'**, la DSC montre trois transitions de phase : une première à 60°C, une seconde à 173°C, et une troisième à 195°C (figure 13a). Les deux premières correspondent à des transitions solide-solide, alors que la troisième correspond à une transition solide-cristal liquide. L'analyse par SAXS à 200°C montre quatre réflexions nettes espacées avec une distance relative dans l'espace réciproque de $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$ (figure 13b), caractérisant un empilement de type *colonnaire hexagonal* (Col_h), schématisé sur la figure 14. Les indices de Miller (hk) associées à ces réflexions sont respectivement (10), (11), (20) et (21). Comme le montre la figure 13b, les espacements d_{hk} permettent de déterminer le paramètre *a* du motif élémentaire de la section^{*}, celui-ci étant donc ici de 29,05 Å.



Figure 13: a) DSC de 8' de -50 à 250°C montrant trois transition de phase, b) diffractogramme de 8' à 200°C avec les réflexions indexées.



Figure 14: *Représentation d'une phase colonnaire hexagonale (à gauche), et de la section de cet empilement montrant la relation entre le paramètre a et les distances interréticulaires d_{hk}.*

La figure 13b montre également une superposition de deux réflexions de Bragg très diffuses correspondant à deux périodicités de type liquide (ordre à courte distances) le long de l'axe de la colonne, de distances moyennes h' et h_{ch} de 5,8 et 4,6 Å.

^{*} Pour un motif hexagonal, les distances d_{hk} sont reliées au paramètre *a* par la relation : $1/d_{hk} = 4(h^2+k^2+hk)/(3a^2)$

Les paramètres cristallographiques observés et calculés, ainsi que les données issues de la DSC sont rassemblés dans le tableau 1 page 157.

La bisamidine 9BL, dont la forme typique est dite polycaténaire²⁷ (long cœur avec plusieurs chaînes aux deux extrémités, souvent mésogène), forme également une phase colonnaire hexagonale entre 23 et 65°C. La longueur obtenue pour *a* est de 39,5 Å et la hauteur est périodique à courte distance avec un paramètre h_{ch} de 4,6 Å (ordre liquide). Les paramètres cristallographiques et les données issues de la DSC sont également rassemblés dans le tableau 1 page 157.

Le chlorure de bisamidinium **9** (forme acide de la bisamidine précédente) présente une transition solide amorphe-mésophase vers 100°C, le point d'éclaircissement (transition à un état liquide isotrope) étant vers 200°C. L'analyse par SAXS à 140°C (figure 15a) révèle la présence d'une phase de type *colonnaire oblique* (Col_o), représentée schématiquement sur la figure 15b. Les sections présentent des formes elliptiques (figure 15c) qui peuvent être dues soit aux molécules elles-mêmes qui empêchent leur rotation, soit à l'inclinaison des disques moléculaires^{19a}, comme représenté sur la figure 15b. Les distances d_{hk} obtenues permettent de déterminer les paramètres a_o , b_o et γ comme représenté sur la figure 15c. Ainsi, on trouve a = 52,4 Å, b = 38.9 Å, $\gamma = 82.9^{\circ}$. On observe également sur la figure 15a une réflexion diffuse vers $2\theta = 17,5^{\circ}$, montrant que l'empilement est périodique sur une courte distance le long de l'axe de la colonne (ordre liquide), avec une distance h_{ch} de 4,6 Å (cf. tableau 1 page 157).



Figure 15: *a)* diffractogramme de **9** à 140°C avec les réflexions indexées, *b*) représentation d'une phase colonnaire oblique, et de la section de cet empilement montrant la relation entre les paramètres a_0 et b_0 et γ avec les distances interréticulaires $d_{hk}(c)$.

Il est intéressant de remarquer que le type de mésophase obtenu est différent sous forme acide (9 – Col_o) que sous forme basique (9BL – Col_h). Il est possible que les ions

chlorures forment un réseau de liaisons H entre les groupements amidinium et les chlorures le long de l'axe de la colonne ce qui peut modifier le type de mésophases colonnaires obtenue.

Enfin, de manière assez étonnante au regard des résultats du chapitre 2, le chlorure de bisamidinium **8** forme une mésophase entre -12°C et 80°C. Il s'agit donc d'un cristal liquide ionique à température ambiante. L'analyse par SAXS à 40°C (figure 16a) révèle la présence d'une phase de type *colonnaire rectangulaire* (Col_r) de groupe $p2gg^*$, représentée schématiquement sur la figure 16b. Ce type de phase présente une symétrie intermédiaire entre la phase colonnaire hexagonale et la phase colonnaire oblique, et est l'équivalent de cette dernière avec $\gamma = 90^\circ$. Là encore, les formes elliptiques (figure 15c) peuvent être dues soit aux molécules elles-mêmes qui empêchent leur rotation, soit à l'inclinaison des disques moléculaires (figure 16b). Les paramètres a_r et b_r, obtenues à partir des distances d_{hk} (figure 16c) sont respectivement de 60,9 et 41,15 Å. La réflexion diffuse vers $2\theta = 19^\circ$ montre que les colonnes obtenues sont ordonnées avec une périodicité moyenne le long de l'axe de h_{ch} = 4,5 Å (voir aussi tableau 1).



Figure 16: *a)* diffractogramme de 8 à 40°C avec les réflexions indexées, b) représentation schématique d'une phase colonnaire rectangulaire, et de la section de cet empilement montrant la relation entre les paramètres a_r et b_r avec les distances interréticulaires d_{hk} (c).

Remarquons également l'importante différence de comportement entre **8** et **8'** : alors que le premier est un cristal liquide ionique à température ambiante, le second reste cristallin jusqu'à près de 200°C. De plus, les mésophases formées sont différentes. Ceci montre donc clairement l'importance de la nature des substituants terminaux, et en particulier du nombre de chaînes dodecyloxy²⁸.

^{*} Notons qu'il existe deux autres types de phases colonnaires rectangulaires : c2mm et $p2mg^{9}$.

Molécule	Comportement thermique et mesophase	$d_{\rm exp}$ /Å	Intensité	[hk/hkl]	d_{theo} /Å	Paramètres	h/Å, N
8'	Cr 60 (32.7) Cr' 173	25.2	TF	10	25.15	$T = 200^{\circ}\mathrm{C}$	$V_{mol} = 2350 Å^3$
	(6.5) Cr'' 195 (36.0)	14.45	Μ	11	14.5	<i>a</i> = 29.05 Å	$N \sim 1.5$
	Col _h - <i>p6mm</i>	12.7	М	20	12.6	$S = 730 \text{ Å}^2$	
	$T_{dec} > 300^{\circ}C$	9.45	Μ	21	9.5		
		5.8	F (br)	h'			
		4.6	TF (br)	h_{ch}			
9 BL	Cr -34 (22.1) Cr' 23	33.95	TF	10	34.2	$T = 40^{\circ}\mathrm{C}$	$V_{mol} = 2540 \text{\AA}^3$
	(1.2) Col _h - <i>p6mm</i> 65	19.8	М	11	19.75	<i>a</i> = 39.5 Å	N ~ 2.5
	(0.6) I	17.15	М	20	17.1	$S = 1350 \text{ Å}^2$	
		4.6	TF (br)	h_{ch}			
9	$Cr \sim 100 (-)Col_0 - pl$	33.0	TF	11	33.0	$T = 140^{\circ} \text{C}$	$V_{mol} = 2660 \text{\AA}^3$
	$\sim 200 I^2$	29.3	М	1-1	29.3	<i>a</i> = 52.4 Å	N~1.5
	2001	26.0	М	20	26.0	<i>b</i> = 38.9 Å	
		17.5	М	1-2	17.4	$\gamma = 82.9^{\circ}$	
		14.6	Μ	2-2	14.65	$S = 2020 \text{ Å}^2$	
		4.6	TF (br)	h_{ch}			
8	Cr -12 (42.5) Col _r - <i>p</i> 2 <i>gg</i>	34.1	TF	11	34.1	$T = 40^{\circ} \text{C}$	$V_{mol} = 4800 \text{\AA}^3$
	80 (3.3) I	30.45	Μ	20	30.45	<i>a</i> = 60.9 Å	$h \sim 3.85,$
		19.75	М	12	19.5	<i>b</i> = 41.15 Å	$N \sim 1$
		17.05	М	22	17.05	$S = 2506 \text{ Å}^2$	
		9.5	М	24	9.75		
		8.55	М	44	8.52		
		4.5	TF (br)	h _{ch}			

Tableau 1: Récapitulatif des données cristallographiques issues des diffractogrammes, ainsi que desdonnées issues de la DSC*

IV/ Conclusion et perspectives

Plusieurs nouveaux cations bisamidinium et amidinium ont donc été synthétisés. Même si la plupart restent encore à étudier, aussi bien sous forme ionique (sel d'amidinium) que sous forme de base libre (amidine), il a été montré que certains d'entre eux sont mésogènes et forment des phases colonnaires. Par exemple, le chlorure de bisamidinium **8** constitue un cristal liquide ionique à température ambiante. La différence de comportement entre **8** et **8'** montre le rôle capital de la nature du substituant terminal (A ou B).

^{*} Cr et Cr' correspondent à des phases cristallines, les températures sont en °C, les chiffres entre parenthèse correspondent à la chaleur latente de la transition en kJ/mol, l'intensité du signal de diffraction est noté M lorsqu'il est moyen, F lorsqu'il est fort et TF lorsqu'il est très fort, br signifie que le signal est très large, a, b et γ sont les paramètres de maille, S est la surface de la section, *p6mm*, *p1* et *p2gg* sont les groupes plans N est le nombre de molécules par maille calculé à partir du rapport entre le volume de la maille (= S x h) et le volume calculé de la molécule V_{mol}.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la perspective principale de ce travail sera de combiner ces cations (bis)amidinium avec des tectons anioniques accepteur de liaisons hydrogène, et en particulier des cyanométallates (aboutissant peut être ainsi à des « polymères supramoléculaires²⁹ métallomésogènes³⁰ »). Des architectures mésogènes discrètes par liaisons H pourraient également être créées. Par exemple, par analogie avec la supermolécule de la figure 6, le Bad 23.2H⁺, ainsi que son dérivé fonctionnalisé avec le groupement A ont été combinés avec du 3,4,5-trisdodecyloxybenzoate (voir partie expérimentale). Une représentation probable des espèces résultantes est donnée sur la figure 17^{*}.



Figure 17: Représentation possible du [Bad 23-2H⁺][3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate]₂(X) et du [Bad 23 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-2H⁺][3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate]₂(Y).

Contrairement à son analogue avec le groupement B^{18} , la supermolécule X ne forme pas de mésophase. En effet, le composé obtenu, qui se présente sous la forme de cristaux incolores à température ambiante, fond à 69 °C pour former un liquide parfaitement translucide. Même s'il n'a pas encore été caractérisé à ce jour, la supermolécule Y se présente à température ambiante sous la forme d'une pâte très visqueuse non translucide, suggérant l'obtention d'une mésophase. Remarquons que la forme discotique de cette supermolécule est particulièrement bien adaptée pour la formation d'éventuelles phases colonnaires.

^{*} Rappelons que l'espaceur éthyle au centre du Bad 23.2H+ est particulièrement bien adapté pour la reconnaissance des carboxylates par des modes chélate de liaisons H (cf. Introduction, p. 35).

V/ Références bibliographiques

² M. Mitov, Les Cristaux Liquides, Que Sais-Je ? n°1296, 2000, PUF ; J. Nelson, Science, 2001, 293, 1059 ; L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, Science, 2001, 293, 1119 ; J. A. S. Matharu, S. Jeeva, P. S. Ramanujam, Chem. Soc. Rev., 2007, 36, 1868; S. Sergeyev, W. Pisulab, Y. H. Geerts, Chem. Soc. Rev., 2007, 36, 1889.

³ C. Tschierske, J. Mater. Chem., **1998**, 8, 1485; C. Tschierske, J. Mater. Chem., **2001**, 11, 2647.

⁴ B. J. Forrest, L. W. Reeves, *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 1, 1 ; A. S. Sonin, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2557.

⁵ S. A. Hudson, P. M. Maitlis, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 861.

⁶ S. Kumar, *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, *35*, 83 ; S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hägele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel, M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4832.

⁷ S. H. Eichhorn, A. J. Paraskos, K. Kishikawa, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 12742 ; F. C. Yu, L. J. Yu, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 23, 5410.

⁸ S. D. Hudson, H.-T. Jung, V. Percec, W.-D. Cho, G. Johansson, G. Ungar, V. S. K. Balagurusamy, *Science*, **1997**, *278*, 449; S. K. Balagurusamy G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, J. Am. Chem. Soc., **1997**, *119*, 1539; V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 10273; G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, J. A. Heck, Chem. Eur. J., **2000**, *6*, 7, 1258; V. Percec, W. D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, Angew. Chem. Int. Ed., **2000**, *39*, 9, 1598; V. Percec, W.-D. Cho, G. Ungar, D. J. P. Yeardley, J. Am. Chem. Soc. **2001**, *123*, 1302; V. Percec, M. N. Holerca, S. Uchida, W.-D. Cho, G. Ungar, Y. Lee, D. J. P. Yeardley, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 5, 1106; L. Gehringer, D. Guillon, B. Donnio, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 5593; M. Marcos, R. Martin-Rapun, A. Omenat, J. Barbera, J. L. Serrano, Chem. Mater., **2006**, *18*, 1206; M. Marcos, R. Martin-Rapun, A. Omenat, J. L. Serrano, Chem. Soc. Rev., **2007**, *36*, 1889.

⁹ D. S. Seo, H. Matsuda, T. Ohide, S. Kobayashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1993, 224, 13.

¹⁰ N. Boden, R. C. Borner, R. J. Bushby, A. N. Cammidge, M. V. Jesudason, *Liq. Cryst.*,
 1993, *15*, 851 ; S. Kumar, M. Manickam, *Chem. Commun.*, **1997**, 1615 ; S. Kumar, *Liq. Cryst.*, **2004**, *31*, 1037 ; S. Kumar, *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 1089.

¹¹ D. Guillon, Struct. Bonding, **1999**, 95, 41.

¹² M. J. Brienne, J. Galard, J.-M. Lehn, J. Stibor, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1868.
 ¹³ C. M. Paleos, D. Tsiourvas, *Liquid Crystals*, **2001**, 28, 8, 1127, et références citées ; T. Kato, *Science*, **2002**, 295, 2114.

¹⁴ J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire - Concepts et perspectives*, De Boeck Université, **1997**, p. 166-172.

¹ F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1889**, *9*, 421.

¹⁵ C. M. Lee, B. K. Cho, Y. S. Kang, W. C. Zin, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8531; F. Mathevet, P. Masson, J.-F. Nicoud, A. Skoulios, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 9053; S. Qu, F. Li, H. Wang, B. Bai, C. Xu, L. Zhao, B. Long, M. Li, *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 20, 4839.
 ¹⁶ D. W. Bruce, P. Metrangolo, F. Meyer, C. Präsang, G. Resnati, G. Terraneo, A. C. Whitwood, *New J. Chem.*, **2008**, *32*, 477.

¹⁷ A. Kraft, A. Reichert, R. Kleppinger, *Chem. Commun.* **2000**, 1015.

¹⁸ J. Malthête, A. M. Levelut, L. Liebert, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 37.

¹⁹ K. Binnemans, *Chem. Rev.* 2005, 105, 4148, et références citées.

²⁰ M. W. Hosseini, D. Tsiourvas, J.-M. Planeix, Z. Sideratou, N. Thomas, C. M. Paleos, *Collec. Czech. Chem. Comm.*, **2004**, *69*, 1161.

²¹ F. Morale, R. W. Date, D. Guillon, D. W. Bruce, R. L. Finn, C. Wilson, A. J. Blake, M. Schröder, B. Donnio, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 2484 ; E. Terazzi, S. Torelli, G. Bernardinelli, J.-P. Rivera, J.-M Bénech, C. Bourgogne, B. Donnio, D. Guillon, D. Imbert, J.-C. Bünzli, A. Pinto, D. Jeannerat, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 888 ; X.-Q. Li, V. Stepanenko, Z. Chen, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2006**, 3871; T. Hatano, T. Kato, *Chem. Commun.*, **2006**, 1277; J. Seo, S. Kim, S. H. Gihm, C. R. Park, S. Y. Park, *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 5052.

²² J. C. Ronda, J. A. Reina, V. Cadiz, M. Giamberini, L. Nicolais, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **2003**, *41*, 2918.

²³ M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 994; W. Dobbs, L. Douce, L. Allouche, A. Louati, F. Malbosc, R. Welter, New J. Chem, 2006, 30, 528; P. H. J. Kouwer, T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 14042; H. Ohta, T. Fujihara, Y. Tsuji, Dalton Trans., 2008, 379.

²⁴ D. Kim, S. Jon, H.-K. Lee, K. Beak, N.-K. Oh, W.-C. Zin, K. Kim, *Chem. Commun.*, **2005**, 5509.

²⁵ G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1994, 1, 447; V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 7, 1552; M. C. Hersmis, A. J. H. Spiering, R. J. M. Waterval, J. Meuldijk, J. A. J. M. Vekemans, L. A. Hulshof, Org. Process Res. Dev., 2001, 5, 54; S. R. Hammond, W.-J. Zhou, D. L. Gin, J. K. Avlyanov, Liquid Crystals, 2002, 29, 9, 1151.

²⁶ A. B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. H. Simonsen, L. K Thompson., *Can. J. Chem.*, **1970**, 48, 3076.

²⁷ B. Donnio, B. Heinrich, H. Allouchi, J. Kain, S. Diele, D. Guillon, D. W. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 15258, et références citées.

²⁸ C. Piguet, J.-C. G. Bünzli, B. Donnio, D. Guillon, *Chem. Commun.*, 2006, 3755.

²⁹ J.-M. Lehn, Polym. Int., 2002, 51, 825.

³⁰ A. M. Giroud-Godquin, P. M. Maitlis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 375 ; B. Donnio, D. W. Bruce, *Struct. Bonding*, **1999**, *95*, 193.

Conclusion et perspectives
Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de cations bisamidinium pour l'obtention de liquides ioniques, de cristaux liquides, ainsi que pour la décoration de réseaux moléculaires à l'état cristallin afin de leur apporter ou de moduler certaines propriétés particulières.

En s'appuyant sur les concepts développés dans le cadre de la chimie supramoléculaire, et en particulier de la tectonique moléculaire, nous nous sommes d'abord intéressés, au cours du premier chapitre, à la conception rationnelle d'architectures cristallines par auto-assemblage de cations bisamidinium fonctionnalisés et d'anions cyanométallates. L'analyse des cristaux, en termes de réseaux moléculaires formés par liaisons hydrogène assistées par des charges, nous a permis d'étudier l'influence de la nature des cyanométallates (denticité, charge...), ainsi que des groupements fonctionnels greffés aux extrémités des cations bisamidinium (groupements hydroxyles, alkyles et fluorés).

Ainsi, nous avons montré des schémas reproductibles concernant la reconnaissance des anions polycyanométallates par les différents cations bisamidinium : avec les anions tétracyanométallates de géométrie carrée plane $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) et les dicyanométallates linéaires $M(CN)_2^{-}$ (M = Au, Ag), des réseaux 1-D linéaires sont généralement obtenus à l'état cristallin (figure 1).



Figure 1 : Représentation schématique des réseaux moléculaires obtenus par auto-assemblage des bisamidinium fonctionnalisés (R= H, C_3H_7 , F ou OH) avec des di-, tétra- et hexa-cyanométallates.

En règle générale, la nature du centre métallique ainsi que des substituants terminaux au niveau des cations bisamidinium ne modifient pas le type de réseau formé. Plusieurs exceptions ont cependant été observées, en particulier avec les dicyanométallates (présence notamment de polymorphes). Nous avons également montré que l'allongement des chaînes alkyles aux extrémités du cation bisamidinium peut permettre de moduler l'écartement entre les réseaux 1-D dans le cristal, selon au moins une dimension de l'espace. L'ajout de fonctions hydroxyles aux extrémités du bisamidinium apporte en revanche une connectivité supplémentaire au réseau : ceux-ci relient les chaînes 1-D entre elles par liaisons H avec les cyanométallates (liaisons bifurquées), augmentant ainsi la dimensionnalité du réseau. Avec les dicyanométallates, les cristaux obtenus présentent par ailleurs des propriétés de luminescence (émission dans le visible).

Avec les hexacyanométallates $M^{II}(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru), les cations bisamidinium forment généralement des réseaux 2-D à l'état cristallin (figure 1) qui, selon la nature des extrémités des cations bisamidinium, sont connectés entre eux par liaisons H avec des molécules d'eau, ou bien séparés par les chaînes propyles.

La différence de couleur entre les composés à base de Fe^{II} et de Ru^{II} nous a amené à exploiter l'isostructuralité ainsi que l'isométrie entre ces cristaux pour mettre en évidence la possibilité de former des solutions solides cristallines, résultant d'une distribution statistique des centres métalliques. Nous avons également montré la possibilité de former des cristaux composites à couches multiples par croissance épitaxiale. Ce type d'architecture cristalline, résultant d'une distribution hiérarchique des centres métalliques, présente donc un degré d'organisation supérieur à ceux des cristaux moléculaires (figure 2).

Il pourrait être intéressant d'essayer de contrôler l'épaisseur des couches cristallines afin notamment d'obtenir des couches très fines (micrométriques voire nanométriques). L'extension de cette approche à des systèmes autres que par liaisons H (par exemple par liaisons de coordination) peut également être envisagée.

Remarquons qu'en raison de la nature même de l'approche « bottom-up » schématisée sur la figure 2, la fonctionnalisation des tectons revient à apporter des modifications pour toutes les architectures de niveau d'organisation supérieur. Cette fonctionnalisation des cations bisamidinium prend tout son intérêt lorsque ceux-ci sont combinés avec les hexacyanométallates dont le métal est au degré d'oxydation (III) : $M(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr). Des réseaux 2-D en nid d'abeille sont obtenus à l'état solide (figure 1), dont l'empilement conduit à la formation de canaux, pour lesquels l'hydrophilie peut être modulée par la nature des substituants terminaux des cations bisamidinium. Ainsi, nous avons montré que l'ajout de groupements hydroxyles permettait une augmentation d'environ 40°C de la température de perte de l'eau présente dans ces canaux par rapport aux composés ne portant pas ces groupements hydrophiles (Bad Benz3.2H⁺).



Figure 2 : Représentation schématique de différents niveaux d'organisation obtenus à partir d'une approche « bottom-up » : les atomes forment des molécules (1), qui eux-mêmes peuvent former des réseaux moléculaire par auto-assemblage (2), qui peuvent former des cristaux moléculaires (3), qui à leur tour peuvent former des cristaux composites par croissance épitaxiale (4).

L'isostructuralité et l'isométrie entre certains cristaux ont également été exploitées pour la formation de cristaux composites par croissance épitaxiale pour lesquelles les deux espèces impliquées peuvent différer à la fois par le centre métallique et par le cation bisamidinium. Des cristaux composites formés à partir de solutions solides ont également été obtenus, où pas moins de cinq tectons différents sont présents, distribués aussi bien de manière statistique que hiérarchique au sein de l'architecture cristalline.

Nous avons également montré la possibilité de moduler de manière continue les différences de propriétés physico-chimiques entre les systèmes isostructuraux impliqués par la formation de solutions solides: ceci a été illustré d'une part par la possibilité d'ajuster la couleur des cristaux en modulant la proportion relative entre certains centres métalliques, et d'autre part par un contrôle relativement précis de la température de déshydratation en modulant la proportion relative de certains cations bisamidinium dans ces réseaux poreux. La conception rationnelle de solutions solides cristallines à valence mixte Fe^{II}/Fe^{III} a également été mise en évidence, de même qu'une réduction à l'état solide.

Une étude préliminaire de l'extension de cette approche à partir de systèmes nonisostructuraux mais topologiquement identiques a également été entreprise. Un grand nombre de perspectives à ce travail peuvent être envisagées, comme l'étude du mécanisme exact de la réduction à l'état solide par incorporation de cations alcalins, l'étude du transfert de charge pour les solutions solides à valence mixte, ou encore de la conductivité protonique voire ionique pour les composés poreux tubulaires. Les cations bisamidinium pourraient également être fonctionnalisés par d'autres substituants de manière symétrique, mais aussi de manière dissymétrique (par deux groupements chimiques différents de part et d'autre) afin d'une part de combiner les propriétés physico-chimiques éventuelles inhérentes à chacun des deux groupements fonctionnels, ou d'autre part pour étudier les assemblages formés avec ce type de tecton en terme de polarité.

Un autre axe de ce travail a consisté en la synthèse et l'étude de cations bisamidinium et amidinium N-alkylés pour l'obtention de liquides ioniques. Nous avons montré que les dications bisamidinium N-alkylés possèdent généralement des points de fusion très élevés, souvent supérieurs à la température de décomposition. En revanche, les cations monoamidinium N-alkylés constituent souvent des liquides ioniques (point de fusion < 100°C), avec de bonnes stabilités thermiques. Leur point de fusion, leur viscosité et leur solubilité dépendent grandement de la nature du contre-anion. Nous avons également observé que, d'une manière générale, le point de fusion du sel est d'autant plus bas que la longueur de la chaîne alkyle est grande.

Cette étude préliminaire pourrait être complétée par certaines mesures et études physicochimiques sur ces sels (conductivité, viscosité, densité, etc.). D'autres perspectives à ce travail pourraient être envisagées, comme bien sûr la fonctionnalisation de ces cations amidinium (par exemple en y ajoutant des groupements chiraux), leur utilisation comme solvant de cristallisation ou encore l'ajout de chaînes alkyles plus longues ou de groupements mésogènes sur les atomes d'azote pour l'obtention de cristaux liquides.

Finalement, la modification synthétique de cations bisamidinium fonctionnalisés aux extrémités par des groupements susceptibles de conférer des propriétés mésogènes aux assemblages a été entreprise. Plusieurs nouveaux cations bisamidinium et amidinium ont été synthétisés. Même si la plupart restent encore à étudier, aussi bien sous forme ionique (sel d'amidinium) que sous forme de base libre (amidine), il a été montré que certains d'entre eux sont mésogènes et forment des phases colonnaires. En particulier, un des chlorures de bisamidinium obtenu constitue un cristal liquide ionique à température ambiante. La perspective principale de ce travail sera de combiner ces cations (bis)amidinium avec des tectons anioniques accepteur de liaisons hydrogène afin d'obtenir des réseaux moléculaires mésogènes par liaisons H. En particulier, en les combinant avec des di- ou tétra-cyanométallates, les même types de réseaux moléculaires que décrits dans le chapitre 1 à l'état cristallin pourraient être obtenus à l'état cristal liquide. D'après l'échelle de la figure 2, le degré d'organisation de ce type d'architecture serait intermédiaire entre 2 et 3. Des

architectures supramoléculaires mésogènes discrètes par liaisons H pourraient également être créées.

Partie expérimentale

I/ Solvants et appareillages

1. Solvants analytiques et solvants anhydres

a. Solvants analytiques

Acétone (Fluka-99.9%) Acétonitrile (Riedel de Haën-99.5%) Benzonitrile (Jansen, 99%) Chloroforme (Riedel de Haën-99.8%) Dichlorométhane (Fluka-99.9%) N,N-Diméthylformamide (Fluka, 99.8%)

b. Solvants techniques

Acétate d'éthyle (SDS-99.8%) Acétone (Carlo Erba-99.8%) Chloroforme (Carlo Erba-99%) Cyclohexane (SDS-99.8%) Diméthylsulfoxide (Riedel de Haën -99.5%) 1,4-Dioxane (Acros, 99%) Ethanol (Merck-99.9%) Méthanol (Prolabo-99.8%) Tétrahydrofuranne (Prolabo-99.9%) Triéthylamine (Fluka-99%)

Dichlorométhane (SDS-99.95%) Ethanol (Carlo Erba-96.2%) Méthanol (Carlo Erba-99.9%) Ether diéthylique (SDS-99.7%)

c. Solvants anhydres

THF distillé sur sodium et benzophénone DMF séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon Dichlorométhane distillé sur P₂O₅ Méthanol et éthanol distillés sur I₂ puis conservés sur tamis moléculaire sous argon

2. Supports chromatographiques et résines

a. Chromatographies sur colonne

Silice : Kieselgel 60 (0.040-0.063 mm), Merck 9385 Alumine : Aluminiumoxide 90 (0.063-0.2 mm), Merck 1076

b. Chromatographies sur couche mince (CCM)

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

c. Résine échangeuse d'ion

Résine: DOWEX 1X8-100

3. Cristallisations

Les tubes de cristallisation utilisés sont des tubes de verre ordinaire d'une longueur d'environ 15 cm et d'un diamètre intérieur de 4 mm.

4. Appareils et services

a. RMN

Les spectres RMN-¹H et¹³C ont été réalisés sur un spectromètre Bruker AC 300 (300 MHz) à 298 K au service de RMN de l'institut de chimie à Strasbourg.

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré.

Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne, puis entre parenthèses :

• Multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, dd : boublet dédoublé, t : triplet, q : quadruplet, ..., m : multiplet)

- Nombre de protons impliqués
- Constante de couplage en Hertz, s'il y a lieu
- Nature de(s) atome(s) impliqué(s)

b. Point de fusion

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

c. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR 1600. Les échantillons sont préparés sous formes de pastilles en utilisant du KBr.

d. Analyses ThermoGravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil Perkin Elmer Pyris TGA 6. Sauf cas spécifiés, les mesures ont généralement été effectuées avec une vitesse de balayage en température de 10° C/min, sous flux de N₂ de 20 ml/min, avec une masse d'échantillon de 10 mg.

e. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

Les analyses par calorimétrie différentielle ont été réalisées sur un appareil Perkin Elmer Pyris DSC 6. Sauf cas spécifiés, les mesures ont généralement été effectuées avec une vitesse de balayage en température de 1 à 2°C/min, sous flux de N₂ de 20 ml/min, avec une masse d'échantillon de 5 à 10 mg.

f. Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été réalisées au Service de Microanalyse de Strasbourg.

g. Spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été réalisés au Service de Spectrométrie de Masse de l'ISIS à Strasbourg.

h. Radiocristallographie

Les structures RX ont été résolues dans notre laboratoire par Nathalie Gruber-Kyritsakas sur un diffractomètre X8apex, radiation MoK α graphite monochromatique.

II/ Synthèse de composés

Les différents composés synthétisés ont été classés comme suit :

- Partie I : Synthèse de cations bisamidinium
- Partie II : Synthèse de cations bisamidinium et amidinium N-alkylés
 - a) Synthèse de cations bisamidinium N-alkylés
 - b) Synthèse de cations amidinium N-alkylés cycle à 6
 - c) Synthèse de cations amidinium N-alkylés cycle à 5
- Partie III : Synthèse de dérivés à base de 4-dodecyloxybenzyl et de 3,4,5trisdodecyloxybenzyl
 - a) Synthèse de dérivés à base du 3,4,5-trisdodecyloxybenzyl
 - b) Synthèse de dérivés à base du 4-dodecyloxybenzyl

Ces trois parties correspondent respectivement aux chapitres 1, 2 et 3.

Exceptés pour ceux déjà décrits dans la littérature, les composés dont la synthèse est décrite ci-après ont été caractérisés par RMN ¹H, ¹³C, par analyse élémentaire et par son point de fusion (lorsque celui-ci est solide à température ambiante).

Pour les liquides ioniques et cristaux liquides potentiels (parties II et III), chaque composé a également été analysé par ATG et DSC afin de déterminer leur stabilité thermique. Celle-ci est considérée ici comme étant la température correspondant au point d'inflexion des courbes ATG et DSC ($a \pm 10^{\circ}$ C).

Pour des raisons évidentes de places, les spectres RMN, ainsi que les courbes ATG et DSC ne sont pas jointes à ce manuscrit. Ceux-ci sont néanmoins conservés au Laboratoire de Chimie de Coordination Organique, et sont disponibles sur simple demande.

Partie I : Synthèse de cations bisamidinium

Synthèse du Bad Benz3.2HCl :



La synthèse du Bad Benz3.2HCl, décrite par O. Félix dans : O. Félix, *Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur*, **1999**, a été modifiée ici comme suit :

Dans un monocol de 100 ml sont mélangés 2g (27,2 mmol) de 1,3-diaminopropane, 1,73g (13,6 mmol) de dicyanobenzène et 20 mg de P_2S_5 . Après dégazage du montage, le mélange est chauffé à 120°C sous agitation pendant 1h30. Le mélange jaune devenu solide est ensuite refroidit, broyé, puis mis en suspension dans 30 ml d'eau distillée. Une solution d'HCl (1N) est ensuite ajoutée jusqu'à obtention d'un pH acide. Le mélange est ensuite filtré, puis le filtrat évaporé. Celui-ci est ensuite redissous dans un minimum d'eau distillée. Après évaporation du solvant à l'air libre, le Bad Benz3.2HCl est obtenu sous forme de cristaux légèrement jaunes avec un rendement de 70 %.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 2.13 (q, 4H, J= 5.8 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.62 (t, 8H, J = 5.8 Hz CH₂-N) ; 7.88 (s, 4H, CH arom.)

RMN¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25°C, δ ppm) : 18.1 (CH₂-CH₂-CH₂); 39.7 (CH₂-NH₂); 128.9 (CH arom.); 133.6 (C arom.); 160.2 (N-C-N).

Synthèse du Bad Benz3OH . 2HCl :



Cette synthèse a également été reportée dans : P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2007**, 4626.

Dans un bicol de 50 ml sont mélangés 2.00 g (1éq., 15.6 mmol) de 1,4-dicyanobenzene, 2.91 g (2 éq., 31.2 mmol) de 1,3-diamino-2-propanol et environ 10 mg de P_2S_5 . Le tout est chauffé sous léger flux d'argon pendant 1h30 à 110°C. Le produit refroidit est ensuite acidifié jusqu'à pH = 5 à l'aide d'une solution aqueuse d'HCl à 1 N. Après 20 minutes d'agitation à

température ambiante, le mélange est filtré et le filtrat limpide évaporé. Après recristallisations dans l'eau distillée, on obtient le Bad Benz3OH. 2HCl .2H₂O sous forme de plaquettes cristallines incolores avec un rendement de 80 %.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 3.67 (m, 8H, C**H**₂-NH) ; 4.57 (t, 2H, J = 2.8 Hz, C**H**-OH) ; 7.92 (s, 4H, C**H** arom.).

RMN¹³C (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 45.7 (CH₂-NH); 57.8 (CH-OH); 129.0 (CH arom.); 133.3 (C arom.); 160.5 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{20}Cl_2N_4O_2, 2H_2O\\ calculée: C = 43.87~\% \ ; \ H = 6.31~\% \ ; \ N = 14.62~\%\\ trouvée: C = 42.82~\% \ ; \ H = 6.03~\% \ ; \ N = 11.33~\% \end{array}$

point de fusion : décomposition à partir de 300°C.

Synthèse du Bad Benz3OH (base libre):



1.5 g de Bad Benz3OH. 2HCl sont dissous dans un minimum d'eau distillée. Une solution de soude est ensuite ajoutée jusqu'à pH = 13. Le mélange résultant est ensuite laissé une heure au réfrigérateur, puis le précipité est filtré, lavé deux fois à l'eau distillée puis séché sous vide. On obtient ainsi le Bad Benz3OH sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 3.29 (dd, 4H, ¹J = 13.8 Hz, ³J = 3.8 Hz, C**H**H-NH) ; 3.54 (dd, 4H, ¹J = 13.0 Hz, ³J = 3.8 Hz, CH**H**-NH) ; 4.05 (m, 2H, C**H**-OH) ; 7.67 (s, 4H, C**H** arom.).

RMN¹³**C** (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 47.6 (CH₂-NH); 60.3 (CH-OH); 126.4 (CH arom.); 137.5 (C arom.); 156.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{18}N_4O_2 \\ \mbox{calculée}: C = 61.30 \ \% \ ; \ H = 6.61 \ \% \ ; \ N = 20.42 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 60.47 \ \% \ ; \ H = 6.60 \ \% \ ; \ N = 19.62 \ \% \end{array}$

Point de fusion : décomposition à partir de 260°C.

Synthèse du Bad Benz3tétraF :



Dans un bicol de 100 ml sont mis en suspension 854 mg (4.27 mmol ; 2 éq.) de 2,2-difluoro-1,3-diaminopropane bis(chlorhydratés)* dans environ 35 ml de dichlorométhane fraîchement distillés. 351 mg (8.54 mmol ; 4 éq.) d'hydroxyde de sodium sont ajoutés, puis le tout est agité sous argon et à température ambiante pendant trois heures. 286 mg (2.14 mmol; 1 éq.) de téréphtaldéhyde sont ensuite ajoutés, puis le mélange est agité pendant encore deux heures. 760 mg (4.27 mmol ; 2 éq.) de N-bromosuccinimide sont ensuite ajoutés, puis le mélange résultant est à nouveau agité pendant une nuit. Une solution contenant 500 mg d'hydroxyde de sodium dissous un minimum de méthanol est ensuite ajoutée au mélange, sous agitation, puis quatre spatules d'alumine standard sont versées dans le ballon. Après évaporation à sec, le dépôt solide résultant est chromatographié sur alumine standard (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 96/4). Après évaporation des fractions correspondantes, le Bad Benz3tétraF est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 3.66 (t, 8H, ³J_{H-F} = 12.6 Hz, CH₂-NH) ; 7.71 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 48.8 (CH₂-NH); 117.9 (t, ¹J_{C-F} = 239Hz, CF₂); 128.3 (CH arom.); 138.5 (C arom.); 157.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{14}N_4F_4 \\ \mbox{calculée}: C = 53.50 \ \% \ ; \ H = 4.49 \ \% \ ; \ N = 17.83 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 52.63 \ \% \ ; \ H = 4.61 \ \% \ ; \ N = 17.36 \ \% \end{array}$

* La synthèse du 2,2-difluoro-1,3-diaminopropane bis(chlorhydratés) a été réalisée à partir de difluoromalonate de diéthyle selon la méthode décrite dans : S. R. Nagarajan et coll., *Bioorg. Med. Chem.*, **2007**, *15*, 3783–3800

Synthèse du Bad Benz3tétraF . 2HCl:



Dans un ballon de 250 ml sont mis en suspension 524 mg (1,59 mmol) de Bad Benz3tétraF dans 60 ml d'eau distillée. Une solution 1N d'acide chlorhydrique est ajoutée goute à goute

jusqu'à obtention d'un pH acide (environ 3 ml). La solution est ensuite évaporée à sec, puis le résidu solide blanc est redissous dans un minimum d'eau distillée. Après évaporation à l'air, des cristaux incolores de Bad Benz3tétraF.2HCl sont obtenus quantitativement.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 4.06 (t, 8H, ³J_{H-F} = 11.7 Hz, CH₂-NH) ; 7.96 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 45.6 (t, ²J_{C-F} = 31.4 Hz, CH₂-NH); 114.2 (t, ¹J_{C-F} = 240 Hz, CF₂); 129.5 (CH arom.); 132.5 (C arom.); 160.5 (N-C-N).

RMN ¹⁹**F** (D₂O, 25 °C, δ ppm) : -108.3 (s)

 $\label{eq:microanalyse} \begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{16}N_4F_4Cl_2\,, H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 41.50 \ \% \ ; H = 4.48 \ \% \ ; N = 13.83 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 40.83 \ \% \ ; H = 4.61 \ \% \ ; N = 13.91 \ \% \end{array}$

point de fusion : > 300°C (décomposition)

Synthèse du Badbiphen3.2HCl :



Dans un bicol de 50 ml sont mélangés 415 mg (1éq., 2.03 mmol) de 4,4'biphenylcarbodinitrile, 377 mg (2.5 éq., 5.08 mmol) de 1,3-diaminopropane et environ 2 mg de P_2S_5 . Le tout est chauffé sous léger flux d'argon pendant 3h à 120°C. Le produit refroidi est ensuite laissé pendant plusieurs jours permettant ainsi l'évaporation de l'excès de diamine. Au solide broyé sont ensuite ajouté environ 20 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 1 N. Après 20 minutes d'agitation à température ambiante, le mélange est filtré et le filtrat évaporé. Après recristallisation dans l'eau distillée, on obtient le Bad biphen3.2HCl. 4H₂O sous forme de cristaux légèrement jaunes avec un rendement de 67 %.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.11 (q, 4H, ³J = 5.8 Hz, CH₂-(CH₂-N)₂) ; 3.60 (t, 8H, ³J = 5.8 Hz, CH₂-N) ; 7.79 (d, 4H, CH-C-C-(N)₂) ; 7.91 (d, 4H, CH arom. centre).

RMN ¹³C (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 18.3 (CH₂-(CH₂-N)₂); 39.7 (CH₂-N); 128.5 et 128.7 (CH arom.); 129.3 (C-C-(N)₂) 144.5 (C arom. centre); 160.9 (N-C-N). $\label{eq:microanalyse} \begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{16}N_4F_4Cl_2\,\, \mbox{4}H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 51.84 \ \% \ ; H = 6.96 \ \% \ ; N = 12.09 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 51.53 \ \% \ ; H = 6.91 \ \% \ ; N = 11.80 \ \% \end{array}$

point de fusion : > 300°C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz2tétra(R)phen.2HCl :



Dans un bicol de 50 ml sont dissous 484 mg (2.28 mmol) de (1R, 2R)-(+)-1,2diphenylethylenediamine et 153 mg (1.14 mmol) de terephtaldehyde dans environ 15 ml de $CH_2Cl_2 \ge 0^{\circ}C$. Après 30 minutes d'agitation, 418 mg (2.35 mmol) de N-bromosuccinimide sont ajoutés et le mélange est agité à température ambiante pendant une nuit.

Une solution de NaOH à 3 % (25 ml) est ensuite ajoutée puis le mélange est extrait avec 3 x 50 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le résidu obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur colonne Al₂O₃ (dépôt solide, éluant = CH₂Cl₂/cyclohexane 80/20 \rightarrow 100/0). Après évaporation des fractions correspondantes, la bisamidine résultante est dissoute dans 40 ml d'éthanol puis acidifiée par une solution d'HCl dans de l'éthanol jusqu'à pH = 5. Après recristallisation dans l'éthanol, le Bad Benz2tétra(R)phen.2HCl est obtenu sous forme de paillettes incolores avec un rendement de 77 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 5.44 (s, 4H, C**H**-NH) ; 7.48 (m, 20H, C**H** arom.) ; 8.36 (s, 4H, C**H** arom. central).

RMN¹³C (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 70.5 (CH-NH); 126.8, 129.1, 129,2, 129.6 (CH arom.); 127.8 (C arom. central); 137.6 (C arom. extremité); 163.8 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{36}H_{32}Cl_2N_4, H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 70.93 \ \% \ ; H = 5.62 \ \% \ ; N = 9.19 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 70.75 \ \% \ ; H = 5.77 \ \% \ ; N = 9.08 \ \% \end{array}$

Point de fusion : > 310°C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz3 tetraC3. 2HCl :



Cette synthèse a également été reportée dans : P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1403.

1) Synthèse du dinitrile bispropyle:



Dans un tricol de 250 ml muni d'une ampoule à addition de 100 mL, 1.60g (2.2 éq., 66.6 mmol) de NaH sont mis en suspension dans 50 ml de THF sec. A ce mélange est additionné goutte à goutte et à 0°C 2g (1 éq., 30.3 mmol) de malononitrile dissous dans 40 ml de THF anhydre. Après 1h d'agitation et à température ambiante, 7.45g (2 éq., 60.6 mmol) de 1-bromopropane dilués dans 40 ml de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte.

Après addition, le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 24h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec du méthanol et les solvants sont éliminés par évaporation. Le résidu est repris dans 120 ml de CH_2Cl_2 et lavé successivement avec 150 ml d'eau et 150 ml d'une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le dinitrile disubstitué, une solide blanc, est isolé par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant : cyclohexane \rightarrow CH₂Cl₂) avec un rendement de 24 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 1.04 (t, 6H, J=7.2Hz, CH₃) ; 1.70 (m, 4H, CH₂-CH₂-C) ; 1.89 (m, 4H, CH₂-C).

2) Synthèse de la diamine bispropyle:



Dans un tricol de 500 ml sont dissous 1.4 g (9.33 mmol) de dinitrile disubstitué dans 50 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 50 ml d'une solution de borane (BH_3) 1M dans le THF.

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 22h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 20 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 150 ml d'un mélange (MeOH 50 %, H₂O 25 %, HCl (12N) 25 %) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant une 22h. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est

amené à pH 13 avec une solution de soude puis extrait avec 3 x 100 ml de dichlorométhane. Les phases organiques regroupées sont lavées avec 10 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. La diamine disubstituée, se présentant comme une huile incolore, est obtenue impure avec un rendement de l'ordre de 90 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.89 (t, 6H, ³J = 6.6Hz, CH₃) ; 1.19 (m, 8H, CH₂ n-propyle) ; 2.56 (s, 4H, CH₂-NH₂).

3) Synthèse du Bad-2HCl :



Dans un ballon de 25 ml sont mélangés 600 mg (3.80 mmol) de diamine disubstituée avec 30 mg de P_2S_5 et 243 mg (1.90 mmol) de dicyanobenzène. Le tout est chauffé à reflux sous agitation à 160 °C pendant deux heures puis à 190 °C pendant une heure puis enfin 210 °C pendant 30 min, le NH_{3(g)} formé étant neutralisé par un piège à gaz. Le résidu brun formé est ensuite dissous dans 30 ml de méthanol puis acidifié par une solution d'HCl à 10 %. Après évaporation du méthanol et ajout de 15 ml de dichlorométhane, le mélange est agité manuellement très vigoureusement puis le solide obtenu est filtré, recristallisé dans un mélange acétonitrile/méthanol puis recristallisé à nouveau dans de l'isopropanol avant d'être séché sous vide. Le Bad Benz3 tetraC3.2HCl est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 26 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.97 (t, 12H, ³J = 6.1Hz, CH₃); 1.40 (m, 16H, CH₂ n-hexyle); 3.38 (s, 8H, CH₂-NH₂); 7.98 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 13.6 (CH₃); 15.7 (CH₂-CH₃); 30.7 (C-(CH₂)₄); 35.3 (C-CH₂-C₂H₅); 47.6 (CH₂-NH₂); 128.3 (CH benzyle); 132.6 (C benzyle); 159,0 (N-C=N)

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{26}H_{44}N_4Cl_2, H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 62.26 \ \% \ ; H = 9.24 \ \% \ ; N = 11.17 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 63.04 \ \% \ ; H = 9.10 \ \% \ ; N = 10.90 \ \% \end{array}$

Point de fusion : > 310°C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz3 tetraC6. 2HCl :



1) Synthèse du dinitrile bishexyle :



D'après O. Félix, *Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur*, **1999.**

Dans un tricol de 250 ml muni d'une ampoule à addition de 100 mL, 5g (75.7 mmol) de malononitrile sont solubilisés dans 80 ml de THF anhydre. 2.5 éq. (4.5g, 189 mmol) d'hydrure de sodium sont additionnés à ce milieu réactionnel orangé. Après 2h d'agitation, 2.5 éq. (31.2g, 189 mmol) de 1-bromohexane dilués dans 40 ml de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte.

Après addition, le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 26h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec du méthanol et les solvants sont éliminés par évaporation. Le résidu est repris dans 160 ml de CH_2Cl_2 et lavé successivement avec 200 ml d'eau et 200 ml d'une solution saturée en NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le dinitrile disubstitué, une huile jaunâtre, est isolé par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant : 100 % cyclohexane). Le rendement de cette étape est de 27 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.89 (t, 6H, ³J = 6.3 Hz, CH₃) ; 1.31 (m, 12H, CH₂) ; 1.68 (m, 4H, CH₂-CH₂-C) ; 1.91 (m, 4H, CH₂-C).

2) Synthèse de la diamine bishexyle:



D'après O. Félix, *Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur*, **1999.**

Dans un bicol de 250 ml muni d'une ampoule à addition de 100 ml, 2 g (8.5 mmol) de malononitrile disubstitué sont dissous dans 50 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 6 éq. (51 mmol, 51 ml) d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF.

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 24h. L'excès de BH_3 est ensuite neutralisé avec plus de 60 éq. (10 ml) d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 100 ml d'un mélange (MeOH 50 %, H₂O 25 %, HCl (12N) 25 %) et l'ensemble est

chauffé à reflux pendant une nuit. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est amené à pH 13 avec une solution de soude à 10 % puis extrait avec 3 x 80 ml de dichlorométhane. Les phases organiques regroupées sont lavées avec 80 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. La diamine, une huile jaune, est obtenue après séchage sous vide.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.87 (t, 6H, ³J = 6.5Hz, CH₃) ; 1.15-1.30 (m, 20H, CH₂ n-hexyle) ; 2.51 (s, 4H, CH₂-NH₂).

3) Synthèse du Bad-HCl :



Dans un ballon de 250 ml sont mélangés 5 g (21.3 mmol) de diamine disubstituée avec 100 mg de P_2S_5 et 1,35 g (10.5 mmol) de dicyanobenzène. Le tout est chauffé à reflux sous agitation à 120°C pendant une heure, à 150°C pendant 30 minutes puis 180°C pendant 30 min, le $NH_{3(g)}$ formé étant neutralisé par un piège à gaz. Au résidu noir formé sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 5 % et 100 ml de CH_2Cl_2 . Le mélange est agité manuellement très vigoureusement puis 150 ml d'éther éthylique sont ajoutés au mélange. Le précipité blanc ainsi formé est filtré et séché sous vide. On obtient ainsi le Bad Benz3 tetraC6. 2HCl. $2H_2O$ avec un rendement de 21 % sur les deux dernières étapes (réduction en amine puis condensation).

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.90 (t, 12H, ³J = 6.5 Hz, CH₃) ; 1.33 (m, 88H, CH₂ n-hexyle) ; 3.38 (s, 8H, CH₂-NH₂) ; 7.97 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (MeOD, 75 MHz, 25°C, δ ppm) : 19.97 (CH₃) ; 22.2 29.5 30.6 31.4 32.7 (CH₂ n-hexyle+ C quater.) ; 47.7 (CH₂-NH₂) ; 128.3 (CH arom.) ; 159.0 (N-C=N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{38}H_{68}N_4Cl_2, 2H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 66.35 \ \% \ ; H = 10.55 \ \% \ ; N = 8.14 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 66.56 \ \% \ ; H = 10.70 \ \% \ ; N = 7.88 \ \% \end{array}$

Point de fusion: décomposition à 240°C

Synthèse du Bad Benz3 tetraC12. 2HCl :



1) Synthèse du dinitrile bisdodecyle:



D'après O. Félix, *Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur*, **1999.**

Dans un bicol de 250 ml muni d'une ampoule à addition, 4.3 g (2.2 éq., 181 mmol) d'hydrure de sodium sont mis en suspension dans 60 ml de THF sec. A ce mélange est additionné goutte à goutte et à 0°C 1éq. (5.4 g, 82 mmol) de malononitrile.

Après 30 minutes d'agitation et à température ambiante, 40 ml (2éq., 41 g, 164 mmol) de 1bromododécane sont ajoutés goutte à goutte et le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 2h avant d'être chauffé à reflux pendant 17h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec du méthanol. La solution brune obtenue est ensuite évaporée et au reliquat sont additionnés 150 ml d'eau froide. Le milieu est acidifié à pH = 1 avec une solution de HCl 10 % puis extrait avec 3 x 100 ml d'éther éthylique. Les phases organiques sont lavées avec 1 x 100 ml d'eau et 100 ml d'une solution de NaCl saturée, séchée sur MgSO₄, filtrée et évaporée. Le résidu est repris dans 100 ml de CH₂Cl₂ puis lavé avec 100 ml d'eau. Après séchage sur MgSO₄, filtration et évaporation, le résidu est chromatographié sur colonne (SiO₂, éluant : cyclohexane \rightarrow CH₂Cl₂). Le malononitrile disubstitué, un solide blanc, est isolé après évaporation des fractions correspondantes avec un rendement de 76 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.88 (t, 6H, ³J = 6.3Hz, C**H**₃) ; 1.26 (m, 36H, C**H**₂) ; 1.65 (m, 4H, C**H**₂-CH₂-C) ; 1.90 (m, 4H, C**H**₂-C).

2) Synthèse de la diamine bisdodecyle :



D'après O. Félix, *Thèse présentée pour l'obtention du garde de docteur de l'Université Louis Pasteur*, **1999.**

Dans un tricol de 500 ml sont dissous 6 g (15.8mmol) dans 50 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 110 ml (105 mmol) d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF.

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 24h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 20 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 200 ml d'un mélange (MeOH 50 %, H₂O 25 %, HCl (12N) 25 %) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 22h. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est amené à pH=13 avec une solution de soude à puis extrait avec 3 x 100 ml de dichlorométhane. Les phases organiques regroupées sont lavées avec 10 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. La diamine disubstituée, se présentant comme une huile très visqueuse légèrement jaune, est obtenue après séchage sous vide.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.83 (t, 6H, ³J = 6.5 Hz, CH₃) ; 1.21 (m, 44H, CH₂ n-dodecyle) ; 2.50 (s, 4H, CH₂-NH₂).

3) Synthèse du Bad.2HCl :



Dans un ballon de 250 ml sont mélangés 3,0 g (7.32 mmol) de diamine disubstituée avec 15 mg de P_2S_5 et 469 mg (3.66 mmol) de dicyanobenzène. Le tout est chauffé à reflux sous agitation à 180°C pendant une heure puis 230°C pendant 1h30 jusqu'à disparition du léger dégagement de NH₃ (neutralisé par un piège à gaz). Au résidu orange formé sont ajoutés 80 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 5 % et 80 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est agité manuellement très vigoureusement puis 150 ml d'éther éthylique sont ajoutés au mélange. Le précipité blanc ainsi formé est filtré et séché sous vide. On obtient ainsi le Bad Benz3 tetraC₁₂. 2HCl avec un rendement de 15 % sur les deux dernières étapes (réduction en amine puis condensation).

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25°C, δ ppm) : 0.87 (t, 12H, ³J = 6.5 Hz, CH₃) ; 1.21 (m, 88H, CH₂ n-dodecyle) ; 3.34 (s, 8H, CH₂-NH₂) ; 8.46 (s, 4H, CH arom.) ; 10.67 (br, 4H, NH).

RMN¹³C (MeOD, 75 MHz, 25°C, ppm) : 13.02 (CH₃) ; 22.3 29.1 29.3 29.7 30.6 31.6 32.6 (CH₂ n-dodecyle) ; 128.3 (CH arom.)

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{62}H_{116}N_4Cl_2, H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 73.98 \ \% \ ; H = 11.82 \ \% \ ; N = 5.57 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 74.20 \ \% \ ; H = 11.70 \ \% \ ; N = 5.13 \ \% \end{array}$

Point de fusion : décomposition à 235°C

Synthèse du Bad Benz3 tetraC16. 2HCl :



1) Synthèse du dinitrile bishexadecyle:



Dans un tricol de 500 ml muni d'une ampoule à addition, 4.0 g (2.2 éq., 181 mmol) de NaH sont mis en suspension dans 60 ml de THF sec. A ce mélange est additionné goutte à goutte et à 0°C 5.0 g (1 eq, 76 mmol) de malononitrile dissous dans 40 ml de THF anhydre. Après 30 minutes d'agitation et à température ambiante, 46.6 g (2 éq., 152 mmol) de 1-bromohexadécane dilués dans 40 ml de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte.

Après addition, le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 40h. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec du méthanol et les solvants sont éliminés par évaporation. Le résidu est repris dans 150 ml d'eau et extrait avec 2 x 200 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques rassemblées sont évaporée puis chromatographiées sur colonne (SiO₂, éluant : cyclohexane \rightarrow CH₂Cl₂). Le dinitrile disubstitué, un solide blanc, est isolé après évaporation des fractions correspondantes avec un rendement de 50 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 6H, ³J = 6.5 Hz, CH₃) ; 1.26 (m, 52H, CH₂ 1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-C) ; 1.90 (m, 4H, CH₂-C).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.2 (CH₃); 22.7 25.6 29.0 29.2 29.5 29.6 29.7 29.8 32.0 37.9 (C quater. + CH₂); 115.9 (CN).

2) Synthèse de la diamine bishexadecyle :



Dans un bicol de 250 ml sont dissous 7.33 g (14.3 mmol) de dinitrile disubstitué dans 50 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 90 ml d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF.

Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 35 h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 30 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 250 ml d'un mélange (MeOH 50 %, H₂O 25 %, HCl (12N) 25 %) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 24h. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est amené à pH 13 avec une solution de soude puis extrait avec 3 x 150 ml de dichlorométhane.

Les phases organiques regroupées sont lavées avec 10 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées et évaporées. La diamine disubstituée est ainsi obtenue sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 98 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.86 (t, 6H, ³J = 6.4 Hz, CH₃) ; 1.14-1.24 (m, 66H, CH₂) ; 2.50 (s, 4H, CH₂-NH₂).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.2 (CH₃); 22.7 23.0 29.4 29.7 30.7 32.0 32.6 40.4 (C quater. + CH₂); 46.2 (CN).

3) Synthèse de la bisamidine :



Dans un ballon bicol de 50 ml sont mélangés 3,39 g (6,49 mmol) de diamine disubstituée avec 30 mg de P_2S_5 et 416 mg (3,24 mmol) de dicyanobenzène. Le tout est chauffé à reflux sous agitation à 160 °C pendant trois heures, puis à 220 °C pendant une heure, le NH_{3(g)} formé étant neutralisé par un piège à gaz. Le résidu brun formé est ensuite chromatographié sur colonne Al₂O₃ (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1→95/5). On obtient ainsi le Bad Benz3 tetraC₁₆ avec un rendement de 53 % (ainsi que la monoamidine Mad Benz3 diC₁₆ avec un rendement de 25 %).

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.87 (t, 12H, ³J = 6.6Hz, CH₃); 1.25 (m, 120H, CH₂ n-hexadecyle); 3.17 (s, 8H, CH₂-N); 7.62 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 22.9 29.4 29.7 30.5 31.9 34.1 (CH₂ n-hexadecyle); 31.3 (C-(CH₂)₄); 47.6 (CH₂-NH); 126.1 (CH arom.); 132.6... (C arom.); 158,0 (N-C=N). Les pics correspondants aux carbone CH₂-NH₂, N=C-N et C. arom. ne sont curieusement pas visibles sur le spectre RMN 13 C.

point de fusion: 133°C

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{78}H_{146}N_{4.}\, 3H_{2}O \\ \mbox{calculée}: C = 78.46~\% \ ; \ H = 12.83~\% \ ; \ N = 4.69~\% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.85~\% \ ; \ H = 12.90~\% \ ; \ N = 4.44~\% \end{array}$

4) Synthèse du Bad-2HCl :



4.00 g (3.35 mmol) de Bad Benz3 tetraC16 sont dissous dans 60 ml de chloroforme chaud. 5 ml d'une solution à 2N d'HCl dans du méthanol est ajoutée puis le mélange est agité pendant 45 minutes. Les solvants sont ensuite évaporés et le solide blanc résultant est séché sous vide pendant 24h. Le Bad Benz3 tetraC16.2HCl est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'une poudre blanche.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.87 (t, 12H, ³J = 6.6Hz, CH₃); 1.25-1.57 (m, 120H, CH₂ n-hexadecyle); 3.34 (s, 8H, CH₂-NH); 8.47 (s, 4H, CH arom.); 10.69 (br, 4H, NH)

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.1 (CH₃); 22.7 29.4 29.6 29.7 31.9 (CH₂-CH₃); (C-(CH₂)₄); (C-CH₂-C₂H₅); 47.6 (CH₂-NH); 128.3 (CH arom.); 132.6 (C arom.); 158.0 (N-C=N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{78}H_{148}N_4Cl_2.\, 5H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 71.90 \ \% \ ; H = 12.20 \ \% \ ; N = 4.30 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 72.11 \ \% \ ; H = 12.04 \ \% \ ; N = 4.17 \ \% \end{array}$

point de fusion: décomposition progressive à partir de 250°C

Partie II : Synthèse de cations bisamidinium et amidinium Nalkylés

a) Synthèse de cations bisamidinium N-alkylés

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me.2HCl :



Dans un bicol de 50 ml sont mélangés 3.00 g (1éq., 23.4 mmol) de 1,4-dicyanobenzene, 4.13 g (2 éq., 46.8 mmol) de N-méthyl-1,3-propanediamine et environ 10 mg de P_2S_5 . Le tout est chauffé sous léger flux d'argon pendant 4h à 120°C. Le produit refroidi est ensuite broyé puis acidifié à l'aide d'une solution aqueuse d'HCl à 1 N. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, le mélange est filtré et le filtrat évaporé au 3/4. Après recristallisations dans l'eau distillée, on obtient le Bad Benz3 bisN-Me. 2HCl. 4H₂O sous forme de cristaux incolores avec un rendement de 66 %.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.20 (q, 4H, ³J = 5.8 Hz, C**H**₂(CH₂-N)₂) ; 3.06 (s, 6H, C**H**₃) ; 3.54 (t, 4H, ³J = 5.8Hz, C**H**₂-N-CH₃); 3.66 (t, 4H, ³J = 5.8 Hz, C**H**₂-NH) 7.77 (s, 4H, C**H** arom.).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 19.2 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.3 (CH₂-NH); 41.1 (CH₃-N); 48.7 (CH₂-N-CH₃); 129.5 (CH arom.); 132.8 (C arom.); 161.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{16}H_{24}N_4Cl_2, 4.7H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 44.90 \ \% \ ; H = 7.87 \ \% \ ; N = 13.09 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 44.81 \ \% \ ; H = 7.82 \ \% \ ; N = 13.43 \ \% \end{array}$

Point de fusion : décomposition progressive à partir de 250°C.

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me :



Dans un erlenmeyer de 500 ml sont dissous 5.0 g de Bad Benz3bisN-Me. 2HCl dans 200 ml d'eau distillée. A cette solution est ajoutée une solution de soude concentrée jusqu'à pH = 13. Le précipité blanc ainsi obtenu est filtré, lavé avec 2 fois 15 ml d'eau puis séché sous vide. On obtient ainsi le Bad Benz3bisN-Me sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 71 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 1.96 (q, 4H, ³J = 6.0 Hz , CH₂(CH₂-N)₂) ; 2.76 (s, 6H, CH₃) ; 3.39 (q, 8H, ³J = 6.0 Hz, CH₂-N) 7.42 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 21.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.2 (CH₃-N); 43.5 (CH₂-NH); 48.0 (CH₂-N-CH₃); 127.9 (CH arom.); 137.9 (C arom.); 160.0 (N-C-N).

Point de fusion : 171°C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.21 :



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 1.0 g (1 éq. ; 3.7 mmol) de Bad Benz3 bisNMe et 1.26 g (2.0éq. ; 7.4 mmol) de 1-iodopropane dans environ 40 ml de DMF sec. Le tout est chauffé à 70°C pendant une nuit. Une fois le mélange refroidi, le solide blanc obtenu est filtré, lavé deux fois à l'éther éthylique puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2I est ainsi obtenu avec un rendement de 79 %. Des monocristaux incolores de Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2I peuvent être obtenus par recristallisation dans de l'eau distillée.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.68 0.69 (2t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH₃ propyle); 1.57 (m, 4H, CH₂-CH₃); 2.25 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 5.8 Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.87 2.90 (2s, 6H, CH₃-N); 3.09 3.11 (2t, 4H, ${}^{3}J$ = 7.8Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.64 3.66 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 5.8 Hz, CH₂-N) 7.80 7.81 (2s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³C (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

10.6 10.7 (CH₃); 19.3 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.0 21.1 (CH₂-CH₃); 42.2 (CH₃-N); 45.9 46.0 (CH₂-NPr); 48.7 48.8 (CH₂-N-CH₃); 56.2 56.3 (C₂H₅-CH₂-N); 129.7 (CH arom.); 131.8 (C arom.); 161.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{36}N_4I_2 \\ \mbox{calculée}: C = 43.29 \ \% \ ; H = 5.95 \ \% \ ; N = 9.18 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 41.63 \ \% \ ; H = 5.95 \ \% \ ; N = 9.11 \ \% \end{array}$

Point de fusion : > 340 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2PF₆:



100 mg (0.162 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2I dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 1 ml d'une solution aqueuse contenant 53 mg (0.325 mmol ; 2.0 éq.) de NH₄PF₆. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, puis recristallisé dans de l'eau distillée. De petits cristaux incolores de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2PF₆ sont ainsi obtenus avec un rendement de 57 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.61 0.64 (2t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH₃ propyle); 1.48 (m, 4H, CH₂-CH₃); 2.17 (m, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.79 2.83 (2s, 6H, CH₃-N); 3.00 (m, 4H, C₂H₅-CH₂-N); 3.59 3.61 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 6.0 Hz, CH₂-N) 7.85 7.86 (2s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.7 (CH₃); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 20.4 (CH₂-CH₃); 41.7 41.8 (CH₃-N); 45.1 45.2 (CH₂-NPr); 47.9 48.0 (CH₂-N-CH₃); 55.1 (C₂H₅-CH₂-N); 129.2 (CH arom.); 131.0 (C arom.); 160.5 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{36}P_2F_{12}N_4 \\ \mbox{calculée}: C = 40.87 \ \% \ ; H = 5.61 \ \% \ ; N = 8.67 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 39.81 \ \% \ ; H = 5.69 \ \% \ ; N = 8.18 \ \% \end{array}$

Point de fusion : > 320 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2BF4 :



117 mg (0.192 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2I dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 1/2 ml d'une solution aqueuse contenant 142 mg (1.29 mmol; 6.7 éq.) de NH₄PF₆. Un précipité blanc se forme après quelques minutes. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, puis recristallisés dans l'eau distillée. De petits cristaux prismatiques incolores de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2PF₆ sont ainsi obtenus avec un rendement de 65 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.60 0.64 (2t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH₃ propyle); 1.48 (m, 4H, CH₂-CH₃); 2.17 (m, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.79 2.83 (2s, 6H, CH₃-N); 2.99 (m, 4H, C₂H₅-CH₂-N); 3.58 3.60 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 6.0 Hz, CH₂-N) 7.84 7.86 (2s, 4H, CH arom.).

RMN¹³**C** (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.6 10.7 (CH₃); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 20.3 20.4 (CH₂-CH₃) ; 41.6 41.7 (CH₃-N); 45.1 45.2 (CH₂-NPr); 47.9 48.0 (CH₂-N-CH₃); 55.0 (C₂H₅-CH₂-N); 128.9 (CH arom.); 131.0 (C arom.); 160.2 (N-C-N).

Point de fusion : > 340 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2BPh4 :



60 mg (0.097 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2I dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 2 ml d'une solution aqueuse contenant 67 mg (0.195 mmol ; 2.0 éq.) de tétraphénylborate de sodium. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, puis recristallisé dans un mélange éthanol/eau. Le Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2BPh₄ est ainsi obtenus sous forme d'une poudre cristalline blanche avec un rendement de 68 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.60 0.64 (2t, 6H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH₃ propyle); 1.46 (m, 4H, CH₂-CH₃); 2.15 (q, 4H, ${}^{3}J$ = 5.9 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 2.77 2.81 (2s, 6H, CH₃-N) ; 2.98 (m, 4H, CH₂-N); 3.56 3.58 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 5.9 Hz, CH₂-N); 6.79 (t, 8H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH arom.γ BPh₄); 6.92 (t, 16H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH arom.β BPh₄); 7.17 (br, 16H, CH arom.α BPh₄); 7.82 7.83 (2s, 4H, CH arom.).

RMN¹³**C** (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

10.6 (CH₃ propyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.4 (CH₂-CH₃); 41.6 41.7 (CH₃-N); 45.2 48.0 (CH₂-N); 55.0 (C₂H₅-CH₂-N); 121.5 125.2 128.8 (CH arom BPh₄); 135.5 (CH arom. Bad); 131.0 (C arom.); 161.1 (N-C-N); 162.4 163.0 163.7 164.3 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{70}H_{76}B_2N_4 \\ \mbox{calculée}: C = 84.50 \ \% \ ; H = 7.70 \ \% \ ; N = 5.63 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 84.78 \ \% \ ; H = 7.58 \ \% \ ; N = 5.42 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 314 - 316 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2NTf₂ :



247 mg (0.405 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2I dissous dans 8 ml d'eau distillée sont mélangés à 2 ml d'une solution aqueuse contenant 290 mg (1.01 mmol; 2.5 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 10 minutes d'agitation, celui-ci est filtré, lavé avec 2 ml d'eau distillée puis recristallisé dans un mélange acétone/eau. Le Bad Benz3 bisNMe BisNPr.2NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 61 %.

RMN ¹**H** ((CD₃)₂CO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.73 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃ propyle); 1.65 (m, 4H, CH₂-CH₃); 2.36 (q, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 3.03 3.04 (2s, 6H, CH₃-N); 3.26 (m, 4H, C₂H₅-CH₂-N); 3.78 3.81 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 8.05 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** ((CD₃)₂CO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.6 10.7 (CH₃ propyle); 19.4 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.3 21.4 (CH₂-CH₃); 42.2 42.3 (CH₃-N); 46.2 46.3 (CH₂-N-propyle); 49.0 49.0 (CH₂-N-CH₃); 56.3 56.4 (C₂H₅-CH₂-N); 121.0 (q, CF₃, ¹J = 317 Hz); 130.0 (CH arom.); 132.4 (C arom.); 161.7 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{25}H_{36}F_{12}N_6O_8S_4\\ \mbox{calculée}: C = 34.06~\% \ ; \ H = 3.96~\% \ ; \ N = 9.17~\%\\ \mbox{trouvée}: C = 33.76~\% \ ; \ H = 3.98~\% \ ; \ N = 9.16~\% \end{array}$

Point de fusion : 134-135 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHex.2Br :



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 1.50 g (1 éq. ; 5.56 mmol) de Bad Benz3 bisNMe et 1.93 g (2.1 éq. ; 11.7 mmol) de 1-bromohexane dans environ 40 ml de DMF sèche. Le tout est chauffé à 70°C pendant 5 jours. Une fois le mélange refroidit, le solide blanc obtenu est filtré, lavé deux fois à l'éther éthylique puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2Br est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche très hygroscopique avec un rendement de 68 %.

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.75 0.79 (2t, 6H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.2 (m, 12H, (CH₂)₃-CH₃); 1.55 (m, 4H, CH₂-CH₂-N); 2.24 (q, 4H, ${}^{3}J = 5.8$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.88-2.89 (2s, 6H, CH₃-N); 3.12 3.15 (2t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.62 3.65 (2t, 8H, ${}^{3}J = 5.8$ Hz, CH₂-N); 7.82 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ hexyle); 19.3 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.3 22.4 (CH₂-CH₃); 25.6 26.0 27.3 27.5 30.8 30.9 31.0 (C₂H₅-(CH₂)₃-CH₂-N); 42.2 (CH₃-N); 46.0 (CH₂-N-hexyle); 48.8 (CH₂-N-CH₃); 54.6 54.7 (C₅H₁₁-CH₂-N); 129.7 (CH arom.); 131.6 (C arom.); 161.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \textbf{microanalyse}: C_{28}H_{48}Br_2N_4. \ 1.4H_20\\ calculée: C = 53.74 \ \% \ ; H = 8.18 \ \% \ ; N = 8.95 \ \%\\ trouvée: C = 53.61 \ \% \ ; H = 8.12 \ \% \ ; N = 9.10 \ \% \end{array}$

Point de fusion : >280°C (décomposition progressive à partir de 250°C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHex.2PF₆ :



50 mg (0.083 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2Br dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 1 ml d'une solution aqueuse contenant 27 mg (0.166 mmol ; 2.0 éq.) de NH_4PF_6 . Un précipité blanc se forme immédiatement. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, puis recristallisé dans de l'eau distillée. De petits cristaux incolores de Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2PF₆ sont ainsi obtenus avec un rendement de 59 %.

RMN ¹**H** ((CD₃)₂O, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.78 0.82 (2t, 6H, ³J = 7.2 Hz, CH₃ hexyle); 1.0-1.3 (m, 12H, (CH₂)₃-CH₃); 1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-N) ; 2.36 (q, 4H, ³J = 6.0 Hz , CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.01 3.02 (2s, 6H, CH₃-N) ; 3.28 (m, 4H, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.76 3.81 (2t, 8H, ³J = 5.7 Hz, CH₂-N) ; 8.04 8.05 (2s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (((CD₃)₂O, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.2 14.3 (CH₃ hexyle); 19.7 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 23.1 23.2 (CH₂-CH₃); 26.6 26.9 28.2 28.4 31.8 32.0 (C₂H₅-(CH₂)₃-CH₂-N); 42.6 42.7 (CH₃-N); 46.6 (CH₂-N-hexyle); 49.3 (CH₂-N-CH₃); 55.2 55.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 130.3 (CH arom.); 132.7 (C arom.); 161.9 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{28}H_{48}F_{12}N_4P_2. \ 1.5 \ H_2O \\ \ calculée: C = 44.39 \ \% \ ; H = 6.78 \ \% \ ; N = 7.39 \ \% \\ \ trouvée: C = 44.10 \ \% \ ; H = 6.58 \ \% \ ; N = 7.55 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 314 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHex.2BF4 :



117 mg (0.166 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2Br dissous dans 1/2 ml d'eau distillée sont mélangés à 1/2 ml d'une solution aqueuse contenant 100 mg (0.911 mmol ; 5.5 éq.) de NaBF₄. Un précipité blanc se forme immédiatement. Celui-ci est filtré, puis recristallisé dans l'eau distillée. On obtient ainsi le Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2BF₄ sous forme d'une poudre cristalline blanche avec un rendement de 60 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.76 0.79 (2t, 6H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.2 (m, 12H, (CH₂)₃-CH₃); 1.47 (br, 4H, CH₂-CH₂-N); 2.16 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.78 2.81 (2s, 6H, CH₃-N); 3.02 (m, 4H, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.57 3.59 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.3$ Hz, CH₂-N); 7.87 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.7 (CH₃ hexyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.8 21.9 (CH₂-CH₃); 25.1 25.5 26.7 26.9 30.3 30.6 (C₂H₅-(CH₂)₃-CH₂-N); 41.4 41.7 (CH₃-N); 45.2 47.9 (CH₂-N-hexyle et CH₂-N-CH₃); 53.4 53.5 (C₅H₁₁-CH₂-N); 128.8 (CH arom.); 131.1 (C arom.); 160.1 (N-C-N).

Point de fusion : 306-308 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHex.2BPh₄ :



50 mg (0.083 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2Br sont dissous dans un minimum d'eau distillée. 5 ml d'une solution aqueuse filtrée contenant 60 mg (0.175 mmol ; 2.1 éq.) de tétrafluoroborate de sodium sont ajoutés. Après 30 minutes d'agitation, le précipité blanc obtenu est filtré, lavé avec 2 x 5 ml d'eau distillée puis séché. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2BPh₄ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 77 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.76 0.80 (2t, 6H, 3 J = 7.5 Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.2 (m, 12H, N-CH₂-(CH₂)₃-C₂H₅); 1.46 (br, 4H, CH₂-CH₃); 2.14 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂) ; 2.76 2.79 (2s, 6H, CH₃-N) ; 3.00 (m, 4H, CH₂-N); 3.55 3.57 (2t, 8H, 3 J = 6.0 Hz, CH₂-N); 6.79 (t, 8H, 3 J = 7.5 Hz, CH arom.γ BPh₄); 6.92 (t, 16H, 3 J = 7.5 Hz, CH arom.β BPh₄); 7.17 (br, 16H, CH arom.α BPh₄); 7.83 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.7 (CH₃ hexyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.8 21.9 (CH₂-CH₃); 25.1 25.5 26.7 26.9 30.3 30.6 (C_2H_5 -(CH₂)₃-CH₂-N); 41.7 (CH₃-N); 45.2 (CH₂-N-hexyle); 47.9 (CH₂-N-CH₃); 53.4 53.5 (C_5H_{11} -CH₂-N); 121.5 125.3 128.8 (CH arom BPh₄); 131.0 (C arom.); 135.5 (CH arom. Bad); 160.0 (N-C-N); 162.4 163.0 163.6 164.3 (C arom. BPh₄).

microanalyse : $C_{76}H_{88}B_2N_4$ calculée : C = 84.59 %; H = 8.22 %; N = 5.19 %trouvée : C = 84.80 %; H = 8.12 %; N = 5.01 %

Point de fusion : > 300 °C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHex.2NTf₂ :



196 mg (0.326 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2Br dissous dans 5 ml d'eau distillée sont mélangés à 2 ml d'une solution aqueuse contenant 234 mg (0.816 mmol; 2.5 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 20 minutes d'agitation, celui-ci est filtré, lavé avec 2 x 2 ml d'eau distillée puis recristallisé dans un mélange acétone/eau. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHex.2NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 68 %.

RMN ¹**H** ((CD₃)₂CO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.78 0.82 (2t, 6H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃ hexyle); 1.0-1.3 (m, 12H, (CH₂)₃-CH₃); 1.66 (m, 4H, CH₂-CH₂-N); 2.36 (q, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 3.03 (s, 6H, CH₃-N); 3.29 (m, 4H, C₂H₅-CH₂-N); 3.77 3.82 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 8.06 8.07 (2s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** ((CD₃)₂CO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 14.2 (CH₃ hexyle); 19.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 23.1 23.1 (CH₂-CH₃); 26.6 26.9 28.2 28.4 31.8 32.0 (C₂H₅-(CH₂)₃-CH₂-N); 42.6 42.7 (CH₃-N); 46.7 (CH₂-N-hexyle); 49.4 (CH₂-N-CH₃); 55.2 55.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 121.1 (q, CF₃, ¹J = 316.8 Hz); 130.4 (CH arom.); 132.7 (C arom.); 161.9 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{32}H_{48}F_{12}N_6O_8S_4 \\ \mbox{calculée}: C = 38.40 \ \% \ ; H = 4.83 \ \% \ ; N = 8.40 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 38.02 \ \% \ ; H = 4.99 \ \% \ ; N = 8.37 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 70 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNDodec.2Br :



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 1.50 g (1 éq. ; 5.55 mmol) de Bad Benz3 bisNMe et 2.77 g (2.0 éq. ; 11.1 mmol) de 1-bromododecane dans environ 50 ml de DMF sec. Le tout est chauffé à 60°C pendant deux jours. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C, le solide blanc obtenu est filtré puis lavé deux fois à l'acétone. Après recristallisation dans un mélange eau/acétone, le Bad Benz3 bisNMe bisNDodec.2Br.3H₂O est obtenu sous forme d'aiguilles cristallines incolores avec un rendement de 48 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.89 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.8$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.09-1.26 (m, 36H, CH₃-(CH₂)₉-C₂H₄-N); 1.59 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₀H₂₁-CH₂-CH₂N); 2.30 (q, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.90 2.92 (2s, 6H, CH₃-N); 3.13 3.15 (2t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 3.69 3.71 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N) 7.95 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 13.0 (CH₃ dodecyle); 18.6 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.3 (CH₂-CH₃); 26.0 26.4 27.3 27.4 28.7 29.0 29.0 29.1 29.1 29.2 29.3 29.4 31.7 (C₂H₅-(CH₂)₉-CH₂-N); 41.2 41.3 (CH₃-N); 45.4 (CH₂-N-dodecyle); 48.2 (CH₂-N-CH₃); 54.2 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 129.2 (CH arom.); 131.6 (C arom.); 160.7 (N-C-N).

Point de fusion : > 300 °C (décomposition progressive à partir de 200°C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNDodec.2PF₆:



200 mg (0.260 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2Br dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 1/2 ml d'une solution aqueuse contenant 85 mg (0.520 mmol ; 2.0 éq.) de NH₄PF₆. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, lavé avec 2 x 1 ml d'eau distillée puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 73 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.84 0.85 (2t, 6H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₃ dodecyle); 0.9 1.3 (2m, 36H, CH₃-(CH₂)₉-C₂H₄-N); 1.46 (br, 4H, C₁₀H₂₁-CH₂-CH₂N); 2.16 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.77 2.81 (2s, 6H, CH₃-N); 3.00 (m, 4H, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 3.57 3.59 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 6.3 Hz, CH₂-N); 7.86 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ dodecyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.1 (CH₂-CH₃); 25.5 25.9 26.8 27.1 28.3 28.6 28.7 28.8 29.0 29.1 31.3 (C₂H₅-(CH₂)₉-CH₂-N); 41.4 41.7 (CH₃-N); 45.2 (CH₂-N-dodecyle); 47.9 (CH₂-N-CH₃); 53.5 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 128.8 (CH arom.); 131.0 (C arom.); 160.0 (N-C-N).

Point de fusion : > 280 °C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNDodec.2BF₄:



400 mg (0.520 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2Br dissous dans un minimum d'eau distillée sont mélangés à 1/2 ml d'une solution aqueuse contenant 114 mg (1.04 mmol ; 2.0 éq.) de NaBF₄. Un précipité blanc se forme après quelques minutes. Après une heure d'agitation, celui-ci est filtré, puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2BF₄ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 48 %.
RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.84 0.85 (2t, 6H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.99 1.21 (2m, 36H, CH₃-(CH₂)₉-C₂H₄-N); 1.45 (br, 4H, C₁₀H₂₁-CH₂-CH₂N); 2.16 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.77 2.81 (2s, 6H, CH₃-N); 3.00 (m, 4H, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 3.57 3.59 (2t, 8H, {}^{3}J = 6.3 Hz, CH₂-N); 7.85 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ dodecyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.1 (CH₂-CH₃); 25.5 25.9 26.8 27.1 28.3 28.6 28.7 28.8 29.0 29.1 31.3 (C₂H₅-(CH₂)₉-CH₂-N); 41.4 41.7 (CH₃-N); 45.2 (CH₂-N-dodecyle); 47.9 (CH₂-N-CH₃); 53.5 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 128.8 (CH arom.); 131.0 (C arom.); 160.0 (N-C-N).

Point de fusion : > 300 °C (décomposition progressive à partir de 240 °C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNDodec.2BPh₄:



80 mg (0.104 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2Br sont dissous dans 20 ml d'eau distillée à 45 °C. 5 ml d'une solution aqueuse filtrée contenant 75 mg (0.219 mmol ; 2.1 éq.) de NaBF₄ sont ajoutés. Après une heure d'agitation, le précipité blanc obtenu est filtré, lavé avec 2 x 5 ml d'eau distillée puis séché. Le Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2BPh₄ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 83 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.85 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₃ dodecyle); 0.9 1.3 (m, 36H, CH₃-(CH₂)₉-C₂H₄-N); 1.43 (br, 4H, C₁₀H₂₁-CH₂-CH₂N); 2.11 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.72 2.76 (2s, 6H, CH₃-N); 2.96 (m, 4H, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 3.52 3.53 (2t, 8H, ${}^{3}J$ = 6.0 Hz, CH₂-N); 6.80 (t, 8H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH arom.γ BPh₄); 6.93 (t, 16H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH arom.β BPh₄); 7.18 (br, 16H, CH arom.α BPh₄); 7.76 7.77 (2s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ dodecyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.1 (CH₂-CH₃); 25.5 25.9 26.8 27.1 28.2 28.6 28.7 28.8 29.0 29.1 31.3 (C₂H₅-(CH₂)₉-CH₂-N); 41.4 41.7 (CH₃-N); 45.2 (CH₂-N-dodec.); 47.9 (CH₂-N-CH₃); 53.5 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 121.5 125.3 128.8 (CH arom BPh₄); 130.1 (C arom.); 135.5 (CH arom. Bad); 160.0 (N-C-N); 162.4 163.0 163.7 164.3 (C arom. BPh₄).

microanalyse : $C_{88}H_{112}B_2N_4$

calculée : C = 84.73 % ; H = 9.05 % ; N= 4.49 % trouvée : C = 84.30 % ; H = 9.20 % ; N= 4.08 %

Point de fusion : > 300 °C (décomposition progressive à partir de 240 °C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNDodec.2NTf₂:



A 397 mg (0.482 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2Br.3H₂O dissous dans 75 ml d'eau distillée sont ajoutés goutte à goutte 2 ml d'une solution aqueuse contenant 346 mg (1.20 mmol; 2.5 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium. Après une journée d'agitation à température ambiante, le précipité blanc obtenu est filtré, lavé avec 2 x 8 ml d'eau distillée puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisNMe BisNDodec.2NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 86 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.95-1.35 (m, 36H, CH₃-(CH₂)₉-C₂H₄-N); 1.50 (br, 4H, C₁₀H₂₁-CH₂-CH₂N); 2.31 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.85 2.87 (2s, 6H, CH₃-N); 3.04 3.07 (2t, 4H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 3.65 (br, 8H, CH₂-N); 7.87 7.88 (2s, 4H, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 18.7 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.6 (CH₂-CH₃); 26.6 27.5 28.7 28.9 29.3 29.3 29.4 29.4 29.5 29.5 29.6 31.9 (C₂H₅-(CH₂)₉-CH₂-N); 41.9 42.1 (CH₃-N); 45.4 (CH₂-N-dodecyle); 48.2 (CH₂-N-CH₃); 54.7 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 119.9 (q, CF₃, ¹J = 319.6 Hz); 129.3 (CH arom.); 131.2 (C arom.); 160.8 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{44}H_{72}F_{12}N_6O_8S_4 \\ \mbox{calculée}: C = 45.19 \ \% \ ; H = 6.21 \ \% \ ; N = 7.19 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 44.87 \ \% \ ; H = 6.30 \ \% \ ; N = 7.06 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 106-108 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2Br :



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 2.00 g (1 éq. ; 7.41 mmol) de Bad Benz3 bisNMe et 4.52 g (2.0 éq. ; 14.8 mmol) de 1-bromohexadecane dans environ 60 ml de DMF sec. Le tout est chauffé à 60°C pendant deux jours. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C, le solide blanc obtenu est filtré puis lavé avec 2 x 20 mL de d'éther éthylique. Après recristallisation dans un mélange eau/acétone, le Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2Br est obtenu sous forme d'une poudre microcristalline blanche avec un rendement de 66 %.

RMN ¹**H** (MeOD, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.89 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.8$ Hz, CH₃ hexadecyle); 1.08-1.27 (m, 52H, CH₃-(CH₂)₁₃-C₂H₄-N); 1.59 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₄H₂₉-CH₂-CH₂N); 2.30 (q, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.90 2.92 (2s, 6H, CH₃-N); 3.16 3.18 (2t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₅H₃₁-CH₂-N); 3.69 3.71 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.95 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (MeOD, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 13.0 (CH₃ hexadecyle); 18.6 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.3 (CH₂-CH₃); 26.0 26.4 27.4 29.0 29.0 29.4 29.4 31.7 (C₂H₅-(CH₂)₁₃-CH₂-N); 41.2 (CH₃-N); 45.4 (CH₂-N-hexadecyle); 48.2 (CH₂-N-CH₃); 54.2 (C₁₅H₃₁-CH₂-N); 129.2 (CH arom.); 131.6 (C arom.); 160.7 (N-C-N).

Point de fusion : > 300 °C (décomposition)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2PF₆:



100 mg (0.113 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2Br dissous dans 2 ml de MeOH sont mélangés à 3 ml d'une solution méthanolique contenant 50 mg (0.307 mmol ; 2.7 éq.) de NH₄PF₆. Un précipité blanc se forme immédiatement. Celui-ci est filtré, lavé avec 2 x 3 ml de MeOH puis séché. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 98 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.85 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ hexadecyle); 0.8-1.3 (m, 52H, CH₃-(CH₂)₁₃-C₂H₄-N); 1.45 (q, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₄H₂₉-CH₂-CH₂N); 2.16 (q, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz , CH₂(CH₂-N)₂) ; 2.77 2.80 (2s, 6H, CH₃-N) ; 3.0 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, C₁₅H₃₁-CH₂-N); 3.57 3.59 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.3$ Hz, CH₂-N) ; 7.86 (s, 4H, CH arom.).

Le composé n'a pas pu être caractérisé par RMN ¹³C en raison de sa solubilité trop faible dans les solvants usuels testés.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{48}H_{88}F_{12}N_4P_2 \ . \ 2H_2O \\ \ calculée: C = 55.05 \ \% \ ; H = 8.86 \ \% \ ; N = 5.35 \ \% \\ \ trouvée: C = 54.85 \ \% \ ; H = 8.60 \ \% \ ; N = 5.60 \ \% \end{array}$

Point de fusion : ~ 280 °C (décomposition progressive à partir de 230 °C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2BF₄:



267 mg (0.303 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2Br sont dissous dans 100 ml d'eau distillée à 55 °C. 115 mg (1.045 mmol ; 3.5 éq.) de NaBF₄ dissous dans 1 ml d'eau distillée sont ajoutés. Un précipité blanc floconneux apparaît. Celui-ci est filtré, lavé avec 2 x 5 ml d'eau distillée puis séché. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2BF₄ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 68 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.85 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ hexadecyle); 0.9-1.3 (m, 52H, CH₃-(CH₂)₁₃-C₂H₄-N); 1.46 (br, 4H, C₁₄H₂₉-CH₂-CH₂N); 2.16 (q, 4H, ${}^{3}J = 5.7$ Hz , CH₂(CH₂-N)₂); 2.77 2.81 (2s, 6H, CH₃-N); 3.0 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₅H₃₁-CH₂-N); 3.57 3.59 (2t, 8H, ${}^{3}J = 6.3$ Hz, CH₂-N); 7.86 (s, 4H, CH arom.).

Le composé n'a pas pu être caractérisé par RMN ¹³C en raison de sa solubilité trop faible dans les solvants usuels testés.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{48}H_{88}B_2F_8N_4 \ . \ H_2O \\ \ calculée: C = 63.15 \ \% \ ; \ H = 9.94 \ \% \ ; \ N = 6.26 \ \% \\ \ trouvée: C = 63.21 \ \% \ ; \ H = 9.77 \ \% \ ; \ N = 6.03 \ \% \end{array}$

Point de fusion : > 300 °C (décomposition progressive à partir de 240 °C)

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2BPh₄:



157 mg (0.178 mmol) de Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2Br dissous dans 2 ml de MeOH sont mélangés à 203 mg (0.593 mmol ; 3.3 éq.) de tétrafluoroborate de sodium dissous dans 1 ml de MeOH. Un précipité blanc se forme immédiatement. Celui-ci est filtré, lavé avec 2 x 3 ml de MeOH puis séché. Le Bad Benz3 bisNMe BisNHexadec.2BPh₄ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 43 %.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.85 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₃ hexadecyle); 0.85-1.26 (m, 52H, CH₃-(CH₂)₁₃-C₂H₄-N); 1.44 (br, 4H, C₁₄H₂₉-CH₂-CH₂N); 2.12 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.74 2.77 (2s, 6H, CH₃-N); 2.97 2.99 (2t, 4H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, C₁₅H₃₁-CH₂-N); 3.54 (br, 8H, CH₂-N); 6.79 (t, 8H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH

arom.γ BPh₄); 6.92 (t, 16H, 3 J = 7.5 Hz, CH arom.β BPh₄); 7.18 (br, 16H, CH arom.α BPh₄); 7.79 7.80 (2s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³C (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ hexadecyle); 18.5 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.1 (CH₂-CH₃); 26.0 27.0 28.7 28.7 28.8 29.1 31.3 (C_2H_5 -(CH₂)₁₃-CH₂-N); 41.7 (CH₃-N); 45.2 (CH₂-N-hexadecyle); 47.9 (CH₂-N-CH₃); 53.5 ($C_{15}H_{31}$ -CH₂-N); 121.5 125.3 128.8 (CH arom BPh₄); 131.0 (C arom.); 135.5 (CH arom. Bad); 160.0 (N-C-N); 162.4 163.0 163.7 164.3 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{96}H_{128}B_2N_4 \ . \ H_2O \\ calculée: C = 83.69 \ \% \ ; \ H = 9.51 \ \% \ ; \ N = 4.07 \ \% \\ trouvée: C = 83.70 \ \% \ ; \ H = 9.16 \ \% \ ; \ N = 3.71 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 235 °C

Synthèse du Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2NTf₂:



Dans un bécher de 25 ml sont dissous 274 mg (0.311 mmol) de Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2Br dans 20 ml d'eau distillée. 223 mg (0.777 mmol; 2.5 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium dissous dans 3 ml d'eau distillée sont ajoutés. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 20 minutes d'agitation, le mélange est filtré, lavé avec 2 x 5 ml d'eau distillée puis séché sous vide. Le Bad Benz3 bisN-Me bisNHexadec.2NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 6H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ hexadecyle); 0.95-1.32 (m, 52H, CH₃-(CH₂)₁₃-C₂H₄-N); 1.50 (br, 4H, C₁₄H₂₉-CH₂-CH₂-N); 2.30 (br, 4H, CH₂(CH₂-N)₂); 2.83 2.86 (2s, 6H, CH₃-N); 3.03 3.05 (2t, 4H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₅H₃₁-CH₂-N); 3.63 (br, 8H, CH₂-N); 7.86 7.87 (2s, 4H, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.0 (CH₃ hexadecyle); 18.7 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.7 (CH₂-CH₃); 26.6 27.5 28.7 28.9 29.3 29.4 29.4 29.5 29.6 29.7 29.7 31.9 (C₂H₅-(CH₂)₁₃-CH₂-N); 41.8 42.0 (CH₃-N); 45.4 (CH₂-N-hexadecyle); 48.1 (CH₂-N-CH₃); 54.7 (C₁₅H₃₁-CH₂-N); 119.9 (q, CF₃, ¹J = 319.4 Hz); 129.2 (CH arom.); 131.3 (C arom.); 160.7 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{52}H_{88}F_{12}N_6O_8S_4\\ \mbox{calculée}: C = 48.74~\%~;~H = 6.92~\%~;~N = 6.56~\%\\ \mbox{trouvée}: C = 48.56~\%~;~H = 7.01~\%~;~N = 6.38~\% \end{array}$

Point de fusion : 103-106°C

b) Synthèse de cations amidinium N-alkylés – cycle à 6

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HCl :



Dans un monocol de 50 ml sont mélangés 5.17 g (50.1 mmol) de benzonitrile, 4.42 g (50.1 mmol) de N-méthyle-1,3-propanediamine et 30 mg de P_2S_5 . Le tout est chauffé à 160°C pendant 4 heures. Après séchage à l'évaporateur rotatif (afin d'éliminer de la diamine éventuellement restante), le produit est acidifié jusqu'à pH = 5 avec une solution diluée d'HCl dans de l'eau distillée. Cette solution est lavée avec 2 x 40 ml de dichlorométhane puis la phase aqueuse est évaporée. L'huile brune ainsi obtenue est dissoute dans 50 ml d'éthanol puis le tout est chauffé à reflux sur charbon actif pendant 2 heures. Après filtration puis évaporation, on obtient une huile quasiment incolore qui sera séchée sous la rampe à vide à 65 °C pendant 72 heures. On obtient ainsi le Mad Benz3 N-Me HCl sous forme d'un solide blanc cassé très hygroscopique avec un rendement de 70 % (7.40 g).

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.17 (q, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.04 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.51 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂-N-CH₃); 3.63 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂-NH) 7.60 (m, 5H, CH arom.).

RMN ¹³C (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 19.4 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.3 41.1 (CH₂-N); 48.6 (CH₃-N); 128.4 129.8 (CH arom. α et β); 129.4 (C arom.); 132.8 (CH arom. γ) ; 162.4 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{11}H_{15}ClN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 62.70 \ \% \ ; \mbox{H} = 7.18 \ \% \ ; \mbox{N} = 13.30 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 62.17 \ \% \ ; \mbox{H} = 7.07 \ \% \ ; \mbox{N} = 12.96 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 160-180°C (fonte progressive)

Stabilité thermique : décomposition à partir de 100°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me :



Dans un bécher de 25 ml sont dissous 2.15 g (12.3 mmol) de Mad Benz3 N-Me HCl dans 10

ml d'eau distillée. 8 ml d'une solution saturée en hydroxyde de sodium sont ajoutés et le tout est agité pendant 5 minutes. Après extraction par 2 x 25 ml de CH_2Cl_2 , les phases organiques rassembles sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées à sec. Le Mad Benz3 N-Me est ainsi obtenu sous forme d'un liquide légèrement jaune avec un rendement de 85 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 1.90 (q, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.04 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.24 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂-N-CH₃); 3.46 (t, 2H, ³J = 5.7 Hz, CH₂-NH) ; 7.32 (m, 5H, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 22.0 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 40.3 (CH₃-N); 44.9 48.6 (CH₂-N); 128.0 128.5 (CH arom.); 138.0 (C arom.); 159.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{11}H_{14}N_2 \\ \mbox{calculée}: C = 75.82 \ \% \ ; \mbox{H} = 8.10 \ \% \ ; \mbox{N} = 16.08 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 75.24 \ \% \ ; \mbox{H} = 8.35 \ \% \ ; \mbox{N} = 16.05 \ \% \end{array}$

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HI :



Le Mad Benz3 N-Me HI est un produit secondaire résultant de la synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.I. Il est isolé lors de la chromatographie sur colonne et peut être recristallisé dans un mélange acétonitrile/acétate d'éthyle pour obtenir des cristaux incolores.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.18 (q, 2H, ³J = 6.0 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.10 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.64 (m, 4H, CH₂-NH) 7.48-7.72 (m, 5H, CH arom.); 9.24 (NH).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 19.2 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 38.8 48.8 (CH₂-N); 41.5 (CH₃-N); 128.9 129.3 (CH arom. α et β); 127.8 (C arom.); 132.6 (CH arom. γ) ; 161.8 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{11}H_{15}IN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 43.73 \ \% \ ; \ H = 5.00 \ \% \ ; \ N = 9.27 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 43.72 \ \% \ ; \ H = 5.06 \ \% \ ; \ N = 9.28 \ \% \end{array}$

Point de fusion : ~ 177°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 350°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HPF₆ :



Dans un bécher de 25 ml sont dissous 615 mg (2.03 mmol) de Mad Benz3 N-Me HI cristallin dans 5 ml d'eau distillée. 5 ml d'une solution aqueuse contenant 663 mg (4.07 mmol ; 2.0 éq.) de NH_4PF_6 sont ajoutés sous agitation. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après un quart d'heure d'agitation, le solide est filtré sur fritté, lavé avec 3 x 3 ml d'eau distillée puis séché sous vide pendant 22h. Le Mad Benz3 N-Me HPF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 87 %.

Remarque : En utilisant 1.1 % de NH₄PF₆, le rendement est de 62 %.

RMN ¹**H** (acétone d6, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.32 (q, 2H, ³J = 5.9 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.17 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.68-3.78 (2t, 4H, ³J = 5.9 Hz, CH₂-NH) 7.61-7.75 (m, 5H, CH arom.); 8.87 (NH).

RMN ¹³**C** (acétone d6, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 18.8 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.1 48.1 (CH₂-N); 40.6 (CH₃-N); 128.0 129.2 (CH arom. α et β); 129.3 (C arom.); 132.2 (CH arom. γ) ; 162.0 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{11}H_{15}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 41.26 \ \% \ ; H = 4.72 \ \% \ ; N = 8.75 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 40.82 \ \% \ ; H = 4.62 \ \% \ ; N = 8.80 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 139°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HBPh₄ :



Dans une ampoule à décanter de 100 ml sont dissous 538 mg (1.78 mmol) de Mad Benz3 N-Me HI dans 12 ml d'eau distillée. 670 mg (1.96 mmol ; 1.1 éq.) de tétraphenylborate de sodium dissous dans 25 ml de dichlorométhane sont ajoutés puis le mélange est agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 20 ml de dichlorométhane, puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 2 x 15 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Après séchage sous vide pendant 20h, le Mad Benz3 N-Me HBPh₄ est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 96 %. Celui-ci peut être recristallisé dans un mélange CH₃Cl/EtOH pour obtenir des cristaux incolores en forme de baguettes.

RMN ¹**H** (DMSO, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.02 (q, 2H, ³J = 5.9 Hz, CH₂(CH₂-N)₂) ; 2.89 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.36-3.49 (2t, 4H, ³J = 5.9 Hz, CH₂-N) 6.8-7.6 (m, 25H, CH arom).

RMN ¹³**C** (DMSO, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 19.0 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 38.9 48.1 (CH₂-N); 41.0 (CH₃-N); 122.0 125.8 136.0 (CH arom BPh₄); 128.6 129.5 (CH arom. α et β); 129.4 (C arom.); 132.4 (CH arom. γ) ; 161.3 (N-C-N); 162.9-163.5-164.2-164.8 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{35}H_{35}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.01 \ \% \ ; H = 7.13 \ \% \ ; N = 5.67 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 85.31 \ \% \ ; H = 6.88 \ \% \ ; N = 5.52 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 204-206°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 220°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HOTf:



Dans un monocol de 10 ml sont dissous 1.00 g (5.74 mmol) de Mad Benz3 N-Me dans 3 ml d'eau distillée. 861 mg (5.74 mmol ; 1.0 éq.) d'acide trifluorométhanesulfonique dissous dans 3 ml d'eau distillée sont ajoutés sous agitation à 0°C. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après cinq minutes d'agitation, l'eau est évaporée et le composé est séché sous vide. Le Mad Benz3 N-Me HOTf est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 99 %. Des monocristaux peuvent être obtenus par diffusion lente de vapeurs d'Et₂O dans EtOH.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.13 (q, 2H, ³J = 6.0 Hz , CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.06 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.51-3.60 (2t, 4H, ³J = 6.0 Hz, CH₂-N) 7.4-7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 19.1 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.0 48.4 (CH₂-N); 41.2 (CH₃-N); 128.1 129.3 (CH arom. α et β); 128.0 (C arom.); 132.5 (CH arom. γ) ; 162.2 (N-C-N).

<u>Remarque:</u> le signal correspondant au C du triflate n'est pas visible, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{12}H_{15}F_{3}N_{2}O_{3}S \\ \mbox{calculée}: C = 44.44 \ \% \ ; \ H = 4.66 \ \% \ ; \ N = 8.64 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 44.00 \ \% \ ; \ H = 4.70 \ \% \ ; \ N = 8.40 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 76 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 350°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me HNTf₂ :



Dans un monocol de 10 ml sont dissous 684 mg (2.26 mmol) de Mad Benz3 N-Me HI dans 5 ml d'eau distillée. 670 mg (2.26 mmol; 1.0 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium dissous dans 3 ml d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après cinq minutes d'agitation vigoureuse, le mélange est laissé sans agitation pendant deux minutes puis la phase aqueuse est éliminée à l'aide d'une pipette pasteur. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 3 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 60°C pendant 20h. Le Mad Benz3 N-Me HNTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 91 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.17 (q, 2H, ³J = 5.8 Hz , CH₂(CH₂-N)₂) ; 3.06 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.54-3.62 (2t, 4H, ³J = 5.8 Hz, CH₂-N) 7.4-7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 18.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 39.2 48.3 (CH₂-N); 41.3 (CH₃-N); 119.7 (q, CF₃, ¹J = 319.3 Hz) 127.8 129.5 (CH arom. α et β); 128.0 (C arom.); 132.7 (CH arom. γ) ; 161.4 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{13}H_{15}F_6N_3O_4S_2 \\ \mbox{calculée}: C = 34.29 \ \% \ ; H = 3.32 \ \% \ ; N = 9.23 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 34.58 \ \% \ ; H = 3.44 \ \% \ ; N = 9.37 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 360°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.I:



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 5.00 g (27.7 mmol) de Mad Benz3 N-Me brut dans 30 ml de DMF. 4.88g (27.7 mmol, 1éq.) de 1-iodopropane dissous dans 30 ml de DMF sont ajoutés et le tout est agité à température ambiante pendant 3h. Le DMF est ensuite évaporé puis le résidu orange est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 97/3). Après évaporation des fractions correspondantes, l'huile jaune obtenue est redissoute dans 40 ml de méthanol puis chauffé à reflux avec 440 mg de charbon actif pendant une nuit. Après filtration sur celite, puis évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, l'huile visqueuse incolore obtenue est séchée sous vide à 70°C pendant 30h. On obtient ainsi le Mad Benz3 N-Me N-Pr.I sous forme d'un solide blanc cassé hygroscopique avec un rendement de 55 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.55 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ propyle); 1.45 (m, 2H, CH₂-CH₃); 2.26 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.78 (s, 3H, CH₃-N); 2.95 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.68 3.70 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N) 7.25-7.61 (m, 5H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.9 (CH₃ propyle); 19.4 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.0 (CH₂-CH₃) ; 42.7 (CH₃-N); 45.4 48.4 (CH₂-N); 56.0 (C₂H₅-CH₂-N); 127.7 129.7 (CH arom. α et β); 128.1 (C arom.); 131.5 (CH arom. γ) ; 162.1 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{21}N_{2}I \\ \mbox{calculée}: C = 48.85 \ \% \ ; H = 6.15 \ \% \ ; N = 8.14 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 48.21 \ \% \ ; H = 6.14 \ \% \ ; N = 8.14 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 88 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.PF₆:



Dans un pilulier sont dissous 1.314 g (3.82 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Pr.I dans 8 ml d'eau distillée. 4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.24 g (7.63 mmol ; 2.0 éq.) de NH_4PF_6 sont ajoutés délicatement sous agitation. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 15 min d'agitation, le solide est filtré sur fritté, lavé avec 3 x 4 ml d'eau distillée puis séché sous vide pendant 30h. Le Mad Benz3 N-Me N-Pr.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 97 %. Celle-ci peut éventuellement être recristallisée dans l'eau distillée ou par évaporation lente d'acétone dans un mélange eau/acétone.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.70 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ propyle); 1.54 (m, 2H, CH₂-CH₃); 2.29 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.87 (s, 3H, CH₃-N); 3.05 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.7$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.64 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N) 7.4-7.6 (m, 5H, CH arom., ${}^{3}J = 50$ Hz, ${}^{4}J = 6.0$ Hz, ${}^{5}J = 1.4$ Hz).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

10.8 (CH₃ propyle); 18.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 20.9 (CH₂-CH₃); 42.0 (CH₃-N); 45.1 48.0 (CH₂-N); 55.8 (C₂H₅-CH₂-N); 127.1 130.0 (CH arom. α et β); 128.1 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ); 162.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{14}H_{21}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 46.41 \ \% \ ; \ H = 5.84 \ \% \ ; \ N = 7.73 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 45.82 \ \% \ ; \ H = 5.86 \ \% \ ; \ N = 7.77 \ \% \end{array}$

Point de fusion : ~ 93°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.BPh4 :



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont dissous 0.935 g (2.72 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Pr.I dans 15 ml d'eau distillée. 1.02 g (2.99 mmol ; 1.1 éq.) de tétraphenylborate de sodium dissous dans 25 ml de dichlorométhane sont ajoutés puis le mélange est agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite une seconde fois avec 10 ml de dichlorométhane, puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 3 x 15 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Après recristallisation dans de l'éthanol, on obtient le Mad Benz3 N-Me N-Pr.BPh₄ sous forme de cristaux incolores en forme de baguettes avec un rendement de 85 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.61 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ propyle); 1.26 (m, 2H, CH₂-CH₃); 1.39 (q, 2H, ${}^{3}J = 5.9$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.27 (s, 3H, CH₃-N); 2.60 (m, 6H, CH₂-N); 6.8-7.6 (m, 25H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

10.7 (CH₃ propyle); 18.6 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.0 (CH₂-CH₃); 41.7 (CH₃-N); 44.8 47.7 (CH₂-N); 55.5 (C₂H₅-CH₂-N); 121.9 125.6 136.2 (CH arom BPh₄); 126.6 130.2 (CH arom. α et β); 126.6 (C arom.); 132.0 (CH arom. γ); 161.5 (N-C-N); 163.1 163.7 164.4 165.0 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{38}H_{41}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.06 \ \% \ ; \mbox{H} = 7.70 \ \% \ ; \mbox{N} = 5.22 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 85.26 \ \% \ ; \mbox{H} = 7.71 \ \% \ ; \mbox{N} = 5.17 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 119-120°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.OTf:



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont mis 7 ml d'une solution aqueuse contenant 1.20 g (3.49 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Pr.I et 8 ml d'une solution aqueuse contenant 598 mg (3.83 mmol; 1.1 éq.) de LiOTf. Après extraction avec 3 x 15 ml de CH_2Cl_2 , les phases organiques rassemblées sont lavées avec 8 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile incolore résultante est séchée sous vide à 50°C pendant 30h. Le Mad Benz3 N-Me N-Pr.OTf est ainsi obtenu avec un rendement de 93 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.68 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ propyle); 1.54 (m, 2H, CH₂-CH₃); 2.31 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.87 (s, 3H, CH₃-N); 3.05 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.73 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N) 7.55 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

10.8 (CH₃ propyle); 19.3 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 21.0 (CH₂-CH₃); 42.3 (CH₃-N); 45.3 48.3 (CH₂-N); 55.9 (C₂H₅-CH₂-N); 127.5 129.9 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ); 162.4 (N-C-N).

<u>Remarque:</u> le signal correspondant au C du triflate n'est pas visible, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{15}H_{21}F_{3}N_{2}O_{3}S \\ \mbox{calculée}: C = 49.17 \ \% \ ; \ H = 5.78 \ \% \ ; \ N = 7.65 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 48.66 \ \% \ ; \ H = 6.26 \ \% \ ; \ N = 7.69 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 220°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Pr.NTf₂ :



Dans un monocol de 5 ml sont dissous 687 mg (2.87 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Pr.I dans 2 ml d'eau distillée. 866 mg (2.87 mmol ; 1.0 éq.) de LiNTf₂ dissous dans 2 ml d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après cinq minutes d'agitation vigoureuse, le mélange est laissé sans agitation pendant deux minutes puis la phase aqueuse est éliminée. La phase incolore est ensuite lavée avec 4 x 4 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 50°C pendant 20h. Le Mad Benz3 N-Me N-Pr.NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 98 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.66 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2 \text{ Hz}$, CH₃ propyle); 1.51 (m, 2H, CH₂-CH₃); 2.23 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.2 \text{ Hz}$, CH₂(CH₂-N)₂); 2.81 (s, 3H, CH₃-N); 3.01 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8 \text{ Hz}$, C₂H₅-CH₂-N); 3.59 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.2 \text{ Hz}$, CH₂-N); 7.3 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.6 (CH₃ propyle); 18.8 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 20.8 (CH₂-CH₃); 41.9 (CH₃-N); 45.2 48.0 (CH₂-N); 55.8 (C₂H₅-CH₂-N); 119.9 (q, CF₃, ¹J = 321.6 Hz); 127.0 129.9 (CH arom. α et β); 128.0 (C arom.); 131.7 (CH arom. γ); 162.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{16}H_{21}F_6N_3O_4S_2 \\ \mbox{calculée}: C = 38.63 \ \% \ ; H = 4.25 \ \% \ ; N = 8.45 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 38.70 \ \% \ ; H = 4.26 \ \% \ ; N = 8.45 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 210°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br :



Dans un monocol de 50 ml sont dissous 520 mg (2.99 mmol) de Mad Benz3 N-Me dans 15 ml de DMF. 987 mg (5.98 mmol, 2.0 éq.) de 1-bromohexane dissous dans 15 ml de DMF, ainsi que 412 mg (2.99 mmol) de K₂CO₃ sont ajoutés et le tout est agité à température ambiante pendant une nuit. Le DMF est ensuite évaporé puis le résidu orange est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 97/3 \rightarrow 96/4). Après évaporation des fractions correspondantes, l'huile incolore est séchée sous vide à 50°C pendant une nuit. On obtient ainsi le Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br sous forme d'un liquide très visqueux et très hygroscopique avec un rendement de 63 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.66 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.8-1.3 (m, 6H, (CH₂)₃-CH₃); 1.42 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.27 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.83 (s, 3H, CH₃-N); 3.00 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.73 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.8 (CH₃ hexyle); 19.4 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.2 25.8 27.5 30.8 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 42.4 (CH₃-N); 45.5 48.5 (CH₂-N); 54.4 (C₅H₁₁-CH₂-N); 127.4 129.7 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.5 (CH arom. γ); 162.1 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \textbf{microanalyse}: C_{17}H_{27}BrN_2 \ .2/3H_2O\\ calculée: C = 58.12 \ \% \ ; H = 8.13 \ \% \ ; N = 7.97 \ \%\\ trouvée: C = 58.13 \ \% \ ; H = 8.15 \ \% \ ; N = 8.00 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 150°C

*Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Hex.PF*₆:



Dans un becher sont dissous 671 mg (1.98 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br dans 15 ml d'eau distillée. 10 ml d'une solution aqueuse contenant 354 mg (2.17 mmol; 1.1 éq.) de NH_4PF_6 sont ajoutés délicatement sous agitation. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après dix minutes d'agitation, la phase aqueuse est éliminée à l'aide d'une pipette pasteur. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 5 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 50°C pendant 24h. Le Mad Benz3 N-Me N-Hex.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une huile visqueuse avec un rendement de 92 %. Cette huile se solidifie après quelques jours.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.77 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.2 (m, 6H, (CH₂)₃-CH₃); 1.50 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.28 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.86 (s, 3H, CH₃-N); 3.06 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.63 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.8 (CH₃ hexyle); 18.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.2 25.8 27.3 30.8 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 41.9 (CH₃-N); 45.2 48.0 (CH₂-N); 54.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 127.1 129.9 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ); 162.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{17}H_{27}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 50.49 \ \% \ ; H = 6.73 \ \% \ ; N = 6.93 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 50.54 \ \% \ ; H = 6.80 \ \% \ ; N = 6.60 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 41-47°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 220°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Hex.BPh4 :



Dans une ampoule à décanter de 100 ml sont dissous 1.00 g (2.95 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br dans 20 ml d'eau distillée. 1.11 g (3.24 mmol ; 1.1 éq.) de NaBPh₄ dissous dans 30 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés puis le mélange est agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 20 ml de CH_2Cl_2 , puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 15 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile brune résultante est recristallisée à froid dans un mélange EtOH / CHCl₃. Après évaporation lente de CHCl₃, les cristaux incolores de Mad Benz3 N-Me N-Hex.BPh₄ sont filtrés et séchés sous vide. Le composé est obtenu avec un rendement de 91 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.83 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.4 (m, 8H, (CH₂)₄-CH₃); 2.24 (s, 3H, CH₃-N); 2.60 (m, 6H, CH₂-N) 6.8-7.6 (m, 25H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.9 (CH₃ hexyle); 18.6 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.3 25.7 27.5 30.9 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 41.7 (CH₃-N); 44.8 47.6 (CH₂-N); 54.0 (C₅H₁₁-CH₂-N); 121.9 125.6 136.2 (CH arom BPh₄); 126.6 130.2 (CH arom. α et β); 127.3 (C arom.); 132.0 (CH arom. γ); 161.3 (N-C-N); 163.1 163.7 164.4 165.0 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{41}H_{47}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.10 \ \% \ ; H = 8.19 \ \% \ ; N = 4.84 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 85.23 \ \% \ ; H = 8.38 \ \% \ ; N = 4.66 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 94-95°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Hex.OTf :



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont mélangés 12 ml d'une solution aqueuse contenant 1.00 g (2.95 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br et 8 ml d'une solution aqueuse contenant 506 mg (3.24 mmol; 1.1 éq.) de LiOTf. Après extraction avec 3 x 15 ml de CH₂Cl₂, les phases organiques rassemblées sont lavées avec 8 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile incolore résultante est séchée sous vide à 50°C pendant 30h. Le Mad Benz3 N-Me N-Hex.OTf est ainsi obtenu avec un rendement de 92 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.73 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.5 (m, 6H, (CH₂)₃-CH₃); 1.45 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.25 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.83 (s, 3H, CH₃-N); 3.02 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.64 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.8 (CH₃ hexyle); 19.0 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.2 25.8 27.4 30.8 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 42.0 (CH₃-N); 45.2 48.1 (CH₂-N); 54.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 127.2 129.9 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ); 162.2 (N-C-N).

<u>Remarque:</u> le signal correspondant au C du triflate n'est pas visible, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{18}H_{27}F_{3}N_{2}O_{3}S \\ \mbox{calculée}: C = 52.93 \ \% \ ; H = 6.66 \ \% \ ; N = 6.86 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 53.82 \ \% \ ; H = 6.41 \ \% \ ; N = 7.90 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 230°C

*Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Hex.NTf*₂ :



Dans un pilulier sont dissous 827 mg (2.44 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Hex.Br dans 8 ml d'eau distillée. 770 mg (2.68 mmol ; 1.1 éq.) de LiNTf₂ dissous dans 5 ml d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après dix minutes d'agitation vigoureuse, le mélange est laissé sans agitation pendant deux minutes puis la phase aqueuse est éliminée. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 5 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 40°C pendant 36h. Le Mad Benz3 N-Me N-Pr.NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 97 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.77 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 0.9-1.2 (m, 6H, (CH₂)₃-CH₃); 1.49 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.26 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.84 (s, 3H, CH₃-N); 3.01 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.63 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.7 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

13.8 (CH₃ hexyle); 18.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.2 25.8 27.4 30.8 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 42.0 (CH₃-N); 45.2 48.0 (CH₂-N); 54.4 (C₅H₁₁-CH₂-N); 119.9 (q, CF₃, ¹J = 322 Hz); 127.0 130.0 (CH arom. α et β); 128.0 (C arom.); 131.7 (CH arom. γ); 162.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{19}H_{27}F_6N_3O_4S_2 \\ \mbox{calculée}: C = 42.29 \ \% \ ; \ H = 5.04 \ \% \ ; \ N = 7.79 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 42.51 \ \% \ ; \ H = 5.09 \ \% \ ; \ N = 7.61 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 350°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br :



Dans un monocol de 100 ml sont dissous 4.37 g (25.1 mmol) de Mad Benz3 N-Me dans 40 ml de DMF. 12.49 g (50.1 mmol, 2.0 éq.) de 1-bromododecane dissous dans 30 ml de DMF, ainsi que 3.46 g (25.1 mmol) de K₂CO₃ sont ajoutés et le tout est agité à température ambiante pendant 5h. Le DMF est ensuite évaporé puis le résidu orange est purifié par chromatographie (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 97/4). Après évaporation des fractions correspondantes, l'huile incolore est séchée sous vide à 50°C pendant une nuit. Après quelques jours au réfrigérateur, on obtient ainsi le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br sous forme d'un solide blanc très hygroscopique avec un rendement de 87 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.83 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.9-1.4 (m, 20H, (CH₂)₁₀-CH₃); 1.49 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.34 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.90 (s, 3H, CH₃-N); 3.08 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 3.81 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.7 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.0 (CH₃ dodecyle); 19.4 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.6 26.1 27.5 28.6 29.1 29.2 29.3 29.4 29.5 31.8 (CH₃-(CH₂)₁₀-CH₂N); 42.4 (CH₃-N); 45.5-48.5 (CH₂-N); 54.4 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 127.4 129.7 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.5 (CH arom. γ); 162.1 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{23}H_{39}BrN_2.H_20\\ \mbox{calculée}: C = 62.57 \ \% \ ; \ H = 9.36 \ \% \ ; \ N = 6.35 \ \%\\ \ trouvée: C = 62.54 \ \% \ ; \ H = 9.65 \ \% \ ; \ N = 6.16 \ \% \end{array}$

Point de fusion : ~49 °C (±4°C : la mesure réalisée sous Ar, le sel étant très hygroscopique)

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Dodec.PF₆:



Dans un becher sont dissous 809 mg (1.91 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br dans 5 ml d'eau distillée. 4 ml d'une solution aqueuse contenant 343 mg (2.10 mmol; 1.1 éq.) de NH₄PF₆ sont ajoutés délicatement sous agitation. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît. Après trente minutes d'agitation puis décantation, la phase aqueuse est éliminée. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 3 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide sous agitation à 60°C pendant une nuit. Le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une huile visqueuse incolore avec un rendement de 96 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 3H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.9-1.3 (m, 18H, (CH₂)₉-CH₃); 1.50 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.28 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.86 (s, 3H, CH₃-N); 3.05 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.64 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 18.9 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.7 26.2 27.4 28.7 29.2 29.3 29.4 29.5 29.5 31.9 (CH₃-(CH₂)₁₀-CH₂N) ; 42.0 (CH₃-N); 45.2 48.0 (CH₂-N); 54.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 127.1 129.9 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ) ; 162.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{23}H_{39}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 56.55 \ \% \ ; H = 8.05 \ \% \ ; N = 5.73 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 56.22 \ \% \ ; H = 9.04 \ \% \ ; N = 5.72 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 49-51 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Dodec.BPh4:



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont dissous 494 mg (1.17 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br dans 20 ml d'eau distillée. 439 mg (1.28 mmol ; 1.1 éq.) de NaBPh₄ dissous dans 20 ml de CH_2Cl_2 sont ajoutés puis le mélange est agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 15 ml de CH_2Cl_2 , puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 15 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. A l'huile brune résultante sont ajoutés 20 ml d'éthanol et 20 ml de $CHCl_3$. Le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.BPh₄ est obtenu après 3 jours sous forme d'un solide blanc par évaporation lente du chloroforme puis séchage sous vide avec un rendement de 96 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.90 (t, 3H, ${}^{3}J = 6.8$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.0-1.4 (m, 20H, (CH₂)₁₀-CH₃); 2.25 (s, 3H, CH₃-N); 2.60 (m, 6H, CH₂-N) 6.8-7.6 (m, 25H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.2 (CH₃ dodecyle); 18.6 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.7 26.0 27.6 28.8 29.3 29.3 29.4 29.6 29.6 31.9 (CH₃-(CH₂)₁₀-CH₂N); 41.7 (CH₃-N); 44.8 47.6 (CH₂-N); 54.0 (C₁₁H₂₃-CH₂-N); 121.9 125.6 136.2 (CH arom BPh₄); 126.6 130.2 (CH arom. α et β); 127.3 (C arom.); 132.0 (CH arom. γ); 161.3 (N-C-N); 163.1 163.7 164.4 165.0 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{47}H_{59}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.17 \ \% \ ; H = 8.97 \ \% \ ; N = 4.23 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 85.92 \ \% \ ; H = 9.06 \ \% \ ; N = 4.00 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 91-93 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Dodec.OTf:



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont mélangés 10 ml d'une solution aqueuse contenant 1.92 g (4.53 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br et 5 ml d'une solution aqueuse contenant 778 mg (4.99 mmol; 1.1 éq.) de trifluorométhanesulfonate de lithium. Après agitation et extraction avec 2 x 20 ml de CH_2Cl_2 , les phases organiques rassemblées sont lavées avec 8 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile incolore résultante est séchée sous vide à 45°C pendant 24h. Le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.OTf est ainsi obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 95 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.83 (t, 3H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.9-1.3 (m, 18H, (CH₂)₉-CH₃); 1.47 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.26 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.85 (s, 3H, CH₃-N); 3.04 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 3.67 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.50 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 19.2 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.7 26.2 27.5 28.7 29.0 29.2 29.3 29.4 29.5 29.6 31.9 (CH₃-(CH₂)₁₀-CH₂N); 42.1 (CH₃-N); 45.2 48.1 (CH₂-N); 54.3 (C₁₀H₂₁-CH₂-N); 127.2 129.9 (CH arom. α et β); 128.2 (C arom.); 131.6 (CH arom. γ); 162.3 (N-C-N). Remarque: le signal correspondant au C du triflate n'est pas visible, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{24}H_{39}F_{3}N_{2}O_{3}S \\ \mbox{calculée}: C = 58.51 \ \% \ ; H = 7.98 \ \% \ ; N = 5.69 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 58.50 \ \% \ ; H = 8.48 \ \% \ ; N = 5.66 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 350°C

Synthèse du Mad Benz3 N-Me N-Dodec.NTf₂ :



Dans un pilulier sont dissous 1.72 g (4.06 mmol) de Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br dans 8 ml d'eau distillée. 1.28 mg (4.47 mmol ; 1.1 éq.) de bis(trifluoromethane)sulfonimide de lithium dissous dans 3 ml d'eau distillée sont ajoutés. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît au fond. Après vingt minutes d'agitation vigoureuse, le mélange est laissé décanter quelques minutes puis la phase aqueuse est éliminée à l'aide d'une pipette pasteur. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 4 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 40°C pendant 24h. Le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.NTf₂ est ainsi obtenu sous forme d'une huile incolore avec un rendement de 84 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.84 (t, 3H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃ dodecyle); 0.9-1.3 (m, 18H, (CH₂)₉-CH₃); 1.48 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.26 (q, 2H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂); 2.84 (s, 3H, CH₃-N); 3.04 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.9$ Hz, C₁₀H₂₁-CH₂-N); 3.63 (2t, 4H, ${}^{3}J = 6.0$ Hz, CH₂-N); 7.4 - 7.6 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 19.0 (N-CH₂-CH₂-CH₂-N); 22.6 26.1 27.4 28.7 28.9 29.2 29.3 29.4 29.5 31.9 (CH₃-(CH₂)₁₀-CH₂N); 42.0 (CH₃-N); 45.3 48.1 (CH₂-N); 54.4 (C₁₀H₂₁-CH₂-N); 119.9 (q, CF₃, ¹J = 323 Hz); 127.0 130.0 (CH arom. α et β); 128.0 (C arom.); 131.7 (CH arom. γ); 162.3 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{25}H_{39}F_6N_3O_4S_2 \\ \mbox{calculée}: C = 48.14 \ \% \ ; \ H = 6.30 \ \% \ ; \ N = 6.74 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 48.57 \ \% \ ; \ H = \ 6.13 \ \% \ ; \ N = 6.38 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

c) Synthèse de cations amidinium N-alkylés - cycle à 5

Synthèse du Mad Benz2 N-Me HCl :



Dans un bicol de 50 ml sont mélangés 5.74 g (77.5 mmol) de N-méthylethylenediamine, 7.99 g (77.5 mmol ; 1.0 éq.) de benzonitrile et 100 mg de P_2S_5 . Le tout est chauffé à 150°C pendant 2h30 sous léger flux d'argon. Après retour à température ambiante, 10 ml d'eau distillée sont ajoutés au mélange orange/vert puis le mélange est acidifié jusqu'à pH acide avec une solution aqueuse d'HCl 3N. La solution résultante est ensuite lavée avec 4 x 15 ml d'Et₂O puis la phase aqueuse est évaporée. L'huile jaune ainsi obtenue est ensuite dissoute dans 30 ml d'éthanol puis 1.2 g de charbon actif sont ajoutés. Le tout est agité à température ambiante pendant 22h. Après filtration sur alumine acide, la solution incolore résultante est évaporée à sec, puis séchée sous vide à 50 °C pendant 24 heures. Le Mad Benz2 N-Me HCl est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc cassé (très hygroscopique) avec un rendement de 47 % (7.1 g).

RMN ¹**H** (D₂O + tBuOH, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 3.12 (s, 3H, C**H**₃-N) ; 4.06 (m, 4H, C**H**₂-N); 7.6 (m, 4H, C**H** arom. α et β); 7.69-7.78 (m, 1H, C**H** arom. γ).

RMN ¹³**C** (D₂O + tBuOH, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 34.5 (CH₃-N); 43.2-53.0 (CH₂-N); 123.0 (C arom.); 129.1-129.9 (CH arom. α et β); 134.1 (CH arom. γ) ; 167.3 (N-C-N).

 $\label{eq:microanalyse} \begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{10}H_{13}ClN_2 \ . \ 1/4H_2O \\ \ calculée: C = 59.70 \ \% \ ; H = 6.76 \ \% \ ; N = 13.92 \ \% \\ \ trouvée: C = 59.56 \ \% \ ; H = 6.90 \ \% \ ; N = 14.01 \ \% \end{array}$

Point de fusion : environ 160°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 210°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me :



Dans un becher de 25 ml sont dissous 1.99 g de Mad Benz2 N-Me HCl dans 10 ml d'eau distillée. 5 ml d'une solution saturée en hydroxyde de sodium sont ajoutés et le tout est agité pendant 5 minutes. Après extraction par 2 x 20 ml de CH_2Cl_2 , les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées à sec. Le Mad Benz2 N-Me est ainsi obtenu sous forme d'un liquide légèrement jaune avec un rendement de 96 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 2.75 (s, 3H, C**H**₃-N) ; 3.40-3.83 (2t, 2H, ³J = 9.7 Hz, C**H**₂-N); 7.3-7.5 (m, 5H, C**H** arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 36.5 (CH₃-N); 53.2-54.1 (CH₂-N); 128.1-128.3 (CH arom. α et β); 129.7 (CH arom. γ) ; 131.3 (C arom.); 168.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{10}H_{12}N_2 \\ \mbox{calculée}: C = 74.97 \ \% \ ; \ H = 7.55 \ \% \ ; \ N = 17.48 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 74.52 \ \% \ ; \ H = 7.78 \ \% \ ; \ N = 17.65 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 50°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me HPF₆ :



Dans un bécher de 25 ml sont dissous 318 mg (1.82 mmol) de Mad Benz2 N-Me HCl dans 10 ml d'eau distillée. 10 ml d'une solution aqueuse contenant 415 mg (2.55 mmol ; 1.4 éq.) de NH_4PF_6 sont ajoutés sous agitant. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 20 minutes d'agitation, le solide est filtré sur fritté, lavé avec 2 x 2 ml d'eau distillée froide puis séché sous vide à 50 °C pendant la nuit. Le Mad Benz2 N-Me HPF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 69 %.

Des monocristaux peuvent être obtenus par recristallisation dans l'eau distillée ou par évaporation lente d'acétone dans une solution aqueuse eau/acétone 5 :1.

RMN ¹**H** (acétone d6, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 3.28 (s, 3H, C**H**₃-N) ; 4.26 (m, 4H, C**H**₂-N); 7.6-7.8 (m, 5H, C**H** arom.) ; 9.20 (N**H**).

RMN ¹³**C** (acétone d6, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 33.9 (CH₃-N); 43.0-53.7 (CH₂-N); 122.9 (C arom.); 128.7-129.4 (CH arom. α et β); 133.5 (CH arom. γ) ; 167.0 (N-C-N). $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{10}H_{13}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 39.23 \ \% \ ; \ H = 4.28 \ \% \ ; \ N = 9.15 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 39.13 \ \% \ ; \ H = 4.04 \ \% \ ; \ N = 9.19 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 149 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me HBPh₄ :



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont mis 10 ml d'une solution aqueuse contenant 420 mg (2.14 mmol) de Mad Benz2 N-Me HCl et 804 mg (2.35 mmol; 1.1 éq.) de tétraphenylborate de sodium dissous dans 20 ml de dichlorométhane. Le mélange est ensuite agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 20 ml de dichlorométhane, puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 15 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Après séchage sous vide pendant 10h, le Mad Benz2 N-Me HBPh₄ est obtenu sous forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 86 %.

Celui-ci peut ensuite être recristallisé dans un mélange EtOH (65 ml) + $CHCl_3$ (5 ml) pour obtenir des cristaux incolores en forme de baguettes.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal de MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.33 ppm) :

2.65 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.12 (m, 4H, CH₂-N) ; 6.83 (t, 4H, ³J = 7.2 Hz, CH arom. γ (BPh₄)) ; 6.97 (t, 8H, ³J = 7.2 Hz, CH arom. β (BPh₄)) ; 7.2-7.4 (m, 10H, CH arom. α + CH arom. α (BPh₄)) ; 7.49 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH arom. β) ; 7.63 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, CH arom. γ).

RMN ¹³**C** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal de MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.4 ppm) : 34.3 (CH₃-N) ; 42.9 54.3 (CH₂-N) ; 122.0 125.8 136.1 (CH arom BPh₄); 128.4 129.7 (CH arom. α et β); 127.7 (C arom.); 134.0 (CH arom. γ) ; 163.2 163.8 164.5 165.1 166.2 (C arom. BPh₄ et N-C-N).

microanalyse : C₃₄H₃₃BN₂ calculée : C = 85.00 % ; H = 6.92 % ; N= 5.83 % trouvée : C = 84.84 % ; H = 6.96 % ; N= 5.90 %

Point de fusion : 160 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 150°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Pr.I:



Dans un monocol de 50 ml sont dissous 600 mg (3.74 mmol) de Mad Benz2 N-Me dans 20 ml de DMF. Sont ensuite ajoutés 1.27 g (7.49 mmol, 2.0 éq.) de 1-iodopropane puis 517 mg (3.74 mmol, 1.0 éq.) de K₂CO₃. Le tout est ensuite agité à température ambiante pendant la nuit. Le DMF est ensuite évaporée puis le résidu huileux est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 97/3 \rightarrow 96/4). L'huile visqueuse légèrement jaune obtenue par évaporation des fractions correspondantes est ensuite séchée sous vide à 50 °C pendant la nuit. Le Mad Benz2 N-Me N-Pr.I est ainsi obtenue sous forme d'une pâte visqueuse légèrement jaune avec un rendement de 83 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.80 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₃ propyle); 1.61 (sex, 2H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, CH₂-CH₃); 2.98 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.20 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.4$ Hz, C₂H₅-CH₂-N); 4.25 (m, 4H, CH₂-N) 7.5-7.7 (m, 5H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

11.1 (CH₃ propyle); 20.5 (CH₂-CH₃); 35.1 (CH₃-N); 48.2-49.7-50.9 (CH₂-N); 122.0 (C arom.); 128.8-129.8 (CH arom. α et β); 132.7 (CH arom. γ); 166.4 (N-C-N).

microanalyse : C₁₃H₁₉N₂I

calculée : C = 47.29 % ; H = 5.80 % ; N= 8.48 % trouvée : C = 47.05 % ; H = 6.18 % ; N= 8.06 %

Point de fusion : non déterminé (huile à température ambiante)

Stabilité thermique : décomposition à partir de 280°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Pr.PF₆ :



Dans un bécher de 25 ml sont dissous 301 mg (0.91 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Pr.I dans 15 ml d'eau distillée. 10 ml d'une solution aqueuse contenant 208 mg (1.28 mmol ; 1.4 éq.) de NH_4PF_6 sont ajoutés sous agitation. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 20 minutes d'agitation, le solide est filtré sur fritté, lavé avec 2 x 2 ml d'eau distillée froide puis séché sous vide à 50 °C pendant la nuit. Le Mad Benz2 N-Me N-Pr.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 82 %.

Des monocristaux peuvent être obtenus par évaporation lente d'acétone dans une solution aqueuse eau/acétone. Cependant, des retards à la cristallisation ont souvent lieu, ce qui conduit à la formation d'un liquide métastable plutôt qu'un solide.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.80 (t, 3H, ³J = 7.4 Hz, CH₃ propyle); 1.60 (sex, 2H, ³J = 7.4 Hz, CH₂-CH₃); 2.92 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.15 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz, C₂H₅-CH₂-N); 4.11 (m, 4H, CH₂-N) 7.5-7.7 (m, 5H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 10.8 (CH₃ propyle); 20.3 (CH₂-CH₃); 34.3 (CH₃-N); 47.6-49.4-50.1 (CH₂-N); 122.1 (C arom.); 128.1-129.9 (CH arom. α et β); 132.7 (CH arom. γ); 166.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{13}H_{19}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 44.83 \ \% \ ; \ H = 5.50 \ \% \ ; \ N = 8.04 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 44.69 \ \% \ ; \ H = 5.22 \ \% \ ; \ N = 8.12 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 62-64 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Pr.BPh4 :



Dans une ampoule à décanter de 50 ml sont mélangés 10 ml d'une solution aqueuse contenant 212 mg (0.64 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Pr.I et 242 mg (0.71 mmol ; 1.1 éq.) de NaBPh₄ dissous dans 15 ml de CH₂Cl₂. Le mélange est ensuite agité vigoureusement pendant 3 minutes. La phase aqueuse est extraite avec 2 x 15 ml de CH₂Cl₂, puis les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Après séchage sous vide pendant 5 h, le Mad Benz2 N-Me N-Pr.BPh₄ est obtenu sous forme d'un solide blanc cassé avec un rendement de 85 %. Celui-ci peut égelement être recristallisé dans un mélange EtOH/CH₂Cl₂ pour obtenir un solide blanc avec un rendement de 74 %.

RMN ¹**H** (CD₂Cl₂, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.76 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.44 (sex, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, 2H, CH₂-CH₃) ; 2.61 (s, 3H, CH₃-N) ; 2.95 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₂H₅-CH₂-N) ; 3.22 (m, 4H, CH₂-N) ; 6.89 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.1$ Hz, CH arom. γ (BPh₄)) ; 7.04 (t, 8H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. β (BPh₄)) ; 7.23 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. α) ; 7.38 (br, 8H, CH arom. α (BPh₄)) ; 7.63 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. β) ; 7.71 (t, 1H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. γ).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 12.4 (CH₃ propyle); 22.4 (CH₂-CH₃); 36.3 (CH₃-N); 49.2 51.2 51.7 (CH₂-N); 123.0 (C arom.); 123.7 127.6 137.8 (CH arom BPh₄); 129.6-132.1 (CH arom. α et β); 135.3 (CH arom. γ) ; 164.9 165.6 166.2 166.9 168.4 (C arom. BPh₄ et N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{37}H_{39}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.05 \ \% \ ; H = 7.52 \ \% \ ; N = 5.39 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 85.45 \ \% \ ; H = 7.53 \ \% \ ; N = 5.02 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 162°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 160°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Hex.Br :



Dans un monocol de 50 ml sont dissous 600 mg (3.75 mmol) de Mad Benz2 N-Me dans 25 ml de DMF. 1.24 g (7.40 mmol, 2.0 éq.) de 1-bromohexane dissous dans 25 ml de DMF, ainsi que 501 mg (3.75 mmol, 1.0 éq.) de K₂CO₃ sont ajoutés et le tout est agité à température ambiante pendant une nuit. Le DMF est ensuite évaporé puis le résidu jaune est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 100/0 \rightarrow 96/4). L'huile incolore ainsi obtenue est séchée sous vide pendant une nuit pour donner le Mad Benz2 N-Me N-Hex.Br sous forme d'un liquide visqueux hygroscopique avec un rendement de 51 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.80 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ hexyle); 1.0-1.4 (m, 6H, (CH₂)₃-CH₃); 1.55 (m, 2H, CH₂-CH₂N) ; 3.00 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.26 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₅H₁₁-CH₂-N); 4.27 (m, 4H, CH₂-N) ; 7.4 - 7.7 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ hexyle); 22.6 26.2 27.2 31.2 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N) ; 35.1 (CH₃-N); 48.3 48.5 (CH₂-N); 51.0 (C₅H₁₁-CH₂-N); 122.3 (C arom.); 128.7 129.9 (CH arom. α et β); 132.8 (CH arom. γ) ; 166.7 (N-C-N).

Stabilité thermique : décomposition à partir de 120°C

*Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Hex.PF*₆:



Dans un pilulier sont dissous 120 mg (0.369 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Hex.Br dans 1.5 ml d'eau distillée. 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 66 mg (0.406 mmol ; 1.1 éq.) de NH₄PF₆ sont ajoutés délicatement sous agitation. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît dans le fond du ballon. Après dix minutes d'agitation, la phase aqueuse est éliminée à l'aide d'une pipette pasteur. La phase incolore est ensuite lavée avec 2 x 0.5 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide à 50°C pendant 20h. Le Mad Benz2 N-Me N-Hex.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une huile visqueuse avec un rendement de 71 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.80 (t, 3H, ³J = 7.2 Hz, C**H**₃ hexyle); 1.1-1.3 (m, 6H, (C**H**₂)₃-CH₃); 1.54 (m, 2H, C**H**₂-CH₂N) ; 2.93 (s, 3H, C**H**₃-N) ; 3.18 (t, 2H, ³J = 7.5 Hz, C₅H₁₁-C**H**₂-N); 4.11 (m, 4H, C**H**₂-N) ; 7.4 -7.7 (m, 5H, C**H** arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.1 (CH₃ hexyle); 22.5 26.1 27.1 31.2 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N) ; 34.5 (CH₃-N); 47.9 48.0 (CH₂-N); 50.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 122.3 (C arom.); 128.3 130.0 (CH arom. α et β); 132.9 (CH arom. γ) ; 166.4 (N-C-N).

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Hex.BPh₄ :



Dans une ampoule à décanter de 25 ml sont dissous 55 mg (0.169 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Hex.Br dans 5 ml d'eau distillée. 10 ml d'une solution aqueuse filtrée contenant environ 64 mg (0.186 mmol ; 1.1 éq.) de NaBPh₄ sont ajoutés. Un précipité blanc se forme immédiatement. Le mélange est ensuite extrait avec 2 x 10 ml de CH₂Cl₂, puis les phases organiques rassemblées sont lavées avec 8 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile brune résultante est recristallisée dans EtOH. Des gouttelettes incolores apparaissent, et parfois, après plusieurs jours, le Mad Benz2 N-Me N-Hex.BPh₄ cristallise sous forme de plaquettes incolore, celles-ci sont filtrées et séchées sous vide. Les cristaux obtenus sont ensuite utilisés pour ensemencer les solutions contenant le composé sous forme de gouttelettes. Le composé est obtenu avec un rendement de 48 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.84 (t, 3H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH₃ hexyle); 1.0-1.4 (m, 8H, (CH₂)₃-CH₃); 2.48 (s, 3H, CH₃-N) ; 2.9 (m, 6H, CH₂-N) ; 6.90 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 7.1 Hz, CH arom. γ (BPh₄)) ; 7.06 (t, 8H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH arom. β (BPh₄)) ; 7.18 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH arom. α) ; 7.49 (br, 8H, CH arom. α (BPh₄)) ; 7.61 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH arom. β) ; 7.69 (t, 1H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH arom. γ).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ hexyle); 22.6 26.1 27.3 31.2 (CH₃-(CH₂)₄-CH₂N); 34.7 (CH₃-N); 47.9 48.0 (CH₂-N); 51.3 (C₅H₁₁-CH₂-N); 122.1 125.9 136.4 (CH arom BPh₄); 128.1 130.3 (CH arom. α et β); 128.9 (C arom.); 133.3 (CH arom. γ). Les signaux correspondants aux carbones quaternaires N-C-N et C arom. BPh₄, attendus vers 160-165 ppm, n'ont pas été observés sur les spectres RMN, probablement en raison d'une résolution trop faible.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{40}H_{45}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.09 \ \% \ ; H = 8.03 \ \% \ ; N = 4.96 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 85.55 \ \% \ ; H = 8.05 \ \% \ ; N = 4.89 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 114°C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 100°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Dodec.Br :



Dans un monocol de 50 ml sont dissous 619 mg (3.87 mmol) de Mad Benz2 N-Me dans 20 ml de DMF. 1.93 g (7.73 mmol, 2.0 éq.) de 1-bromododecane dissous dans 20 ml de DMF, ainsi que 534 mg (3.87 mmol) de K₂CO₃ sont ajoutés et le tout est agité à température ambiante pendant une nuit. La DMF est ensuite évaporée puis le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant : CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 97/4). L'huile incolore ainsi obtenue est séchée sous vide à 50°C pendant une nuit pour donner le Mad Benz3 N-Me N-Dodec.Br sous forme d'un liquide visqueux avec un rendement de 60 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.83 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.0-1.3 (m, 18H, (CH₂)₉-CH₃); 1.53 (m, 2H, CH₂-CH₂N) ; 2.99 (s, 3H, CH₃-N) ; 3.24 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.8$ Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 4.25 (m, 4H, CH₂-N) ; 7.4 - 7.7 (m, 5H, CH arom).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 22.6 26.3 27.1 28.8 29.1 29.3 29.3 29.4 29.5 31.8 (CH₂ n-dodecyle); 34.9 (CH₃-N); 48.1 48.3 50.9 (CH₂-N); 122.1 (C arom.); 128.4 128.8 (CH arom. α et β); 132.7 (CH arom. γ); 166.4 (N-C-N).

Stabilité thermique : décomposition à partir de 240°C

Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Dodec.PF₆:



Dans un pilulier sont dissous 215 mg (0.525 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Dodec.Br dans 10 ml d'eau distillée. 5 ml d'une solution aqueuse contenant 120 mg (0.735 mmol ; 1.4 éq.) de NH₄PF₆ sont ajoutés délicatement sous agitation. Le mélange se trouble immédiatement et une phase incolore apparaît. Après dix minutes d'agitation puis décantation, la phase aqueuse est éliminée. La phase incolore est ensuite lavée avec 5 ml d'eau distillée, puis séchée sous vide pendant 48 h. Le Mad Benz2 N-Me N-Dodec.PF₆ est ainsi obtenu sous forme d'une huile visqueuse incolore avec un rendement de 79 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 3H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.0-1.3 (m, 18H, (CH₂)₉-CH₃); 1.54 (m, 2H, CH₂-CH₂N); 2.93 (s, 3H, CH₃-N); 3.18 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.5$ Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-N); 4.10 (m, 4H, CH₂-N); 7.5 - 7.8 (m, 5H, CH arom).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 22.7 26.3 27.0 28.9 29.3 29.5 29.6 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 34.3 (CH₃-N); 47.7 47.8 50.1 (CH₂-N); 122.1 (C arom.); 128.1 129.8 (CH arom. α et β); 132.7 (CH arom. γ); 166.2 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{37}F_6N_2P \\ \mbox{calculée}: C = 55.69 \ \% \ ; \ H = 7.86 \ \% \ ; \ N = 5.90 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 56.93 \ \% \ ; \ H = 8.30 \ \% \ ; \ N = 5.32 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 50°C

*Synthèse du Mad Benz2 N-Me N-Dodec.BPh*₄ :



Dans une ampoule à décanter de 25 ml sont dissous 196 mg (0.339 mmol) de Mad Benz2 N-Me N-Dodec.Br dans 5 ml d'eau distillée. 139 mg (0.407 mmol ; 1.1 éq.) de NaBPh₄ dissous dans 10 ml d'eau distillée sont ajoutés. Un précipité banc se forme immédiatement puis le mélange est agité vigoureusement pendant 3 minutes puis extrait avec 2 x 10 ml de CH_2Cl_2 . Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 8 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. L'huile brune résultante est recristallisée plusieurs fois dans EtOH. Le Mad Benz2 N-Me N-Dodec.BPh₄ est ainsi obtenu sous forme de cristaux prismatiques incolores avec un rendement de 60 %.

<u>Remarque :</u> des retards à la cristallisation ont souvent lieu, ce qui conduit à la formation d'un liquide métastable plutôt en plus des cristaux. Plusieurs recristallisations de cette huile sont donc nécessaires pour cristalliser ce composé.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 3H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃ dodecyle); 1.0-1.3 (m, 20H, (CH₂)₁₀-CH₃); 2.43 (s, 3H, CH₃-N) ; 2.8 (m, 6H, CH₂-N) ; 6.90 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.1$ Hz, CH arom. γ (BPh₄)) ; 7.05 (t, 8H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. β (BPh₄)) ; 7.15 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. α) ; 7.49 (br, 8H, CH arom. α (BPh₄)) ; 7.60 (t, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. β) ; 7.69 (t, 1H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH arom. γ).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃ dodecyle); 22.7 26.3 27.1 28.9 29.3 29.5 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 34.6 (CH₃-N); 47.3 47.6 49.7 (CH₂-N); 121.8 125.7 136.1 (CH arom BPh₄); 125.7 130.2 (CH arom. α et β); 127.7 (C arom.); 133.2 (CH arom. γ). Les signaux correspondants aux carbones quaternaires N-C-N et C arom. BPh₄, attendus vers 160-165 ppm, n'ont pas été observés sur les spectres RMN, probablement en raison d'une résolution trop faible.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{46}H_{57}BN_2 \\ \mbox{calculée}: C = 85.16 \ \% \ ; H = 8.86 \ \% \ ; N = 4.32 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = \ 85.42 \ \% \ ; H = 9.14 \ \% \ ; N = 4.12 \ \% \end{array}$

Point de fusion : 69 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 220°C

Partie 3 : Synthèse de dérivés à base de 4-dodecyloxybenzyl et de 3,4,5-trisdodecyloxybenzyl

a) Synthèse de dérivés à base de trisdodecyloxybenzene

Synthèse du 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de méthyle :



La synthèse du 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de méthyle a été réalisée à partir d'une des méthodes décrites dans la littérature : G. Johansson, V. Percec, G. Ungar, D. Abramic, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **1994**, 1, 447.

Dans un monocol de 250 ml sont dissous 1.5 g (8.15 mmol) de methyl gallate, 10.15 g (5 éq. ; 40.7 mmol) de 1-bromododécane, 3.9 g (3.5 éq ; 28.5 mmol) de K₂CO₃ et 176 mg de NaI (quantité catalytique) dans environ 120 ml de DMF sec. Le tout est chauffé à 80°C pendant deux jours sous argon. Le solvant est ensuite évaporé. Le résidu est solubilisé dans 80 ml d'eau et extrait avec 2 x 100 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques regroupées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le produit brut est ensuite purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant : cyclohexane \rightarrow CH₂Cl₂). Le 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de méthyle est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 66 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.87 (t, 9H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.79 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.88 (s, 3H, OCH₃); 4.00 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 4.01 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O position 4) ; 4.59 (s, 2H, CH₂OH); 7.25 (s, 2H, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 29.6 29.7 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 52.1 (OCH3); 69.1 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 107.9 (CH arom.); 124.6 (C arom.-CO₂Me); 142.3 (C arom.-O position 4); 152.8 (C arom.-O positions 3,5); 166.9 (CO₂Me).

Synthèse de l'alcool 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzylique :



La synthèse de l'alcool 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzylique a été réalisée à partir d'une des méthodes décrites dans la littérature : V. S. K. Balagurusamy, G. Ungar, V. Percec, G. Johansson, J. Am. Chem. Soc., **1997**, 119, 7, 1552.

Dans un bicol de 50 ml sont mis en suspension 110 mg (2.89 mmol) de LiAlH₄ dans environ 25 ml de THF fraîchement distillé. Au mélange gris trouble sont ajoutés sous léger flux d'argon 2.70 g de 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de méthyle et le tout est agité à température ambiante pendant 3h. L'excès de LiAlH₄ est ensuite neutralisé avec 2 ml d'eau distillée et le mélange est ensuite filtré. Le solide est lavé avec du THF et la phase organique est évaporée. On obtient ainsi l'alcool 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzylique pur sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 94 %. Celui-ci peut ensuite aussi être recristallisé dans de l'éthanol ou de l'acétone.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 9H, ${}^{3}J = 6.1$ Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.80 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.94 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.8$ Hz, CH₂-O position 4) ; 3.97 (t, 4H, ${}^{3}J = 7.0$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 4.59 (s, 2H, CH₂OH); 6.56 (s, 2H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.0 (CH₃); 22.6 26.1 29.4 29.6 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 65.4 (CH₂-OH); 69.0 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 105.1 (CH arom.); 136.2 137.5 (C arom.-CH₂OH et C arom.-O position 4); 153.1 (C arom.-O positions 3,5).

Synthèse du 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene :



La synthèse du 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene a été réalisée à partir d'une d'une méthode décrite dans la littérature : S. R. Hammond, W.-J. Zhou, D. L. Gin, J. K. Avlyanov, *Liquid Crystals*, **2002**, *29*, 9, 1151-1159.

Dans un monocol de 100 ml sont dissous 4.81 g (6.98 mmol) d'alcool 3,4,5tris(dodecyloxy)benzylique dans environ 70 ml d'Et₂O fraîchement distillé. 2.1 ml (21 mmol; 3 éq.) de PBr₃ sont ensuite ajoutés goutte à goutte à température ambiante puis le tout est agité jusqu'à disparition du produit de départ (suivi par CCM), soit environ 1h30. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C puis 70 ml d'une solution à 5 % de NaHCO₃ dans H₂O est ajoutée goutte à goutte en agitant. Le composé est extrait avec 3 x 50 ml d'Et₂O, puis les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 87 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 9H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.94 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₂-O position 4) ; 3.96 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 4.43 (s, 2H, CH₂Br); 6.57 (s, 2H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.4 29.6 29.6 29.7 29.7 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 34.6 (CH₂-Br); 69.1 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 107.5 (CH arom.); 132.5 (C arom.-CH₂Br); 138.4 (C arom.-O position 4); 153.1 (C arom.-O positions 3,5).

Synthèse du 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)malononitrile et du 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)malononitrile :



Dans un bicol de 250 ml muni d'une ampoule à addition, 264 mg (1.8 éq., 11.0 mmol) de NaH sont mis en suspension dans 120 ml de THF sec. A ce mélange est additionné goutte à goutte et à 0°C 1.6 éq. (661 mg, 10.0 mmol) de malononitrile dissous dans 25 ml de THF anhydre. Après 30 minutes d'agitation et à température ambiante, 4.40 g (1 éq., 6.08 mmol) de 5-(bromomethyl)-1,2,3-tris(dodecyloxy)benzene dilués dans 30 ml de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte.

Après ajout de 5 mg de KI, le mélange réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 2h30. La réaction est suivie par CCM. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec 5 ml d'eau distillée et les solvants sont éliminés par évaporation. Le résidu est repris dans 100 ml d'eau et extrait avec 2 x 100 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 50 ml d'eau distillée, séchées sur MgSO₄, filtrées, évaporées puis chromatographiées sur colonne (SiO₂, éluant = cyclohexane/CH₂Cl₂ $6/4 \rightarrow 4/6$; Rf : 0.25 pour dinitrile disubstitué ;

Rf : 0.12 pour dinitrile monosubstitué, SiO₂, cyclohexane/CH₂Cl₂ 1/1). Après évaporation des fractions correspondantes, on obtient les dinitriles disubstitué et monosubstitué sous forme d'huiles incolores avec des rendements respectifs de 45 % et 44 %. Ces huiles se solidifient après quelques heures voire quelques jours au réfrigérateur.

Dinitrile disubstitué :

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 18H, ³J = 6.6Hz, CH₃); 1.26 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.11 (s, 4H, CH₂-C(CN)₂) ; 3.96 (t, 12H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O); 6.54 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.4 29.6 29.7 29.8 30.4 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 41.1 (C(CN)₂) 43.8 (CH₂-C(CN)₂); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 108.6 (CH arom.); 115.4 (CN); 126.8 (C-CH₂); 138.5 (C arom.-O position 4); 153.3 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{89}H_{158}N_2O_6 \\ \mbox{calculée}: C = 79.05 \ \% \ ; \ H = 11.78 \ \% \ ; \ N = 2.07 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.71 \ \% \ ; \ H = 12.25 \ \% \ ; \ N = 2.04 \ \% \end{array}$

IR : élongation C \equiv N à 2247 cm⁻¹

point de fusion: 41 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Dinitrile monosubstitué :

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 9H, ${}^{3}J = 6.6Hz$, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈); 1.44 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂); 1.75 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle); 3.17 (d, 2H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₂-CH); 3.88 (t, 1H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH-CN); 3.94 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O position 4); 3.96 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5); 6.47 (s, 2H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 25.1 (CH-CN); 22.7 26.1 26.9 29.4 29.4 29.6 29.7 29.8 30.4 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 37.2 (CH₂-CH); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 (CH₂-O position 4); 107.4 (CH arom.); 112.3 (CN); 127.9 (C-CH₂); 138.5 (C arom.-O position 4); 153.6 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{46}H_{80}N_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 77.91 \ \% \ ; \ H = 11.37 \ \% \ ; \ N = 3.95 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 77.97 \ \% \ ; \ H = 11.90 \ \% \ ; \ N = 3.90 \ \% \end{array}$

point de fusion: 40 °C

IR : élongation C \equiv N à 2262 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 290°C

Synthèse de la 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine :



Dans un bicol de 250 ml sont dissous 5.36 g (7.55 mmol) de dinitrile monosubstitué dans 100 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 60 ml d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 22 h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 20 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 150 ml d'un mélange (MeOH 40 %, CHCl₃ 40 %, H₂O 5 %, HCl (12N) 15 %) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant la nuit. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est amené à pH 13 avec une solution de soude puis extrait avec 2 x 60 ml de dichlorométhane. Les phases organiques regroupées sont lavées avec 10 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées, évaporées puis séchées sous vide. La diamine disubstituée est ainsi obtenue sous forme d'une pâte incolore avec un rendement de 84 %. Celle-ci sera ensuite utilisée dans la journée ou stockée sous forme chlorhydratée.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.50 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 2.70 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 12.6 Hz, ${}^{3}J$ = 15.0 Hz, N-CHH-CH) ; 2.73 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 12.6 Hz, ${}^{3}J$ = 15.9 Hz, N-CHH-CH) ; 3.91 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.93 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH₂-O position 3,5) ; 6.36 (s, 2H, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.5 29.6 29.7 29.7 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 37.2 CH₂-CH(CH₂N)₂); 43.5 (CH₂N); 45.9 (CH-(CH₂N)₂); 69.1 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 107.6 (CH arom.); 135.8 136.5 (C-CH₂ et C arom.-O position 4); 153.0 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{46}H_{88}N_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 77.03 \ \% \ ; \ H = 12.37\% \ ; \ N = 3.91 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 76.89 \ \% \ ; \ H = 12.43 \ \% \ ; \ N = 3.56 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition massive à partir de 350°C

Synthèse du dichlorure de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium :



3.22 g (4.49 mmol) de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine sont dissous dans 100 ml de CH₂Cl₂. 6 ml d'une solution 2N d'acide chlorhydrique ainsi que 20 ml de MeOH sont ajoutés et le tout est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Les solvants organiques sont ensuite évaporés puis la suspension solide est filtrée, lavée avec 15 ml d'eau distillée puis séchée sous vide.

Le dichlorure de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'un solide blanc.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.40 ppm) : 0.83 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.22 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.72 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.32 (m, 1H, CH) ; 2.52 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH-CH₂-C arom) : 2.91 (dd, 2H, ²L = 13.2 Hz, ³L = 28.8 Hz, N, CHH CH) : 2.94 (dd, 2H, ²L = 13.2 Hz)

C arom.) ; 2.91 (dd, 2H, ${}^{2}J = 13.2$ Hz, ${}^{3}J = 28.8$ Hz, N-CHH-CH) ; 2.94 (dd, 2H, ${}^{2}J = 13.2$ Hz, ${}^{3}J = 25.5$ Hz, N-CHH-CH) ; 3.87 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₂-O position 4) ; 3.92 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.39 (s, 2H, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.8 ppm) : 14.2 (CH₃); 23.0 26.5 29.7 29.8 30.0 30.6 32.3 (CH₂ n-dodecyle); 37.0 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 38.1 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 43.0 (CH₂N); 69.5 (CH₂-O positions 3,5); 74.0 (CH₂-O position 4);

107.6 (CH arom.-C-O); 153.7 (C arom.-O positions 3,5). Les pics correspondants aux carbones quaternaires C arom.-CH₂ et C arom.-O position 4, attendus vers 135 ppm, n'ont pas été observés sur les spectres RMN, probablement en raison d'une résolution insuffisante.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{46}H_{90}Cl_2N_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 69.92 \ \% \ ; \ H = 11.48 \ \% \ ; \ N = 3.55 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 69.51 \ \% \ ; \ H = 11.54 \ \% \ ; \ N = 3.24 \ \% \end{array}$

point de fusion: 215-226°C (fond progressivement)

Synthèse de la 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine :



Dans un monocol de 50 ml sont dissous 1.71 g (1.26 mmol) de dinitrile disubstitué dans 30 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 15 ml d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF. Le milieu réactionnel est chauffé à reflux sous argon pendant 18 h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 8 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 50 ml d'un mélange (MeOH 40 %, CHCl₃ 40 %, H₂O 5 %, HCl (12N) 15 %) et l'ensemble est chauffé à reflux pendant la nuit. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée. Le résidu est amené à pH 13 avec une solution de soude puis extrait avec 3 x 40 ml de dichlorométhane. Les phases organiques regroupées sont lavées avec 10 ml d'eau, séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le mélange est ensuite purifié par chromatographie (Al₂O₃, éluant éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1 \rightarrow 95/5). Après évaporation des fractions correspondantes, la diamine disubstituée est obtenue sous forme d'une pâte incolore avec un rendement de 74 %.

Celle-ci sera ensuite utilisée dans la journée ou stockée sous forme chlorhydratée.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.26 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.56 2.61 (2s, 2x4H, CH₂-CH et CH₂-N) ; 3.93 (t, 12H, 3 J = 6.9 Hz, CH₂-O) ; 6.39 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.7 29.8 30.4 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 41.2 45.9 (CH₂N et CH₂-C(CH₂N)₂); 43.5 (C-(CH₂N)₂); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 109.1 (CH arom.); 133.5 136.8 (C-CH₂ et C arom.-O position 4); 152.7 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{89}H_{166}N_2O_6 \\ \mbox{calculée}: C = 78.58 \ \% \ ; \ H = 12.30 \ \% \ ; \ N = 2.06 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.36 \ \% \ ; \ H = 12.21 \ \% \ ; \ N = 1.88 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 290°C
Synthèse du dichlorure de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium :



4.21 g (3.09 mmol) de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine sont dissous dans 80 ml de CH_2Cl_2 . 5 ml d'une solution 2N d'acide chlorhydrique ainsi que 20 ml de MeOH sont ajoutés et le tout est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Les solvants organiques sont ensuite évaporés puis la suspension solide est filtrée, lavée avec 15 ml d'eau distillée et séchée sous vide. Le dichlorure de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'un solide amorphe incolore.

<u>Remarque concernant les caractérisations RMN</u>: l'utilisation du chloroforme deutéré seul comme solvant ne donne pas de signaux résolus. Le composé, bien que soluble en apparence, y forme peut être des agrégats. L'ajout d'un peu de méthanol résout ce problème.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.46 ppm) : 0.84 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.23 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.83 (s, 4H, CH₂-CH) ; 2.98 (s, 4H, CH₂-N) ; 3.91 (t, 4H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.94 (t, 8H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.46 (s, 4H, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.8 ppm) :

14.3 (CH₃); 23.0 26.5 26.6 26.7 29.9 30.0 30.1 30.1 30.7 32.3 (CH₂ n-dodecyle); 39.0 43.2 (CH₂N et CH₂-C(CH₂N)₂); 40.4 (C-(CH₂N)₂); 69.7 (CH₂-O positions 3,5); 74.0 (CH₂-O position 4); 109.4 (CH arom.); 130.2 (C-CH₂); 139.0 (C arom.-O position 4); 153.7 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{89}H_{168}Cl_2N_2O_6 \\ \mbox{calculée}: C = 74.58 \ \% \ ; \ H = 11.82 \ \% \ ; \ N = 1.95 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 74.46 \ \% \ ; \ H = 12.23 \ \% \ ; \ N = 1.70 \ \% \end{array}$

point de fusion: 220-230°C (fond progressivement)

Synthèse du Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) :



Dans un ballon bicol de 50 ml sont mélangés 1.85 g (2.59 mmol) de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 30 mg de P_2S_5 et 300 mg (2.96 mmol ; 1.1 éq.) de benzonitrile. Le tout est chauffé sous agitation à 120 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1 \rightarrow 98/2). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) est obtenu sous forme d'une pâte incolore avec un rendement de 46 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.10 (m, 1H, CH) ; 2.53 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.15 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.51 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 3.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.92 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.95 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.36 (s, 2H, CH arom.) ; 7.5 (m, 5H, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.5 29.7 29.7 29.8 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 32.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 38.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 47.5 (CH₂N (très faible intensité)); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.4 (CH₂-O position 4); 107.5 (CH arom.-C-O); 126.0 128.4 (CH arom. ortho + méta); 129.7 (CH arom. para); 134.7 136.7 136.8 (C arom.-CH₂, C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4); 153.0 (C arom.-O positions 3,5); 154.5 (N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{5\ 3}H_{90}N_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 79.24\ \% \ ; \ H = 11.29\ \% \ ; \ N = 3.49\ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.94\ \% \ ; \ H = 11.13\ \% \ ; \ N = 3.50\ \% \end{array}$

point de fusion: entre 11 et 18 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Synthèse du Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl :



200 mg (0.249 mmol) de Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 2 ml de CH_2Cl_2 . 0.25 ml d'acide chlorhydrique concentré dissous dans 3 ml de méthanol sont ajoutés puis le tout est agité vigoureusement pendant 5 minutes à température ambiante. Le mélange résutant est ensuite évaporé à sec puis séché sous vide pendant une nuit. Le Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) . HCl est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'un solide blanc cassé amorphe.

Celui-ci peut ensuite être recristallisé dans de l'EtOH pour donner un solide blanc cassé avec un rendement de 84 %. Des retards à la cristallisation ayant souvent lieu, il est parfois nécessaire d'attendre plusieurs jours avant d'observer un solide.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le pic de MeOH comme référence, le pic du CHCl₃ étant à 7.45 ppm) :

0.84 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.23 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.36 (br, 1H, CH) ; 2.62 (d, 2H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.23 (dd, 2H, ${}^{2}J = 12.9$ Hz, ${}^{3}J = 9.0$ Hz, N-CHH-CH) ; 3.59 (dd, 2H, ${}^{2}J = 12.9$ Hz, ${}^{3}J = 3.6$ Hz, N-CHH-CH) ; 3.90 (t, 2H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₂-O position 4) ; 3.92 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.38 (s, 2H, CH arom.) ; 7.6 (m, 5H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le pic de MeOD comme référence, le pic du CDCl₃ étant à 77.1 ppm) :

13.8 (CH₃); 22.5 26.1 29.2 29.3 29.5 29.6 30.2 30.3 31.8 (CH₂ n-dodecyle); 30.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.0 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 43.7 (CH₂N); 69.1 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 (CH₂-O position 4); 107.1 (CH arom.-C-O); 127.1 129.3 (CH arom. ortho + méta); 133.7 (CH arom. para); 127.8 132.8 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 136.6 (C arom.-O position 4); 153.2 (C arom.-O positions 3,5); 160.4 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{53}H_{91}ClN_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 75.80 \ \% \ ; \ H = 10.92 \ \% \ ; \ N = 3.34 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 76.18 \ \% \ ; \ H = 11.15 \ \% \ ; \ N = 3.16 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 102 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 210°C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{53}H_{91}N_2O_3^+$ = 803.70, trouvé 803.70

Synthèse du Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HOTf:



Dans un pilulier sont dissous 98 mg (0.122 mmol) de Mad Benz3(3,4,5tris(dodecyloxy)benzyl) dans 2 ml de CH_2Cl_2 . 1 ml d'une solution aqueuse contenant 20 mg (0.133 mmol ; 1.1 éq.) d'acide triflique est ensuite ajouté et le tout est agité vigoureusement pendant 45 min. Après décantation, la phase aqueuse est éliminée puis la phase organique est à nouveau lavée avec 1 ml d'eau distillée. Après élimination de la phase aqueuse, 1 ml d'eau distillée est à nouveau ajouté puis un mélange acétone / CH_2Cl_2 est ajouté jusqu'à l'obtension d'une seule phase homogène incolore. Les phases organiques sont évaporées pendant la nuit puis la pâte blanche résultante est filtrée et séchée sous vide. Le Mad Benz3(3,4,5tris(dodecyloxy)benzyl).HOTf est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 82 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 9H, J = 6.3 Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.22 (br, 1H, CH) ; 2.56 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.17 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 12.9 Hz, ${}^{3}J$ = 9.6 Hz, N-CHH-CH) ; 3.60 (d, 2H, ${}^{2}J$ = 12.9 Hz, N-CHH-CH) ; 3.90 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.93 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.30 (s, 2H, CH arom.) ; 7.38 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz, CH arom. β) ; 7.53 (t, 1H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz, CH arom. γ) ; 7.67 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.4 Hz, CH arom. α) ; 8.75 (s, 2H, NH).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.7 29.7 29.7 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 30.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.2 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.1 (CH₂N); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 (CH₂-O position 4); 107.1 (CH arom.-C-O); 127.1 129.4 (CH arom. ortho + méta); 133.8 (CH arom. para); 127.2 132.3 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 136.8 (C arom.-O position 4); 153.3 (C arom.-O positions 3,5); 160.0 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{54}H_{91}F_{3}N_{2}O_{6}S \\ \mbox{calculée}: C = 68.03 \ \% \ ; H = 9.62 \ \% \ ; N = 2.94 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 68.74 \ \% \ ; H = 10.02 \ \% \ ; N = 2.76 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 86 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Synthèse du Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HBPh4:



Dans une ampoule à décanter de 10 ml contenant 49 mg (0.143 mmol; 1.1 éq.) de tétraphénylborate de sodium, 1 ml de CH_2Cl_2 et 2 ml d'eau distillée, sont ajoutés 109 mg (0.130 mmol) de Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl dissous dans 3 ml de CH_2Cl_2 . Après 5 minutes d'agitation vigoureuse puis décantation, la phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée puis évaporée. Le solide légèrement brun ainsi obtenu est ensuite recristallisé dans de l'EtOH, donnant le Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HBPh₄ sous forme de plaquettes cristallines incolores avec un rendement de 87 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.46 ppm) :

0.85 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.74 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.09 (br, 1H, CH) ; 2.47 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 2.87 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 9.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.21 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 4.2 Hz, N-CHH-CH) ; 3.92 (t, 6H, ³J = 6.0 Hz, CH₂-O) ; 6.30 (s, 2H, CH arom.) ; 6.84 (t, 4H, ³J = 7.2 Hz, CH arom. γ (BPh₄)) ; 6.98 (t, 8H, ³J = 7.2 Hz, CH arom. β (BPh₄)) ; 7.38 (m, 10H, CH arom. β + CH arom. α (BPh₄)) ; 7.51 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH arom. α) ; 7.64 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz, CH arom. γ).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 26.2 29.4 29.5 29.7 29.7 29.8 30.4 32.0 (CH₂ n-dodecyle); 30.2 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 36.7 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 43.9 (CH₂N); 69.2 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 (CH₂-O position 4); 107.1 (CH arom.-C-O); 122.1 (CH para BPh₄) ; 126.0 (CH meta BPh₄) ; 127.0 129.0 (CH arom. ortho + méta) ; 133.4 (CH arom. para); 127.1 132.2 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 135.6 (CH ortho BPh₄) ; 137.0 (C arom.-O position 4) ; 153.2 (C arom.-O positions 3,5); 158.9 (N-C-N) ; 163.0 163.8 164.4 165.1 (C arom. BPh₄).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{77}H_{111}BN_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 82.31 \ \% \ ; \ H = 9.96 \ \% \ ; \ N = 2.49 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 83.36 \ \% \ ; \ H = 10.00 \ \% \ ; \ N = 2.31 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 130 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 150°C

Synthèse du Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HBF4:



113 mg (0.140 mmol) de Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans environ 1 ml d'Et₂O. Environ 0.25 ml d'une solution de HBF₄ à 54 % dans Et₂O sont ajoutés goutte à goutte sous agitation. Un précipité blanc cassé se forme après quelques secondes. Après 15 minutes d'agitation, le précipité obtenu est filtré, puis recristallisé dans de l'EtOH. Après séchage sous vide, le Mad Benz3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HBF₄ est obtenu sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 65 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.28 (br, 1H, CH) ; 2.57 (d, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.22 (dd, 2H, ²J = 12.9 Hz, ³J = 9.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.64 (d, 2H, ²J = 12.9 Hz, N-CHH-CH) ; 3.91 (t, 2H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.93 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.31 (s, 2H, CH arom.) ; 7.43 (t, 2H, ³J = 7.4 Hz, CH arom. β) ; 7.57 (t, 1H, ³J = 7.4 Hz, CH arom. γ) ; 7.66 (d, 2H, ³J = 7.4 Hz, CH arom. α) ; 8.05 (br, 2H, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃ + acétone (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le pic CD₃ de l'acétone comme référence, le pic du CDCl₃ étant à 81.2 ppm) :

14.0 (CH₃); 22.6 26.1 29.3 29.4 29.5 29.6 30.0 30.4 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 30.0 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 36.9 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.2 (CH₂N); 69.9 (CH₂-O positions 3,5); 73.1 (CH₂-O position 4); 107.2 (CH arom.-C-O); 127.2 129.4 (CH arom. ortho + méta); 133.7 (CH arom. para); 127.8 132.9 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 137.5 (C arom.-O position 4); 153.2 (C arom.-O positions 3,5); 163.9 (N-C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{53}H_{91}BF_4N_2O_3 \\ \mbox{calculée}: C = 71.44 \ \% \ ; \ H = 10.29 \ \% \ ; \ N = 3.14 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 71.24 \ \% \ ; \ H = 10.59 \ \% \ ; \ N = 2.93 \ \% \end{array}$

point de fusion: 124-125 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 140°C

Synthèse du Mad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) :



Dans un ballon bicol de 100 ml sont mélangés 7.00 g (5.15 mmol) de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 30 mg de P_2S_5 et 530 mg (5.14 mmol; 1.0 éq.) de benzonitrile. Le tout est chauffé sous agitation à 130 °C pendant quatre heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = $CH_2Cl_2/MeOH$ 99/1 \rightarrow 98/2). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Mad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) est obtenu sous forme d'une pâte légèrement jaune avec un rendement de 33 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.62 (s, 4H, C arom.-CH₂) ; 3.23 (br, 4H, CH₂-N) ; 3.93 (t, 4H, 3 J = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.94 (t, 8H, 3 J = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.34 (s, 4H, CH arom.-C-O) ; 7.38 7.69 (2m, 5H, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 29.6 29.7 29.9 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 33.7 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 42.4 53.6 (CH₂N et (CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 69.4 (CH₂-O positions 3,5); 73.6 (CH₂-O position 4); 109.8 (CH arom.-C-O); 126.1 128.6 (CH arom. ortho + méta); 130.0 (CH arom. para); 132.6 136.7 137.2 (C arom.-CH₂, C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4); 152.8 153.6 (C arom.-O positions 3,5 et N=C-N).

<u>Remarque</u>: le signal à 53.6 ppm n'est pas visible en DEPT comme attendu. Il a néanmoins été attribué comme tel par analogie avec le spectre RMN ¹³C de la forme chlorhydratée.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{96}H_{168}N_2O_6 \,. \, H_2O \\ \mbox{calculée}: C = 78.74 \ \% \ ; H = 11.70 \ \% \ ; N = 1.91 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.86 \ \% \ ; H = 12.09 \ \% \ ; N = 1.69 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 330°C

Synthèse du Mad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl :



335 mg (0.226 mmol) de Mad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂. 0.25 ml d'une solution 1N d'HCl dans Et₂O sont ajoutés, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 10 minutes. Après évaporation, le Mad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl est obtenu quantitativement sous forme d'une pâte légèrement jaune.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.73 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.51 (br, 4H, C arom.-CH₂) ; 3.14 (br, 4H, CH₂-N) ; 3.90 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.95 (t, 8H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.21 (s, 4H, CH arom.-C-O) ; 7.04 (t, 1H, ³J = 6.6 Hz, CH arom.γ) ; 7.14 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH arom.β) ; 7.86 (d, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH arom.α) ; 10.18 (br, 2H, NH).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 29.6 29.7 29.9 30.0 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 32.6 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 42.0 45.6 (CH₂N et (CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 69.7 (CH₂-O positions 3,5); 73.7 (CH₂-O position 4); 109.7 (CH arom.-C-O); 128.2 129.0 (CH arom. ortho + méta) ; 133.6 (CH arom. para); 126.9 130.4 137.7 (C arom.-CH₂, C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4) ; 153.3 (C arom.-O positions 3,5) ; 158.1 (N=C-N).

 $\begin{array}{l} \textbf{microanalyse}: C_{96}H_{169}ClN_{2}O_{6} \\ calculée: C = 77.76 \ \% \ ; H = 11.49 \ \% \ ; N = 1.89 \ \% \\ trouvée: C = 77.66 \ \% \ ; H = 11.90 \ \% \ ; N = 1.55 \ \% \end{array}$

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{96}H_{169}N_2O_6^+ = 1446.30$, trouvé 1446.36

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Synthèse du Bad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl :



Dans un ballon bicol de 25 ml sont mélangés 2.29 g (3.19 mmol) de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 15 mg de P_2S_5 et 265 mg (2.07 mmol; 0.5 éq.) de 1,4 dicyanobenzene. Le tout est chauffé sous agitation à 125 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al₂O₃ (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1 \rightarrow 96/4). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, on obtient le Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) et le Bad Benz3 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl sous forme d'un solide légèrement jaune et d'une huile avec des rendements respectifs de 24 % et 20 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.10 (m, 2H, CH) ; 2.53 (d, 4H, ³J = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.15 (dd, 4H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.51 (dd, 4H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.94 (t, 8H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.35 (s, 4H, CH arom.) ; 7.62 (s, 4H, CH arom.).

RMN ^{13}C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.3 29.6 29.7 29.9 29.9 30.0 30.5 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 32.3 (CH₂(CH₂NH)₂) 38.6 (CH₂-CH); 47.3 (CH₂N); 69.4 (CH₂-O); 73.6 (CH₂-O central); 107.6 (CH arom.); 126.5 (CH arom. centraux); 134.5 136.9 137.4 (C arom.-CH₂, C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4); 153.2 (C arom.-O positions 3,5); 154.9 (N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{100}H_{174}N_{4}O_{6} \\ \mbox{calculée}: C = 78.58 \ \% \ ; H = 11.47 \ \% \ ; N = 3.67 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 77.78 \ \% \ ; H = 11.59 \ \% \ ; N = 3.23 \ \% \end{array}$

point de fusion: 23°C (cristal liquide), point d'éclaircissement à 65°C.

Stabilité thermique : décomposition à partir de 240°C

Synthèse du Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) :



Le Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) est obtenu comme produit secondaire de la réaction précédenteavec 20 % de rendement..

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.10 (m, 1H, CH) ; 2.53 (d, 2H, ³J = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.15 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.51 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 3.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.92 (t, 2H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.94 (t, 4H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.35 (s, 2H, CH arom.) ; 7.64 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz, CH arom.) ; 7.76 (d, 2H, ³J = 8.4 Hz, CH arom.).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.2 (CH₃); 22.8 26.3 29.5 29.6 29.8 29.9 30.5 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 32.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 38.6 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 47.8 (CH₂N (br, très faible intensité)); 69.3 (CH₂-O positions 3,5); 73.6 (CH₂-O position 4); 107.5 (CH arom.-C-O); 113.3 (C-C \equiv N); 118.6 (C \equiv N); 126.9 132.2 (CH arom. ortho + méta); 134.6 136.8 (C arom.-CH₂ et C arom.-O position 4); 141.1 (C arom.-CN₂); 153.0 (N=C-N); 153.1 (C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{54}H_{89}N_{3}O_{3} \\ \mbox{calculée}: C = 78.30 \ \% \ ; H = 10.83 \ \% \ ; N = 5.07 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 78.18 \ \% \ ; H = 10.39 \ \% \ ; N = 4.39 \ \% \end{array}$

point de fusion: 60 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 320°C

IR : élongation C \equiv N à 2228 cm⁻¹

Synthèse du Bad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl:



288 mg (0.188 mmol) de Bad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 8 ml de CH_2Cl_2 . 3 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 0.5N sont ajoutés, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 10 minutes. La phase organique est extraite puis lavée avec 3 ml d'eau distillée. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée, puis évaporée. Le Bad Benz3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl est alors obtenu quantitativement sous forme d'un solide légèrement jaune.

RMN ¹**H** ((CDCl₃ + MeOD (environ 3 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.32 ppm)):

0.83 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.22 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.73 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.33 (br, 2H, CH) ; 2.61 (d, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.21 (dd, 4H, ²J = 13.5 Hz, ³J = 10.2 Hz, N-CHH-CH) ; 3.62 (dd, 4H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 3.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.90 3.92 (2t, 12H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.33 (s, 4H, CH arom.) ; 7.89 (s, 4H, CH arom. centraux) ; 10.48 (br, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 3 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.4 ppm) : 14.2 (CH₃); 22.8 26.3 29.5 29.6 29.8 29.9 30.4 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 30.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.2 (CH₂N); 69.4 (CH₂-O positions 3,5); 73.8 (CH₂-O position 4); 107.3 (CH arom.-C-O); 129.0 (CH arom. cantraux) ; 132.0 132.5 137.2 (C arom.-CH₂, C arom.-O position 4 et C arom.-CN₂); 153.5 159.6 (N=C-N et C arom.-O positions 3,5).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{100}H_{176}Cl_2N_4O_6 \ .\ 3H_2O \\ calculée: C = 72.55 \ \% \ ; H = 11.08 \ \% \ ; N = 3.38 \ \% \\ trouvée: C = 72.80 \ \% \ ; H = 10.95 \ \% \ ; N = 2.82 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 100°C (cristal liquide), point d'éclaircissement vers 200°C.

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{100}H_{176}N_4O_6^{2+} = 765.18$, trouvé 765.19

Synthèse du Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl:



418 mg (0.505 mmol) de Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂. 4 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 0.5N sont ajoutés, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 10 minutes. La phase organique est extraite puis lavée avec 4 ml d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée, puis évaporée. Le Mad BenzCN3(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl est alors obtenu quantitativement sous forme d'un solide légèrement jaune.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.85 (t, 9H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 48H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 6H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.73 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.25 (br, 1H, CH) ; 2.55 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 6.3 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.11 (t, 2H, J = 10.8 Hz, N-CHH-CH) ; 3.61 (d, 2H, J = 10.8 Hz, N-CHH-CH) ; 3.88 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.91 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.30 (s, 2H, CH arom.) ; 7.59 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz, CH arom.) ; 8.06 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz, CH arom.); 10.52 (br, 2H, NH).

<u>Remarque</u>: les signaux correspondant aux atomes N-CHH-CH et N-CHH-CH devraient donner chacun des doublets déboublés, cependant la résolution ici est insuffisante pour calculer les 2 constantes de couplage impliquées, les signaux apparaissant sous forme d'un triplet et d'un doublet.

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.2 (CH₃); 22.8 26.3 29.5 29.7 29.8 29.9 30.5 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 30.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.2 (CH₂N); 69.4 (CH₂-O positions 3,5); 73.7 (CH₂-O position 4); 107.3 (CH arom.-C-O); 116.8 117.5 (C-C=N et C=N); 129.3 132.7 (CH arom. ortho + méta); 131.2 132.3 137.1 (C arom.-CH₂, C arom.-O position 4 et C arom.-CN₂); 153.5 158.3 (N=C-N et C arom.-O positions 3,5).

point de fusion: 152 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 200°C

IR : élongation C \equiv N à 2232 cm⁻¹

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{54}H_{90}N_{3}O_{3}^{+} = 828.70$, trouvé 828.69

Synthèse du Bad Benz3tetra(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) :



Dans un ballon bicol de 50 ml sont mélangés 2.31 g (1.70 mmol) de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 15 mg de P_2S_5 et 109 mg (0.85 mmol; 0.5 éq.) de 1,4 dicyanobenzene. Le tout est chauffé sous agitation à 125 °C pendant trois heures, puis à 150 °C pendant deux heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = $CH_2Cl_2/MeOH$ 99/1 \rightarrow 97/3). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Bad Benz3 tetra(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) et le Mad BenzCN3 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont obtenus sous forme de solides jaunes translucides visqueux avec des rendements respectifs de 44 % et 15 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 36H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 192H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 24H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 24H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.61 (s, 8H, C arom.-CH₂-C quat.) ; 3.25 (br, 8H, CH₂-N) ; 3.93 (t, 24H, ${}^{3}J$ = 6.0 Hz, CH₂-O) ; 6.34 (s, 8H, CH arom.) ; 7.70 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 29.6 29.7 29.7 29.7 29.9 29.9 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 33.6 (C- $(CH_2N)_2$); 42.3 (CH₂-C(CH₂N)₂); 69.5 (CH₂-O positions 3,5); 73.6 (CH₂-O position 4); 109.8 (CH arom.); 126.3 (CH arom. centraux); 132.4 137.2 (C arom.-CH₂ ou C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4); 152.8 (C arom.-O positions 3,5).

<u>Remarque</u>: Le signal correspondant aux CH_2N , attendu vers 40-50 ppm, n'est pas visible sur le spectre, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long. Les atomes d'hydrogène sur ce carbone donnent en effet un signal « aplatit » en RMN ¹H. Il manque également les signaux correspondant aux carbones C arom.-CN₂ ou C arom.-CH₂, attendus vers 135 ppm, et N=C-N, attendus vers 160 ppm.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{186}H_{330}N_{\,4}O_{12} \\ \mbox{calculée}: C = 79.37 \ \% \ ; \ H = 11.82 \ \% \ ; \ N = 1.99 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 79.86 \ \% \ ; \ H = 11.79 \ \% \ ; \ N = 1.93 \ \% \end{array}$

point de fusion: 30 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Synthèse du Mad BenzCN3 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) :



Le Mad BenzCN3 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) est obtenu comme produit secondaire de la réction précédente avec un rendement de 15 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.46 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.59 (s, 4H, C arom.-CH₂-C quat.) ; 3.22 (br, 4H, CH₂-N) ; 3.93 (t, 12H, ${}^{3}J$ = 6.3 Hz, CH₂-O) ; 6.31 (s, 2H, CH arom.) ; 7.58 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.1 Hz, CH arom.) ; 7.78 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 8.1 Hz, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 29.6 29.8 29.9 30.0 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 33.4 (C-(CH₂N)₂); 42.3 (CH₂-C(CH₂N)₂); 69.6 (CH₂-O positions 3,5); 73.7 (CH₂-O position 4); 109.8 (CH arom.-C-O); 113.6 (C-C=N, signal très faible); 118.5 (C=N, sinal très faible); 126.4 127.5 (CH arom. ortho + méta); 132.3 (C arom.-CH₂); 137.3 (C arom.-O position 4); 141.0 (C arom.-CN₂, signal très faible); 151.8 (N=C-N, signal très faible); 152.9 (C arom.-O positions 3,5).

<u>Remarques:</u> - Le signal correspondant aux CH₂N, attendu vers 40-50 ppm, n'est pas visible sur le spectre, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long.

- A forte concentration (110 mg dans le tube RMN), certains signaux se dédoublent: il s'agit des signaux correspondant aux $C-(CH_2N)_2$, $CH_2-C(CH_2N)_2$, CH arom. ortho + méta et C arom.-CH₂. Ceci suggère l'apparation d'une forme d'organisation moléculaire à forte concentration (empilement π - π , ou formation de micelles, etc.).

microanalyse : C₉₇H₁₆₇N ₃O₆ calculée : C = 79.18 % ; H = 11.44 % ; N= 2.86 % trouvée : C = 78.34 % ; H = 11.48 % ; N= 2.46 %

IR : élongation C \equiv N à 2229 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 270°C

point de fusion: 101 °C

Synthèse du Bad Benz3tetra(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl :



591 mg (0.206 mmol) de Bad Benz3 tetra(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 5 ml d'Et₂O. 3 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 0.5N sont ajouté, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 15 minutes. La phase organique est extraite puis lavée avec 2 ml d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée, évaporée puis purifiée sur colonne chromatographique SiO₂ (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1 \rightarrow 96/4). Après évaporation des fractions correspondantes, le Bad Benz3tetra(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl est obtenu sous forme d'un solide gras mou avec un rendement de 92 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.86 (t, 36H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 192H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 24H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.73 (m, 24H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.55 (br, 8H, C arom.-CH₂-C quat.) ; 3.38 (br, 8H, CH₂-N) ; 3.89 (t, 8H, 3 J = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.93 (t, 16H, 3 J = 6.6 Hz, CH₂-O positions 3,5); 6.25 (s, 8H, CH arom.) ; 7.86 (s, 4H, CH arom.); 10.57 (4H, NH).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 26.4 29.6 29.8 29.9 30.0 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle); 42.0 46.5 (CH₂-C(CH₂N)₂ et CH₂-N (pics élargis de faible intensité)); 69.7 (CH₂-O positions 3,5); 73.6 (CH₂-O position 4); 109.5 (CH arom.); 128.9 (CH arom. centraux); 130.3 131.4 137.6 (C arom.-CH₂, C arom.-CN₂ et C arom.-O position 4); 153.2 (C arom.-O positions 3,5); 157.7 (N=C-N).

<u>Remarque</u>: Le signal correspondant aux C-(CH_2N)₂, n'est pas visible sur le spectre, peut-être en raison d'un temps de relaxation trop long.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{186}H_{332}Cl_2N~_4O_{12} \\ \mbox{calculée}: C = 77.37~\% ; H = 11.59~\% ; N = 1.94~\% \\ \mbox{trouvée}: C = 77.47~\% ; H = 11.75~\% ; N = 1.83~\% \end{array}$

point de fusion: -12°C (cristal liquide), point déclaicissement à 79 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Synthèse du Mad BenzCN3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl:



228 mg (0.155 mmol) de Mad BenzCN3 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 10 ml de CH₂Cl₂. 4 ml d'une solution aqueuse d'HCl à 0.5N sont ajoutés, puis le mélange est agité vigoureusement pendant 10 minutes. La phase organique est extraite puis lavée avec 4 ml d'eau distillée, séchée sur MgSO₄, filtrée, puis évaporée. Le Mad BenzCN3di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).HCl est ainsi obtenu quantitativement sous forme d'une pâte légèrement jaune.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.87 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.73 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.59 (s, 4H, C arom.-CH₂-C quat.) ; 3.40 (s, 4H, CH₂-N) ; 3.88 (t, 4H, ³J = 6.3 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.95 (t, 8H, ³J = 6.3 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.25 (s, 4H, CH arom.) ; 7.51 8.02 (2d, 2x2H, ³J = 7.8 Hz, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.2 29.4 29.6 29.7 29.8 30.4 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 41.7 46.2 (CH₂-C(CH₂N)₂ et CH₂-N (pics élargis de faible intensité)); 69.5 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 (CH₂-O position 4); 109.4 (CH arom.-C-O); 127.8 128.9 130.3 132.5 137.3 (CH arom. ortho + méta, (C arom.-CH₂, C arom.-O position 4, C arom.-CN₂); 153.1 (C arom.-O positions 3,5). Remarques: - Les signaux correspondant aux C-C=N, C=N et N=C-N attendus vers 40-50

ppm, ne sont pas visible sur le spectre, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long ou d'une intensité trop faible.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{97}H_{168}N_{3}O_{6}Cl \ . \ H_{2}O \\ \ calculée: C = 76.35 \ \% \ ; \ H = 11.23 \ \% \ ; \ N = 2.75 \ \% \\ \ trouvée: C = \ 76.35 \ \% \ ; \ H = \ 11.75\% \ ; \ N = \ 1.98 \ \% \end{array}$

IR : élongation C \equiv N à 2232 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{97}H_{168}N_{3}O_{6}^{+} = 1471.29$, trouvé 1471.32

Synthèse du [Bad 23-2 H^+][3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate]₂:



Dans un erlenmeyer de 50 ml sont dissous 300 mg (0.430 mmol) de 3,4,5tris(dodecyloxy)benzoate de sodium* dans 20 ml de CH₂Cl₂. 10 ml d'une solution aqueuse contenant 116 mg (0.215 mmol; 0.5 éq.) de Bad 23.2TsOH sont ajoutés et le tout est agité vigoureusement pendant 20 minutes. La phase organique est alors extraite à l'aide d'une ampoule à décanter de 50 ml puis la phase aqueuse est à nouveau extraite avec 10 ml de CH₂Cl₂. Les phases organiques rassemblées sont lavées avec 10 ml d'eau distillée, puis évaporées. Après recristallisation dans l'EtOH le [Bad 23-2H⁺][3,4,5tris(dodecyloxy)benzoate]₂ est obtenu sous forme de fines plaquettes cristallines incolores avec un rendement de 92 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 18H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃); 1.25 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.78 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 1.90 (q, 4H, ${}^{3}J = 5.7$ Hz, CH₂(CH₂-N)₂ Bad) ; 3.21 (s, 4H, CH₂ espaceur central Bad) ; 3.42 (t, 8H, ${}^{3}J = 5.7$ Hz, CH₂-N Bad) ; 3.96 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O position 4) ; 4.01 (t, 8H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 7.28 (s, 4H, CH arom.) ; 11.84 (s, 4H, N-H).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 18.5 (CH₂ espaceur central Bad); 22.7 26.1 29.4 29.4 29.6 29.7 29.7 30.3 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 38.8 (CH₂-N Bad) ; 69.0 (CH₂-O positions 3,5); 73.3 (CH₂-O position 4) ; 107.8 (CH arom.) ; 132.6 140.2 (C arom.-CO₂ et C arom.-O position 4); 152.4 (C arom.-O positions 3,5); 161.8 (N-C-N) ; 173.2 (CO₂).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{96}H_{174}N_4O_{10} \ . \ 2H_2O \\ \ calculée: C = 72.96 \ \% \ ; \ H = 11.35 \ \% \ ; \ N = 3.54 \ \% \\ \ trouvée: C = 73.17 \ \% \ ; \ H = 11.72 \ \% \ ; \ N = 3.51 \ \% \end{array}$

point de fusion: 69 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 240°C

* Le 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de sodium a été réalisée d'après : G. Ungar, V. Percec, M. N. Holerca, G. Johansson, J. A. Heck, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 7, 1258-1266.

Synthèse du Bad 23di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl :



Dans un ballon bicol de 25 ml sont mélangés 920 mg (1.28 mmol) de 2-(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 15 mg de P_2S_5 et 51 mg (0.642 mmol ; 0.5 éq.) de succinonitrile. Le tout est chauffé sous agitation à 125 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est dissous dans 5 ml de CH₂Cl₂ puis 1,5 ml d'une solution d'HCl 1N dans Et₂O sont ajoutés. Après 5 minutes d'agitation, la solution est évaporée puis le résidu brun résultant est chromatographié sur colonne SiO₂ (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 100/0 \rightarrow 92/8). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Bad 23 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl est obtenu sous forme d'un solide brun avec un rendement de 57 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOH (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 7.44 ppm):

0.84 (t, 18H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.23 (m, 96H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 12H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.74 (m, 12H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.17 (br, 1H, CH) ; 2.53 (d, 4H, ³J = 7.5 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 2.96 (s, 4H, CH₂ espaceur éthyle central) ; 3.05 (dd, 4H, ²J = 12.9 Hz, ³J = 9.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.44 (dd, 4H, ²J = 12.9 Hz, ³J = 4.2 Hz, N-CHH-CH) ; 3.89 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O position 4) ; 3.92 (t, 8H, ³J = 6.3 Hz, CH₂-O positions 3,5) ; 6.31 (s, 4H, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃ + MeOH (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le pic de MeOH comme référence, le pic du CDCl₃ étant à 77.9 ppm) :

14.4 (CH₃); 23.2 26.6 29.6 29.9 30.1 30.7 32.4 (CH₂ n-dodecyle + CH₂ espaceur éthyle central); 37.6 (CH₂-CH); 44.0 (CH₂N); 69.7 (CH₂-O positions 3,5); 74.1 (CH₂-O position 4); 107.5 (CH arom.); 133.0 137.2 (C arom.-CH₂ et C arom.-O position 4); 153.6 (C arom.-O positions 3,5); 162.1 (N-C-N).

Le signal correspondant au carbone CH_2 - $CH(CH_2N)_2$ n'a pas été observé sur le spectre RMN, probablement en raison d'une résolution insuffisante.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{96}H_{176}Cl_2N_4O_6 \ . \ H_2O \\ \ calculée: C = 73.38 \ \% \ ; \ H = 11.42 \ \% \ ; \ N = 3.61 \ \% \\ \ trouvée: C = 78.59 \ \% \ ; \ H = 12.11 \ \% \ ; \ N = 3.20 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 94 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 150°C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{96}H_{176}N_4O_6^{2+} = 740.68$, trouvé 740.71

*Synthèse du [Bad 23 di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)-2H⁺][3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate]*₂:



163 mg (0.165 mmol) de Bad 23di(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl).2HCl sont dissout dans 15 ml de CH_2Cl_2 . A cette solution est ajoutée 161 mg (0.231 mmol) de 3,4,5-tris(dodecyloxy)benzoate de sodium dilués dans 10 ml de CH_2Cl_2 . Après cinq minutes d'agitation, le mélange est lavé avec 2 x 7 ml d'eau distillée, puis les phases organiques sont évaporées et séchées. Le sel désiré est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'une pâte visqueuse jaune pâle.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 36H, ${}^{3}J = 6.9$ Hz, CH₃); 1.26 (m, 192H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 24H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 24H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.12 (br, 2H, CH) ; 2.49 (d, 4H, ${}^{3}J = 7.2$ Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.05 (dd, 4H, ${}^{2}J = 12.9$ Hz, ${}^{3}J = 9.3$ Hz, N-CHH-CH) ; 3.27 (s, 4H, CH₂ espaceur central Bad) ; 3.47 (d, 4H, ${}^{2}J = 12.9$ Hz, N-CHH-CH) ; 3.89 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O position 4 Bad) ; 3.90 (t, 8H, ${}^{3}J = 6.3$ Hz, CH₂-O positions 3,5 Bad) ; 3.98 (t, 4H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O position 4 carboxylate) ; 3.99 (t, 8H, ${}^{3}J = 6.6$ Hz, CH₂-O positions 3,5 La (br, 4H, N-H).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.3 (CH₃); 22.9 26.4 29.6 29.7 29.9 30.0 30.6 32.1 (CH₂ n-dodecyle + CH₂ espaceur éthyle central); 31.0 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.7 (CH₂-CH); 43.9 (CH₂N); 69.2 69.4 (CH₂-O positions 3,5); 73.5 73.6 (CH₂-O position 4); 107.4 108.1 (CH arom.); 131.2 132.4 137.4 140.9 (C arom.-CH₂, C arom.-CO₂ et C arom.-O position 4); 152.7 153.6 (C arom.-O positions 3,5); 162.1 (N-C-N).

b) Synthèse de dérivés à base du 4-dodecyloxybenzyl

Synthèse de l'alcool 4-dodecyloxybenzilique :



La synthèse de l'alcool (3,4,5-tris(dodecyloxy)phenyl)benzylique a été inspirée d'une des méthodes décrites dans la littérature : G. A. Alles, B. B. Wisegarber, *US patent n° 2477850*, 1944.

Dans un monocol de 250 ml sont dissous 6.96 g (51.1 mmol) d'alcool 4-hydroxybenzilique, 20.96 g (1.5 éq. ; 84.1 mmol) de 1-bromododécane, 9.3 g (1.2 éq ; 67.3 mmol) de K₂CO₃ et 30 mg de NaI (quantité catalytique) dans environ 140 ml de DMF sec. Le tout est chauffé à 80°C pendant la nuit sous argon. Le solvant est ensuite évaporé puis le résidu est purifié par chromatographie sur colonne (SiO₂, éluant : cyclohexane/CH₂Cl₂ 1:1 \rightarrow 0:100). L'alcool 4dodecyloxybenzilique est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, ³J = 6.8 Hz, CH₃); 1.27 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.95 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-O) ; 4.60 (s, 2H, CH₂OH); 6.88 7.28 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.6 Hz, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.0 29.3 29.4 29.4 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 65.1 68.0 (CH₂-OH et $C_{11}H_{23}$ -CH₂-O); 114.6 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 128.6 (CH arom.-C-CH₂OH); 132.9 (C arom.-CH₂OH); 158.8 (C arom.-O).

point de fusion: 65-67 °C

Synthèse du 1-(bromomethyl)-4-dodecyloxybenzene :



La synthèse du 1-(bromomethyl)-4-dodecyloxybenzene a été inspirée d'une méthode décrite dans la littérature : H. Nozary, C. Piguet, P. Tissot, G. Bernardinelli, J.-C. G. Bünzli, R. Deschenaux, D. Guillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12274-12288.

Dans un monocol de 250 ml sont dissous 7.05 g (24.1 mmol) d'alcool 4dodecyloxybenzilique dans environ 150 ml d'Et₂O fraîchement distillé. 3.0 ml (32 mmol ; 1.3 éq.) de PBr₃ sont ensuite ajoutés goutte à goutte à température ambiante puis le tout est agité jusqu'à disparition du produit de départ (suivi par CCM), soit au bout de quelques minutes. Le mélange est ensuite refroidi à 0°C puis 100 ml d'une solution saturée de NaHCO₃ dans H₂O est ajoutée goutte à goutte en agitant. Le composé est extrait avec 2 x 80 ml d'Et₂O, puis les phases organiques rassemblées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le 1-(bromomethyl)-4-dodecyloxybenzene est ainsi obtenu pur sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 97 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, ³J = 6.8 Hz, CH₃); 1.27 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.95 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, C₁₁H₂₃-CH₂-O) ; 4.50 (s, 2H, CH₂OH); 6.85 7.30 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.1 (CH₃); 22.7 26.0 29.2 29.4 29.4 29.6 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 34.1 (CH₂-Br); 68.0 (C₁₁H₂₃-CH₂-O); 114.7 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 129.7 (C arom.-CH₂Br); 130.4 (CH arom.-C-CH₂Br); 159.3 (C arom.-O).

microanalyse : $C_{19}H_{31}BrO$ calculée : C = 64.22 % ; H = 8.79 %trouvée : C = 63.97 % ; H = 8.80 %

point de fusion: 41-42 °C

Synthèse du 2-(4-(*dodecyloxy*)*benzyl*)*malononitrile et du* 2,2-*bis*(4-(*dodecyloxy*)*benzyl*)*malononitrile* :



Dans un bicol de 500 ml muni d'une ampoule à addition, 960 mg (1.8 éq., 40 mmol) de NaH sont mis en suspension dans 200 ml de THF sec. A ce mélange est additionné goutte à goutte et à 0°C 1.6 éq. (2.34 g, 35.4 mmol) de malononitrile dissous dans 50 ml de THF anhydre. Après 30 minutes d'agitation à température ambiante, 7.87 g (1 éq., 22.1 mmol) de 1-(bromomethyl)-4-dodecyloxybenzene dilués dans 60 ml de THF anhydre sont ajoutés goutte à goutte. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux sous argon pendant 2h. La réaction est suivie par CCM. L'excès d'hydrure de sodium est neutralisé avec 5 ml d'eau

distillée et les solvants sont évaporés. Le résidu est ensuite chromatographié sur colonne (SiO₂, éluant = cyclohexane/CH₂Cl₂ $6/4 \rightarrow 3/7$). Après évaporation des fractions correspondantes, les dinitriles disubstitué et monosubstitué sont obtenus sous forme de solides blancs avec des rendements respectifs de 35 % et 53 %.

Dinitrile disubstitué :

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 6H, ³J = 6.6 Hz, CH₃); 1.27 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.79 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.17 (s, 4H, CH₂-C(CN)₂) ; 3.96 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O); 6.90 7.29 (2d, 2 x 4H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.2 29.4 29.4 29.6 29.6 29.7 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 41.8 (C(CN)₂) 42.7 (CH₂-C(CN)₂); 68.0 (CH₂-O); 114.9 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 115.2 (CN); 123.7 (C arom.-CH₂); 131.4 (CH arom.-C-CH₂); 159.5 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{41}H_{62}N_2O_2 \\ \mbox{calculée}: C = 80.08 \ \% \ ; \ H = 10.16 \ \% \ ; \ N = 4.56 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 80.42 \ \% \ ; \ H = 10.08 \ \% \ ; \ N = 4.11 \ \% \end{array}$

IR : élongation C \equiv N à 2246 cm⁻¹ (faible)

point de fusion: ~ 76 °C

Dinitrile monosubstitué :

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) : 0.88 (t, 3H, ³J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.27 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.78 (m, 6H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 3.22 (d, 2H, ³J = 6.9 Hz, CH₂-CH) ; 3.85 (t, 1H, ³J = 6.9 Hz, CH-CN) ; 3.95 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.90 7.22 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.1 (CH₃); 25.3 (CH-CN); 22.7 26.0 29.2 29.3 29.4 29.6 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 36.1 (CH₂-CH); 68.1 (CH₂-O); 112.2 (CN); 115.2 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 124.6 (C arom.-CH₂); 130.3 (CH arom.-C-CH₂); 159.5 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{32}N_2O \\ \mbox{calculée}: C = 77.60 \ \% \ ; \ H = 9.47 \ \% \ ; \ N = 8.23 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 77.52 \ \% \ ; \ H = 9.55 \ \% \ ; \ N = 8.02 \ \% \end{array}$

IR : élongation C \equiv N à 2259 cm⁻¹

point de fusion: ~ 77 °C

Synthèse du 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine :



Dans un monocol de 500 ml sont dissous 7.70 g (12.5 mmol) de dinitrile monosubstitué dans 200 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 75 ml d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à reflux sous argon pendant 36 h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 30 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 150 ml de MeOH 40 ml d'HCl concentré et 80 ml de CHCl₃ puis l'ensemble est chauffé à reflux pendant la nuit. Après retour à température ambiante, la solution est évaporée, le résidu est amené à pH 13 avec une solution de soude puis extrait avec 2 x 200 ml de CHCl₃. Les phases organiques regroupées sont séchées sur MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le mélange est ensuite purifié par chromatographie sur colonne (Al₂O₃, éluant = CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 90/10). Après évaporation des fractions correspondantes, la diamine monosubstituée est obtenue sous forme d'une pâte incolore avec un rendement de 67 %.

Celle-ci sera ensuite utilisée dans la journée ou stockée sous forme chlorhydratée.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.2-1.5 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉); 1.61-1.82 (m, 3H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle + CH-(CH₂N)₂); 2.54 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.); 2.69 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 12.9 Hz, ${}^{3}J$ = 16.4 Hz, N-CHH-CH); 2.71 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 12.9 Hz, ${}^{3}J$ = 16.1 Hz, N-CHH-CH); 3.92 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O); 6.81 7.07 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 35.9 CH₂-CH(CH₂N)₂); 43.5 (CH₂N); 46.1 (CH-(CH₂N)₂); 68.0 (CH₂-O); 114.4 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 129.9 (CH arom.-C-CH₂); 132.3 (C arom.-CH₂); 157.5 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{40}N_2O \ . \ 3/2 \ H_2O \\ calculée: C = 70.35 \ \% \ ; \ H = 11.54 \ \% \ ; \ N = 7.46 \ \% \\ trouvée: C = 70.70 \ \% \ ; \ H = 10.96 \ \% \ ; \ N = 6.56 \ \% \end{array}$

Synthèse du dichlorure de 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium :



1.72 g (4.95 mmol) de 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine sont dissous dans 60 ml de CHCl₃. 1.0 ml d'HCl concentré ainsi que 20 ml de MeOH sont ajoutés et le tout est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Les solvants sont ensuite évaporés à sec puis le résidu blanc est séché sous vide. Le dichlorure de 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium est ainsi obtenu de manière quantitative sous forme d'un solide blanc.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.34 ppm) :

0.82 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.1-1.5 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉); 1.71 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.54 (s , 1H, CH-(CH₂N)₂) ; 2.66 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 2.95 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 35.4 Hz, N-CHH-CH) ; 2.97 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 37.8 Hz, N-CHH-CH) ; 3.88 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.81 7.10 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.6 ppm) :

14.3 (CH₃); 23.0 26.4 29.6 29.7 29.7 29.9 32.2 (CH₂ n-dodecyle); 35.4 40.5 (CH₂N et CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.3 (CH-(CH₂N)₂); 68.5 (CH₂-O); 115.3 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 128.9 (C arom.-CH₂); 130.3 (CH arom.-C-CH₂); 158.6 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{22}H_{42}N_2OCl_2 \ . \ 3 \ H_2O \\ \ calculée: C = 55.57 \ \% \ ; \ H = 10.17 \ \% \ ; \ N = 5.89 \ \% \\ \ trouvée: C = 55.74 \ \% \ ; \ H = 9.70 \ \% \ ; \ N = 5.02 \ \% \end{array}$

point de fusion: > 300 °C (décomposition)

Stabilité thermique : décomposition à partir de 80°C

Synthèse du dichlorure de 2,2-bis(3,4,5-tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium :



Dans un monocol de 250 ml sont dissous 2.16 g (3.51 mmol) de dinitrile disubstitué dans 100 ml de THF anhydre. A ce mélange sont additionnés 20 ml d'une solution de borane (BH₃) 1M dans le THF. Le milieu réactionnel est ensuite chauffé à reflux sous argon pendant 30 h. L'excès de BH₃ est ensuite neutralisé avec 20 ml d'eau et le solvant est évaporé. Au résidu obtenu sont ajoutés 150 ml d'un mélange (MeOH 40 %, CHCl₃ 40 %, H₂O 5 %, HCl (12N) 15 %) et l'ensemble est chauffé à reflux sous vive agitation pendant la nuit. Après retour à température ambiante, le THF est évaporé. Le solide blanc formé en solution aquesue est alors filtré puis séché sous vide pour obtenir 1.93 g (79 %) du dichlorure du diammonium désiré. Bien que n'étant pas très pur, celui-ci sera utilisé tel quel pour la suite du travail. Néanmoins, afin de le caractériser correctement, celui-ci a également été recristallisé dans de l'éthanol afin d'obtenir le produit désiré pur mais avec un rendement de 44 % seulement.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 2), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.66 ppm) :

0.86 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.25 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.81 2.87 (2s, 2x4H, CH₂-CH et CH₂-N) ; 3.94 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.89 7.10 (2d, 2 x 4H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.).

RMN ¹³**C** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 2), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 78.7 ppm) : 14.5 (CH₃); 23.5 26.9 30.1 30.2 30.3 30.5 32.8 (CH₂ n-dodecyle); 38.1 43.1 (CH₂N et CH₂-C(CH₂N)₂); 40.9 (C-(CH₂N)₂); 68.9 (CH₂-O); 115.8 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 136.8 (C arom.-CH₂); 132.4 (CH arom.-C-CH₂); 159.7 (C arom.-O).

point de fusion: > 300 °C (décomposition)

Stabilité thermique : décomposition à partir de 75°C

Synthèse du 2,2-bis(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine :



Dans un monocol de 250 ml sont placés 1.00 g (1.44 mmol) de dichlorure de 2,2-bis(3,4,5tris(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diammonium, 20 ml d'eau distillée et 40 ml de CHCl₃. Au mélange agité vigoureusement est ajouté 50 ml d'une solution concentrée de NaOH. Après 20 minutes d'agitation, le mélange est extrait avec 2 x 100 ml de CHCl₃. Les phases organiques regroupées sont ensuite séchées sur MgSO₄, filtrées, évaporées puis séchées sous vide. La diamine disubstituée est ainsi obtenue sous forme d'une pâte incolore qui se solidifie après quelques heures au réfrigérateur avec un rendement de 81 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.26 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.52 2.58 (2s, 2x4H, CH₂-CH et CH₂-N) ; 3.92 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.81 7.10 (2d, 2 x 4H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.) .

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) : 14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 39.6 45.3 (CH₂N et CH₂-C(CH₂N)₂); 43.6 (C-(CH₂N)₂); 68.0 (CH₂-O); 114.1 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 130.2 (C arom.-CH₂); 131.2 (CH arom.-C-CH₂); 157.6 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{41}H_{70}N_2O_2 \ . \ H_2O \\ calculée: C = 76.82 \ \% \ ; \ H = 11.32 \ \% \ ; \ N = 4.37 \ \% \\ trouvée: C = 76.71 \ \% \ ; \ H = 11.05 \ \% \ ; \ N = 3.47 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 40 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Synthèse du Mad Benz3(4-(dodecyloxy)benzyl) :



Dans un ballon bicol de 25 ml sont mélangés 780 mg (2.24 mmol) de 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 30 mg de P_2S_5 et 231 mg (2.24 mmol; 1.0 éq.) de benzonitrile. Le tout est chauffé sous agitation à 150 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = $CH_2Cl_2/MeOH 100/0 \rightarrow 96/4$). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Mad Benz3(4-(dodecyloxy)benzyl) est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 24 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.08 (m, 1H, CH) ; 2.57 (d, 2H, ³J = 7.5 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.14 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.51 (dd, 2H, ²J = 13.2 Hz, ³J = 4.5 Hz, N-CHH-CH) ; 3.93 (t, 2H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.83 7.07 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.7 Hz, CH arom. alcoxybenzyl) ; 7.37 (m, 3H, CH arom. α et γ) ; 7.65 (dd, 2H, ³J = 2.0 Hz, ³J = 7.8 Hz, CH arom. β).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 32.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.2 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 47.2 (CH₂N (faible intensité)); 68.1 (CH₂-O); 114.5 (CH arom.-C-O); 126.2 128.4 (CH arom. α et β); 129.8 130.0 (CH arom. γ et CH arom.-CH-CO); 131.3 136.4 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 154.9 157.7 (N=C-N et C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{29}H_{42}N_2O \ .2/3H_2O \\ \ calculée: C = 77.98 \ \% \ ; H = 9.78 \ \% \ ; N = 6.27 \ \% \\ \ trouvée: C = 77.86 \ \% \ ; H = 9.96 \ \% \ ; N = 5.90 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 210°C

point de fusion: ~ 100 °C

point d'éclaircissement: 118 °C

Synthèse du Mad Benz3(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl :



833 mg (1.92 mmol) de Mad Benz3(4-(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 12 ml d'Et₂O. Deux gouttes d'HCl concentré sont ajoutées sous agitation. Un précipité blanc se forme immédiatement. Après 10 minutes d'agitation, celui-ci est filtré puis séché à l'air libre. Le Mad Benz3(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.53 ppm) :

0.85 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 16H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 2H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.35 (m, 1H, CH) ; 2.68 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.24 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.58 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 4.5 Hz, N-CHH-CH) ; 3.92 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.84 7.10 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom. alcoxybenzyl) ; 7.5-7.7 (m, 5H, CH arom.).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 2 :1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 78.2 ppm) :

14.4 (CH₃); 23.3 26.7 29.9 29.9 30.0 30.2 30.2 32.5 (CH₂ n-dodecyle); 31.1 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 36.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 47.4 (CH₂N); 68.8 (CH₂-O); 115.5 (CH arom.-C-O); 127.8 130.1 130.5 (CH arom. α et β et CH arom.-CH-CO) ; 128.7 129.8 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 130.4 (CH arom. γ); 158.9 161.2 (C arom.-O et N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{29}H_{43}ClN_2O\;.\;H_2O\\ calculée: C = 71.21\;\%\;; H = 9.27\;\%\;; N = 5.73\;\%\\ trouvée: C = 71.29\;\%\;; H = 9.47\;\%\;; N = 5.51\;\% \end{array}$

point de fusion: ~ 174 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 240°C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{29}H_{43}N_2O^+ = 435.34$, trouvé 435.35

Synthèse du Mad Benz3di(4-(*dodecyloxy*)*benzyl*) :



Dans un ballon bicol de 10 ml sont mélangés 370 mg (0.594 mmol) de 2,2-bis(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 20 mg de P_2S_5 et 67 mg (0.65 mmol; 1.1 éq.) de benzonitrile. Le tout est chauffé sous agitation à 150 °C pendant deux heures et demie. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 99/1 \rightarrow 97/3). Après évaporation des fractions correspondantes et séchage sous vide, le Mad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl) est obtenu sous forme d'une huile translucide jaunâtre avec un rendement de 27 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.27 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.45 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.77 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.60 (s, 4H, C arom.-CH₂) ; 3.15 (s, 4H, CH₂-N) ; 3.92 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.81 7.05 (2d, 2 x 4H, ³J = 8.7 Hz, CH arom.) ; 7.35 (m, 3H, CH arom. γ et α ou β) ; 7.67 (m, 2H, CH arom. α ou β).

RMN ¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 33.3 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 40.6 (CH₂-C(CH₂N)₂); 48.5 (CH₂N (pic élargi de faible intensité)); 68.0 (CH₂-O); 114.0 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 126.0 128.4 (CH arom. α et β); 129.0 (C arom.-CH₂); 130.0 (CH arom. γ); 131.8 (CH arom.-C-CH₂); 153.9 157.8 (C arom.-O et N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{48}H_{72}N_2O_2 \ .2 \ H_2O \\ \ calculée: C = 77.37 \ \% \ ; H = 10.28 \ \% \ ; N = 3.76 \ \% \\ \ trouvée: C = 77.04 \ \% \ ; H = 10.11 \ \% \ ; N = 3.35 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Synthèse du Mad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl :



82 mg (0.116 mmol) de Mad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 2 ml d' Et_2O . Environ 0.2 ml d'une solution d'HCl à 1.0 M dans Et_2O sont ajoutés. Après 15 minutes d'agitation, le tout est évaporé à sec. Le Mad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl est ainsi obtenu sous forme d'un solide vitreux jaune de manière quantitative.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.86 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃) ; 1.25 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.41 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.70 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.51 (s, 4H, C arom.-CH₂) ; 3.15 (s, 4H, CH₂-N) ; 3.86 (t, 4H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.78 6.95 (2d, 2 x 4H, ³J = 8.1 Hz, CH arom.) ; 7.12 (br, 3H, CH arom. γ et α ou β) ; 7.92 (br, 2H, CH arom. α ou β) ; 10.33 (br, 2H, NH).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.7 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 32.3 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 40.3 (CH₂-C(CH₂N)₂); 45.0 (CH₂N); 68.0 (CH₂-O); 114.5 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 126.7 126.9 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 128.0 128.8 131.9 133.2 (CH arom. α , β et γ et CH arom.-C-CH₂); 157.9 158.3 (C arom.-O et N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{48}H_{73}ClN_2O_2 \ . \ 2H_2O \\ calculée: C = 73.76 \ \% \ ; \ H = 9.93 \ \% \ ; \ N = 3.58 \ \% \\ trouvée: C = 73.84 \ \% \ ; \ H = 9.75 \ \% \ ; \ N = 3.01 \ \% \end{array}$

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{48}H_{73}N_2O_2^+ = 709.57$, trouvé 709.58

Stabilité thermique : décomposition à partir de 240°C

Synthèse du Bad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl) :



Dans un ballon bicol de 25 ml sont mélangés 1.25 g (3.59 mmol) de 2-(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 20 mg de P_2S_5 et 230 mg (1.79 mmol; 0.5 éq.) de 1,4 dicyanobenzene. Le tout est chauffé sous agitation à 150 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = $CH_2Cl_2/MeOH$ 98/2 \rightarrow 94/6). Après évaporation des fractions correspondantes, le Bad Benz3 di(4-(dodecyloxy)benzyl est obtenu sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 35 % (le Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl) est également séparé, avec un rendement de 54 %).

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.26 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.44 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.76 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.08 (m, 2H, CH) ; 2.57 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.14 (dd, 4H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.51 (dd, 4H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 3.3 Hz, N-CHH-CH) ; 3.93 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.82 7.07 (2d, 2 x 4H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom.) ; 7.63 (s, 4H, CH arom. centraux).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.7 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 37.2 (CH₂-CH); 46.7 (CH₂N faible intensité); 68.1 (CH₂-O); 114.5 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 126.5 (CH arom. centraux); 129.8 (CH arom.-C-CH₂); 157.8 (C arom.-O ou N=C-N).

<u>Remarque</u>: Le signal correspondant aux CH- $(CH_2NH)_2$, C arom.- CH_2 , C arom.- CN_2 , ne sont pas visibles sur le spectre, probablement en raison d'une résolution signal/bruit trop faible. Ces signaux sont néanmoins visibles sur le spectre de la forme protonée de cette molécule.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{52}H_{78}N_4O_2 \ . \ 1/2H_2O \\ \ calculée: C = 78.05 \ \% \ ; H = 9.95 \ \% \ ; N = 7.00 \ \% \\ \ trouvée: C = 77.85 \ \% \ ; H = 10.20 \ \% \ ; N = 6.82 \ \% \end{array}$

point de fusion: ~ 204 °C

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Synthèse du Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl:



Le Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl est obtenu comme produit secondaire de la réaction précédente avec un rendement de 54 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.1-1.5 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉); 1.76 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.09 (m, 1H, CH-(CH₂N)₂) ; 2.58 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 6.9 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.17 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.2 Hz, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, N-CHH-CH) ; 3.53 (d, 2H, ${}^{2}J$ = 12.9 Hz, N-CHH-CH) ; 3.93 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.83 7.07 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz, CH arom.) ; 7.65 7.76 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom.-C-CN et CH arom.-CH-C-CN).

<u>Remarque</u>: les signaux correspondant aux atomes N-CHH-CH à 2.58 ppm devraient apparaître sous forme d'un doublet déboublé, cependant la résolution ici est insuffisante pour calculer les deux constantes de couplage impliquées, les signaux apparaissant sous forme d'un large doublet.

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 32.4 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 37.1 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 68.1 (CH₂-O); 113.6 (C-C \equiv N); 114.5 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 118.5 (C \equiv N); 126.8 129.8 132.2 (CH arom.-CH₂, CH arom.-C-CN et CH arom.-C-CN2); 131.1 (C arom.-CH₂); 141.1 (C arom.-CN₂); 152.8 (N=C-N); 157.7 (C arom.-O).

<u>Remarque</u>: Le signal correspondant aux CH_2N , attendu vers 45 ppm, n'est pas visible sur le spectre, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long. Il apparait cependant sur le spectre de la forme chlorhydratée.

microanalyse : C₃₀H₄₁N₃O

calculée : C = 78.39 % ; H = 8.99 % ; N= 9.14 % trouvée : C = 78.06 % ; H = 9.29 % ; N= 8.99 %

IR : élongation C \equiv N à 2228 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 290°C

Synthèse du Bad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl).2HCl :



98 mg (0.124 mmol) de Bad Benz3 di(4-(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 20 ml d'EtOH. Deux gouttes d'HCl aqueux (37 %) sont ajoutées. Le mélange est agité pendant dix minutes, puis évaporé à sec. Le résidu est ensuite recristallisé dans de l'EtOH. Après filtration et séchage à l'air, le Bad Benz3di(4-(dodecyloxy)benzyl).2HCl est ainsi obtenu sous forme d'un solide blanc contenant deux molécules d'EtOH par unité moléculaire (d'après la RMN), avec un rendement de 89 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.54 ppm, les signaux correspondant à l'EtOH ne sont pas notés) :

0.85 (t, 6H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.24 (m, 32H, CH₃-(CH₂)₈) ; 1.43 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₈-CH₂) ; 1.75 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.36 (br, 2H, CH) ; 2.69 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.5 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.27 (dd, 4H, ${}^{2}J$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.62 (dd, 4H, ${}^{2}J$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J$ = 3.6 Hz, N-CHH-CH) ; 3.92 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.85 7.10 (2d, 2 x 4H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom.) ; 7.90 (s, 4H, CH arom. centraux).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 78.2 ppm, les signaux correspondant à l'EtOH ne sont pas notés) :

14.5 (CH₃); 23.3 26.7 29.9 30.0 30.0 30.2 32.6 (CH₂ n-dodecyle); 30.9 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 36.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.5 (CH₂N); 68.8 (CH₂-O); 115.5 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 129.3 130.5 (CH arom. centraux et CH arom.-C-CH₂); 129.7 133.0 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 158.9 160.1 (C arom.-O et N=C-N).

point de fusion: décomposition vers 280 °C

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{52}H_{80}N_4O_2^{2+} = 396.31$, trouvé 396.31

Synthèse du Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl:



220 mg (0.479 mmol) de Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl) sont dissous dans 12 ml d'EtOH. 0.50 ml d'une solution d'HCl à 1.0N dans Et_2O sont ajoutés, puis le mélange est agité pendant 10 minutesavant d'être évaporé à sec. Le Mad BenzCN3(4-(dodecyloxy)benzyl).HCl est ainsi obtenu quantitativement sous forme d'un solide blanc cassé.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.48 ppm) :

0.84 (t, 3H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.1-1.5 (m, 18H, CH₃-(CH₂)₉); 1.74 (m, 2H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.35 (br, 1H, CH-(CH₂N)₂) ; 2.68 (d, 2H, ${}^{3}J$ = 7.2 Hz, CH-CH₂-C arom.) ; 3.25 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J$ = 9.0 Hz, N-CHH-CH) ; 3.61 (dd, 2H, ${}^{2}J$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J$ = 3.9 Hz, N-CHH-CH) ; 3.91 (t, 2H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.83 7.09 (2d, 2 x 2H, ${}^{3}J$ = 8.7 Hz, CH arom.) ; 7.87 (s, 4H, CH arom.-C-CN et CH arom.-CH-C-CN).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 78.1 ppm) :

14.4 (CH₃); 23.2 26.6 29.8 29.9 29.9 30.1 32.5 (CH₂ n-dodecyle); 30.7 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 36.5 (CH₂-CH(CH₂N)₂); 44.5 (CH₂N); 68.7 (CH₂-O); 115.4 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 117.5 117.8 (C-C \equiv N et C \equiv N); 129.1 130.4 133.6 (CH arom.-CN₂, CH arom.-C-CH₂, et CH arom.-C-CN); 129.6 132.4 (C arom.-CH₂ et C arom.-CN₂); 158.8 (N=C-N); 159.7 (C arom.-O).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{30}H_{42}ClN_{3}O \\ \mbox{calculée}: C = 72.63 \ \% \ ; H = 8.53 \ \% \ ; N = 8.47 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 72.14 \ \% \ ; H = 9.33 \ \% \ ; N = 7.30 \ \% \end{array}$

IR : élongation C \equiv N à 2235 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 170°C

Synthèse du Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl).2HCl:



Dans un ballon bicol de 25 ml sont mélangés 3.25 g (5.22 mmol) de 2,2-bis(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine avec 30 mg de P_2S_5 et 335 mg (2.61 mmol; 0.5 éq.) de 1,4 dicyanobenzene. Le tout est chauffé sous agitation à 140 °C pendant trois heures. Après retour à température ambiante, le mélange est chromatographié sur colonne Al_2O_3 (éluant = CH₂Cl₂/MeOH 98/2 \rightarrow 94/6). Après évaporation des fractions correspondantes, le Mad BenzCN3 di(4-(dodecyloxy)benzyl) est obtenu pur (avec 27 % de rendement) cependant le Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl) et le 2,2-bis(4-(dodecyloxy)benzyl)propane-1,3-diamine sont réupérés sous forme d'un mélange. Les fractions correspondant à ce mélange sont ensuite acidifiées avec HCl, évaporées, chromatographiées sur colonne SiO₂ (éluant = CHCl₃/MeOH 98/2 \rightarrow 94/6), puis, après évaporation à sec, le composé est recristallisé dans l'EtOH. Le Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl).2HCl est alors obtenu pur sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 15 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 300 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal duMeOH comme référence, le signal du CHCl₃ étant à 7.51 ppm) : 0.86 (t, 12H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.1-1.5 (m, 72H, CH₃-(CH₂)₉); 1.74 (m, 8H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.71 (s, 8H, C arom.-CH₂) ; 3.34 (s, 8H, CH₂-N) ; 3.90 (t, 8H, ³J = 6.3 Hz, CH₂-O) ; 6.83 7.05 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.4 Hz, CH arom.) ; 7.93 (s, 4H, CH arom. centraux).

RMN ¹³C (CDCl₃ + MeOD (environ 1 : 1), 75 MHz, 25 °C, δ ppm en prenant le signal du MeOD comme référence, le signal du CDCl₃ étant à 77.6 ppm) :

13.9 (CH₃); 22.6 26.0 29.2 29.3 29.3 29.5 29.6 29.6 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 32.2 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 40.3 (CH₂-C(CH₂N)₂); 45.5 (CH₂N); 67.9 (CH₂-O); 114.5 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 126.7 (C arom.-CH₂); 128.6 (CH arom. centraux); 131.7 (CH arom.-C-CH₂); 131.8 (C arom.-CN₂); 158.2 158.4 (C arom.-O et N=C-N).

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{90}H_{140}Cl_2N_4O_4 \\ \mbox{calculée}: C = 76.50 \ \% \ ; \ H = 9.99 \ \% \ ; \ N = 3.97 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 77.16 \ \% \ ; \ H = 10.40 \ \% \ ; \ N = 3.58 \ \% \end{array}$

Spectrométrie de masse (ES+): m/z calculé pour $C_{90}H_{140}N_4O_4^{2+} = 670.54$, trouvé 670.54

Stabilité thermique : décomposition à partir de 300°C

Point de fusion : 195°C

Synthèse du Mad BenzCN3 di(4-(dodecyloxy)benzyl) :



Le Mad BenzCN3 di(4-(dodecyloxy)benzyl) est obtenu comme produit secondaire de la réaction précédentesous forme d'une pâte très visqueuse avec un rendement de 27 %.

RMN ¹**H** (CDCl₃), 300 MHz, 25 °C, δ ppm) :

0.88 (t, 6H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₃); 1.1-1.5 (m, 36H, CH₃-(CH₂)₉); 1.77 (m, 4H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.61 (s, 4H, C arom.-CH₂) ; 3.20 (br, 4H, CH₂-N) ; 3.92 (t, 4H, ${}^{3}J$ = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.80 7.05 (2d, 2 x 4H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz, CH arom.) ; 7.65 7.77 (2d, 4H, ${}^{3}J$ = 8.4 Hz CH arom.).

RMN¹³C (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.3 29.4 29.6 29.6 29.7 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 33.3 (C-(CH₂N)₂); 40.7 (CH₂-C(CH₂N)₂); 53.3 (CH₂-N); 68.0 (CH₂-O); 113.3 (C-C \equiv N); 114.0 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 118.5 (C \equiv N); 126.8 132.3 (CH arom. entre CN et amidine); 128.8 (C arom.-CH₂); 131.7 (CH arom.-C-CH₂); 140.9 (C arom.-CN₂); 151.8 157.8 (C arom.-O et N=C-N)

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{49}H_{71}N_{3}O_{2} \\ \mbox{calculée}: C = 80.17 \ \% \ ; H = 9.75 \ \% \ ; N = 5.72 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 79.27 \ \% \ ; H = 9.99 \ \% \ ; N = 4.80 \ \% \end{array}$

IR : élongation $C \equiv N$ à 2227 cm⁻¹

Stabilité thermique : décomposition à partir de 250°C
Synthèse du Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl) :



215 mg (mmol) de Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl).2HCl sont dissous dans 10 ml de CHCl₃, 7 ml d'une solution de NaOH à 5N sont ajoutés puis le mélange est agité vigoureusement pendant 20 minutes. Les phases organiques récupérées sont évaporées à sec. Le Bad Benz3tetra(4-(dodecyloxy)benzyl) est ainsi obtenu quantitativement sous forme d'une huile visqueuse incolore.

RMN ¹**H** (CDCl₃, 300 MHz, 25 °C, δ ppm):

0.89 (t, 12H, J = 6.6 Hz, CH₃); 1.2-1.5 (m, 72H, CH₃-(CH₂)₉); 1.77 (m, 8H, CH₂-CH₂-O n-dodecyle) ; 2.60 (s, 8H, C arom.-CH₂) ; 3.14 (br, 8H, CH₂-N) ; 3.92 (t, 8H, ³J = 6.6 Hz, CH₂-O) ; 6.81 7.05 (2d, 2 x 2H, ³J = 8.4 Hz, CH arom.) ; 7.58 (s, 4H, CH arom. centraux).

RMN¹³**C** (CDCl₃, 75 MHz, 25 °C, δ ppm) :

14.1 (CH₃); 22.7 26.1 29.4 29.5 29.6 29.7 29.7 31.9 (CH₂ n-dodecyle); 33.3 ((CH₂)₂-C(CH₂N)₂); 40.6 (CH₂-C(CH₂N)₂); 68.0 (CH₂-O); 114.0 (CH arom.-C-OC₁₂H₂₅); 126.1 (CH arom. centraux); 129.1 (C arom.-CH₂); 131.8 (CH arom.-C-CH₂); 138.0 (C arom.-CN₂); 153.2 157.7(C arom.-O et N=C-N).

<u>Remarque</u>: Le signal correspondant aux CH_2N , attendu vers 40-50 ppm, n'est pas visible sur le spectre, probablement en raison d'un temps de relaxation trop long, les atomes d'hydrogène sur ce carbone donnant déjà un signal « aplati » en RMN ¹H. Ce signal sera néanmoins visible sur le spectre de la molécule sous forme protonée.

 $\begin{array}{l} \mbox{microanalyse}: C_{90}H_{138}N_4O_4 \\ \mbox{calculée}: C = 80.86 \ \% \ ; \ H = 10.38 \ \% \ ; \ N = 4.18 \ \% \\ \mbox{trouvée}: C = 80.40 \ \% \ ; \ H = 9.92 \ \% \ ; \ N = 3.69 \ \% \end{array}$

Stabilité thermique : décomposition à partir de 260°C

Chlorures de cations bisamidinium

Structure 1: Bad biphen3.2HCl.4H₂O





Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad biphen3.2HCl.4H₂O ont été obtenus par évaporation lente de l'eau d'une solution aqueuse saturée de Bad biphen3.2HCl.

Empirical formula	C20 H32 Cl2 N4 O4:'C	20 H24 N4, 4(H2 O), 2(CI)'
Formula weight	463.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.8060(2) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 6.6350(2) Å	β = 102.1570(11) °.
	c = 18.1750(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1156.00(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.331 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.314 mm ⁻¹	
F(000)	492	
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.18 mm ²	3
Theta range for data collection	2.19 to 30.04°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -9<=k<=	9, -25<=l<=25
Reflections collected	6161	
Independent reflections	3375 [R(int) = 0.0536]	
Completeness to theta = 30.04°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from ec	quivalents
Max. and min. transmission	0.9457 and 0.9399	
Refinement method	Full-matrix least-square	es on F ²
Data / restraints / parameters	3375 / 4 / 150	
Goodness-of-fit on F ²	1.039	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.	1454
R indices (all data)	R1 = 0.1247, wR2 = 0.	1757
Largest diff. peak and hole	0.658 and -0.428 e.Å ⁻³	

Structure 2: Bad benz3OH.2HCl.2H₂O





Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad benz3OH.2HCl.2H₂O ont été obtenus par diffusion d'acétone dans un pilulier contenant une solution aqueuse de Bad benz3OH.2HCl.

Empirical formula	C14 H24 Cl2 N4 C	04='C14 H20 N4 O2, 2(H2 O), 2	(Cl)'
Formula weight		383.27	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Monoclinic	
Space group		P2(1)/n	
Unit cell dimensions		a = 13.0888(8) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
		b = 4.5837(3) Å	β = 99.515(4) °.
		c = 15.0058(10) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume		887.89(10) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.434 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.392 mm ⁻¹	
F(000)		404	
Crystal size		0.21 x 0.08 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection		2.75 to 27.62°.	
Index ranges		-16<=h<=17, -5<=k<=5, -19<=	l<=18
Reflections collected		7711	
Independent reflections		2038 [R(int) = 0.0400]	
Completeness to theta = 27.62°		99.5 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission		0.9845 and 0.9222	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		2038 / 2 / 118	
Goodness-of-fit on F ²		1.026	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0344, wR2 = 0.0813	
R indices (all data)		R1 = 0.0541, wR2 = 0.0879	
Largest diff. peak and hole		0.262 and -0.303 e.Å ⁻³	

Structure 3: Bad benz3tétraF.2HCl.H₂O





Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad benz3tétraF.2HCl.H₂O ont été obtenus par évaporation lente de l'eau d'une solution aqueuse saturée de Bad benz3tétraF.2HCl.

Données cristallographiques :				
Empirical formula	Empirical formula C14 H18 Cl2 F4 N4 O='C14 H16 F4 N4, H2 O, 2(
Formula weight	405.22			
Temperature	173(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system	Monoclinic			
Space group	C2/c			
Unit cell dimensions	a = 14.4662(4) Å	α= 90°.		
	b = 6.9467(2) Å	β = 100.7690(10) °.		
	c = 17.1629(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.		
Volume	1694.36(8) Å ³			
Z	4			
Density (calculated)	1.589 Mg/m ³			
Absorption coefficient	0.436 mm ⁻¹			
F(000)	832			
Crystal size	0.25 x 0.13 x 0.11 mm ³			
Theta range for data collection	2.42 to 30.03°.			
Index ranges	-20<=h<=20, -9<=k<=9, -24<=	=l<=24		
Reflections collected	13314			
Independent reflections	2469 [R(int) = 0.0323]			
Completeness to theta = 30.03°	99.2 %			
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	nts		
Max. and min. transmission	0.9536 and 0.8989			
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²			
Data / restraints / parameters	2469 / 1 / 117			
Goodness-of-fit on F ²	1.021			
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0832			
R indices (all data)	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0897			
Largest diff. peak and hole	0.403 and -0.243 e.Å ⁻³			

278

Structure 4: Bad benz3tetraC3.2HCl.2H₂O



Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad benz3tetraC3.2HCl.2H₂O ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de Bad benz3tetraC3.2HCl dans EtOH.

Donnees eristanogi apinques .		
Empirical formula	C26 H44 C12 N4 O2	
Formula weight	515.55	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.1738(6) Å	α= 100.914(3)°.
	b = 9.4718(6) Å	$\beta = 92.932(4)^{\circ}.$
	c = 17.6898(13) Å	$\gamma = 103.963(4)^{\circ}$.
Volume	1457.13(17) Å3	
Z	2	
Density (calculated)	1.175 Mg/m3	
Absorption coefficient	0.251 mm-1	
F(000)	556	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.02 mm3	
Theta range for data collection	2.27 to 27.31°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -12<=k<=11	, -21<=l<=22
Reflections collected	13497	
Independent reflections	6500 [R(int) = 0.0536]	
Completeness to theta = 27.31°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equiv	alents
Max. and min. transmission	0.9950 and 0.9754	
Refinement method	Full-matrix least-squares o	n F2
Data / restraints / parameters	6500/0/311	
Goodness-of-fit on F2	0.998	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.134	0
R indices (all data)	R1 = 0.1245, wR2 = 0.161	7
Largest diff. peak and hole	0.689 and -0.543	e.Å-3

Structure 5: Bad benz3tetraC6.2HCl.2H₂O



Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad benz3tetraC6.2HCl.2H₂O ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de Bad benz3tetraC6.2HCl dans EtOH.

Données cristallographiques :		
Empirical formula	C38 H72 Cl2 N4 O2='C	38 H68 N4, 2(H2 O), 2(Cl)'
Formula weight	687.90	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.2183(7) Å	α= 83.832(3)°.
	b = 9.5015(7) Å	$\beta = 81.225(2)^{\circ}.$
	c = 24.6412(18) Å	$\gamma = 76.505(3)^{\circ}$.
Volume	2068.3(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.105 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.192 mm ⁻¹	
F(000)	756	
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.15 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 27.07°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -12<=k<=	12, -31<=l<=31
Reflections collected	17654	
Independent reflections	8857 [R(int) = 0.0433]	
Completeness to theta = 27.07°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	ivalents
Max. and min. transmission	0.9718 and 0.9627	
Refinement method	Full-matrix least-squares	s on F ²
Data / restraints / parameters	8857 / 4 / 425	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1	197
R indices (all data)	R1 = 0.1236, $wR2 = 0.14$	466
Largest diff. peak and hole	0.542 and -0.547 e.Å ⁻³	

Structure 6: Bad benz3FH.2HCl.4H₂O





Conditions de cristallisation :

Des cristaux de Bad benz3FH.2HCl.4 H_2O ont été obtenus par évaporation lente de l'eau d'une solution aqueuse saturée de Bad benz3FH.2HCl.

2 CГ

Empirical formula	C14 H26 Cl2 F2 N4 O4		
Formula weight	423.29		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P1		
Unit cell dimensions	a = 7.4837(4) Å	α = 61.835(2) °.	
	b = 9.0395(4) Å	β = 69.104(3) °.	
	c = 9.0651(5) Å	$\gamma = 76.840(2)$ °.	
Volume	503.76(4) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.395 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.366 mm ⁻¹		
F(000)	222		
Crystal size	0.25 x 0.16 x 0.11 mm ³		
Theta range for data collection	2.56 to 27.55°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -11<=k<=11, -11<=	=l<=9	
Reflections collected	9203		
Independent reflections	3611 [R(int) = 0.0243]		
Completeness to theta = 27.55°	97.4 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts	
Max. and min. transmission	0.9608 and 0.9140		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3611 / 3 / 253		
Goodness-of-fit on F ²	1.042		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1850		
R indices (all data)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.2074		
Absolute structure parameter	0.10(12)		
Largest diff. peak and hole	0.624 and -0.413 e.Å ⁻³		

Réseaux moléculaires à base de cations bisamidinium et de cyanométallates

<u>Structure 7</u>: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ni(CN) $_4^{2-}$]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 3 mg de K₂Ni(CN)₄, puis 0.5 d'eau distillée, puis 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 3 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ni(CN)₄²⁻] sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C30 H44 N8 Ni	
Formula weight	575.44	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.2020(2) Å	$\alpha = 68.098(2)^{\circ}.$
	b = 9.5615(2) Å	β = 84.4370(10)°.
	c = 10.9335(3) Å	$\gamma = 84.4120(10)^{\circ}$.
Volume	790.07(3) Å3	
Z	1	
Density (calculated)	1.209 Mg/m3	
Absorption coefficient	0.645 mm-1	
F(000)	308	
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.07 mm3	
Theta range for data collection	2.30 to 29.91°.	
Index ranges	-8<=h<=11, -13<=k<=13, -15<	=l<=15
Reflections collected	12610	
Independent reflections	4524 [R(int) = 0.0341]	
Completeness to theta = 29.91°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.9562 and 0.8818	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	4524 / 0 / 180	
Goodness-of-fit on F2	1.048	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0868	
R indices (all data)	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0901	
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.276 e.Å-3	

<u>Structure 8:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Pd(CN) $_4^{2-}$]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 3 mg de K₂Pd(CN)₄, puis 0.5 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 3 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Pd(CN)₄²⁻] sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C30 H44 N8 Pd		
Formula weight	623.13		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 8.2700(17) Å	$\alpha = 70.10(3)^{\circ}$.	
	b = 9.5086(19) Å	$\beta = 85.07(3)^{\circ}$.	
	c = 10.937(2) Å	$\gamma = 85.64(3)^{\circ}$.	
Volume	804.7(3) Å3		
Z	1		
Density (calculated)	1.286 Mg/m3		
Absorption coefficient	0.608 mm-1		
F(000)	326		
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.04 mm3		
Theta range for data collection	1.98 to 30.07°.		
Index ranges -11<=h<=11, -12<=k<=13, -15<=l<=15			
Reflections collected	9334		
Independent reflections	4619 [R(int) = 0.0288]		
Completeness to theta = 30.07°	97.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.9703		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2		
Data / restraints / parameters	4619 / 0 / 180		
Goodness-of-fit on F2	1.086		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0768		
R indices (all data)	R1 = 0.0323, wR2 = 0.0848		
Largest diff. peak and hole	1.228 and -0.821 e.Å-3		

<u>Structure 9:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺][$Pt(CN)_4^{2-}$]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 3 mg de BaPt(CN)₄, puis 0.5 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 3 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻] sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Dor	11	né	es	cris	stallographiques :	
-				0		

Empirical formula	C30 H44 N8 Pt		
Formula weight	711.82		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 8.2909(2) Å	$\alpha = 70.1910(10)^{\circ}.$	
	b = 9.4857(2) Å	β= 84.9360(10)°.	
	c = 10.9177(2) Å	$\gamma = 85.7130(10)^{\circ}$.	
Volume	803.74(3) Å3		
Z	1		
Density (calculated)	1.471 Mg/m3		
Absorption coefficient	4.396 mm-1		
F(000)	358		
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.10 mm3		
Theta range for data collection	2.47 to 29.50°.		
Index ranges	-11<=h<=11, -13<=k<=13, -15	<=l<=15	
Reflections collected	15935		
Independent reflections	4520 [R(int) = 0.0308]		
Completeness to theta = 29.50°	99.4 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts	
Max. and min. transmission	0.6676 and 0.4062		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2		
Data / restraints / parameters	4520 / 0 / 180		
Goodness-of-fit on F2	1.088		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0175, wR2 = 0.0427		
R indices (all data)	R1 = 0.0175, wR2 = 0.0427		
Largest diff. peak and hole	1.631 and -1.036 e.Å-3		

<u>Structure 10:</u> [Bad benz3OH.2H⁺][Ni(CN) $_4^{2-}$]



Conditions de cristallisation :

 2.10^{-5} mol de Bad BenzOH.2HCl sont dissous dans 5 ml d'eau distillée, puis sont ajoutés à 5 ml d'une solution aqueuse contenant 2.10^{-5} mol de K₂Ni(CN)₄. Des cristaux incolores en forme de plaquettes sont ainsi obtenus après une journée à température ambiante.

Empirical formula C18 H20 N8 Ni O2='C14 H20 N4		N4 O2, C4 N4 Ni'	
Formula weight	439.13		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 4.6008(4) Å	α = 110.610(2) °	
	b = 10.3677(10) Å	β = 99.751(2) °	
	c = 10.6835(10) Å	$\gamma = 90.156(2)^{\circ}$	
Volume	469.02(8) Å ³		
Ζ	1		
Density (calculated)	1.555 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.068 mm ⁻¹		
F(000)	228		
Crystal size	0.14 x 0.09 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection2.07 to 31.06°.			
Index ranges	-6<=h<=6, -15<=k<=15, -15<=	=l<=15	
Reflections collected	6277		
Independent reflections	2973 [R(int) = 0.0260]		
Completeness to theta = 31.06°	98.6 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts	
Max. and min. transmission	0.9194 and 0.8648		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2973 / 0 / 134		
Goodness-of-fit on F ²	1.113		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0854		
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1060		
Largest diff. peak and hole	0.674 and -0.621 e.Å ⁻³		

Structure 11: [Bad benz3OH.2H⁺][Pd(CN)₄²⁻]



Conditions de cristallisation :

 2.10^{-5} mol de Bad BenzOH.2HCl sont dissous dans 5 ml d'eau distillée, puis sont ajoutés à 5 ml d'une solution aqueuse contenant 2.10^{-5} mol de K₂Pd(CN)₄. Des cristaux incolores en forme de plaquettes sont ainsi obtenus après une journée à température ambiante.

Empirical formula	C18 H20 N8 O2 Pd='C14 H20	N4 O2, C4 N4 Pd'	
Formula weight	486.82		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 4.6215(2) Å	α= 111.288(2) °	
	b = 10.5270(4) Å	β = 99.763(2) °	
	c = 10.8108(4) Å	$\gamma = 89.328(2)^{\circ}$	
Volume	482.25(3) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.676 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.996 mm ⁻¹		
F(000)	246		
Crystal size	0.14 x 0.09 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection	2.33 to 29.90°.		
Index ranges	-6<=h<=6, -14<=k<=10, -15<=	el<=15	
Reflections collected	5021		
Independent reflections	2717 [R(int) = 0.0197]		
Completeness to theta = 29.90°	99.4 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts	
Max. and min. transmission	0.9246 and 0.8732		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2717/0/134		
Goodness-of-fit on F ²	1.064		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0247, wR2 = 0.0678		
R indices (all data)	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0695		
Largest diff. peak and hole	0.552 and -0.811 e.Å ⁻³		

<u>Structure 12</u>: [Bad benz3OH.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻] (polymorphe α)



Conditions de cristallisation :

 2.10^{-5} mol de Bad BenzOH.2HCl sont dissous dans 5 ml d'eau distillée, puis sont ajoutés à 5 ml d'une solution aqueuse contenant 2.10^{-5} mol de BaPt(CN)₄ ou K₂Pt(CN)₄. Un mélange de cristaux incolores en forme de plaquettes et de prismes sont ainsi obtenus après une journée à température ambiante. Les cristaux enregistrés ici sont en forme de plaquettes.

Empirical formula	C18 H20 N8 O2 Pt='C14	H20 N4 O2, C4 N4 Pt'	
Formula weight		575.51	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 4.6482(2) Å	α = 111.0191(10) °
		b = 10.4381(5) Å	β = 99.3081(10) °
		c = 10.8458(4) Å	$\gamma = 88.850(2)$ °
Volume		484.32(4) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.973 Mg/m ³	
Absorption coefficient		7.276 mm ⁻¹	
F(000)		278	
Crystal size		0.08 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data colle	ction	2.34 to 30.04°.	
Index ranges		-6<=h<=6, -14<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected		10251	
Independent reflections		2810 [R(int) = 0.0291]	
Completeness to theta $= 3$	60.04°	98.8 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	on	0.6693 and 0.5298	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / paramet	ers	2810/0/134	
Goodness-of-fit on F ²		1.054	
Final R indices [I>2sigma	ι(I)]	R1 = 0.0176, $wR2 = 0.0385$	
R indices (all data)		R1 = 0.0176, $wR2 = 0.0385$	
Largest diff. peak and hol	e	0.569 and -1.196 e.Å ⁻³	

<u>Structure 13:</u> [Bad benz3OH.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻] (polymorphe β)



Conditions de cristallisation :

 2.10^{-5} mol de Bad BenzOH.2HCl sont dissous dans 5 ml d'eau distillée, puis sont ajoutés à 5 ml d'une solution aqueuse contenant 2.10^{-5} mol de BaPt(CN)₄ ou K₂Pt(CN)₄. Un mélange de cristaux incolores en forme de plaquettes et de prismes sont ainsi obtenus après une journée à température ambiante. Les cristaux enregistrés ici sont en forme de prismes.

Europinios I formula		
Empirical formula	C18 H20 N8 02 Pt = C14 H20) N4 O2, G4 N4 Pl
Formula weight	575.51	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.0141(3) Å	α = 67.893(2) °
	b = 10.7311(4) Å	β = 69.080(2) °
	c = 10.7497(4) Å	$\gamma = 69.861(2)^{\circ}$
Volume	969.85(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.971 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.267 mm ⁻¹	
F(000)	556	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.12 to 30.11°.	
Index ranges	-14<=h<=14, -15<=k<=15, -15<=l<=15	
Reflections collected	18020	
Independent reflections	5654 [R(int) = 0.0541]	
Completeness to theta = 30.11°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivaler	nts
Max. and min. transmission	0.5302 and 0.4759	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	2
Data / restraints / parameters	5654 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F ²	1.071	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0356, $wR2 = 0.0711$	
R indices (all data)	R1 = 0.0797, wR2 = 0.0784	
Largest diff. peak and hole	2.226 and -1.867 e.Å ⁻³	

<u>Structure 14:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de BaPt(CN)₄, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻] sont obtenus après une semaine au réfrigérateur.

Empirical formula	C18 H16 F4 N8 Pt='C14 H16 F	⁵ 4 N4, C4 N4 Pt'
Formula weight	615.48	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	$a = 6.4407(2) \text{ Å}$ $\alpha = 90^{\circ}$	
	b = 9.7827(3) Å	β = 99.274(2) °
	c = 16.0418(5) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume	997.54(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.049 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.093 mm ⁻¹	
F(000)	588	
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	3.20 to 27.51°.	
Index ranges	-8<=h<=7, -12<=k<=11, -20<=l<=20	
Reflections collected	14448	
Independent reflections	2291 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 27.51°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.5677 and 0.4367	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2291 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F ²	1.064	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0232, wR2 = 0.0387	
R indices (all data)	R1 = 0.0429, $wR2 = 0.0453$	
Largest diff. peak and hole	0.810 and -0.594 e.Å ⁻³	

Structure 15: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de $KAg(CN)_2$, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.4 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur. Des cristaux de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂ peuvent également être obtenus par évaporation lente dans une solution éthanolique.

Empirical formula	C30 H44 Ag2 N8='C26 H44 N4	4, 2(C2 Ag N2)'
Formula weight	732.47	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	Juit cell dimensions $a = 6.7993(4) \text{ Å}$	
	b = 19.1350(10) Å	β= 94.261(2) °
	c = 12.7204(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume	1650.41(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.474 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.218 mm ⁻¹	
F(000)	748	
Crystal size	0.20 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.67 to 27.49°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -24<=k<=21, -13<=l<=16	
Reflections collected	9385	
Independent reflections	3700 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 27.49°	97.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.9416 and 0.7928	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3700 / 0 / 183	
Goodness-of-fit on F ²	1.065	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0511	
R indices (all data)	R1 = 0.0566, wR2 = 0.0540	
Largest diff. peak and hole	0.989 and -0.604 e.Å ⁻³	

Structure 16: [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

A une solution méthanolique saturée contenant 12 mg de $KAg(CN)_2$ est ajoutée une solution méthanolique saturée contenant 12 mg de Bad benz3tétraC6 .2HCl. Après une heure, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum d'isopropanol. Des plaquettes cristallines de [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂ sont obtenus par évaporation lente d'isopropanol.

Empirical formula	C42 H68 Ag2 N8=C38 H68 N4, 2(C2 Ag N2)	
Formula weight	900.78	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 6.4924(4) \text{ Å}$ $\alpha = 90.2246$	
	b = 13.0691(8) Å	β = 95.777(2) °
	c = 13.8015(7) Å	$\gamma = 98.978(2)$ °
Volume	1150.60(12) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.300 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.887 mm ⁻¹	
F(000)	470	
Crystal size	0.04 x 0.04 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	2.97 to 27.52°.	
Index ranges	-8<=h<=6, -16<=k<=16, -14<=l<=17	
Reflections collected	9194	
Independent reflections	5244 [R(int) = 0.0322]	
Completeness to theta = 27.52°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.9739 and 0.9654	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5244 / 0 / 237	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0959	
R indices (all data)	R1 = 0.0594, $wR2 = 0.1032$	
Largest diff. peak and hole	0.702 and -0.401 e.Å ⁻³	

Structure 17: [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

A une solution méthanolique saturée contenant 12 mg de $KAu(CN)_2$ est ajoutée une solution méthanolique saturée contenant 12 mg de Bad benz3tétraC6 .2HCl. Après une heure, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum d'isopropanol. Des plaquettes cristallines de [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂ sont obtenus par évaporation lente d'isopropanol.

Empirical formula	pirical formula C42 H68 Au2 N8='C38 H68 N4, 2(C2 Au N2)'		
Formula weight		1078.98	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 6.5286(13) Å	$\alpha = 89.31(3)^{\circ}$.
		b = 12.843(3) Å	$\beta = 83.39(3)^{\circ}$.
		c = 13.746(3) Å	$\gamma = 81.26(3)^{\circ}$.
Volume		1131.6(4) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.583 Mg/m ³	
Absorption coefficient		6.512 mm ⁻¹	
F(000)		534	
Crystal size		0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collec	tion	2.98 to 29.72°.	
Index ranges		-9<=h<=9, -16<=k<=18, -18<=l<=19	
Reflections collected		12977	
Independent reflections		6275 [R(int) = 0.0353]	
Completeness to theta = 29	9.72°	99.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmissio	n	0.7366 and 0.6960	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / paramete	rs	6275 / 0 / 237	
Goodness-of-fit on F ²		1.021	
Final R indices [I>2sigma([)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0690	
R indices (all data)		R1 = 0.0512, wR2 = 0.0733	
Largest diff. peak and hole		1.981 and -1.224 e.Å ⁻³	

<u>Structure 18:</u> [Bad benz3tetraC12.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

A une solution méthanolique saturée contenant 10 mg de KAu(CN)₂ est ajoutée une solution méthanolique saturée contenant 10 mg de Bad benz3tétraC12 .2HCl. Après une heure, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum de MeOH. Des cristaux de [Bad benz3tetraC12.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂ sont obtenus par évaporation très lente du méthanol.

Empirical formula	C66 H116 Au2 N8='C	C62 H116 N4, 2(C2 Au N2)'	
Formula weight		1415.60	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Monoclinic	
Space group		P2(1)/n	
Unit cell dimensions		a = 8.417(3) Å	α= 90°
		b = 10.601(4) Å	β= 95.129(11) °
		c = 38.544(11) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume		3426(2) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.373 Mg/m ³	
Absorption coefficient		4.320 mm ⁻¹	
F(000)		1452	
Crystal size		0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1	3.10 to 27.27°.	
Index ranges		-10<=h<=11, -11<=k<=14, -51<=l<=49	
Reflections collected		13945	
Independent reflections		7662 [R(int) = 0.0713]	
Completeness to theta = 27.27	10	99.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission		0.8462 and 0.8130	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		7662 / 0 / 345	
Goodness-of-fit on F ²		1.042	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0572, $wR2 = 0.0814$	
R indices (all data)		R1 = 0.1530, wR2 = 0.1001	
Largest diff. peak and hole		1.257 and -2.467 e.Å ⁻³	

Structure 19: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de $KAg(CN)_2$, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.4 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C30 H44 Ag2 N8='C26 H44 N	N4, 2(C2 Ag N2)'
Formula weight	732.47	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 6.5879(2) \text{ Å}$ $\alpha = 112.8290($	
	b = 11.3381(4) Å	β = 91.8580(10) °
	c = 12.2853(4) Å	$\gamma = 104.2740(10)^{\circ}$
Volume	811.18(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.239 mm ⁻¹	
F(000)	374	
Crystal size	0.08 x 0.04 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	3.22 to 27.44°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -14<=k<=14, -15<=l<=15	
Reflections collected	11943	
Independent reflections	3686 [R(int) = 0.0282]	
Completeness to theta = 27.44°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.9877 and 0.9074	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3686 / 0 / 186	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0225, wR2 = 0.0552	
R indices (all data)	R1 = 0.0303, $wR2 = 0.0587$	
Largest diff. peak and hole	0.416 and -0.404 e.Å ⁻³	

<u>Structure 20:</u> [Bad benz3tetraC12.2H⁺][Ag(CN)₂]₂



Conditions de cristallisation :

A une solution méthanolique saturée contenant 10 mg de KAg(CN)₂ est ajoutée une solution méthanolique saturée contenant 10 mg de Bad benz3tétraC12 .2HCl. Après une heure, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum de MeOH. Des cristaux de [Bad benz3tetraC12.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂ sont obtenus par évaporation très lente du méthanol.

Empirical formula	C66 H116 Ag2 N8='C62 H112	N4, 2(C2 Ag N2)'
Formula weight	1237.41	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.6481(3) Å	α = 78.366(3) °
	b = 11.9345(6) Å	β = 88.925(4) °
	c = 22.3115(10) Å	$\gamma = 85.506(3)^{\circ}$
Volume	1728.53(14) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.189 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.608 mm ⁻¹	
F(000)	662	
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.14 to 27.00°.	
Index ranges	-8<=h<=8, -11<=k<=15, -29<=l<=29	
Reflections collected	12355	
Independent reflections	7315 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 27.00°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	0.9417 and 0.9143	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7315 / 16 / 326	
Goodness-of-fit on F ²	1.104	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.0993	
R indices (all data)	R1 = 0.1264, WR2 = 0.1148	
Largest diff. peak and hole	1.057 and -0.777 e.Å ⁻³	

Structure 21: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂[MeOH]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de $KAg(CN)_2$, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.4 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C32 H52 Ag2 N8 O2:'C26 H44 N4, 2(C H4 O), 2(C2 Ag		
N2)'			
Formula weight	796.56		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.3093(15) Å	α= 97.19(3) °	
	b = 8.1074(16) Å	β= 91.58(3) °	
	c = 16.855(3) Å	$\gamma = 112.20(3)^{\circ}$	
Volume	914.5(4) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.446 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.109 mm ⁻¹		
F(000)	410		
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.15 mm ³		
Theta range for data collection	2.74 to 30.20°.		
Index ranges	-8<=h<=10, -11<=k<=11, -23<=l<=23		
Reflections collected	17700		
Independent reflections	5376 [R(int) = 0.0361]		
Completeness to theta = 30.20°	98.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	nts	
Max. and min. transmission	0.8513 and 0.8513		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F	2	
Data / restraints / parameters	5376 / 0 / 206		
Goodness-of-fit on F ²	1.039		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255, $wR2 = 0.0666$		
R indices (all data)	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0704		
Largest diff. peak and hole	0.485 and -0.447 e.Å ⁻³		

Structure 22: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂[MeOH]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.2 ml d'une solution aqueuse saturée de $KAu(CN)_2$, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.4 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C32 H52 Au2 N8 C	D2='C26 H44 N4, 2(C H4 O),	2(C2 Au N2)'
Formula weight		974.75	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 7.3524(2) Å	α= 97.8440(10) °
		b = 8.1777(3) Å	β = 91.5080(10) °
		c = 16.7900(5) Å	$\gamma = 112.6030(10)^{\circ}$
Volume		919.82(5) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.760 Mg/m ³	
Absorption coefficient		8.004 mm ⁻¹	
F(000)		474	
Crystal size		0.06 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection		1.23 to 30.16°.	
Index ranges		-10<=h<=10, -11<=k<=11, -23<=l<=23	
Reflections collected		14337	
Independent reflections		5434 [R(int) = 0.0222]	
Completeness to theta = 30.16°		99.6 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission		0.7198 and 0.6774	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		5434 / 0 / 206	
Goodness-of-fit on F ²		1.088	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0190, wR2 = 0.0517	
R indices (all data)		R1 = 0.0378, wR2 = 0.0668	
Largest diff. peak and hole		0.582 and -0.373 e.Å ⁻³	

Structure 23: [Bad benz3OH.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

A une solution aqueuse saturée contenant 20 mg de $KAg(CN)_2$ est ajoutée une solution aqueuse saturée contenant 20 mg de Bad benz3OH .2HCl .2H₂O. Après cinq minutes, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum d'eau distillée. Des cristaux de [Bad benz3OH.2H⁺][Ag(CN)₂⁻]₂ obtenus par évaporation lente de l'eau.

Empirical formula	C18 H20 Ag2 N8 O2='C14 H2	20 N4 O2, 2(C2 Ag N2)'	
Formula weight	596.16		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 6.9219(2) Å	α = 85.606(2) °	
	b = 7.2434(2) Å	β= 83.019(2) °	
	c = 11.1897(3) Å	$\gamma = 68.410(3)^{\circ}$	
Volume	517.49(3) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.913 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.925 mm ⁻¹		
F(000)	294		
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.07 mm ³		
Theta range for data collection	3.03 to 29.86°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -10<=k<=10, -15<=l<=15		
Reflections collected	7180		
Independent reflections	2919 [R(int) = 0.0202]		
Completeness to theta = 29.86°	98.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalen	its	
Max. and min. transmission	0.8770 and 0.7744		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	2919 / 0 / 137		
Goodness-of-fit on F ²	1.041		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0253, wR2 = 0.0609		
R indices (all data)	R1 = 0.0341, w $R2 = 0.0654$		
Largest diff. peak and hole	0.817 and -0.446 e.Å ⁻³		

Structure 24: [Bad benz3tetraF.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

A 1 ml d'une solution aqueuse contenant 15 mg de KAu(CN)₂ est ajoutée 1 ml d'une solution aqueuse contenant 15 mg de Bad benz3tétraF .2HCl .H₂O Après 15 minutes, le précipité blanc formé est filtré, puis redissout dans un minimum d'eau. Des monocristaux de [Bad benz3tetraF.2H⁺][Au(CN)₂⁻]₂ sont obtenus par évaporation lente de l'eau à température ambiante.

C18 H16 Au2 F4 N8='C14 H16 F4 N4, 2(C2 Au N2)'	
814.32	
173(2) K	
0.71073 Å	
Triclinic	
P-1	
a = 6.7901(2) Å	α= 86.3060(9) °
b = 7.9917(3) Å	β = 77.6841(10) °
c = 11.3028(2) Å	$\gamma = 65.7432(10)^{\circ}$
546.14(3) Å ³	
1	
2.476 Mg/m ³	
13.473 mm ⁻¹	
374	
0.12 x 0.09 x 0.08 mm ³	
2.80 to 30.09°.	
-9<=h<=9, -11<=k<=11, -15<=l<=15	
19520	
3204 [R(int) = 0.0348]	
99.3 %	
Semi-empirical from equivalents	
0.4120 and 0.2947	
Full-matrix least-squares on F ²	
3204 / 0 / 145	
1.090	
R1 = 0.0215, $wR2 = 0.0428$	
R1 = 0.0265, wR2 = 0.0446	
0.648 and -0.879 e.Å ⁻³	
	C18 H16 Au2 F4 N8='C14 H16 814.32 173(2) K 0.71073 Å Triclinic P-1 a = 6.7901(2) Å b = 7.9917(3) Å c = 11.3028(2) Å 546.14(3) Å ³ 1 2.476 Mg/m ³ 13.473 mm ⁻¹ 374 0.12 x 0.09 x 0.08 mm ³ 2.80 to 30.09°. -9<=h<=9, -11<=k<=11, -15<= 19520 3204 [R(int) = 0.0348] 99.3 % Semi-empirical from equivalen 0.4120 and 0.2947 Full-matrix least-squares on F ² 3204 / 0 / 145 1.090 R1 = 0.0215, wR2 = 0.0428 R1 = 0.0265, wR2 = 0.0446 0.648 and -0.879 e.Å ⁻³

<u>Structure 25:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse dégazée contenant 4 mg de $Li_4Fe(CN)_6$ ou $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, puis 0,5 ml d'eau distillée dégazée, puis 0.5 ml de MeOH dégazé puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique dégazée contenant 4 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux rouges de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆ ainsi que quelques cristaux jaunes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C58 H100 Fe N14 O6='2(C26 H44 N4), C6 Fe N6, 6(H2 O)'		
Formula weight		1145.37	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 11.1100(8) Å	α = 70.187(3) °
		b = 17.7957(11) Å	β = 83.944(3) °
		c = 18.0780(13) Å	$\gamma = 80.834(3)^{\circ}$
Volume		3314.6(4) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.148 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.283 mm ⁻¹	
F(000)		1240	
Crystal size		0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data col	lection	2.09 to 27.68°.	
Index ranges		-12<=h<=14, -15<=k<=23, -19	<=l<=23
Reflections collected		30641	
Independent reflections		15294 [R(int) = 0.0974]	
Completeness to theta =	= 27.68°	98.6 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmis	sion	0.9860 and 0.9777	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / param	ieters	15294 / 0 / 699	
Goodness-of-fit on F ²		1.012	
Final R indices [I>2sign	na(I)]	R1 = 0.0839, wR2 = 0.2042	
R indices (all data)		R1 = 0.2242, wR2 = 0.2613	
Largest diff. peak and h	ole	1.327 and -1.137 e.Å ⁻³	

<u>Structure 26:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆



Conditions de cristallisation :

A 6 ml d'une solution aqueuse contenant 8 mg de K₄Fe(CN)₆ sont ajoutés 6 ml d'une solution aqueuse contenant 8 mg de Bad benz3OH. 2HCl . 4H₂O. Des cristaux oranges de [Bad benz3OH.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆ sont ainsi obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C34H52FeN14O10:'2(C14H20N4O2),C6FeN6,6(H2O)'		
Formula weight		872.75	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 10.4540(2) Å	α = 93.3320(10) °
		b = 10.7410(2) Å	β = 115.7661(12) °
		c = 11.1040(3) Å	$\gamma = 115.0750(8)^{\circ}$
Volume		971.11(4) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.492 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.465 mm ⁻¹	
F(000)		460	
Crystal size		$0.14 \text{ x } 0.12 \text{ x } 0.10 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collect	ion	2.19 to 30.02°.	
Index ranges		-14<=h<=12, -15<=k<=15, -15<=l<=15	
Reflections collected		8223	
Independent reflections		5651 [R(int) = 0.0230]	
Completeness to theta $= 30$.02°	99.6 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1	0.9550 and 0.9378	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameter	rs	5651 / 2 / 277	
Goodness-of-fit on F ²		1.031	
Final R indices [I>2sigma(I	[)]	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1595	
R indices (all data)		R1 = 0.0729, wR2 = 0.1704	
Largest diff. peak and hole		1.152 and -0.915 e.Å ⁻³	

<u>Structure 27:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆



Conditions de cristallisation :

A 6 ml d'une solution aqueuse contenant 8 mg de K₄Ru(CN)₆ sont ajoutés 6 ml d'une solution aqueuse contenant 8 mg de Bad benz3OH. 2HCl . 4H₂O. Des cristaux jaunes de [Bad benz3OH.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₆ sont ainsi obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C34H52N14O10Ru=2(C14H20N4O2),C6N6RU,6(H2O)		
Formula weight		917.97	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 10.5130(5) Å	α = 92.9210(12) °
		b = 10.7730(5) Å	β = 116.2401(15) °
		c = 11.2000(7) Å	$\gamma = 114.706(2)^{\circ}$
Volume		989.40(10) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.541 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.471 mm ⁻¹	
F(000)		478	
Crystal size		0.06 x 0.05 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection		2.17 to 30.02°.	
Index ranges		-14<=h<=14, -15<=k<=15, -13<=l<=15	
Reflections collected		9066	
Independent reflections		5685 [R(int) = 0.0491]	
Completeness to theta = 30.02°		98.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission		0.9860 and 0.9723	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		5685 / 4 / 283	
Goodness-of-fit on F ²		1.007	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0579, wR2 = 0.1224	
R indices (all data)		R1 = 0.0978, w $R2 = 0.1385$	
Largest diff. peak and hole		1.223 and -0.990 e.Å ⁻³	

<u>Structure 28:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

En utilisant les mêmes conditions de cristallisation que pour obtenir la structure 46, mais en partant de $K_3Fe(CN)_6$, des plaquettes cristallines oranges (de forme différentes des cristaux jaunes à base de Fe^{III}) apparaissent après quelques semaines dans la zone juste en dessus des cristaux jaunes. Ces cristaux oranges sont enregistrés ici.

Empirical formula	C34 H48 F8 Fe N14 O8	C34 H48 F8 Fe N14 O8='2(C14 H16 F4 N4), C6 Fe N6,	
8(H2 O)'			
Formula weight	988.71		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.7862(3) Å	α= 72.365(2) °	
	b = 10.8936(3) Å	β = 75.490(2) °	
	c = 13.5178(4) Å	$\gamma = 85.977(2)^{\circ}$	
Volume	1057.82(6) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.552 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.459 mm ⁻¹		
F(000)	512		
Crystal size	0.19 x 0.15 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	1.63 to 27.58°.		
Index ranges	-10<=h<=10, -14<=k<=10, -16<=l<=17		
Reflections collected	13888		
Independent reflections	4734 [R(int) = 0.0406]		
Completeness to theta = 27.58°	96.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9774 and 0.9178		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4734 / 8 / 319		
Goodness-of-fit on F ²	1.054		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0506, $wR2 = 0.0981$		
R indices (all data)	R1 = 0.0710, $wR2 = 0.1198$		
Largest diff. peak and hole	0.335 and -0.361 e.Å ⁻³		

<u>Structure 29:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]₂[Cr(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans le même tube de cristallisation qu'utilisé pour obtenir la structure 46, des plaquettes cristallines incolores (de forme différentes de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈) apparaissent après quelques semaines voire quelques mois dans la zone juste en dessus des cristaux de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈. Ce sont ces cristaux qui sont enregistrés ici.

Données cristallographiques :

Empirical formula C34 H48 Cr F8 N14 O8='2(C14 H16 F4 N4), C6 Cr N6, 8(H2 O)'

Formula weight	984.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.89780(10) Å	α = 70.6450(10) °
	b = 11.1951(2) Å	β = 76.6520(10) °
	c = 13.6890(2) Å	$\gamma = 85.5670(10)^{\circ}$
Volume	1111.08(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.472 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.355 mm ⁻¹	
F(000)	510	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.62 to 30.10°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -15<=k<=15, -19<=l<=19	
Reflections collected	27613	
Independent reflections	6492 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta = 30.10°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9687 and 0.9586	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6492 / 8 / 319	
Goodness-of-fit on F ²	1.107	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0520, wR2 = 0.1182	
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1261	
Largest diff. peak and hole	0.352 and -0.502 e.Å ⁻³	

<u>Structure 30:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]₂[Co(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans le même tube de cristallisation qu'utilisé pour obtenir la structure 45, des plaquettes cristallines incolores (de forme différentes de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂) apparaissent progressivement au bout de quelques semaines voire quelques mois dans la zone juste en dessus des cristaux de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂. Ce sont ces cristaux qui sot enregistrés ici.

Empirical formula	C34 H48 Co F8 N14 O8='2(C14	H48 Co F8 N14 O8='2(C14 H16 F4 N4), C6 Co N6, 8(H2 O)	
Formula weight	991.79		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.8072(2) Å	$\alpha = 71.0810(10)^{\circ}.$	
	b = 10.9907(3) Å	β = 77.0990(10)°.	
	c = 13.6737(4) Å	$\gamma = 86.259(2)^{\circ}$.	
Volume	1081.86(5) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.522 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.497 mm ⁻¹		
F(000)	513		
Crystal size	0.19 x 0.15 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	1.61 to 27.62°.		
Index ranges	-10<=h<=10, -12<=k<=	-10<=h<=10, -12<=k<=14, -17<=l<=17	
Reflections collected	22545	22545	
Independent reflections	4967 [$R(int) = 0.0300$]	4967 [R(int) = 0.0300]	
Completeness to theta = 27.62°	98.9 %	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9756 and 0.9115	0.9756 and 0.9115	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4967 / 8 / 319	4967 / 8 / 319	
Goodness-of-fit on F ²	1.118		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0960	
R indices (all data)	R1 = 0.0532, wR2 = 0.1	R1 = 0.0532, $wR2 = 0.1031$	
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.358 e.Å ⁻³	0.385 and -0.358 e.Å ⁻³	
<u>Structure 31:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]₅[Cr(CN)₆³⁻]₂[Cr(CN)₆⁴⁻][H₂O]₂₂



Conditions de cristallisation :

Dans le même tube de cristallisation qu'utilisé pour obtenir la structure 46, après 3 mois à température ambiante, en plus des plaquettes cristallines incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₂[Cr(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ et des bâtonnets cristallins de Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈, des cristaux de forme hexagonale sont également apparus et sont enregistrés ici.

Empirical formula	C88 H124 Cr3 F20 N38	O22='5(C14 H16 F4 N4), 3(C6 Cr	
N6), 22(H2 O)'			
Formula weight	2602.25		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 13.3723(3) Å	α= 69.3900(10) °	
	b = 14.2210(4) Å	β= 77.8030(10) °	
	c = 18.2151(5) Å	$\gamma = 70.7840(10)$ °	
Volume	3043.69(14) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.420 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.372 mm ⁻¹		
F(000)	1346		
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	1.20 to 27.57°.	1.20 to 27.57°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=	18, -23<=l<=23	
Reflections collected	86817	86817	
Independent reflections	13982 [R(int) = 0.0772]	13982 [$R(int) = 0.0772$]	
Completeness to theta = 27.57°	99.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from eq	uivalents	
Max. and min. transmission	0.9816 and 0.9498		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13982 / 0 / 781	13982 / 0 / 781	
Goodness-of-fit on F ²	1.165	1.165	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1060, wR2 = 0.2	R1 = 0.1060, wR2 = 0.2504	
R indices (all data)	R1 = 0.1834, wR2 = 0.3	062	
Largest diff. peak and hole	1.278 and -0.988 e.Å ⁻³	1.278 and -0.988 e.Å ⁻³	

<u>Structure 32</u>: [Bad benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,10 g (0,30 mmol) de $K_3Cr(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.465 mmol) de Bad benz3. 2HCl . 4H₂O. Après deux jours, des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec environ 60 % de rendement.

Empirical formula	C54 H74 Cr2 N24 O7='3(C14 H20 N4), 2(C6 Cr N6), 6(H2		
O), H2 O'			
Formula weight	1275.37		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 7.1142(4) Å	α= 90°	
	b = 21.4319(13) Å	β= 91.702(2) °	
	c = 20.9403(13) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volume	3191.4(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.409 mm ⁻¹		
F(000)	1340		
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	2.14 to 27.00°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -27<=k<=22, -27<=	=l<=27	
Reflections collected	20747		
Independent reflections	6630 [R(int) = 0.0630]		
Completeness to theta = 27.00°	96.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	nts	
Max. and min. transmission	0.9798 and 0.9412		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6630 / 8 / 421		
Goodness-of-fit on F ²	1.042		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0631, $wR2 = 0.1492$		
R indices (all data)	R1 = 0.1085, wR2 = 0.1825		
Largest diff. peak and hole	0.677 and -0.507 e.Å ⁻³		

<u>Structure 33:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,10 g (0,30 mmol) de $K_3Fe(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.465 mmol) de Bad benz3. 2HCl . 4H₂O. Après deux jours, des cristaux jaunes de [Bad benz3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec environ 60 % de rendement.

Empirical formula	C54 H74 Fe2 N24 O7'3(C	C54 H74 Fe2 N24 O7'3(C14 H20 N4), 2(C6 Fe N6), 7(H2 O)'		
Formula weight	1283.07			
Temperature	173(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system	Triclinic			
Space group	P-1			
Unit cell dimensions	a = 7.0949(3) Å	α= 83.580(2) °		
	b = 12.3765(5) Å	β = 87.6101(10) °		
	c = 17.9534(7) Å	$\gamma = 83.9340(10)^{\circ}$		
Volume	1557.12(11) Å ³			
Z	1			
Density (calculated)	1.368 Mg/m ³			
Absorption coefficient	0.536 mm ⁻¹			
F(000)	674			
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.05 mm ³			
Theta range for data collection	2.28 to 30.90°.			
Index ranges	-7<=h<=10, -17<=k<=1	7, -25<=l<=25		
Reflections collected	22955			
Independent reflections	9536 [R(int) = 0.0344]			
Completeness to theta = 30.90°	96.7 %	96.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from eq	uivalents		
Max. and min. transmission	0.9737 and 0.9484			
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	9536 / 9 / 431	9536 / 9 / 431		
Goodness-of-fit on F ²	1.087	1.087		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1	R1 = 0.0588, wR2 = 0.1540		
R indices (all data)	R1 = 0.0814, $wR2 = 0.1$	728		
Largest diff. peak and hole	0.789 and -0.468 e.Å ⁻³			

<u>Structure 34:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Mn(CN) $_{6}^{3-}$]₂[H₂O]₇



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse dégazée contenant 2.5 mg de $K_3Mn(CN)_6$, 0.5 d'eau distillée dégazée, 0.5 ml de MeOH dégazé puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique dégazée contenant 2.5 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3.2H⁺]₃[Mn(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇, ainsi qu'un poudre brune sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C54 H76 Mn2 N24	
O8=3(C14H20N4),2(C6MnN6),7(H2O)		
Formula weight	1294.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.1120(2) Å	α = 83.626(2) °
	b = 12.4483(3) Å	β = 87.7380(10) °
	c = 18.0881(3) Å	$\gamma = 83.9770(10)^{\circ}$
Volume	1582.07(6) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.359 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.470 mm ⁻¹	
F(000)	678	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.13 to 29.14°.	
Index ranges	-9<=h<=9, -17<=k<=17, -24<=	=1<=24
Reflections collected	13213	
Independent reflections	8471 [R(int) = 0.0384]	
Completeness to theta = 29.14°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8471 / 0 / 407	
Goodness-of-fit on F ²	1.076	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0747, wR2 = 0.2190	
R indices (all data)	R1 = 0.1134, wR2 = 0.2504	
Largest diff. peak and hole	1.300 and -0.802 e.Å ⁻³	

<u>Structure 35:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,10 g (0,30 mmol) de $K_3Co(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.465 mmol) de Bad benz3. 2HCl . 4H₂O. Après deux jours, des cristaux incolores de [Bad benz3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec environ 60 % de rendement.

Empirical formula	C54 H74 Co2 N24 O7='3(C1	C54 H74 Co2 N24 O7='3(C14 H20 N4), 2(C6 Co N6), 7(H2 O)'	
Formula weight	1289.23		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.0982(4) Å	α= 83.535(2) °	
	b = 12.3509(7) Å	β= 87.4280(10) °	
	c = 17.8586(10) Å	$\gamma = 83.967(2)^{\circ}$	
Volume	1546.21(15) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.385 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.607 mm ⁻¹		
F(000)	676		
Crystal size	$0.10 \ge 0.06 \ge 0.05 \text{ mm}^3$		
Theta range for data collection	2.89 to 27.54°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -16<=k<=16	, -23<=l<=23	
Reflections collected	17153		
Independent reflections	6979 [R(int) = 0.0423]		
Completeness to theta = 27.54°	97.8 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equ	uivalents	
Max. and min. transmission	0.9703 and 0.9418		
Refinement method	Full-matrix least-squares	s on F ²	
Data / restraints / parameters	6979 / 9 / 431		
Goodness-of-fit on F ²	1.015		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1	352	
R indices (all data)	R1 = 0.0718, $wR2 = 0.1$	533	
Largest diff. peak and hole	0.712 and -0.372 e.Å ⁻³		

<u>Structure 36:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Cr(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ dans une nacelle ATG de 30°C à 180°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C54 H60 Cr2 N24='3(C14 H20 N4),2(C6 Cr N6)'	
Formula weight	1149.26	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.2563(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	b = 20.5934(9) Å	β = 106.777(3) °
	c = 21.5442(9) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume	3082.4(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.238 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.408 mm ⁻¹	
F(000)	1200	
Crystal size	0.11 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.21 to 29.16°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -29<=k<=28, -23<=l<=30	
Reflections collected	24667	
Independent reflections	8424 [R(int) = 0.0713]	
Completeness to theta = 29.16°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9839 and 0.9565	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8424 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0576, wR2 = 0.1329	
R indices (all data)	R1 = 0.1183, wR2 = 0.1578	
Largest diff. peak and hole	0.517 and -0.731 e.Å ⁻³	

<u>Structure 37:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Fe(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux jaunes de [Bad benz3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ dans une nacelle ATG de 30°C à 180°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C54 H60 Fe2 N24=		
Formula weight	1156.96'3(C14 H20 N4),	1156.96'3(C14 H20 N4), 2(C6 Fe N6)'	
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.2138(6) Å	$\alpha = 84.987(2)^{\circ}$	
	b = 12.1706(11) Å	$\beta = 89.044(3)^{\circ}$	
	c = 17.3090(16) Å	$\gamma = 83.821(2)^{\circ}$	
Volume	1505.0(2) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.277 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.539 mm ⁻¹	0.539 mm ⁻¹	
F(000)	604	604	
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.06 mm ³	0.10 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.78 to 27.00°.	2.78 to 27.00°.	
Index ranges	-8<=h<=9, -15<=k<=13,	-8<=h<=9, -15<=k<=13, -22<=l<=21	
Reflections collected	10289	10289	
Independent reflections	6335 [R(int) = 0.0346]	6335 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = 27.00°	96.8 %	96.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9684 and 0.9481		
Refinement method	Full-matrix least-squares	on F ²	
Data / restraints / parameters	6335 / 0 / 361	6335 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²	1.283	1.283	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.06	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0656	
R indices (all data)	R1 = 0.0930, wR2 = 0.07	R1 = 0.0930, wR2 = 0.0718	
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.507 e.Å $^{-3}$	0.389 and -0.507 e.Å ⁻³	

<u>Structure 38:</u> [Bad benz3.2H⁺]₃[Co(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux incolores de [Bad benz3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₇ dans une nacelle ATG de 30°C à 180°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C54 H60 Co2 N24='3(C1	4 H20 N4), 2(C6 Co N6)'	
Formula weight		1163.12	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 7.2141(4) Å	α = 84.582(4) °
		b = 12.1497(8) Å	β = 88.960(4) °
		c = 17.2052(13) Å	$\gamma = 84.052(4)^{\circ}$
Volume		1493.15(17) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.294 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.613 mm ⁻¹	
F(000)		606	
Crystal size		0.20 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data colle	ction	2.38 to 27.67°.	
Index ranges		-9<=h<=9, -15<=k<=15, -20<=	=l<=22
Reflections collected		13175	
Independent reflections		6699 [R(int) = 0.0622]	
Completeness to theta = 2	7.67°	95.7 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission	on	0.9700 and 0.8873	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / paramet	ers	6699 / 0 / 361	
Goodness-of-fit on F ²		1.013	
Final R indices [I>2sigma	.(I)]	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1604	
R indices (all data)		R1 = 0.1379, wR2 = 0.1918	
Largest diff. peak and hol	e	0.987 and -0.576 e.Å ⁻³	

<u>Structure 39:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[$Cr(CN)_6^{3-}$]₂[H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,12 g (0,36 mmol) de $K_3Cr(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.470 mmol) de Bad benz3OH. 2HCl . 2H₂O. Après deux jours, des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec un rendement d'environ 55-60 %.

Empirical formula	C54 H76 Cr2 N24 O14: '3(C 1	H76 Cr2 N24 O14:'3(C14H20N4O2),2(C6CrN6),8(H2O)	
Formula weight	1389.39		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P21/n		
Unit cell dimensions	a = 7.1190(2) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 22.3250(6) Å	$\beta = 92.8190(17)^{\circ}.$	
	c = 21.0110(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	3335.27(16) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.383 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.405 mm ⁻¹		
F(000)	1456		
Crystal size	0.14 x 0.06 x 0.06 mm ³		
Theta range for data collection	2.07 to 30.05°.	2.07 to 30.05°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -31<=k<=	-10<=h<=10, -31<=k<=28, -29<=l<=29	
Reflections collected	17231		
Independent reflections	9727 [R(int) = 0.0455]	9727 [R(int) = 0.0455]	
Completeness to theta = 30.05°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from ec	quivalents	
Max. and min. transmission	0.9761 and 0.9455		
Refinement method	Full-matrix least-square	es on F ²	
Data / restraints / parameters	9727 / 7 / 452	9727 / 7 / 452	
Goodness-of-fit on F ²	1.028		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0549, wR2 = 0.1	1138	
R indices (all data)	R1 = 0.1010, wR2 = 0.1010	1299	
Largest diff. peak and hole	0.835 and -0.713 e.Å $^{-3}$		

<u>Structure 40:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN) $_{6}^{3-}$]₂[H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,12 g (0,36 mmol) de $K_3Fe(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.470 mmol) de Bad benz3OH. 2HCl . 2H₂O. Après deux jours, des cristaux jaunes de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec un rendement d'environ 55-60 %.

Empirical formula	C54 H76 Fe2 N24 O	14='3(C14 H20 N4 O2), 2(C6	Fe N6), 8(H2 O)'
Formula weight		1397.09	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Monoclinic	
Space group		P2(1)/n	
Unit cell dimensions		a = 7.0978(5) Å	α= 90°
		b = 22.2254(16) Å	β = 92.363(3) °
		c = 20.6357(12) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume		3252.5(4) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.427 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.527 mm ⁻¹	
F(000)		1464	
Crystal size		0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection		1.35 to 27.51°.	
Index ranges		-8<=h<=9, -28<=k<=26, -26<=l<=20	
Reflections collected		19396	
Independent reflections		7407 [R(int) = 0.0531]	
Completeness to theta = 27.51°		99.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission		0.9741 and 0.9492	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		7407 / 10 / 452	
Goodness-of-fit on F ²		1.022	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0503, wR2 = 0.1314	
R indices (all data)		R1 = 0.0944, wR2 = 0.1601	
Largest diff. peak and hole		1.011 and -0.887 e.Å ⁻³	

<u>Structure 41:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN) $_{6}^{3-}$]₂[H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

A 100 ml d'une solution aqueuse contenant 0,12 g (0,36 mmol) de $K_3Co(CN)_6$ sont ajoutés 100 ml d'une solution aqueuse contenant 180 mg (0.470 mmol) de Bad benz3OH. 2HCl . 2H₂O. Après deux jours, des cristaux incolores de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après filtration et séchage à l'air avec un rendement d'environ 55-60 %.

Empirical formula	C54 H76 Co2 N24 O14='3	(C14 H20 N4 O2), 2(C6 Co N	√6), 8(H2 O)'
Formula weight		1403.25	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Monoclinic	
Space group		P2(1)/n	
Unit cell dimensions		a = 7.1180(10) Å	α= 90°
		b = 22.252(4) Å	β = 92.239(6) °
		c = 20.508(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume		3245.8(10) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.436 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.592 mm ⁻¹	
F(000)		1468	
Crystal size		0.14 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data coll	lection	2.08 to 28.50°.	
Index ranges		-9<=h<=9, -29<=k<=29, -27<=l<=16	
Reflections collected		21137	
Independent reflections		8056 [R(int) = 0.0660]	
Completeness to theta =	28.50°	99.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmiss	sion	0.9653 and 0.9217	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parame	eters	8056 / 9 / 452	
Goodness-of-fit on F ²		1.012	
Final R indices [I>2sign	na(I)]	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1191	
R indices (all data)		R1 = 0.1019, wR2 = 0.1376	
Largest diff. peak and he	ole	0.711 and -0.538 e.Å ⁻³	

<u>Structure 42:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN) $_{6}^{3}$ -]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ dans une nacelle ATG de 30°C à 190°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C27 H30 Cr N12 O3='1.5(C14 H20 N4 O2), C6 Cr N6			
Formula weight	622.63	622.63		
Temperature	173(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system	Monoclinic			
Space group	P2(1)/n			
Unit cell dimensions	a = 7.2526(9) Å	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 19.894(3) Å	β = 93.909(4) °		
	c = 20.773(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$		
Volume	2990.2(7) Å ³			
Z	4			
Density (calculated)	1.383 Mg/m ³			
Absorption coefficient	0.434 mm ⁻¹			
F(000)	1296			
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.08 mm ³			
Theta range for data collection	1.97 to 27.55°.			
Index ranges	-9<=h<=9, -19<=k<=25, -26<=l<=26			
Reflections collected	18562			
Independent reflections	6852 [R(int) = 0.1707]			
Completeness to theta = 27.55°	99.4 %			
Absorption correction	Semi-empirical from equivale	ents		
Max. and min. transmission	0.9661 and 0.9418			
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²			
Data / restraints / parameters	6852 / 0 / 364			
Goodness-of-fit on F ²	1.020			
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0731, wR2 = 0.1377			
R indices (all data)	R1 = 0.2541, wR2 = 0.2139			
Largest diff. peak and hole	0.701 and -0.563 e.Å ⁻³			

<u>Structure 43:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux jaunes de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ dans une nacelle ATG de 30°C à 190°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C27 H30 Fe N12 O3='1.5(C14 H20 N4 O2), C6 Fe N6'		
Formula weight	626.48		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 7.2655(10) Å	α= 90°	
	b = 19.6845(18) Å	β = 93.837(7) °	
	c = 20.427(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volume	2914.9(7) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.428 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.570 mm ⁻¹		
F(000)	1304		
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.02 mm ³		
Theta range for data collection	1.44 to 27.00°.		
Index ranges	-6<=h<=9, -19<=k<=25, -26<=l<=25		
Reflections collected	13916		
Independent reflections	6294 [R(int) = 0.1480]		
Completeness to theta = 27.00°	99.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9558 and 0.9245		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6294 / 0 / 376		
Goodness-of-fit on F ²	1.055		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1084, $wR2 = 0.2008$		
R indices (all data)	R1 = 0.3045, $wR2 = 0.2797$		
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.806 e.Å ⁻³		

<u>Structure 44:</u> [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux incolores de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par chauffage de cristaux de [Bad benz3OH.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ dans une nacelle ATG de 30°C à 190°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux de N₂ de 20 ml/min. Après retour à température ambiante sous flux de N₂, les cristaux obtenus sont directement immergés dans une huile perfluorée (perfluoropolyether) pour éviter leur réhydratation.

Empirical formula	C27 H30 Co N12 O3='C14	4 H20 N4 O2, 0.5(C14 H20 N	4 O2), C6 Co N6'
Formula weight		629.56	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Monoclinic	
Space group		P2(1)/n	
Unit cell dimensions		a = 7.2886(2) Å	α= 90°
		b = 19.5917(5) Å	β = 93.611(2) °
		c = 20.3127(5) Å	$\gamma = 90^{\circ}$
Volume		2894.81(13) Å ³	
Z		4	
Density (calculated)		1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.646 mm ⁻¹	
F(000)		1308	
Crystal size		0.14 x 0.12 x 0.08 mm ³	
Theta range for data coll	ection	2.01 to 30.11°.	
Index ranges		-10<=h<=10, -27<=k<=24, -28<=l<=28	
Reflections collected		59518	
Independent reflections		8524 [R(int) = 0.0681]	
Completeness to theta =	30.11°	99.7 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmiss	sion	0.9502 and 0.9151	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parame	eters	8524 / 0 / 394	
Goodness-of-fit on F ²		1.042	
Final R indices [I>2sigm	na(I)]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1118	
R indices (all data)		R1 = 0.0846, $wR2 = 0.1286$	
Largest diff. peak and ho	ble	0.659 and -0.454 e.Å ⁻³	

Structure 45: [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.2 mg de K₃Co(CN)₆, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 1.2 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C54 H48 Co2 F12 N24=	C54 H48 Co2 F12 N24='3(C14 H16 F4 N4), 2(C6 Co N6)'	
Formula weight	1379.02		
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 7.11380(10) Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	b = 32.8505(8) Å	β= 95.365(2) °	
	c = 12.9153(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volume	3004.98(11) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.524 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.650 mm ⁻¹		
F(000)	1404		
Crystal size	0.15 x 0.06 x 0.03 mm ³		
Theta range for data collection	2.94 to 29.54°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -45<=k<=45	, -17<=l<=17	
Reflections collected	36210		
Independent reflections	8367 [R(int) = 0.0698]	8367 [R(int) = 0.0698]	
Completeness to theta = 29.54°	99.7 %	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	uvalents	
Max. and min. transmission	0.9808 and 0.9089		
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8367 / 0 / 415	8367 / 0 / 415	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0	R1 = 0.0512, wR2 = 0.0927	
R indices (all data)	R1 = 0.0879, wR2 = 0.1	R1 = 0.0879, $wR2 = 0.1073$	
Largest diff. peak and hole	0.479 and -0.375 e.Å ⁻³	0.479 and -0.375 e.Å ⁻³	

<u>Structure 46:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[$Cr(CN)_6^{3-}$]₂[H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1 mg de K₃Cr(CN)₆, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 1 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C54 H64 Cr2 F12 N24 O8='3(C14 H	16 F4 N4), 2(C6 Cr N6), 8(H2 O)'	
Formula weight	1509.29		
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/c		
Unit cell dimensions	a = 7.1312(2) Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	b = 22.8406(8) Å	β= 106.419(2) °	
	c = 21.6082(7) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volume	3376.04(19) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.485 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.425 mm ⁻¹		
F(000)	1552		
Crystal size	0.18 x 0.16 x 0.15 mm ³		
Theta range for data collection	1.33 to 27.55°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -29<=k<=29, -	-26<=l<=28	
Reflections collected	50774		
Independent reflections	7773 [R(int) = 0.0847]		
Completeness to theta = 27.55°	99.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equi	valents	
Max. and min. transmission	0.9390 and 0.9275		
Refinement method	Full-matrix least-squares	on F ²	
Data / restraints / parameters	7773/0/451	7773 / 0 / 451	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0659, wR2 = 0.164	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1647	
R indices (all data)	R1 = 0.1256, wR2 = 0.217	79	
Largest diff. peak and hole	1.109 and -0.713 e.Å ⁻³	1.109 and -0.713 e.Å ⁻³	



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1 contenant environ 4 mg de K₃Fe(CN)₆, 1 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1, puis 0.5 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1 contenant environ 4 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl. Des cristaux jaunes de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[K] sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C20 H20 F4 Fe K N10 O2='C	C6 H4 Fe K N6 O2, 2(C7 H8 F2 N2)	
Formula weight	603.41		
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 20.5575(7) Å	$\alpha = 90^{\circ}$	
	b = 7.1193(2) Å	β= 91.465(2) °	
	c = 17.2741(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$	
Volume	2527.32(13) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.586 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.831 mm ⁻¹		
F(000)	1228		
Crystal size	0.22 x 0.19 x 0.19 mm ³		
Theta range for data collection	3.03 to 30.11°.		
Index ranges	-28<=h<=28, -10<=k<=	=10, -24<=l<=24	
Reflections collected	17385		
Independent reflections	3708 [R(int) = 0.0454]	3708 [R(int) = 0.0454]	
Completeness to theta = 30.11°	99.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8581 and 0.8383		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3708 / 2 / 180	3708 / 2 / 180	
Goodness-of-fit on F ²	1.015	1.015	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0815	
R indices (all data)	R1 = 0.0607, wR2 = 0.0	0910	
Largest diff. peak and hole	0.909 and -0.461 e.Å ⁻³	0.909 and -0.461 e.Å ⁻³	



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1 contenant environ 4 mg de K₃Co(CN)₆, 1 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1, puis 0.5 ml d'une solution eau/trifluoroéthanol 1:1 contenant environ 4 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl. Des cristaux jaunes de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[K] sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C20 H20 Co F4 K N10 O2='C6	H4 Co K N6 O2, 2(C7 H8 F2 N2)		
Formula weight	606.49			
Temperature	173(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system	Monoclinic			
Space group	C2/c			
Unit cell dimensions	a = 20.4083(6) Å	<i>α</i> = 90°.		
	b = 7.1304(2) Å	$\beta = 91.5010(10)^{\circ}.$		
	c = 17.2176(4) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.		
Volume	2504.63(12) Å ³			
Z	4			
Density (calculated)	1.608 Mg/m ³			
Absorption coefficient	0.921 mm ⁻¹			
F(000)	1232			
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.12 mm ³			
Theta range for data collection	2.00 to 30.12°.			
Index ranges	-28<=h<=28, -10<=k<=9	-28<=h<=28, -10<=k<=9, -23<=l<=24		
Reflections collected	17593			
Independent reflections	3644 [R(int) = 0.0419]			
Completeness to theta = 30.12°	98.9 %			
Absorption correction	None			
Max. and min. transmission	0.8975 and 0.8372			
Refinement method	Full-matrix least-squares	on F ²		
Data / restraints / parameters	3644 / 0 / 182	3644 / 0 / 182		
Goodness-of-fit on F ²	1.116	1.116		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0375, wR2 = 0.07	R1 = 0.0375, $wR2 = 0.0760$		
R indices (all data)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.08	395		
Largest diff. peak and hole	0.571 and -0.363 e.Å ⁻³			

<u>Structure 49:</u> [Bad benz3tetraF.2H⁺]_{2,1}[Bad Benz3.2H⁺]_{0,9}[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]_{1,167}

Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1 mg de $K_3Co(CN)_6$, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 0.5 mg de Bad Benz3tetraF.2HCl et 0.5 mg de Bad Benz3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺]_{2,1}[Bad Benz3.2H⁺]_{0,9}[Co(CN)₆³⁻]₂[H₂O]_{1,167} sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C54 H48 Co2 F8.40 N24	4 O1.167='3(C14 H16 F2.80 N4), 2(C6 Co N6), O, 0.167 (O)'	
Formula weight		1287.36		
Temperature		173(2) K		
Wavelength		0.71073 Å		
Crystal system		Trigonal		
Space group		P-3		
Unit cell dimensions		a = 28.6432(11) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
		b = 28.6432(11) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	
		c = 7.3630(6) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume		5231.5(5) Å ³		
Z		3		
Density (calculated)		1.226 Mg/m ³		
Absorption coefficient		0.545 mm ⁻¹		
F(000)		1977		
Crystal size		0.09 x 0.06 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collec	tion	0.82 to 27.53°.		
Index ranges		-37<=h<=36, -37<=k<=36, -9<=l<=9		
Reflections collected		44778		
Independent reflections		7972 [R(int) = 0.2265]		
Completeness to theta = 27	7.53°	98.8 %		
Absorption correction		Semi-empirical from equivalent	nts	
Max. and min. transmissio	n	0.9733 and 0.9526		
Refinement method		Full-matrix least-squares on F	2	
Data / restraints / paramete	ors	7972 / 0 / 428		
Goodness-of-fit on F ²		1.236		
Final R indices [I>2sigma([I)]	R1 = 0.1805, wR2 = 0.4003		
R indices (all data)		R1 = 0.3329, w $R2 = 0.4676$		
Extinction coefficient		0.26(2)		
Largest diff. peak and hole	;	2.627 and -1.074 e.Å ⁻³		

<u>Structure 50:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66}



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.5 mg de K₃Fe(CN)₆, 0,5 ml d'eau distillée, 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 1.5 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux jaunes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C90.66 H132 Fe2 N24 O0.66	
'3(C26 H44 N4), 2(C6	Fe N6), 6(C0.11 O0.11)'	
Formula weight	1680.38	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	P-3	
Unit cell dimensions	a = 17.9647(9) Å	α= 90°.
	b = 17.9647(9) Å	β= 90°.
	c = 8.6670(10) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.
Volume	2422.4(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.152 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.355 mm-1	
F(000)	901.2	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.27 to 27.54°.	
Index ranges	-23<=h<=23, -18<=k<=22, -11<=l<=9	
Reflections collected	16085	
Independent reflections	3720 [R(int) = 0.0468]	
Completeness to theta = 27.54°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9721 and 0.9653	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3720 / 0 / 184	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.1041	
R indices (all data)	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1159	
Largest diff. peak and hole	0.298 and -0.194 e.Å ⁻³	

<u>Structure 51:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Mn(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66}



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse dégazée contenant 2.5 mg de K₃Mn(CN)₆, 0,5 ml d'eau distillée dégazée, 0.5 ml de MeOH dégazée puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique dégazée contenant 2.5 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Mn(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} sont obtenus après une semaine.

Empirical formula	C90.66 H132.44 Mn2 N24	00.66='3(C26 H44 N4), 2(C6	Mn N6), 6(C0.11 H0.44
O0.11)'			
Formula weight		1692.08	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Trigonal	
Space group		P-3	
Unit cell dimensions		a = 18.0378(7) Å	$\alpha = 90^{\circ}$
		b = 18.0378(7) Å	$\beta = 90^{\circ}$
		c = 8.6236(7) Å	$\gamma = 120^{\circ}$
Volume		2429.9(2) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.156 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.317 mm ⁻¹	
F(000)		906	
Crystal size		0.10 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data col	lection	2.26 to 28.04°.	
Index ranges		-23<=h<=23, -15<=k<=22, -10<=l<=11	
Reflections collected		10717	
Independent reflections		3930 [R(int) = 0.0497]	
Completeness to theta =	= 28.04°	99.8 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivaler	nts
Max. and min. transmis	sion	0.9843 and 0.9690	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	1
Data / restraints / param	neters	3930/0/189	
Goodness-of-fit on F ²		1.045	
Final R indices [I>2sign	ma(I)]	R1 = 0.0565, wR2 = 0.0893	
R indices (all data)		R1 = 0.1400, wR2 = 0.1050	
Largest diff. peak and h	ole	0.330 and -0.312 e.Å ⁻³	

<u>Structure 52:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66}



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.5 mg de K₃Co(CN)₆, 0,5 ml d'eau distillée, 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 2 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux jaunes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C90.66 H134.64 Co2 N	C90.66 H134.64 Co2 N24 O.66:'2(C26 H44 N4), 2(C6		
Co N6), 6(C0.11 H0.44 O0.11)'				
Formula weight	1696.07			
Temperature	173(2) K			
Wavelength	0.71073 Å			
Crystal system	Trigonal			
Space group	P-3			
Unit cell dimensions	a = 17.8790(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$		
	b = 17.8790(3) Å	$\beta = 90^{\circ}$		
	c = 8.7221(4) Å	$\gamma = 120^{\circ}$		
Volume	2414.56(12) Å ³			
Z	1			
Density (calculated)	1.166 Mg/m ³			
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹			
F(000)	908			
Crystal size	0.16 x 0.12 x 0.10 mm ³			
Theta range for data collection	2.28 to 30.04°.			
Index ranges	-20<=h<=25, -25<=k<=	-20<=h<=25, -25<=k<=25, -12<=l<=12		
Reflections collected	24800			
Independent reflections	4715 [R(int) = 0.0473]	4715 [R(int) = 0.0473]		
Completeness to theta = 30.04°	99.9 %			
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9611 and 0.9388			
Refinement method	Full-matrix least-square	s on F ²		
Data / restraints / parameters	4715 / 0 / 189			
Goodness-of-fit on F ²	1.024			
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.1	R1 = 0.0442, $wR2 = 0.1259$		
R indices (all data)	R1 = 0.0650, wR2 = 0.1	376		
Largest diff. peak and hole	0.656 and -0.516 e.Å ⁻³	0.656 and -0.516 e.Å ⁻³		

<u>Structure 53:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Cr(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmontée d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.5 mg de K₃Cr(CN)₆, 0,5 ml d'eau distillée, 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 2 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux jaunes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C90 H132 Cr2 N24:3(C26 H4	4 N4), 2(C6 Cr N6)
Formula weight	1654.20	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	P-3	
Unit cell dimensions	a = 18.1638(14) Å	$\alpha = 90^{\circ}$
	b = 18.1638(14) Å	$\beta = 90^{\circ}$
	c = 8.5506(12) Å	$\gamma = 120^{\circ}$
Volume	2443.1(4) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.124 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.276 mm ⁻¹	
F(000)	888	
Crystal size	0.10 x 0.09 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.29 to 27.49°.	
Index ranges	-23<=h<=23, -23<=k<=22, -11<=l<=11	
Reflections collected	19843	
Independent reflections	3753 [R(int) = 0.0862]	
Completeness to theta = 27.49°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9782 and 0.9729	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3753 / 0 / 177	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1299	
R indices (all data)	R1 = 0.1019, $wR2 = 0.1619$	
Largest diff. peak and hole	0.890 and -0.797 e.Å ⁻³	

<u>Structure 54:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN) $_{6}^{3-}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par séchage à l'air libre pendant une nuit de cristaux de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66}.

Empirical formula	C90 H132 Fe2 N24:'3(C26 H44 N4), 2(C6 Fe N6)'		
Formula weight	1661.90		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 17.9242(4) Å	α= 90°	
	b = 17.9242(4) Å	$\beta = 90^{\circ}$	
	c = 8.6140(4) Å	$\gamma = 120^{\circ}$	
Volume	2396.71(13) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.151 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.357 mm ⁻¹		
F(000)	892		
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	1.31 to 27.51°.		
Index ranges	-21<=h<=23, -23<=k<=23, -11<=l<=10		
Reflections collected	16699		
Independent reflections	3684 [R(int) = 0.0568]		
Completeness to theta = 27.51°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9823 and 0.9651		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	3684 / 0 / 177		
Goodness-of-fit on F ²	1.056		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0435, $wR2 = 0.1083$		
R indices (all data)	R1 = 0.0747, wR2 = 0.1304		
Largest diff. peak and hole	0.377 and -0.244 e.Å ⁻³		

<u>Structure 55:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Co(CN) $_{6}^{3}$]₂



Conditions de cristallisation :

Des cristaux de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂ sont obtenus par séchage à l'air libre pendant une nuit de cristaux de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Co(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66}.

Empirical formula	C90 H132 Co2 N24:'3(C26 H44 N4), 2(C6 Co N6)'		
Formula weight	1668.06		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	$a = 17.8434(6) \text{ Å} \qquad \alpha = 90^{\circ}$		
	b = 17.8434(6) Å	$\beta = 90^{\circ}$	
	c = 8.6540(6) Å	$\gamma = 120^{\circ}$	
Volume	2386.2(2) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.161 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.403 mm ⁻¹		
F(000)	894		
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.05 mm ³		
Theta range for data collection	2.28 to 30.05°.		
Index ranges	-25<=h<=11, -15<=k<=25, -10<=l<=12		
Reflections collected	15160		
Independent reflections	4646 [R(int) = 0.0715]		
Completeness to theta = 30.05°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9801 and 0.9608		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4646 / 0 / 177		
Goodness-of-fit on F ²	1.019		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0566, wR2 = 0.1313		
R indices (all data)	R1 = 0.1050, wR2 = 0.1479		
Largest diff. peak and hole	0.913 and -0.537 e.Å ⁻³		

<u>Structure 56</u>: [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[K]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 3 mg de K₄Fe(CN)₆, 0,5 ml d'eau distillée, 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 3 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux rouges de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[K] en forme de baguettes sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C45 H66 Fe K N12	C45 H66 Fe K N12	
Formula weight	870.05	870.05	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 19.0191(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 19.0191(3) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	
	c = 7.1810(3) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume	2249.55(11) Å3		
Z	2		
Density (calculated)	1.284 Mg/m3	1.284 Mg/m3	
Absorption coefficient	0.474 mm-1	0.474 mm-1	
F(000)	930	930	
Crystal size	0.15 x 0.03 x 0.02 mm3	0.15 x 0.03 x 0.02 mm3	
Theta range for data collection	2.14 to 27.29°.	2.14 to 27.29°.	
Index ranges	-22<=h<=24, -23<=k<=2	-22<=h<=24, -23<=k<=24, -9<=l<=3	
Reflections collected	15227	15227	
Independent reflections	3334 [R(int) = 0.0623]	3334 [R(int) = 0.0623]	
Completeness to theta = 27.29°	98.4 %	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9906 and 0.9323	0.9906 and 0.9323	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	3334 / 0 / 180	3334/0/180	
Goodness-of-fit on F2	1.012	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0472, wR2 = 0.1	R1 = 0.0472, $wR2 = 0.1127$	
R indices (all data)	R1 = 0.0886, wR2 = 0.12	R1 = 0.0886, $wR2 = 0.1270$	
Largest diff. peak and hole	0.409 and -0.668 e.Å-3	0.409 and -0.668 e.Å-3	

<u>Structure 57:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Ru(CN) $_{6}^{4-}$]₂[K]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 3 mg de K₄Ru(CN)₆, puis 0,5 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 3 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Ru(CN)₆⁴⁻]₂[K] en forme de baguettes sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C45 H66 K N12 Ru='3	C45 H66 K N12 Ru='3(C13 H22 N2), C6 K N6 Ru'	
Formula weight	915.27	915.27	
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 19.2156(9) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 19.2156(9) Å	β= 90°.	
	c = 7.1461(6) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume	2285.1(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.330 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.480 mm ⁻¹		
F(000)	966		
Crystal size	0.20 x 0.04 x 0.03 mm ³		
Theta range for data collection	3.10 to 27.57°.		
Index ranges	-15<=h<=24, -24<=k<=11, -9<=l<=9		
Reflections collected	10016		
Independent reflections	3526 [R(int) = 0.0766]		
Completeness to theta = 27.57°	99.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9857 and 0.9101	0.9857 and 0.9101	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3526 / 0 / 180	3526 / 0 / 180	
Goodness-of-fit on F ²	1.027		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.	R1 = 0.0573, $wR2 = 0.1392$	
R indices (all data)	R1 = 0.0836, $wR2 = 0.1525$		
Largest diff. peak and hole	1.957 and -1.301 e.Å ⁻³		

<u>Structure 58</u>: [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN) $_{6}^{4-}$]₂[Na]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse dégazée contenant 3.5 mg de Na₄Fe(CN)₆, puis 0,5 ml d'eau distillée dégazée, puis 0.5 ml de MeOH dégazé puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique dégazée contenant 3.5 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux rouges de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Na] ainsi que quelques cristaux jaunes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0,66} sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C90 H132 Fe2 N24 Na2='3	(C26 H44 N4), 2(C6 Fe N6),	2(Na)'
Formula weight	1707.88		
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Trigonal	
Space group		P-3	
Unit cell dimensions		a = 19.1776(8) Å	α = 90°.
		b = 19.1776(8) Å	β= 90°.
		c = 6.9473(6) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.
Volume		2212.8(2) Å ³	
Z		1	
Density (calculated)		1.282 Mg/m ³	
Absorption coefficient		0.398 mm ⁻¹	
F(000)		914	
Crystal size		0.10 x 0.04 x 0.03 mm ³	
Theta range for data col	lection	2.12 to 27.47°.	
Index ranges		-22<=h<=23, -24<=k<=15, -4<=l<=9	
Reflections collected		10800	
Independent reflections		3379 [R(int) = 0.0465]	
Completeness to theta =	: 27.47°	99.7 %	
Absorption correction		None	
Max. and min. transmiss	sion	0.9882 and 0.9613	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / param	eters	3379 / 0 / 180	
Goodness-of-fit on F ²		1.073	
Final R indices [I>2sign	na(I)]	R1 = 0.0452, $wR2 = 0.1066$	
R indices (all data)		R1 = 0.0780, wR2 = 0.1207	
Largest diff. peak and h	ole	0.450 and -0.529 e.Å ⁻³	

Structure 59: [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Rb]



Conditions de cristallisation :

conditions L'utilisation des même de cristallisation [Bad que pour benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Na] conduit à la formation d'un mélange de cristaux rouges $benz3tetraC3.2H^+]_3[Fe(CN)_6^{4-}]_2[Rb],$ de [Bad cristaux jaunes de de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]₂[MeOH]_{0.66} et d'assemblages cristallins « en collier de perle » (cf. chapitre 1) après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C45 H66 Fe N12 Rb=3	C45 H66 Fe N12 Rb=3(C13 H22 N2), C6 Fe N6 Rb	
Formula weight	916.42	916.42	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	Trigonal	
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 18.9482(8) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 18.9482(8) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	
	c = 7.3664(6) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume	2290.5(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.329 Mg/m ³	1.329 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.431 mm ⁻¹	1.431 mm ⁻¹	
F(000)	966		
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.48 to 27.51°.	2.48 to 27.51°.	
Index ranges	-24<=h<=17, -20<=k<=	-24<=h<=17, -20<=k<=24, -9<=l<=5	
Reflections collected	10885	10885	
Independent reflections	3508 [R(int) = 0.0858]	3508 [R(int) = 0.0858]	
Completeness to theta = 27.51°	99.4 %	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9450 and 0.9191		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3508 / 0 / 181	3508 / 0 / 181	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2178	
R indices (all data)	R1 = 0.1768, wR2 = 0.2	R1 = 0.1768, wR2 = 0.2851	
Largest diff. peak and hole	1.597 and -1.378 e.Å ⁻³	1.597 and -1.378 e.Å ⁻³	

<u>Structure 60</u>: [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Cs]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 4 mg de $Cs_4Fe(CN)_6$ ainsi qu'une goutte d'une solution d'hydrazine à 30 %, 0,5 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml de MeOH puis enfin 0.5 ml d'une solution méthanolique contenant 4 mg de Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux oranges homogènes de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Cs] sont ainsi obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C45 H66 Cs Fe N12='3(C13 H22 N2), C6 Cs Fe N6'		
Formula weight	963.86		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 18.0456(6) Å	α = 90°.	
	b = 18.0456(6) Å	β= 90°.	
	c = 8.3728(5) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume	2361.26(18) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.356 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.123 mm ⁻¹		
F(000)	1002		
Crystal size	0.17 x 0.15 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection	2.76 to 30.05°.		
Index ranges	-25<=h<=20, -25<=k<=20, -11<=l<=5		
Reflections collected	12284		
Independent reflections	4624 [R(int) = 0.0567]		
Completeness to theta = 30.05°	99.9 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9155 and 0.8320		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4624 / 2 / 176		
Goodness-of-fit on F ²	1.091		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0637, $wR2 = 0.1324$		
R indices (all data)	R1 = 0.1000, wR2 = 0.1524		
Largest diff. peak and hole	0.955 and -0.737 e.Å ⁻³		

<u>Structure 61:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]_{0,34}[Fe(CN)₆⁴⁻]_{1,66}[Cs]_{0,83}



Conditions de cristallisation :

L'utilisation des même conditions de cristallisation que pour [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆⁴⁻]₂[Na] conduit à la formation de cristaux oranges de [Bad benz3tetraC3.2H⁺]₃[Fe(CN)₆³⁻]_{0,34}[Fe(CN)₆⁴⁻]_{1,66}[Cs]_{0,83} après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C45 H66 Cs0.83 Fe N12='3(C13 H22 N2), C6 Cs0.83 Fe		
N6'			
Formula weight	928.68		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Trigonal		
Space group	P-3		
Unit cell dimensions	a = 18.0505(4) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 18.0505(4) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	
	c = 8.4055(4) Å	$\gamma = 120^{\circ}$.	
Volume	2371.77(14) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.309 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.986 mm ⁻¹		
F(000)	970.9		
Crystal size	0.11 x 0.10 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	1.30 to 30.01°.		
Index ranges	-25<=h<=25, -18<=k<=18, -11<=l<=11		
Reflections collected	17497		
Independent reflections	4538 [R(int) = 0.0438]		
Completeness to theta = 30.01°	98.2 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.8964 and 0.8869		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4538 / 4 / 201		
Goodness-of-fit on F ²	1.245		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0698, wR2 = 0.2152		
R indices (all data)	R1 = 0.0951, wR2 = 0.2346		
Largest diff. peak and hole	0.693 and -1.743 e.Å ⁻³		

<u>Structure 62</u>: [Bad benz3FH.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻][H₂O]



Conditions de cristallisation :

Des cristaux incolores de [Bad benz3FH.2H⁺][Pt(CN)₄²⁻][H₂O] sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse contenant 3 mg de Bad benz3FH.2HCl et 3 mg de BaPt(CN)₄.

Empirical formula	C18 H20 F2 N8 O Pt='C	C18 H20 F2 N8 O Pt='C14 H18 F2 N4, C4 N4 Pt, H2 O	
Formula weight	597.51	597.51	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 6.72940(10) Å	$\alpha = 71.7390(10)$ °.	
	b = 11.1847(2) Å	β = 89.7630(10) °.	
	c = 14.4237(3) Å	$\gamma = 78.9220(10)$ °.	
Volume	1009.90(3) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.965 Mg/m ³	1.965 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.993 mm ⁻¹	6.993 mm ⁻¹	
F(000)	576	576	
Crystal size	0.22 x 0.10 x 0.09 mm ³	0.22 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 30.08°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -15<=k<=15	-9<=h<=9, -15<=k<=15, -20<=l<=20	
Reflections collected	26498	26498	
Independent reflections	5879 [R(int) = 0.0407]	5879 [R(int) = 0.0407]	
Completeness to theta = 30.08°	98.9 %	98.9 %	
Absorption correction	None	None	
Max. and min. transmission	0.5718 and 0.3084	0.5718 and 0.3084	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5879 / 3 / 277	5879 / 3 / 277	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0482	
R indices (all data)	R1 = 0.0332, wR2 = 0.0	R1 = 0.0332, $wR2 = 0.0510$	
Largest diff. peak and hole	1.184 and -0.805 e.Å ⁻³		

Structure 63: [Bad benz3FH.2H⁺][Pd(CN)₄²⁻][H₂O]₇



Conditions de cristallisation :

Des cristaux incolores de [Bad benz3FH.2H⁺][Pd(CN)₄²⁻][H₂O]₇ sont obtenus par évaporation lente d'une solution aqueuse contenant 3 mg de Bad benz3FH.2HCl et 3 mg de K₂Pd(CN)₄.

Empirical formula	C72 H86 F8 N32 O7 Pd4='4(C14 H	6 F8 N32 O7 Pd4='4(C14 H18 F2 N4), 4(C4 N4 Pd), 7(H2 O)'	
Formula weight	2089.33		
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	C2/c		
Unit cell dimensions	a = 29.0827(17) Å	<i>α</i> = 90°.	
	b = 11.9268(7) Å	$\beta = 90.999(2)^{\circ}.$	
	c = 12.5995(8) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	4369.6(5) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.588 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.897 mm ⁻¹	0.897 mm ⁻¹	
F(000)	2108		
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³	0.25 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.40 to 27.54°.	1.40 to 27.54°.	
Index ranges	-37<=h<=37, -15<=k<=10	-37<=h<=37, -15<=k<=10, -16<=l<=16	
Reflections collected	25144	25144	
Independent reflections	5032 [R(int) = 0.0623]	5032 [R(int) = 0.0623]	
Completeness to theta = 27.54°	99.7 %	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equi	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8410 and 0.8069	0.8410 and 0.8069	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5032 / 0 / 285	5032 / 0 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	1.055	1.055	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0442, wR2 = 0.096	R1 = 0.0442, $wR2 = 0.0967$	
R indices (all data)	R1 = 0.0696, wR2 = 0.121	R1 = 0.0696, wR2 = 0.1217	
Largest diff. peak and hole	0.872 and -0.573 e.Å ⁻³	0.872 and -0.573 e.Å ⁻³	

<u>Structure 64</u>: [Bad benz3FH.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de $K_4Fe(CN)_6$, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de Bad Benz3FH.2HCl. Des cristaux oranges de [Bad benz3FH.2H⁺]₂[Fe(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C34 H48 F4 Fe N14 O8	C34 H48 F4 Fe N14 O8'2(C14 H16 F2 N4), C6 Fe N6		
8(H2 O)'=				
Formula weight	912.71	912.71		
Temperature	173(2) K	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic	Triclinic		
Space group	P-1	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.7337(2) Å	α= 71.455(2) °.		
	b = 10.9018(3) Å	β= 75.3330(10) °.		
	c = 13.4734(4) Å	$\gamma = 85.9100(10)$ °.		
Volume	1041.83(5) Å ³			
Z	1	1		
Density (calculated)	1.455 Mg/m ³	1.455 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.446 mm ⁻¹	0.446 mm ⁻¹		
F(000)	476	476		
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.09 mm ³			
Theta range for data collection	1.97 to 30.16°.			
Index ranges	-10<=h<=10, -15<=k<=15, -19<=l<=18			
Reflections collected	55037	55037		
Independent reflections	6087 [R(int) = 0.0347]	6087 [R(int) = 0.0347]		
Completeness to theta = 30.16°	98.8 %	98.8 %		
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9609 and 0.8966	0.9609 and 0.8966		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6087 / 0 / 295	6087 / 0 / 295		
Goodness-of-fit on F ²	1.162	1.162		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1	R1 = 0.0530, wR2 = 0.1460		
R indices (all data)	R1 = 0.0616, $wR2 = 0.1$	R1 = 0.0616, $wR2 = 0.1510$		
Largest diff. peak and hole	0.890 and -0.577 e.Å ⁻³	0.890 and -0.577 e.Å ⁻³		

<u>Structure 65:</u> [Bad benz3FH.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de K₄Fe(CN)₆, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 2 mg de Bad Benz3FH.2HCl. Des cristaux jaunes pâle de [Bad benz3FH.2H⁺]₂[Ru(CN)₆⁴⁻][H₂O]₈ sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C34 H48 F4 N14 O8 Ru='2(C14 H16 F2 N4), C6 N6 Ru,		
8(H2 O)'			
Formula weight	957.93		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 7.8356(13) Å	$\alpha = 71.270(10)^{\circ}.$	
	b = 11.0037(14) Å	$\beta = 74.999(10)^{\circ}.$	
	c = 13.5013(19) Å	$\gamma = 85.477(10)^{\circ}$.	
Volume	1064.9(3) Å ³		
Z	1		
Density (calculated)	1.494 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.451 mm ⁻¹		
F(000)	494		
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.09 mm ³		
Theta range for data collection	1.95 to 27.74°.		
Index ranges	-10<=h<=10, -14<=k<=13, -17<=l<=17		
Reflections collected	8291		
Independent reflections	4775 [R(int) = 0.0592]		
Completeness to theta = 27.74°	95.3 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9605 and 0.8956		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	4775 / 0 / 295		
Goodness-of-fit on F ²	1.131		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1578		
R indices (all data)	R1 = 0.1036, wR2 = 0.1715		
Largest diff. peak and hole	0.994 and -1.257 e.Å ⁻³		

<u>Structure 66:</u> [Bad benz3FH.2H⁺]₃[$Cr(CN)_6^{3-}$]₂[H₂O]₈



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 1.8 mg de $K_3Cr(CN)_6$, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 1.8 mg de Bad Benz3FH.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraF.2H⁺]₃[Cr(CN)₆³⁻]₂[H₂O]₈ sont obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C54 H64 Cr2 F6 N24 O	C54 H64 Cr2 F6 N24 O8='3(C14 H16 F2 N4), 2(C6 Cr		
N6), 8(H2 O)'				
Formula weight	1395.29	1395.29		
Temperature	173(2) K	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic		
Space group	P2(1)/c	P2(1)/c		
Unit cell dimensions	a = 7.1162(6) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.		
	b = 22.3513(19) Å	β = 106.687(3) °.		
	c = 21.717(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.		
Volume	3308.7(5) Å ³			
Z	2	2		
Density (calculated)	1.401 Mg/m ³	1.401 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.415 mm ⁻¹	0.415 mm ⁻¹		
F(000)	1444	1444		
Crystal size	0.21 x 0.07 x 0.07 mm ³			
Theta range for data collection	1.96 to 27.58°.			
Index ranges	-9<=h<=9, -29<=k<=26	-9<=h<=9, -29<=k<=26, -28<=l<=28		
Reflections collected	36883	36883		
Independent reflections	7636 [R(int) = 0.1156]	7636 [R(int) = 0.1156]		
Completeness to theta = 27.58°	99.7 %	99.7 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9716 and 0.9180	0.9716 and 0.9180		
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	7636 / 0 / 451	7636 / 0 / 451		
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.012		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1	R1 = 0.0850, wR2 = 0.1946		
R indices (all data)	R1 = 0.1572, wR2 = 0.2	R1 = 0.1572, wR2 = 0.2351		
Largest diff. peak and hole	0.700 and -0.686 e.Å ⁻³	0.700 and -0.686 e.Å ⁻³		
<u>Structure 67:</u> [Bad benz3.2H⁺][$Zn(CN)_4^{2-}$][H₂O]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre sont mis successivement 0.4 ml d'une solution aqueuse contenant 6 mg de $K_2Zn(CN)_4$, 1 ml d'eau distillée, puis 0.5 ml d'une solution aqueuse contenant 6 mg de Bad Benz3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3.2H⁺][Zn(CN)₄²⁻][H₂O] sont obtenus après une semaine à température ambiante.

Empirical formula	C18 H22 N8 O Zn:'C14	C18 H22 N8 O Zn:'C14 H20 N4, C4 N4 Zn, H2 O	
Formula weight	431.81	431.81	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 6.8935(6) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 13.1093(15) Å	$\beta = 97.540(4)$ °.	
	c = 23.389(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	2095.4(4) Å ³		
Z	4		
Density (calculated)	1.369 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.197 mm ⁻¹	1.197 mm ⁻¹	
F(000)	896		
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.04 mm ³	0.06 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.35 to 27.50°.	2.35 to 27.50°.	
Index ranges	-5<=h<=8, -17<=k<=16	-5<=h<=8, -17<=k<=16, -30<=l<=30	
Reflections collected	16555	16555	
Independent reflections	4789 [R(int) = 0.0969]	4789 [R(int) = 0.0969]	
Completeness to theta = 27.50°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9537 and 0.9316		
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4789 / 0 / 253	4789 / 0 / 253	
Goodness-of-fit on F ²	1.002	1.002	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.0	R1 = 0.0529, w $R2 = 0.0852$	
R indices (all data)	R1 = 0.1204, wR2 = 0.0)996	
Largest diff. peak and hole	0.594 and -0.431 e.Å ⁻³	0.594 and -0.431 e.Å ⁻³	



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de $K_2Hg(CN)_4$, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.3 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Hg(CN)₄²⁻] sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C30 H44 Hg N8='C26 H44 N4, C4 Hg N4'	
Formula weight	717.32	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.6851(4) Å	α = 92.321(3)°.
	b = 8.9536(4) Å	$\beta = 94.050(2)^{\circ}.$
	c = 21.6054(6) Å	$\gamma = 90.317(2)^{\circ}$.
Volume	1674.47(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.423 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.626 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.89 to 27.61°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -11<=k<=11, -28<=l<=27	
Reflections collected	15798	
Independent reflections	7575 [R(int) = 0.0384]	
Completeness to theta = 27.61°	97.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7688 and 0.7085	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7575 / 0 / 356	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1347	
R indices (all data)	R1 = 0.0748, $wR2 = 0.1450$	
Largest diff. peak and hole	1.859 and -2.378 e.Å ⁻³	



<u>Structure 69:</u> [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ru(bipy)(CN)₄²⁻][MeOH]

Conditions de cristallisation :

A 40 ml d'une solution aqueuse contenant 30 mg de $K_2Ru(bipy)(CN)_4$ sont ajoutés 40 ml d'une solution eau/MeOH 1 :2 contenant 25 mg de Bad benz3tetraC3.2HCl. Après 10 minutes, le mélange est filtré, puis le filtrat est placé au réfrigérateur. Des cristaux rouges de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Ru(bipy)(CN)₄²⁻][MeOH] sont ainsi obtenus.

Empirical formula	C42 H60 N10 O2 Ru='C26 H	144 N4, C14 H8 N6 Ru, 2(C	H4 O)'
Formula weight		838.07	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 9.2425(4) Å	$\alpha = 67.2190(10)^{\circ}.$
		b = 16.1996(6) Å	β = 84.3100(10)°.
		c = 16.3369(7) Å	$\gamma = 76.1100(10)^{\circ}$.
Volume		2189.23(16) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.271 Mg/m ³	
Absorption coefficien	t	0.404 mm ⁻¹	
F(000)		884	
Crystal size		0.12 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data c	collection	2.27 to 27.60°.	
Index ranges		-11<=h<=12, -21<=k<=17, -20<=l<=21	
Reflections collected		18661	
Independent reflection	ns	10049 [R(int) = 0.0267]	
Completeness to theta	$a = 27.60^{\circ}$	98.9 %	
Absorption correction	l	Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transm	ission	0.9684 and 0.9531	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / para	imeters	10049 / 0 / 492	
Goodness-of-fit on F ²		1.021	
Final R indices [I>2si	gma(I)]	R1 = 0.0426, wR2 = 0.1005	
R indices (all data)		R1 = 0.0585, wR2 = 0.1076	
Largest diff. peak and	hole	2.087 and -1.846 e.Å ⁻³	

Structure 70: [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Cu₂C₃N₃⁻]₂[MeOH]



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de KCu(CN)₂, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.4 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC3.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC3.2H⁺][Cu₂C₃N₃⁻]₂[MeOH] sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C17 H26 Cu2 N5 O:'C1	C17 H26 Cu2 N5 O:'C13 H22 N2, C3 Cu2 N3, C H4 O'	
Formula weight	443.51	443.51	
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 8.3378(7) Å	$\alpha = 93.171(3)^{\circ}.$	
	b = 8.4859(7) Å	$\beta = 92.107(3)^{\circ}$.	
	c = 16.0299(15) Å	$\gamma = 115.690(2)^{\circ}$.	
Volume	1018.17(15) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.447 Mg/m ³		
Absorption coefficient	2.102 mm ⁻¹		
F(000)	458		
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.10 mm ³		
Theta range for data collection	2.67 to 27.53°.		
Index ranges	-10<=h<=10, -11<=k<=	10, -20<=l<=20	
Reflections collected	11641		
Independent reflections	4633 [R(int) = 0.0296]		
Completeness to theta = 27.53°	99.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8173 and 0.7297		
Refinement method	Full-matrix least-square	s on F ²	
Data / restraints / parameters	4633 / 2 / 237		
Goodness-of-fit on F ²	1.034		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0978	
R indices (all data)	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1045	
Largest diff. peak and hole	0.779 and -0.585 e.Å ⁻³	0.779 and -0.585 e.Å ⁻³	

Structure 71: [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Cu(CN)₂⁻]₂



Conditions de cristallisation :

Dans un tube de cristallisation de 4 mm de diamètre surmonté d'un bouchon en caoutchouc sont mis successivement 0.3 ml d'une solution aqueuse saturée de KCu(CN)₂, 0,6 ml d'eau distillée, 0.6 ml de MeOH, puis enfin 0.3 ml d'une solution méthanolique saturée en Bad Benz3tetraC6.2HCl. Des cristaux incolores de [Bad benz3tetraC6.2H⁺][Cu(CN)₂⁻]₂ sont ainsi obtenus après une à deux semaines au réfrigérateur.

Empirical formula	C41 H68 Cu2 N8:'C38 H68 N4, 2(C2 Cu N2)'	
Formula weight	800.11	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 46.846(5) \text{ Å}$ $\alpha = 90^{\circ}.$	
	b = 11.9654(12) Å	β= 93.416(6)°.
	c = 8.3245(9) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	4657.9(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.141 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.947 mm ⁻¹	
F(000)	1712	
Crystal size	0.04 x 0.02 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 26.07°.	
Index ranges	-46<=h<=54, -14<=k<=15, -10<=l<=6	
Reflections collected	10665	
Independent reflections	4423 [R(int) = 0.0982]	
Completeness to theta = 26.07°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9813 and 0.9631	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4423 / 5 / 202	
Goodness-of-fit on F ²	1.270	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1426, wR2 = 0.3927	
R indices (all data)	R1 = 0.2544, wR2 = 0.4320	
Largest diff. peak and hole	1.473 and -1.036 e.Å ⁻³	

<u>Structure 72:</u> [Bad benz3OH.2H⁺] $[Cu_3C_4N_4^-]_2$



Conditions de cristallisation :

28 mg de Bad BenzOH.2HCl.4H₂O sont dissous dans 10 ml d'eau distillée, puis sont ajoutés à 10 ml d'une solution aqueuse contenant 37 mg de KCu(CN)₂. Des cristaux incolores de [Bad benz3OH.2H⁺][Cu₃C₄N₄⁻]₂ sont obtenus par évaporation lente après une semaine.

Empirical formula	C11 H10 Cu3 N6 O='C4 Cu3 N4, C7 H10 N2 O'	
Formula weight	432.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.5782(15) Å	$\alpha = 96.855(4)^{\circ}$.
	b = 9.0487(16) Å	$\beta = 92.638(3)^{\circ}$.
	c = 9.1472(16) Å	$\gamma = 105.014(4)^{\circ}$.
Volume	678.7(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	2.118 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.663 mm ⁻¹	
F(000)	426	
Crystal size	0.04 x 0.04 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.25 to 28.59°.	
Index ranges	-11<=h<=9, -12<=k<=10, -12<=l<=10	
Reflections collected	4934	
Independent reflections	3413 [R(int) = 0.0388]	
Completeness to theta = 28.59°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9125 and 0.8354	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3413 / 0 / 168	
Goodness-of-fit on F ²	1.244	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1009, wR2 = 0.2637	
R indices (all data)	R1 = 0.1613, wR2 = 0.2909	
Extinction coefficient	0.0021(5)	
Largest diff. peak and hole	1.386 and -1.937 e.Å ⁻³	

Cations bisamidinium et amidinium N-alkylés

Structure 73: Bad Benz3 bisN-Me. 2HCl. 4H₂O



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Bad Benz3 bisN-Me. 2HCl. 4H₂O peuvent être obtenus par diffusion lente d'acétone dans de l'eau distillée.

~			
Empirical formula	C16 H32 Cl2 N4 O4:'C	C16 H32 Cl2 N4 O4:'C16 H24 N4, 4(H2 O), 2(Cl)'	
Formula weight	415.36	415.36	
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 9.8040(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 9.3589(2) Å	$\beta = 95.5590(10)^{\circ}.$	
	c = 11.3818(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	1039.42(5) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.340 mm ⁻¹		
F(000)	444		
Crystal size	0.21 x 0.13 x 0.12 mm ²	3	
Theta range for data collection	2.62 to 27.50°.		
Index ranges	-12<=h<=12, -12<=k<	-12<=h<=12, -12<=k<=10, -14<=l<=14	
Reflections collected	12120		
Independent reflections	2388 [R(int) = 0.0341]	2388 [R(int) = 0.0341]	
Completeness to theta = 27.50°	100.0 %	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from ec	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9603 and 0.9320		
Refinement method	Full-matrix least-square	es on F ²	
Data / restraints / parameters	2388 / 4 / 133		
Goodness-of-fit on F ²	1.048		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0452, wR2 = 0.	R1 = 0.0452, $wR2 = 0.1184$	
R indices (all data)	R1 = 0.0538, $wR2 = 0$.	1248	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.442 e.Å ⁻³	0.490 and -0.442 e.Å ⁻³	

Structure 74: Bad Benz3 tetraN-Me.2I



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Bad Benz3 tetraN-Me.2I peuvent être obtenus par évaporation lente dans de l'eau distillée.

Empirical formula	C18 H28 I2 N4		
Formula weight	554.24		
Temperature	173(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/n		
Unit cell dimensions	a = 7.0141(2) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 13.3210(4) Å	$\beta = 93.330(2)^{\circ}.$	
	c = 11.6389(3) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	1085.64(5) Å3		
Z	2		
Density (calculated)	1.695 Mg/m3		
Absorption coefficient	2.904 mm-1		
F(000)	540		
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm3		
Theta range for data collection	3.06 to 30.05°.		
Index ranges	-9<=h<=9, -15<=k<=18	-9<=h<=9, -15<=k<=18, -16<=l<=15	
Reflections collected	11718		
Independent reflections	3165 [R(int) = 0.0299]	3165 [R(int) = 0.0299]	
Completeness to theta = 30.05°	99.6 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8684 and 0.8450	0.8684 and 0.8450	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	3165 / 0 / 111		
Goodness-of-fit on F2	1.629		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0235, wR2 = 0.04	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0498	
R indices (all data)	R1 = 0.0282, wR2 = 0.0282	503	
Largest diff. peak and hole	1.275 and -0.905 e.Å-3		

Structure 75: Bad Benz3 bisN-Me bisN-Pr .2I



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2I peuvent être obtenus par recristallisation dans de l'eau distillée.

Empirical formula	C22 H36 I2 N4	
Formula weight	610.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 7.6986(4) Å	α= 90°.
	b = 13.1654(8) Å	$\beta = 98.824(2)^{\circ}.$
	c = 12.2445(8) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1226.35(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.653 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.579 mm ⁻¹	
F(000)	604	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.94 to 30.06°.	
Index ranges	-9<=h<=10, -18<=k<=18, -17<=l<=17	
Reflections collected	19439	
Independent reflections	3545 [R(int) = 0.0368]	
Completeness to theta = 30.06°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8819 and 0.7825	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3545 / 0 / 126	
Goodness-of-fit on F ²	1.090	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0889	
R indices (all data)	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0928	
Largest diff. peak and hole	1.474 and -0.928 e.Å ⁻³	

Structure 76: Bad Benz3 bisN-Me bisN-Pr .2PF₆



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Bad Benz3 bisN-Me bisNPr.2PF₆ peuvent être obtenus par recristallisation dans de l'eau distillée.

Empirical formula	C22 H36 F12 N4 P2='C22 H36 N4, 2(F6 P)'	
Formula weight	646.49	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.0960(7) Å	α = 90°.
	b = 14.3901(11) Å	β=115.041(3)°.
	c = 13.6914(12) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1445.1(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.486 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.248 mm ⁻¹	
F(000)	668	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	2.17 to 27.51°.	
Index ranges	-10<=h<=10, -18<=k<=18, -17<=l<=17	
Reflections collected	12326	
Independent reflections	3323 [R(int) = 0.0451]	
Completeness to theta = 27.51°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9780 and 0.9709	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3323 / 36 / 156	
Goodness-of-fit on F ²	2.313	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.2392, wR2 = 0.5980	
R indices (all data)	R1 = 0.3113, wR2 = 0.6249	
Largest diff. peak and hole	1.174 and -1.223 e.Å ⁻³	

Structure 77: Bad Benz3 bisN-Me bisN-Dodec .2Br .3H₂O



Conditions de cristallisation :

Des aiguilles cristallines incolores de Bad Benz3 bisNMe bisNDodec.2Br.3H₂O sont obtenues après recristallisation dans un mélange eau/acétone.

Empirical formula	C40 H78 Br2 N4 O3=	'C40 H72 N4, 2Br, 3(H2 O)'	
Formula weight		822.88	
Temperature		173(2) K	
Wavelength		0.71073 Å	
Crystal system		Triclinic	
Space group		P-1	
Unit cell dimensions		a = 7.4346(2) Å	$\alpha = 81.5990(10)^{\circ}.$
		b = 12.6309(3) Å	β= 88.3960(10)°.
		c = 24.8045(7) Å	$\gamma = 73.3400(10)^{\circ}$.
Volume		2207.33(10) Å ³	
Z		2	
Density (calculated)		1.238 Mg/m ³	
Absorption coefficient		1.874 mm ⁻¹	
F(000)		880	
Crystal size		0.10 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	n	1.78 to 30.38°.	
Index ranges		-10<=h<=10, -17<=k<=17, -35<=l<=35	
Reflections collected		49155	
Independent reflections		13224 [R(int) = 0.0244]	
Completeness to theta = 30.38	3°	99.2 %	
Absorption correction		Semi-empirical from equivalen	ts
Max. and min. transmission		0.8645 and 0.8347	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters		13224 / 0 / 408	
Goodness-of-fit on F ²		1.054	
Final R indices [I>2sigma(I)]		R1 = 0.0600, wR2 = 0.1898	
R indices (all data)		R1 = 0.0778, wR2 = 0.2039	
Largest diff. peak and hole		1.797 and -2.125 e.Å ⁻³	

Structure 78: Mad Benz3 N-Me .HI



Conditions de cristallisation :

Des cristaux incolores de Mad Benz3 N-Me HI sont obtenus par recristallisation dans un mélange acétonitrile/acétate d'éthyle 1:1.

Empirical formula	C11 H15 I N2	
Formula weight	302.15	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 6.60500(10) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.
	b = 15.5700(3) Å	$\beta = 97.5510(10)^{\circ}.$
	c = 11.7069(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	1193.50(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.682 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.649 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	2.19 to 29.76°.	
Index ranges	-9<=h<=8, -21<=k<=21, -16<=l<=16	
Reflections collected	18778	
Independent reflections	3355 [R(int) = 0.0302]	
Completeness to theta = 29.76°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6615 and 0.6193	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3355 / 0 / 128	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0597	
R indices (all data)	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0626	
Largest diff. peak and hole	1.387 and -1.289 e.Å ⁻³	

Structure 79: Mad Benz3 N-Me .HPF₆



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Mad Benz3 N-Me $.HPF_6$ peuvent être obtenus par recristallisation dans de l'eau distillée.

Empirical formula	C11 H15 F6 N2 P	C11 H15 F6 N2 P	
Formula weight	320.22	320.22	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic		
Space group	P2(1)/c		
Unit cell dimensions	a = 15.4539(12) Å	α = 90°.	
	b = 12.1945(7) Å	β = 113.353(2)°.	
	c = 15.6621(12) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	2709.8(3) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.570 Mg/m ³	1.570 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.264 mm ⁻¹	0.264 mm ⁻¹	
F(000)	1312	1312	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.06 mm ³	0.12 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.44 to 29.16°.	1.44 to 29.16°.	
Index ranges	-21<=h<=21, -15<=k<=1	-21<=h<=21, -15<=k<=14, -22<=l<=22	
Reflections collected	21182	21182	
Independent reflections	7374 [R(int) = 0.0934]	7374 [R(int) = 0.0934]	
Completeness to theta = 29.16°	99.9 %	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equ	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9843 and 0.9690	0.9843 and 0.9690	
Refinement method	Full-matrix least-squares	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7374 / 0 / 400	7374 / 0 / 400	
Goodness-of-fit on F ²	1.012	1.012	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0878, wR2 = 0.22	R1 = 0.0878, wR2 = 0.2234	
R indices (all data)	R1 = 0.2109, wR2 = 0.33	R1 = 0.2109, wR2 = 0.3527	
Largest diff. peak and hole	0.741 and -0.835 e.Å ⁻³	0.741 and -0.835 e.Å ⁻³	

Structure 80: Mad Benz3 N-Me .HOTf



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Mad Benz3 N-Me . HOTf peuvent être obtenus par diffusion lente de vapeurs d' $\rm Et_2O$ dans EtOH.

Empirical formula	C12 H15 F3 N2 O3 S='	C12 H15 F3 N2 O3 S='C11 H15 N2, C F3 O3 S	
Formula weight	324.32	324.32	
Temperature	173(2) K	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Orthorhombic		
Space group	Pbca		
Unit cell dimensions	a = 11.0219(4) Å	$\alpha = 90^{\circ}$.	
	b = 15.3857(5) Å	$\beta = 90^{\circ}$.	
	c = 16.9442(6) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.	
Volume	2873.39(17) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.499 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.270 mm ⁻¹		
F(000)	1344		
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.13 mm ³	0.20 x 0.15 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	2.40 to 30.10°.	2.40 to 30.10°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -19<=k<=	-15<=h<=15, -19<=k<=21, -23<=l<=23	
Reflections collected	56466	56466	
Independent reflections	4217 [R(int) = 0.0412]	4217 [R(int) = 0.0412]	
Completeness to theta = 30.10°	99.8 %	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from eq	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9657 and 0.9479	0.9657 and 0.9479	
Refinement method	Full-matrix least-square	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4217 / 0 / 191	4217 / 0 / 191	
Goodness-of-fit on F ²	1.074		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0885	
R indices (all data)	R1 = 0.0621, wR2 = 0.0	R1 = 0.0621, wR2 = 0.0963	
Largest diff. peak and hole	0.278 and -0.367 e.Å ⁻³	0.278 and -0.367 e.Å ⁻³	

Structure 81: Mad Benz3 N-MeN-Pr .BPh4



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores en forme de baguettes de Mad Benz3 N-MeN-Pr .BPh $_4$ sont obtenus par recristallisation dans un mélange CH $_3$ Cl/EtOH.

Empirical formula	C38 H41 B N2= 'C24 H20 B, C14 H21 N2'	
Formula weight	536.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2(1)	
Unit cell dimensions	a = 18.620(3) Å	α= 90°.
	b = 16.793(2) Å	β= 90°.
	c = 9.9862(9) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	3122.5(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.141 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.065 mm ⁻¹	
F(000)	1152	
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.37 to 27.51°.	
Index ranges	-24<=h<=23, -21<=k<=21, -11<=l<=12	
Reflections collected	32310	
Independent reflections	6364 [R(int) = 0.0452]	
Completeness to theta = 27.51°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9948 and 0.9871	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6364 / 1 / 372	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0773	
R indices (all data)	R1 = 0.0539, $wR2 = 0.0843$	
Absolute structure parameter	0.011(2)	
Largest diff. peak and hole	0.143 and -0.145 e.Å ⁻³	

Structure 82: Mad Benz2 N-Me .HBPh4



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores en forme de baguettes de Mad Benz2 N-Me .HBPh₄ sont obtenus par recristallisation dans un mélange EtOH/CHCl₃ 10:1.

Empirical formula	C34 H33 B N2='C24 H20 B, C10 H13 N2'	
Formula weight	480.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.7552(9) Å	<i>α</i> = 90°.
	b = 15.9976(13) Å	$\beta = 99.527(2)^{\circ}$.
	c = 17.3840(16) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	2675.5(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.193 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹	
F(000)	1024	
Crystal size	0.10 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.38 to 27.56°.	
Index ranges	-12<=h<=11, -20<=k<=20, -22<=l<=21	
Reflections collected	17812	
Independent reflections	6100 [R(int) = 0.0416]	
Completeness to theta = 27.56°	98.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9959 and 0.9932	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6100 / 0 / 337	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1115	
R indices (all data)	R1 = 0.1043, wR2 = 0.1414	
Extinction coefficient	0.0050(8)	
Largest diff. peak and hole	0.185 and -0.210 e.Å ⁻³	

Structure 83: Mad Benz2 N-MeN-Pr .PF₆



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores de Mad Benz2 N-MeN-Pr $.PF_6$ peuvent être obtenus par évaporation lente d'acétone dans une solution aqueuse eau/acétone. Des retards à la cristallisation ont cependant souvent lieu, ce qui peut parfois conduire à la formation d'un liquide métastable plutôt qu'un solide.

Empirical formula	C13 H19 F6 N2 P=C13 H19 N2, F6 P	
Formula weight	348.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.8396(12) Å	α= 90°.
	b = 7.3779(6) Å	$\beta = 92.798(2)^{\circ}.$
	c = 26.074(2) Å	$\gamma = 90^{\circ}$.
Volume	3043.4(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.520 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.242 mm ⁻¹	
F(000)	1440	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.95 to 27.57°.	
Index ranges	-20<=h<=19, -9<=k<=9, -33<=l<=33	
Reflections collected	12587	
Independent reflections	3523 [R(int) = 0.0294]	
Completeness to theta = 27.57°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9880 and 0.9716	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3523 / 0 / 201	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0523, wR2 = 0.1585	
R indices (all data)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.1791	
Largest diff. peak and hole	0.615 and -0.476 e.Å ⁻³	

Structure 84: Mad Benz2 N-MeN-Dodec .BPh4



Conditions de cristallisation :

Des monocristaux incolores prismatiques de Mad Benz2 N-MeN-Dodec .BPh₄ peuvent être obtenus par recristallisation dans EtOH. Des retards à la cristallisation ont cependant souvent lieu, ce qui peut parfois conduire à la formation d'un liquide métastable plutôt qu'un solide.

Empirical formula	C46 H57 B N2='C22 H37 N2, C24 H20 B'	
Formula weight	648.75	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R-3	
Unit cell dimensions	a = 18.5621(5) Å	α= 101.49°.
	b = 18.5621(5) Å	β= 101.49°.
	c = 18.5621(5) Å	$\gamma = 101.49^{\circ}$.
Volume	5949.1(3) Å ³	
Z	6	
Density (calculated)	1.086 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.062 mm ⁻¹	
F(000)	2112	
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.42 to 27.51°.	
Index ranges	-23<=h<=24, -24<=k<=21, -24<=l<=20	
Reflections collected	36428	
Independent reflections	9108 [R(int) = 0.1000]	
Completeness to theta = 27.51°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9939 and 0.9914	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9108 / 29 / 381	
Goodness-of-fit on F ²	1.706	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1413, $wR2 = 0.3675$	
R indices (all data)	R1 = 0.3058, $wR2 = 0.4190$	
Largest diff. peak and hole	0.739 and -0.940 e.Å ⁻³	

Publications et communications

Publications :

"Molecular tectonics: control of reversible water release in porous charge-assisted H-bonded networks"

P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini and N. Kyritsakas, J. Am. Chem. Soc., 2008, ASAP.

"Molecular tectonics: polymorphism and enhancement of network dimensionality by a combination of primary and secondary hydrogen bond sites "

P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini and N. Kyritsakas, Chem. Commun., 2007, 44, 4626-4628.

"Investigations on crystalline interface within a molecular composite crystal by microscopic techniques"

E. F. Brès, S. Ferlay, P. Dechambenoit, H. Leroux, M. W. Hosseini, S. Reyntjens, J. Mater. Chem., 2007, 17, 1559-1562.

"Molecular tectonics: control of packing of hybrid 1-D and 2-D H-bonded molecular networks formed between bisamidinium dication and cyanometallate anions"

P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix and N. Kyritsakas, *New J. Chem.*, 2006, 30, 1403-1410.

"From tectons to multilayered monocrystals"

P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini, Cryst. Growth Des., 2005, 5, 2310-2312.

Communications orales :

- 10/2008 Symposium Sigma-Aldrich des Jeunes Chemists (Sajec), Batz-sur-mer, France « Comment exploiter l'isostructuralité: exemple de réseaux poreux et d'un système redox. »
- 09/2008 International summer school: "Supramolecular systems in chemistry and biology", Tuapse, Russie « How to play with isostructurality: example of robust charge-assisted hydrogen-bonded molecular networks »
- 03/2007 *Séminaire "jeune chercheur"*, Université Louis Pasteur in Strasbourg, France « cations (bis)amidiniums: briques de construction pour la formation de réseaux moléculaires métallo-organiques et liquides ioniques »

Présentations par poster :

- 09/2007 XVIII Mendeleev Congress Russian-French symposium, Moscou, Russie « H-bonded molecular networks generated by self-assembly of hexacyanometallate anions and bisamidinium cations: study of the porosity »
- 10/2006 Symposium Sigma-Aldrich des Jeunes Chemists (Sajec), Balaruc-les-Bains, France
 « Molecular networks using bisamidinium cations and cyanometallates anions : influence of the hydrophilicity of the bisamidinium and reduction in the solid state »
- 09/2006 International summer school: "Supramolecular systems in chemistry and biology", Tuapse, Russie « Molecular networks using bisamidinium cations and cyanometallates anions : influence of the hydrophilicity of the bisamidinium and reduction in the solid state »

Résumé

La conception rationnelle de réseaux moléculaires organisés à l'état cristallin a été envisagée par un processus itératif d'auto-assemblage entre des briques de construction moléculaires préprogrammées et complémentaires appelées tectons. L'association de dications bisamidinium, donneurs de liaisons hydrogène, avec des cyanométallates conduit ainsi à la formation de réseaux moléculaires par liaisons hydrogène assistées par des interactions électrostatiques. La dimensionnalité des ces réseaux dépend de la nature des cyanométallates impliqués (géométrie, denticité, charge...) ainsi que des cations bisamidinium. La fonctionnalisation de ces derniers permet d'apporter ou de moduler certaines propriétés particulières (oxydo-réduction, hydrophilie d'architectures cristallines poreuses). L'isostructuralité entre certains cristaux obtenus a également été exploitée i) pour la formation de solutions solides cristallines, permettant de moduler de manière continue et précise les différences de propriétés physico-chimiques entre les systèmes purs impliqués (couleur, hydrophilie, degré d'oxydation), *ii*) pour la formation de cristaux composites (ou cristaux de cristaux) par croissance épitaxiale d'une première espèce cristalline sur une seconde. Enfin, certains cations mono- et bisamidinium ont également été fonctionnalisés pour l'obtention de liquides ioniques, ainsi que pour apporter des propriétés mésomorphes aux assemblages supramoléculaires.

Mots clés

Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, réseau moléculaire, liaison hydrogène, ingénierie cristalline, liquides ioniques, cristaux liquides, bisamidinium, cyanométallate, cristal composite, solution solide cristalline.

Abstract

The rational design of organized molecular networks in the crystalline state has been adressed by an iterative self-assembly process between complementary and preprogrammed molecular building blocks called tectons. The association of H-bond donor bisamidinium dications with cyanometallates leads to the formation of charge-assisted hydrogen-bonded molecular networks with different dimensionalities, depending on the nature of the cyanometallates (geometry, denticity, charge...) and the bisamidinium cations. The latter have been functionalized to add or to tune some particular properties (oxydo-reduction, hydrophilicity of porous crystalline architectures). The isostructurality between some crystals has also been exploited *i*) for the formation of crystalline solid solutions, allowing to tune precisely and continuously the physico-chemical properties between the involved pure systems (colour, hydrophilicity, oxidation state), *ii*) for the formation of composite crystals (or crystals of crystals) by epitaxial growth of a first crystalline species onto a second one. Finally, some mono- et bisamidinium cations have also been functionalized for the preparation of ionic liquids, and to add mesomorphous properties to the formed assemblies.

Keywords

Supramolecular chemistry, molecular tectonics, molecular network, charge-assisted Hbond, crystal engineering, ionic liquids, liquid crystals, bisamidinium, cyanometallate, composite crystal, crystalline solid solution.