

UNIVERSITE DE STRASBOURG

2009

**THESE**

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE STRASBOURG

par

Jérôme Ehrhart

---

**Conception, synthèse et caractérisation  
d'architectures moléculaires auto-assemblées à base  
de [1.1.1.1]métacyclophane**

---

UMR CNRS n°7140 : Tectonique moléculaire du solide

Soutenue le 10 Juin 2009

devant la commission d'examen composée de:

Pr. J.-P. Sauvage (IUF, UDS, Strasbourg)

Rapporteur interne

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

Directeur de thèse

Pr. J.-M. Planeix (UDS, Strasbourg)

Co-directeur de thèse

Pr. J.-B Regnouf de Vains (Université de Nancy)

Examinateur

Pr. E. Constable (Université de Bâle)

Rapporteur externe

Pr. J. Moreau (ENSC Montpellier)

Rapporteur externe

## Résumé

La conception de réseaux moléculaires métallo-organiques organisés à l'état solide a été envisagée par un processus itératif d'auto-assemblage entre briques moléculaires préprogrammés et complémentaires appelées tectons. Cette complexation itérative, peut, selon la symétrie et propriétés géométriques des différents tectons intervenant lors de l'assemblage, être translatée dans une, deux ou trois direction de l'espace, ou même former des espèces discrètes. Ainsi, l'espèce désirée ayant les propriétés structurales prédéterminées peut être obtenue par un simple mélange des différents composants dans des conditions adéquates.

Sur la base d'un squelette organique de type [1.1.1.1]métacyclophane, adoptant une conformation 1,3 alternée bloquée, trois grandes familles de tectons organiques ont été élaborées dans le but de générer, par auto-assemblage avec des sels de métaux de transition, des matériaux cristallins aux propriétés voulues, propriétés qui peuvent être préprogrammées dans la structure des tectons.

Les deux premières familles de tectons ont été élaborées dans le but de générer des architectures moléculaires auto-assemblées à grand volume libre, caractéristique utile dans l'application visée : la porosité. La troisième famille a été conçue dans la même optique avec en plus la possibilité de générer des réseaux directionnels et éventuellement des cristaux polaires.

- La première famille concerne des tectons de type exo-tétradentates flexibles. Cette flexibilité a été introduite afin d'offrir à ces tectons une grande liberté conformationnelle permettant de générer des réseaux de dimensionnalité variable par auto-assemblage. Les tectons de cette famille ont en effet permis, selon le type d'unité de coordination composant le tecton, la formation d'espèces discrètes de type métallamacrocyclophane ainsi que d'un réseau 1-D et de réseaux 2-D. A chaque fois, une corrélation entre dimensionnalité des réseaux et volume libre accessible dans la structure de ces réseaux a pu être établit. Les réseaux les plus intéressants en terme de porosité n'ont malheureusement pas montré une porosité permanente par leur faible robustesse.

- La seconde famille met en jeu des tectons rigides exo-tétrakismonodentates basés sur le cœur moléculaire [1.1.1.1]métacyclophane. Ils ont permis, par leur rigidité et l'orientation figée des sites coordinants, la formation de réseaux de haute dimensionnalité, pouvant être 2- ou 3-D. Les réseaux 3-D présentent, comme souhaitées, grâce aux caractéristiques géométriques des tectons organiques, des propriétés structurales pouvant s'avérer utiles en terme de porosité (présence de pores ou canaux, grand volume libre). Dans ce cas aussi la robustesse de ces matériaux est faible et la porosité n'est pas permanente.

- La troisième famille est composée de tectons tétrasites différenciés Nord-Sud, c'est-à-dire présentant des unités différentes de part et d'autre du plan moyen du métacyclophane. Comme souhaitée, la présence d'une polarité au sein de ces tectons a permis entre autres, la génération de plusieurs réseaux directionnels et même d'un cristal polaire, dans lequel tous les réseaux 1-D sont orientés dans la même direction.

## Mots clefs

Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, porosité, reconnaissance moléculaire, auto-assemblage, porosité, auto-réparation, réseau moléculaire, métallamacrocyclophane, liaison de coordination, [1.1.1.1]métacyclophane, analyse structurale, réseau orienté, cristal polaire, polymère, interaction faible.

## Remerciements

Je voudrai avant tout remercier le professeur Mir Wais Hosseini pour m'avoir accepté dans son laboratoire ainsi que pour l'aide et la motivation qu'il a su m'apporter tout au long de ma thèse. De même, je souhaite mettre l'accent sur son incroyable talent à communiquer sa passion, chose qui a su me guider et me motiver tout au long de ma thèse.

Je voudrai bien entendu remercier le professeur Jean-Marc Planeix, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir encadré pendant ce travail et pour toutes les discussions constructives, autant chimiques que météorologiques que nous avons partagé, et de même pour sa gentillesse et son humanité.

Un grand merci très spécial à Nathalie Kyritsakas-Gruber, la cristallographe de notre laboratoire, pour s'être battue et débattue avec mes instables et grognons cristaux. J'espère qu'elle sera en retour m'être reconnaissante de l'avoir indirectement « formé » à monter des cristaux aussi peu stables ☺.

Je remercie aussi également le Professeur Véronique Bulach pour sa bonne humeur et sa gentillesse, le Dr Aziz Jaouti pour ses excellents conseils en synthèse, le Dr. Sylvie Ferlay pour m'avoir aidé dans diverses tâches et pris du temps pour moi, en particulier pour avoir corrigé une partie de ma thèse et m'avoir épauler dans les moments difficiles.

Je remercie également tous les autres permanents du laboratoire, le Dr M. Kurmo pour ces conseils avisés, le Dr. et récent HDR Stéphane Baudron pour son talent, sa bienveillance, sa disponibilité, et pour la patience dont il a fait preuve pour corriger mon premier chapitre de thèse. Je tiens à remercier également le Dr. Ernest Graff pour m'avoir toujours donné de bons trucs et astuces, lui qui a toujours su me remettre en place et me rappeler à l'ordre lorsque je m'éparpillais trop.

Je tiens également à remercier tous les étudiants que j'ai croisé au laboratoire, mes prédécesseurs comme les petits nouveaux. Un merci spécial à Thomas, qui a dû, pendant sa première année de thèse, me supporter en tant que voisin de paillasse.

Merci à tous les autres, Nicolas pour sa jovialité, Fabrice pour ses très bons conseils, Marina pour son humour toujours présent, Catherine, Elisabeth et Christina pour leur générosité et la

pointe de douceur féminine qu'elles apportent dans notre quotidien, Meijin, le nouveau papa du labo pour sa constante bonne humeur et Dmitry, toujours présent lorsque Vodka il y a!

Je n'oublie pas tous les étudiants de Master 2, post-docs ou anciens thésards qui ont participé à la très bonne ambiance de travail du laboratoire.

Un très grand merci à mes parents, qui ont toujours su être présent, comprendre mes choix, et pour tant de choses qui n'ont pas leur place dans ces remerciements.

Merci à tous mes potes thésards, en particulier Greg, Julien le nouveau lyonnais, Julien Frey, futur post-doc au CEA, Clément, Jub, Sylvestre, Mamele, Manama, Fabele et tous ceux que j'ai le malheur d'oublier. Vous avez tous fait de ma thèse trois ans de bonheur.

Merci de même à Sophie pour m'avoir supporté et épaulé quotidiennement pendant les moments de doutes et la période stressante de la rédaction.

## Abréviations

Å: angström

Ac : acétyle

Acac : acétylacétone

A.E : analyse élémentaire

Ag: argent

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

(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) : triflate d'argent

Ag(NO<sub>3</sub>) : nitrate d'argent

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

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

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>: tétrachloroéthane

AgNO<sub>3</sub> : nitrate d'argent

Ag(OpTs) :*para*-toluènesulfonate d'argent

Ar : aromatique

Buli : buthyl-lithium

CdBr<sub>2</sub> : bromure de cadmium

CdCl<sub>2</sub> : chlorure de cadmium

CHCl<sub>3</sub>: chloroforme

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

Co: cobalt

CoBr<sub>2</sub> : bromure de cobalt

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

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : nitrate de cobalt

Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : carbonate de césium

Cu: cuivre

Cu(OAc)<sub>2</sub>: acétate de cuivre

CuCl<sub>2</sub>: chlorure de cuivre

CuBr<sub>2</sub> : bromure de cuivre

Cu(Hfac)<sub>2</sub> : hexafluoroacétylacétonate de cuivre

DMF: diméthylformamide

Eq : équivalent

Et<sub>3</sub>N: triéthylamine

Et<sub>2</sub>O : diéthyl éther

EtNO<sub>2</sub> : nitroéthane

EtOH: éthanol

Hg: mercure

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

HgBr<sub>2</sub> : bromure de mercure

Hz : Hertz

J : constante de couplage

M : métal

m-CPBA : acide métachloro-perbenzoïque

Me : méthyle

MeOH : méthanol

MgSO<sub>4</sub> : sulfate de magnésium

ml : ml

ML: métal-ligand

mol: mole

mmol : millimole

NaH: hydrure de sodium

NaI : iodure de sodium

NaHCO<sub>3</sub> : bicarbonate de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

O : oxygène

Pd : Palladium

Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> : [1,1'-bis(diphenyl phosphino)-ferrocène]dichloropalladium (II)

Pf : point de fusion

Ph : phényle

RMN: résonance magnétique nucléaire

RX : rayons X

SiO<sub>2</sub> : silice

SnCl<sub>4</sub> : tétrachlorure d'étain

THF: tétrahydrofurane

W : Watt

NaH: hydrure de sodium

NaHCO<sub>3</sub> : bicarbonate de sodium

Zn: zinc

ZnBr<sub>2</sub> : bromure de zinc

ZnCl<sub>2</sub>: chlorure de zinc

ZnI<sub>2</sub>: iodure de zinc

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : nitrate de zinc



## PREFACE

<b>Préface</b>	3
<b>Références</b>	8

## INTRODUCTION GENERALE

<b>1. Conception d'architectures moléculaires de grande taille</b>	11
<b>2. La chimie supramoléculaire</b>	12
<b>3. La tectonique moléculaire</b>	13
3.1 . Les principes de la tectonique moléculaire	15
3.2. Les facteurs géométriques	16
3.3. Les facteurs énergétiques	18
3.4. Intérêt de la liaison de coordination dans la conception d'entités moléculaires auto-assemblées	19
<b>5. Références</b>	22

## CHAPITRE 1 : ARCHITECTURES MOLECULAIRES AUTO-ASSEMBLEES

<b>1. Conception d'architectures moléculaires de grande taille</b>	25
<b>1.1. Les interactions van der Waals</b>	25
1.1.1. Les assemblées moléculaires finies	25
1.1.2. Les assemblées moléculaires infinies	26
<b>1.2. Les interactions <math>\pi</math>- <math>\pi</math></b>	27
1.2.1. Les assemblées moléculaires finies	28



1.2.2. Les assemblées moléculaires infinies	29
<b>1.3. La liaison hydrogène</b>	<b>30</b>
1.3.1. Les assemblées moléculaires finies	31
1.3.2. Les assemblées moléculaires infinies	32
<b>1.4. La liaison de coordination</b>	<b>32</b>
1.4.1. Les assemblées moléculaires finies	33
1.4.2. Les assemblées moléculaires infinies	42
1.4.2.1. Les réseaux 1-D	42
1.4.2.2. Les réseaux 2-D	45
1.4.2.3. Les réseaux 3-D	47
1.5. Conclusion	48
<b>2. Projet de recherche</b>	<b>49</b>
<b>2.1. La porosité</b>	<b>49</b>
<b>2.2. Choix de l'unité organique de base : le [1.1.1.1]métacyclophane</b>	<b>51</b>
2.2.1. Généralités	52
2.2.2. Caractéristiques structurales et chimiques particulières	53
<b>2.3. Travaux antérieurs</b>	<b>55</b>
<b>3. Références</b>	<b>61</b>

**CHAPITRE 2 : CONCEPTION DE RESEAUX DE  
DIMENSIONNALITE VARIABLE A BASE DE TECTONS  
FLEXIBLES CONSTRUIT SUR L'UNITE  
[1.1.1.1]METACYCLOPHANE**

<b>1. Objectifs</b>	70
<b>2. Stratégie</b>	70
<b>2.1. Choix de la jonction flexible</b>	71
<b>2.2. Choix des unités de coordination</b>	71
2.2.1. Caractéristiques des unités de coordination de type $\beta$ -dicétone	72
2.2.2. Caractéristiques des unités de coordination de type diazole	74
<b>3. Synthèses et caractérisations des tectons flexibles</b>	75
<b>3.1. Synthèses</b>	75
<b>3.2. Caractérisations</b>	76
<b>4. Caractéristiques géométriques des tectons flexibles (L4-L7)</b>	80
<b>5. Conception et étude des architectures moléculaires métallo-organiques auto-assemblées obtenues avec les tectons L4-L7</b>	83
<b>5.1. Conception d'architectures moléculaires avec les tectons L4 et L5.</b>	83
5.1.1. Conception d'un tecton bis-bidentate modèle	84
5.1.2. Auto-assemblage du tecton modèle <b>L10</b> : Complexes bimétalliques de fer (III) de Formule $Fe_2[L10]_2(OR)_2$ , (R= H, Me)	86
<b>5.2. Auto-assemblage du tecton L6 (4-Im) : entités discrètes de type métallamacrotricycyle de formule <math>M_2X_4[L6]</math></b>	90
<b>5.3. Auto-assemblage du tecton L7 (4-Pyr) : Réseaux moléculaires 1- et 2-D</b>	96

5.3.1. Réseau 1-D de formule $(\text{Cu}_2\text{Br}_4[\text{L7}])_n$	97
5.3.2. Réseaux 2-D de formule $(\text{M}_2\text{X}_4[\text{L7}])_n$	100
<b>6. Interprétation des résultats structuraux</b>	<b>104</b>
<b>7. Vers l'étude des propriétés de porosité des polymères (produits 40-42) à base du tecton L7 (4-Pyr)</b>	<b>107</b>
7.1. Etudes théoriques menées avec le logiciel PLATON	107
7.2. Analyses thermiques	108
<b>8. Conclusion</b>	<b>111</b>
<b>9. Références</b>	<b>113</b>

**CHAPITRE 3 : CONCEPTION DE RESEAUX DE HAUTE  
DIMENSIONNALITE A BASE DE TECTONS RIGIDES  
CONSTRUITS SUR L'UNITE [1.1.1]METACYCLOPHANE**

<b>1. Objectifs et stratégie</b>	<b>117</b>
<b>2. Stratégie de synthèse des tectons rigides</b>	<b>118</b>
<b>3. Synthèses et caractérisations</b>	<b>119</b>
3.1. Synthèses	119
3.2. Caractérisations	123
<b>4. Propriétés géométriques des tectons rigides</b>	<b>127</b>
<b>5. Etudes des architectures moléculaires auto-assemblées à base des tectons L18, L19, L21 et L22</b>	<b>129</b>
<b>5.1. Auto-assemblage du tecton L19 (4-pyridine) : Réseaux moléculaires métallo-organiques 3-D et organique 2-D</b>	<b>129</b>
5.1.1. Conception de réseaux moléculaires 3-D de type diamant	129

5.1.1.1. Généralités	129
5.1.1.2. Réseau moléculaire 3-D de type diamant de formule $(\text{Cu}_2(\text{OAc})_4[\text{L19}])_n$	130
5.1.2. Réseaux 3-D de formule $(\text{M}_2\text{Br}_4[\text{L19}])_n$ M= Co, Cd	134
5.1.3. Réseau 3-D de formule $(\text{Cd}_2\text{Br}_4[\text{L19}])$	137
5.1.4. Conception d'un réseau organique 2-D par liaison hydrogène	140
<b>5.2. Auto-assemblage du tecton L18 (4-Ph-SMe) : Réseaux métallo-organiques 2-D</b>	144
5.2.1. Réseau 2-D de formule $(\text{Ag}(\text{Otf})[\text{L18}]_{3/4})_n$	145
5.2.2. Réseau 2-D de formule $(\text{AgSbF}_6[\text{L18}])_n$	148
<b>6. Interprétation des résultats</b>	150
<b>7. Conclusion</b>	154
<b>8. Références</b>	156

**CHAPITRE 4 : CONCEPTION DE RESEAUX DIRECTIONNELS  
A BASE DE TECTONS DIFFERENCIES NORD-SUD  
CONSTRUITS A BASE DE [1.1.1.1]METACYCLOPHANE**

<b>1. Objectifs et stratégie</b>	160
<b>2. Synthèses et caractérisations de tectons différenciés Nord-Sud</b>	163
2.1. Synthèses	163
2.2. Caractérisations	166
<b>3. Propriétés géométriques des tectons L25-L30</b>	167

<b>3.1. Propriétés géométriques des tectons syn-substitués L25 et L26</b>	167
<b>3.2. Propriétés géométriques des tectons hétérosites L27-L30</b>	169
<b>4. Etude des architectures auto-assemblées obtenues avec les tectons L25-L30</b>	170
<b>4.1. Etude structurale des composés obtenus avec les tectons syn-substitués L25 et L26</b>	170
4.1.1. Auto-assemblage du tecton <b>L25</b> : Complexes discrets de formule $\text{MX}_2[\text{L25}]$ ( $\text{MX}_2 = \text{CoCl}_2, \text{CoBr}_2, \text{ZnBr}_2, \text{CuBr}_2, \text{HgBr}_2$ )	170
4.1.2. Auto-assemblage du tecton <b>L26</b>	172
4.1.2.1. Réseaux 1-D de formule $(\text{M}[\text{L26}]\text{X}_2)_n$ ( $\text{MX}_2 = \text{ZnCl}_2, \text{ZnBr}_2, \text{CoCl}_2$ )	172
4.1.2.2. Réseau 1-D de formule $(\text{Co}[\text{L26}]\text{Br}_2)_n$	176
<b>4.2. Conception et étude structurale des composés obtenus avec les tectons hétérosites L27-L30</b>	180
4.2.1. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant le tecton <b>L30</b>	181
4.2.1.1. Réseaux 1-D de formule $(\text{CoX}_2[\text{L30}])_n$ ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ )	181
4.2.1.2. Réseau 2-D de formule $(\text{Ag}_2(\text{NO}_3)_2[\text{L30}])_n$	183
4.2.2. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant le tecton <b>L29</b>	186
4.2.2.1. Réseau 1-D de formule $(\text{HgBr}_2[\text{L29}])_n$	186
4.2.2.2. Réseau 2-D de formule $(\text{Zn}_2\text{Br}_4[\text{L29}])_n$	191
<b>5. Interprétation des résultats</b>	194
<b>6. Conclusion</b>	197
<b>7. Références</b>	199

**CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

<b>Conclusion et perspectives</b>	203
-----------------------------------	-----

**SOLVANTS ET APPAREILLAGE**

<b>1. Solvants analytiques et solvants anhydres</b>	210
1.1. Solvants analytiques	210
1.2. Solvants anhydres	210
<b>2. Supports chromatographiques</b>	210
2.1. Chromatographies préparatives sur colonne	210
2.2. Chromatographies sur couche mince (CCM)	210
<b>3. Appareils et services</b>	210
3.1. RMN	211
3.2. Point de fusion	211
3.3. Analyses élémentaires	211
3.4. Radiocristallographie	211
3.4.1. Diffraction des rayons X sur monocristal	211
3.4.2. Diffraction des rayons X sur poudre	212
<b>4. Cristallisation</b>	212
4.1. Verrerie	212
4.2. Techniques de cristallisation	212

**PARTIE EXPERIMENTALE**

<b>Les produits organiques</b>	215
<b>Les architectures auto-assemblées</b>	241
Méthodes de cristallisation employées avec les tectons <b>L4</b> et <b>L5</b> .	241
Produits obtenus avec le tecton <b>L10</b> .	241
Produits obtenus avec le tecton <b>L6</b>	242
Produits obtenus avec le tecton <b>L7</b>	244
Produits obtenus avec le tecton <b>L19</b>	245
Produits obtenus avec le tecton <b>L18</b>	247
Produits obtenus avec le tecton <b>L25</b>	247
Produits obtenus avec le tecton <b>L26</b>	248
Produits obtenus avec le tecton <b>L30</b>	249
Produits obtenus avec le tecton <b>L29</b>	248

**DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES**

<b>Les tectons</b>	253
<b>Les architectures auto-assemblées</b>	259
Structures obtenues avec le tecton <b>L10</b>	259
Structures obtenues avec le tecton <b>L6</b>	261
Structures obtenues avec le tecton <b>L7</b>	269
Structures obtenues avec le tecton <b>L19</b>	274

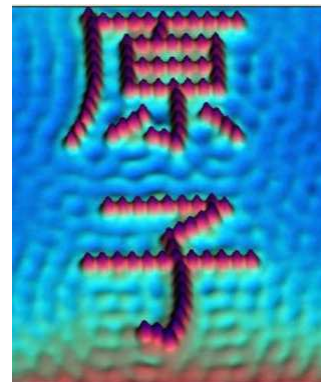
Structures obtenues avec le tecton <b>L18</b>	276
Structures obtenues avec le tecton <b>L25</b>	278
Structures obtenues avec le tecton <b>L26</b>	283
Structures obtenues avec le tecton <b>L30</b>	287
Structures obtenues avec le tecton <b>L29</b>	290



Depuis toujours, l'homme, premier être intelligent capable de comprendre et modifier son environnement, a cherché à rationaliser et formaliser les lois de la nature afin d'en tirer profit pour transformer son quotidien et avoir accès à un confort toujours grandissant.

Au fil de la grande épopée des sciences, la compréhension de la nature intime de la matière et des lois qui la régissent a été permises à des échelles de plus en plus petites. Nous sommes aujourd'hui capables, grâce entre autres aux acquis de la mécanique quantique, d'observer et de manipuler des atomes à l'état isolé –**figure 1**- .

*Figure 1. Image STM d'atomes de fer positionnés de manière contrôlée sur une surface de cuivre. (source, site IBM)*



Cette compréhension profonde du cœur de la matière et des lois physico-chimiques la décrivant a permis à l'homme de concevoir des appareils divers lui permettant de faciliter son quotidien. Tous ces appareils régissent nos habitudes de vies de manière directe (téléphones, outils multimédia, électroménager, chauffage, téléviseur, ordinateur ..) ou indirecte (contrôle des chaînes de fabrication, assistance au développement ...).

La réalisation de nouveaux composants électroniques de plus en plus puissants et petits, permettant de miniaturiser ces appareils, d'améliorer sensiblement leur stabilité, leur vitesse de travail et de densifier l'information sur les supports, est devenue primordiale dans un monde en croissance perpétuelle. Ces avancées technologiques sont le fruit d'une recherche longue et soutenue en science des **matériaux**.

Toutes ces avancées technologiques passent dès lors par la miniaturisation de ces circuits électroniques et donc par le contrôle parfait, à l'échelle du nanomètre<sup>1</sup>, voire de l'angström, de l'arrangement moléculaire et atomique, au sein de ces matériaux dit « **intelligents** ». <sup>2</sup> Le terme « intelligent » vient du fait que les fonctions de ces matériaux, en réponse à des sollicitations extérieures, sont des combinaisons complexes des différentes propriétés intrinsèques du, ou des éléments qui constituent ces matériaux.

Ainsi, depuis une décennie environ, un intérêt grandissant a été porté au contrôle de l'arrangement des éléments constitutifs de tels matériaux, leurs rôles les uns par rapports aux autres, ainsi que de leurs éventuels effets associatifs. Un nouveau défi est alors apparu : déplacer et positionner des molécules ou atomes à convenance pour faire émerger ou moduler des propriétés spécifiques : C'est le monde des **nanosciences et nanotechnologies**.

Malgré la relative simplicité de cette dernière définition, les nanosciences et nanotechnologies présentent plusieurs acceptions liées à la nature transversale de cette jeune discipline. En effet, elles utilisent, tout en permettant de nouvelles possibilités, des disciplines telles que l'optique, la biologie, la mécanique, la chimie, ou encore la microtechnologie. Ainsi, comme le reconnaît le portail français officiel des nanosciences, « les scientifiques ne sont pas encore unanimes quant à la définition de nanoscience et de nanotechnologie ».<sup>3</sup>

Ce concept scientifique fut illustré dans de nombreuses œuvres littéraires de science-fiction durant les années 60 et 70, c'est-à-dire juste après que Richard Feynman l'évoque en 1959 au congrès annuel de l'American Physical Society. Le constat réalisé alors était simple : rien, dans les principes de la physique, n'interdit de pouvoir manœuvrer des objets atome par atome ; aucune loi n'est violée et c'est théoriquement faisable mais pratiquement irréalisable du fait de notre trop grande taille. Le terme même de nanotechnologie n'apparut qu'en 1981 lorsque K.E. Drexler publia un article<sup>4</sup> sur la manipulation moléculaire, bien qu'à ce moment-là, de nombreuses recherches scientifiques eussent déjà été réalisées pour illustrer certains concepts tels que l'auto-réparation ou la reconnaissance moléculaire de ces nano-entités, inclus dans ce nouveau domaine technologique.

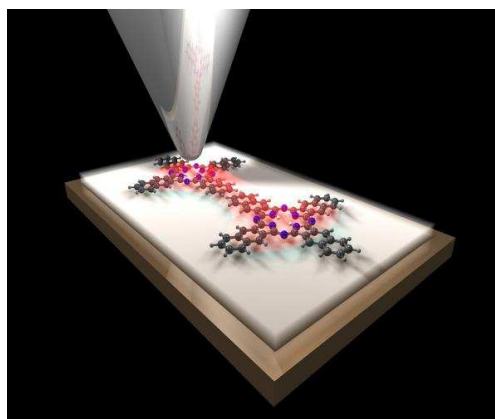
### **Le monde des nanosciences peut être abordé de deux façons différentes :**

- Il y a tout d'abord l'approche du physicien, dite **voie descendante**<sup>5</sup>, qui voit en ce nanomonde, et grâce notamment à la miniaturisation extrême de ces instruments, la possibilité de manipuler et d'étudier individuellement atomes et molécules et à les disposer dans l'espace à façon. Les nanotechnologies semblent donc pouvoir désormais remplacer les microtechnologies déjà existantes. Une diminution de la taille pour une augmentation de la capacité reste l'idée directrice. Un des domaines ayant profité de cette voie est le secteur de l'informatique, avec la vérification, pendant 35 ans, de la loi empirique de Moore sur l'augmentation de la vitesse et de la puissance de calcul des ordinateurs. La taille de ces derniers, grâce à la miniaturisation des composants primaires, s'est aussi sensiblement réduite. Ainsi, il est aujourd'hui possible de voyager avec un ordinateur portable surpuissant pour 2 kg

de bagages en plus ou de téléphoner avec un appareil de la taille et du poids d'un paquet de mouchoirs, chose inconcevable il y a 20 ans. Cependant, cette miniaturisation semble atteindre ses limites car cette approche met en avant les propriétés macroscopiques des éléments utilisés. En effet, dans le domaine de l'informatique, la diminution de la taille de gravure des pistes de silicium approche de la limite technologique. L'échauffement provoqué par effet Joule lors de la circulation de l'électricité dans une telle densité surfacique de circuits ne peut plus être compensé par une simple ventilation et la distance entre les pistes devient tellement faible que l'isolation entre elles n'est plus assurée à de telles dimensions.

-Il existe une autre approche, celle du chimiste, qui, contrairement au physicien, aborde les nanosciences de **manière ascendante**.<sup>5</sup> Cette voie permet au chimiste de construire, à partir de composants nanométriques (molécules), des objets de tailles croissantes. Une telle approche permet, grâce aux nombreuses informations contenues dans les molécules, en particuliers leurs compositions et leurs tailles, des modes d'assemblage spontanés aboutissant à l'échelle nanométrique, à des moteurs, des transistors moléculaires, aux fonctions comparables à celles de leurs homologues macroscopiques, qui pourront permettre, par exemple, le stockage d'informations à l'échelle de la molécule –**figure 2**-, voire de l'atome.

*Figure 2. Représentation d'un « logic gate » moléculaire composé de deux molécules de phtalocyanines, sondées par l'extrémité d'une pointe de microscope à effet tunnel, permettant potentiellement de stocker l'information à l'échelle moléculaire.*



Le grand intérêt de ces matériaux constitués d'entités moléculaires, réside dans le fait qu'ils peuvent présenter des propriétés inédites, différentes de celles observées à l'état moléculaire isolé, ou des propriétés particulières provenant des interactions entre les molécules constitutives.

Un moyen très puissant pour aboutir à ce type d'organisation est de permettre un contrôle du processus d'auto-association entre molécules constitutives.

Il est cependant nécessaire de distinguer les différentes formes de cristaux que l'on peut rencontrer :

- **L'état amorphe cristallin.** Même si ce titre paraît paradoxal, cette état est rencontré dans des solides présentant un ordre entre objets constitutifs, mais uniquement sur de courtes distances.
- **L'état polycristallin.** Cette forme résulte d'un ensemble de plusieurs monocristaux, qui diffèrent en orientation, mais qui forment un même bloc cristallin. Au sein de chaque monocristal le constituant règne un ordre cristallin.
- **L'état monocristallin.** C'est l'état caractéristique solide caractérisé par un ordre parfait et périodique dans les trois dimensions de l'espace et sur une longue distance (mm voire cm) entre éléments constitutifs.

En effet, selon l'état cristallin considéré, un même matériau peut présenter des propriétés différentes.<sup>6</sup> Ainsi, le contrôle des arrangements de molécules ou d'atomes représente un enjeu important dans le cadre de l'élaboration de matériaux aux fonctions variées, comme par exemples les matériaux dédiés à l'électronique.

Le principal obstacle à la conception de ce type de matériau réside dans le contrôle de l'arrangement des entités constitutives à l'échelle macroscopique, permettant l'accès à un solide cristallin. Il est en effet beaucoup plus facile d'obtenir des solides amorphes, alors que l'obtention d'un solide cristallin est conditionné par des processus de croissance complexe, les interactions entre éléments s'assemblant devant être réversibles pour permettre la possibilité de réparation de défauts apparaissant de manière transitoire lors de la croissance cristalline.

Le contrôle de l'agencement relatif des molécules constitutives dans ces solides est devenu un domaine de recherche reconnu sous le terme **d'ingénierie moléculaire**.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce domaine. Selon les principes de la tectonique moléculaire (principes développés dans l'introduction générale), nous nous sommes attachés à

l'élaboration, la synthèse et l'analyse structurale d'objets moléculaires organiques, ou briques élémentaires de construction, avant de tenter de les associer par auto-assemblage avec d'autres briques moléculaires, inorganiques, dotés de capacité de reconnaissance spécifique, afin d'aboutir à des polymères métallo-organiques hautement organisés et monocristallins.

**Références :**

1. The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties, **2004**, 5.
2. M. Duneau, C. Janot, *La magie des matériaux*, Ed. Odile Jacob, **1996**.
3. CEA, *Nanoscience-nanotechnologie*, Ministère de la Recherche. Consulté le 15 mai **2007**.
4. K. E. Drexler, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **1981**, 78, 5275.
5. D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed ; Engl.*, **1996**, 35, 1154.
6. L. Smart, E. Moore, *Introduction à la chimie du solide*, Masson, **1997**.

## 1. Conception d'architectures moléculaires de grande taille.

L'élaboration d'architectures moléculaires de grande taille peut être envisagée selon quatre voies différentes.<sup>1</sup>

### - La synthèse covalente séquentielle

Cette méthode, largement utilisée pour la synthèse de molécules organiques, permet de fabriquer des **molécules** de plus ou moins grande taille. Cette voie permet entre autres l'élaboration de molécules de grande taille telles que les dendrimères<sup>2</sup>, ou certaines molécules plus complexes comme les vitamines ou certains antibiotiques.<sup>3</sup> L'approche synthétique est basée sur l'assemblage successif de différentes parties, ou fragments de molécules, par le biais de liaisons covalentes fortes. Ce type de procédure étape par étape, permet un contrôle parfait de la forme, de la composition et de la connectivité des éléments composants la molécule cible. L'inconvénient de cette méthode réside dans le nombre important d'étapes de synthèse, faisant chuter de manière exponentielle le rendement global de la confection.

### - La polymérisation covalente

C'est la méthode employée pour fabriquer industriellement la plupart des **polymères** que nous utilisons au quotidien, comme le nylon, les plastiques, les caoutchoucs, les résines etc. Elle est basée sur des réactions simples permettant de lier à l'infini de petites molécules, appelées monomères, par le biais de liaisons covalentes. Les limites de cette méthode sont inhérentes à la difficulté de contrôler totalement la répétition des réactions entre monomères pour passer de la dimension nanoscopique à celle de l'objet macroscopique. Cette méthode ne permet pas, de ce fait, d'aboutir à la formation de matériaux parfaitement contrôlés et ordonnés et ainsi à l'obtention de composés monocristallins.

### - L'auto-organisation moléculaire

Cette méthode fait appel à l'association spontanée de molécules, via un processus de reconnaissance moléculaire gouvernée par des interactions non-covalentes. Ces dernières, moins énergétiques que les interactions covalentes, ont la particularité d'être réversibles. Les composants s'agencent entre eux par le biais d'interactions diverses leurs permettant

d'atteindre un ensemble organisé correspondant à une stabilité maximum. Pour ne mentionner que quelques exemples, on pourra citer l'ADN, les cristaux liquides, ou encore certains colloïdes.

- **L'auto-assemblage moléculaire**<sup>4,5</sup>

Cette méthode traite de la formation d'entités complexes stables, résultant de l'association spontanée, par reconnaissance moléculaire, d'au minimum deux espèces chimiques préprogrammées, par l'intermédiaire d'interactions intermoléculaires non-covalentes et donc réversibles. L'avantage de cette méthode repose sur la possibilité d'élaboration d'entités macroscopiques hautement organisées tout en évitant le laborieux travail de synthèse multi-étapes. La structure de la molécule finale peut être parfaitement contrôlée si les molécules originelles sont correctement préprogrammées.

L'auto-assemblage a été un des concepts clefs introduit par la chimie supramoléculaire en 1987 par J. M. Lehn.<sup>6,7</sup>

## 2. La chimie supramoléculaire

Cette branche de la chimie traite de la formation d'entités complexes résultant de l'association d'au moins deux espèces chimiques liées entre elles par des forces intermoléculaires. Ces supermolécules résultent d'une association **spontanée** d'atomes, d'ions, ou de molécules par l'intermédiaire de liaisons non-covalentes. Elle met en avant deux principes primordiaux pour l'élaboration d'édifices nanométriques discrets :

- **la reconnaissance moléculaire**, qui repose sur les informations codées dans la nature et la structure des entités à l'origine de l'assemblage. Ces informations sont d'ordre géométrique (complémentarité de taille et d'orientation des zones d'interaction comme par exemple avec les cavités d'éthers-couronnes<sup>8</sup>), ou encore énergétique, selon la nature des forces intermoléculaires mises en jeu provenant de la nature même des atomes choisis pour constituer l'entité désirée.

- **l'auto-assemblage** spontané des entités primitives. L'utilisation du milieu environnant et de la nature des entités choisies permet un arrangement spontané pour atteindre



l'espèce la plus stable, donc l'espèce auto-assemblée associée au puits de potentiel thermodynamique le plus profond. Utiliser les concepts de la chimie supramoléculaire pour élaborer des entités macroscopiques cristallines à partir d'entités nanométriques, aux propriétés structurales contrôlées, constitue l'approche proposée au sein de notre équipe de recherche depuis près de 20 ans.

### 3. La tectonique moléculaire

La branche de la chimie supramoléculaire qui a pour objectif la maîtrise des interactions intermotifs à l'état solide est appelée la tectonique moléculaire.<sup>9-11</sup>

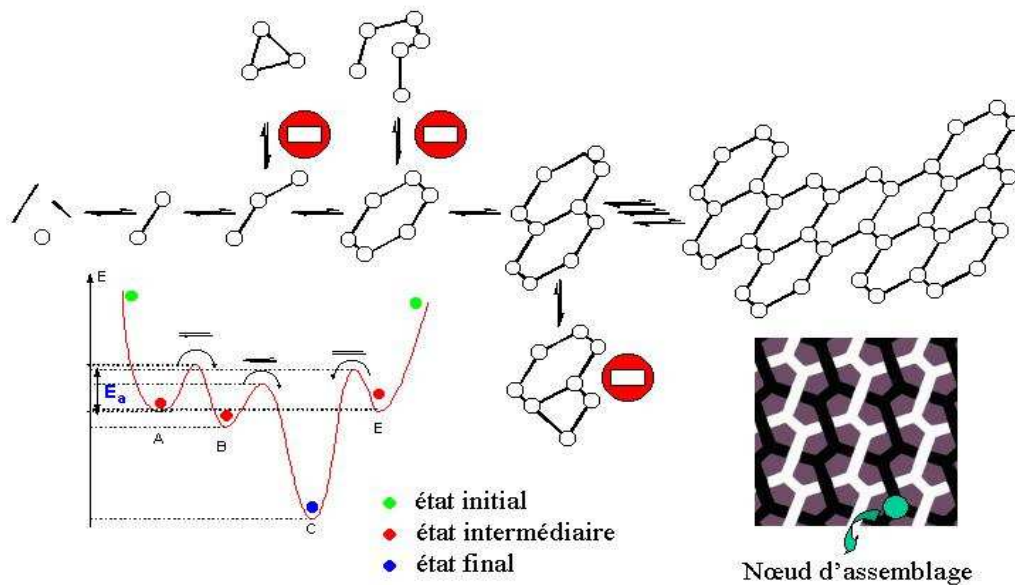
Le terme « tectonique moléculaire » fut employé pour la première fois par S. Mann<sup>12</sup> en 1993. Ce domaine traite de la conception d'architectures moléculaires de grandes tailles par un processus d'auto-assemblage entre briques moléculaires, appelées **tectons**<sup>13</sup> (du grec τεκτον : élément de construction) par l'intermédiaire d'interactions non-covalentes. Elle se fonde sur trois concepts fondamentaux :

- **La reconnaissance moléculaire**, qui repose sur les interactions spécifiques entre les différents tectons. Les briques de construction doivent, de ce fait, et par nature, être complémentaires ou auto-complémentaires.

- **L'itération du processus de reconnaissance**, qui aboutit à une translation du motif d'interaction, encore appelé nœud d'assemblage, selon une, deux, voire trois directions de l'espace. Cette itération conduira à la formation de réseaux moléculaires mono, bi ou tridimensionnels selon le nombre de directions dans lesquelles s'itère le processus de reconnaissance.

- **L'autoréparation** : La formation d'espèces finies ou infinies demande un nombre importants d'étapes d'assemblages, surtout dans le cas d'espèces infinies, ou l'agencement entre tectons doit être parfait sur de une grande distance pour pouvoir aboutir à la formation de monocristaux. Pour aboutir à un matériau auto-assemblé de stabilité acceptable, les interactions entre les différents éléments le constituant doivent être plus favorables, d'un point de vue thermodynamique, que les interactions compétitives avec les molécules de solvant,

mais d'énergie proche, afin que le système s'assemblant puisse transiter d'un état à l'autre. Lorsque l'on utilise le terme « réversible » pour qualifier ces interactions, cela signifie que leur ordre de grandeur énergétique est comparable à l'énergie de solvation des espèces s'assemblant. Il se produit donc des phénomènes d'équilibre entre les espèces solvatées et liées.



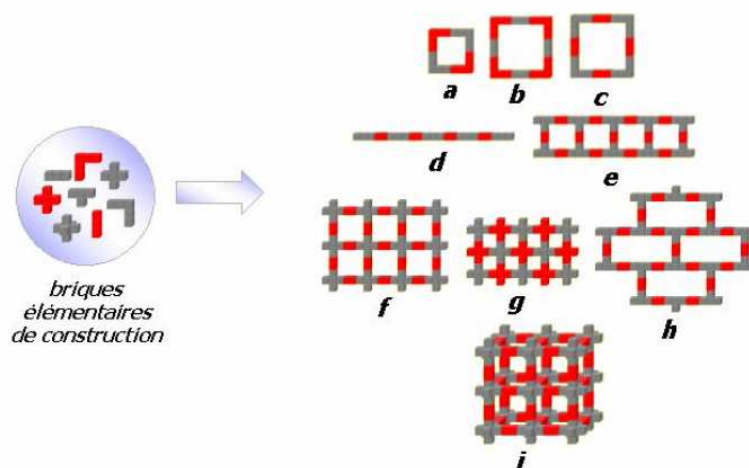
**Figure 1.** Représentation schématique d'un système soumis à un processus d'auto-assemblage et de son évolution énergétique mettant en évidence le phénomène d'auto-réparation.

La **figure 1.** représente le diagramme énergétique d'un système soumis à un processus d'auto-assemblage. Différents états intermédiaires peuvent coexister (états A, B, C et E) et être en équilibre dynamique les uns avec les autres si les barrières d'énergie ( $E_a$ ) les séparant sont suffisamment faibles (Cas des liaisons non-covalentes). Les liaisons peuvent ainsi se faire et se défaire (passage de l'état A à B et inversement) jusqu'à aboutir à un minimum thermodynamique (état C). Le phénomène d'auto-réparation spontanée permet ainsi d'accéder à des architectures moléculaires complexes et présentant une **structure hautement organisée**. Il est de même important de souligner que dans le cas d'interactions faibles réversibles, plusieurs structures peuvent être obtenues si plusieurs états de minima énergétiques co-existent. On obtiendra alors plusieurs espèces thermodynamiquement stables, en particuliers des polymorphes. A contrario, dans le cas d'interactions covalentes, dont l'énergie d'association est bien supérieure à celle de solvation, les barrières énergétiques entre états co-existants sont élevées et ne permettent pas le transit d'un état à l'autre et ainsi d'aboutir à des assemblages parfaitement ordonnés.

Pour résumer, la réversibilité qu'offrent les interactions faibles utilisées en tectonique moléculaire permet d'aboutir à la formation d'espèces thermodynamiques stables au dépend des multiples entités cinétiquement possibles.

### 3.1. Les principes de la tectonique moléculaire

En élaborant judicieusement nos tectons, ou briques, caractérisés par leur géométrie, nature atomique des éléments les composant, charge électrique, polarisabilité etc., il est possible de concevoir un assemblage spontané de ces briques une fois placées dans le milieu adéquat. Le type d'assemblage visé nécessite une programmation particulière des tectons, ou briques élémentaires de construction. Nous pouvons en effet chercher à générer des architectures finies ou infinies diverses, à l'instar du jeu de lego®.



**Figure 2.** Représentation schématique de quelques entités assemblées par combinaison de briques de construction de géométries différentes.

Comme la **figure 2** l'illustre, l'assemblage de briques peut engendrer soit des objets finis - **figures 2 a)-c)-** soit des objets infinis de géométries et dimensionnalités variées - **figure 2 d)-i)-**. Le nombre associé à la dimensionnalité (1,2 ou 3) est alors défini comme le nombre de directions selon lesquelles se produit l'itération du processus d'assemblage.

Les seuls paramètres de construction sont alors le nombre d'éléments de construction différents, puis le nombre et l'orientation relative des sites d'interaction de chacun.

Suivant ces principes simplistes de construction, le chimiste, tout comme le joueur de lego®, arrive très rapidement aux deux conclusions suivantes

- l'emploi de briques de construction **rigide** ne laisse pas de choix quant aux possibilités d'architectures élaborables. A contrario, des objets, ou briques de construction **flexibles** permettent la construction d'objets de dimensionnalités variées.
- la **connectivité**, qui peut être définie comme le nombre de points de jonction possible entre deux éléments de construction, permet :
  - d'introduire une **sélectivité** quant à la combinaison des différents éléments.
  - de moduler la **robustesse** de l'entité résultante de l'assemblage en rendant les jonctions, ou nœuds d'assemblage, plus ou moins stables.

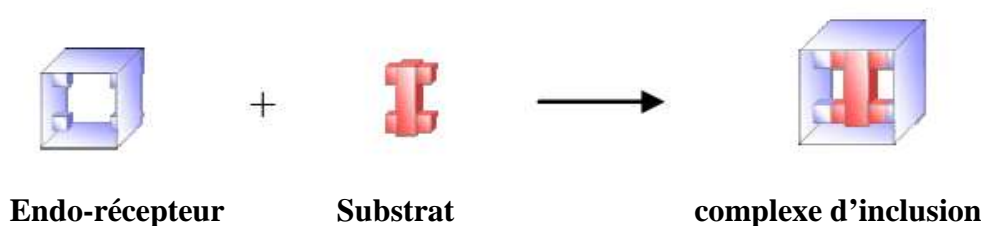
En résumé, chaque tecton, ou brique de construction, doit contenir, au sein de sa structure, un programme spécifique d'assemblage (informations à la fois **géométriques** et **énergétiques**) qui est indispensable pour la formation d'entités organisées discrètes ou de réseaux moléculaires organisés infinis.

### 3.2. Les facteurs géométriques

La compréhension des principes régissant la tectonique moléculaires exige préalablement de distinguer deux types de briques de construction, ou récepteurs : les **endo-récepteurs**, conduisant à l'obtention d'entités discrètes, et les **exo-récepteurs**, susceptibles quant à eux de conduire à des entités infinies.

#### Les endo-récepteurs

Un endo-récepteur est une espèce moléculaire qui présente des sites d'interaction dirigés de façon convergente pouvant accueillir un éventuel substrat, ou hôte. Ainsi, en présence d'un substrat complémentaire, on observera la formation d'un complexe récepteur-substrat discret grâce à une reconnaissance moléculaire plus ou moins spécifique au niveau des sites de reconnaissance **-figure 3-** Ces complexes discrets, encore appelés complexes d'inclusion<sup>14</sup>, peuvent être organiques ou métallo-organiques, selon que le substrat soit organique<sup>15-17</sup> ou métallique.<sup>18-20</sup>



*Figure 3. Représentation schématique d'un complexe d'inclusion formé par l'association d'un endo-récepteur avec un substrat adéquat.*

Depuis l'observation de tels phénomènes, une multitude de récepteurs, aux topologies diverses, ont été conçus. On peut notamment citer les éthers couronnes, les cavitands<sup>21-22</sup>, ou encore les molécules cages<sup>23</sup> ainsi que les cryptands.<sup>18-20</sup> Par exemple, les éthers-couronnes développés par Pedersen<sup>25</sup>, ont montré des propriétés de complexation sélective des cations alcalins. La formation de tels complexes a permis de mettre en évidence la dissolution de sels inorganiques tel que  $\text{KMnO}_4$  dans des milieux organiques et ainsi de permettre la réactivité de l'anion associé, due essentiellement à la séparation de charge anion-cation et à l'éloignement du cation alcalin, complexé par l'endo-récepteur.

### Les exo-récepteurs

L'exo-récepteur présente des sites d'interaction orientés de façon divergente. Suivant le type de substrat auquel il est associé, il peut former deux types d'édifices auto-assemblés. Si la géométrie du substrat ne permet pas l'itération du processus d'auto-assemblage, il formera une entité discrète appelée complexe bouchon **-figure 4-**.

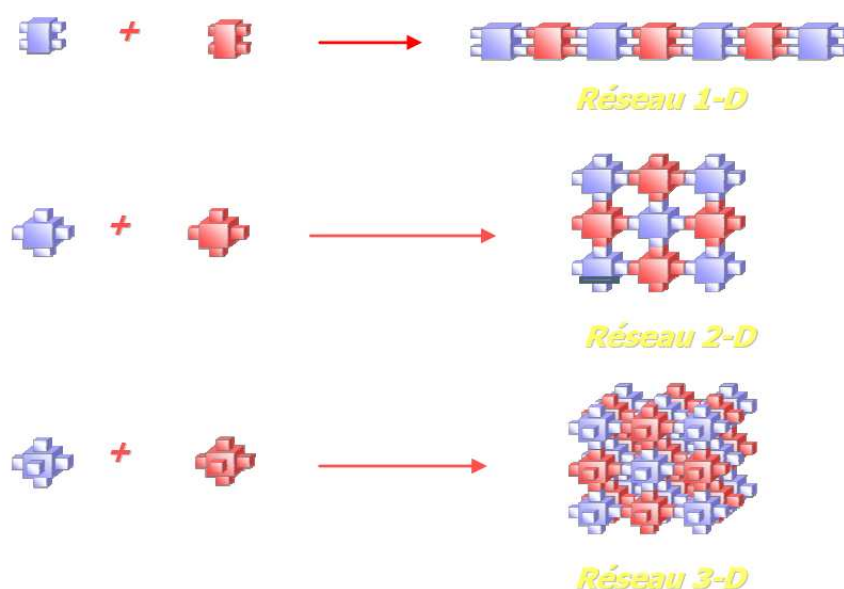


*Figure 4. Représentation schématique d'un complexe bouchon.*

A contrario, si le substrat possède au moins deux sites d'interactions dirigés de façon divergente, il permettra l'itération du processus d'assemblage et conduira ainsi à la formation d'entités infinies **-figure 5-**.

Les agrégats résultants peuvent alors être uni-, bi ou tri-dimensionnels<sup>9</sup>, selon le nombre de sites d'interaction et leurs orientations relatives. Un tecton possédant des sites divergents orientés à  $180^\circ$  conduira à la formation d'un réseau monodimensionnel ou réseau  $\alpha$ , car

l'itération du processus de reconnaissance a lieu dans une seule dimension de l'espace. Si les tectons possèdent quatre sites d'interaction divergents coplanaires, leur assemblage pourra générer un réseau bidimensionnel ou réseau  $\beta$ . Enfin, une orientation des sites d'interaction divergente dans les trois dimensions de l'espace donnera lieu à un réseau tridimensionnel ou réseau  $\gamma$  – **figure 5-**.

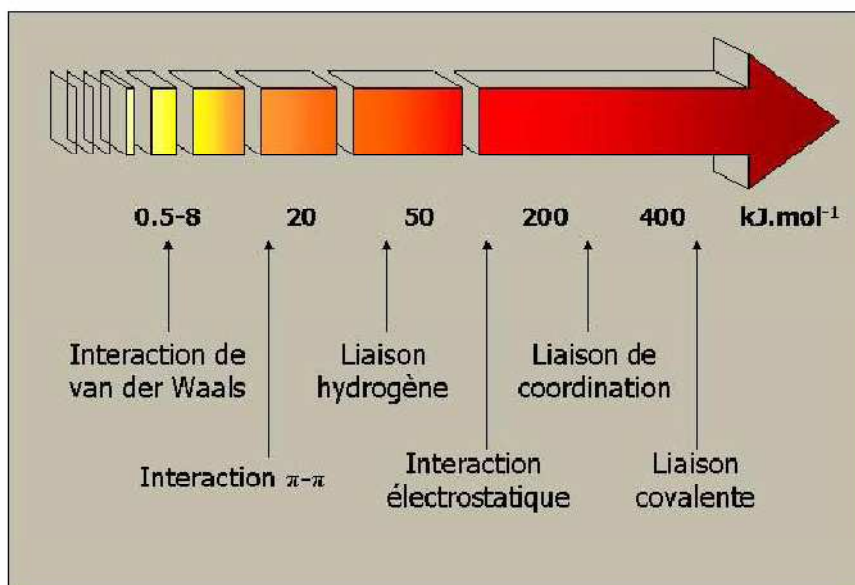


**Figure 5.** Représentation schématique de réseaux 1-D, 2-D et 3-D.

En résumé, les caractéristiques **géométriques** des tectons constituent les paramètres permettant le contrôle de la topologie du réseau moléculaire résultant. Cependant, l'obtention de tels édifices uni, bi, voir tridimensionnels hautement ordonnés ne peut être réalisée que si les interactions entre tectons présentent une réversibilité potentielle, donc des caractéristiques **énergétiques** adéquats.

### 3.3. Les facteurs énergétiques

Les différents types d'interaction susceptibles d'être utilisés pour former des entités supramoléculaires finies ou infinies peuvent être différenciés en six catégories, selon leur nature et leur énergie -**figure 6-**.



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

La plus énergétique d'entre elles est la liaison covalente. En règle générale, la formation des liaisons covalentes est irréversible et ne permet pas l'établissement du processus d'association et de dissociation. L'énergie d'une liaison covalente ( $\approx 400$  kJ/mol) est en effet bien supérieure à celle de la solvataion et de l'agitation thermique. Contrairement à cela, les cinq catégories restantes, d'énergie moindre, ont déjà été largement utilisées avec succès pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires auto-assemblées et cristallines. Ces interactions réversibles de plus faibles énergies sont les suivantes, classées par ordre croissant d'énergie : les interactions de van der Waals, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , les interactions par liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et la liaison de coordination, cette dernière pouvant présenter dans certains cas, un caractère quasi-irréversible.

### 3.4. Intérêt de la liaison de coordination dans la conception d'entités moléculaires auto-assemblées

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

- Tout d'abord, les interactions générées avec des tectons organiques sont d'énergie moindre et peuvent ainsi permettre une éventuelle **auto-réparation** des défauts structuraux intervenant lors du processus d'auto-assemblage.

- De plus, l'utilisation de métaux de transition ayant des propriétés physiques (magnétiques, électriques, photochimiques...) peut permettre d'introduire des propriétés intéressantes au sein même du matériau résultant de l'assemblage (par exemple, le processus d'amplification, dû à des phénomènes coopératifs, etc...).
- Enfin, les métaux de transition offrent une grande variété de géométries de coordination, ce qui peut avoir un intérêt quant à la topologie et la dimensionnalité de l'entité résultante de l'assemblage.

Pour aboutir à une entité métallo-organique auto-assemblée discrète ou infinie possédant des propriétés structurales désirées, l'ingénieur cristallin peut agir à la fois sur la **symétrie de la composante organique** et sur la **géométrie de coordination de la composante métallique**. Pour se faire, il suffit de varier les angles existant entre les différents sites d'interaction.

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

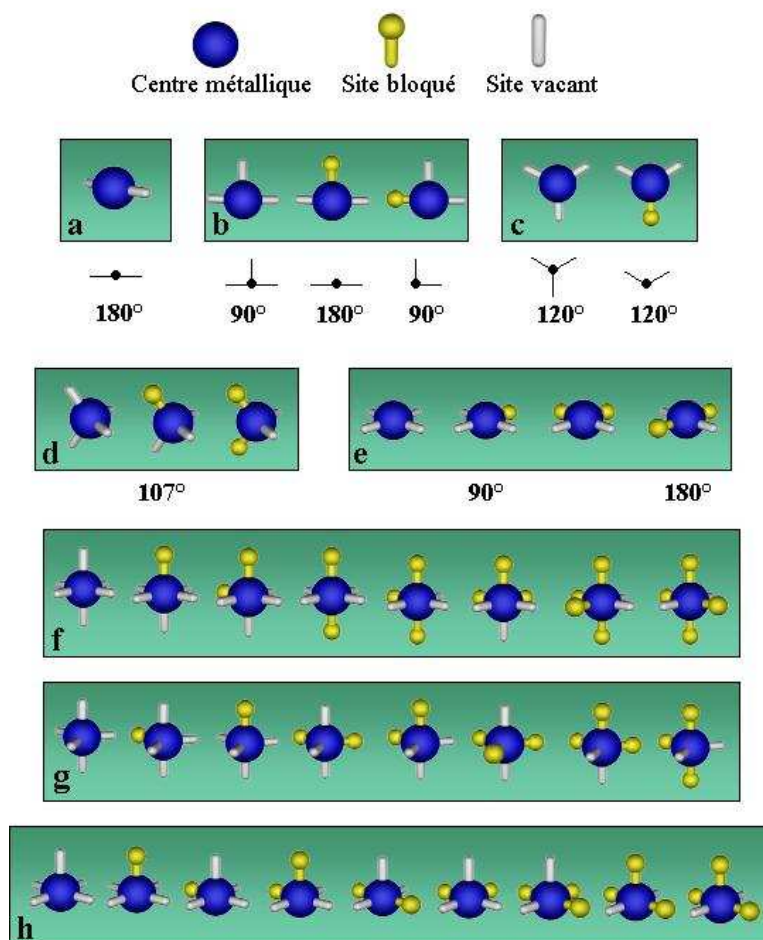
- Les tectons métalliques présentent quant à eux une grande variété de symétries, variant tout au long du tableau périodique à travers les différents éléments de transition. En effet, selon la nature de l'ion métallique et selon ses propriétés électroniques, le chimiste a accès à différentes symétries présentant des variations aussi bien dans le nombre de sites d'interaction (coordinaence 2, 3, 4, 5, 6...etc) que dans la valeur des angles présents entre ces derniers (géométrie linéaire, triangulaire, tétraédrique, octaédrique, pyramide à base carrée, bipyramide trigonale, etc...).

La topologie de l'association sera donc lié à la géométrie de coordination du centre métallique et au nombre de sites disponibles sur ce centre.

De plus, l'introduction préalable de ligands fortement liants dans la sphère de coordination du centre métallique apporte un troisième paramètre pour contrôler la topologie de l'assemblage  
**–figure 7-.**



**Figure 7.** Représentation schématique des différentes symétries accessibles par la présence de ligands fortement liants dans la sphère de coordination de l'espèce métallique. Géométrie a) linéaire, b) en T, c) triangulaire, d) tétraédrique, e) plan carré, f) octaédrique, g) bipyramide triangulaire, h) pyramide à base carrée.



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

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

Cependant, avant d'entrer directement dans les détails quant à l'utilisation des métaux de transition dans l'élaboration de réseaux de coordination et d'explicitier le projet de recherche, nous allons brièvement détailler quelques exemples tirés de la littérature qui mettent en évidence la formation d'assemblées moléculaires organisées de dimension finie ou infinie, obtenues par l'intermédiaire d'interactions non-covalentes suivant un ordre d'énergie croissant.

#### 4. Références

1. G. M. Whitesides, J. P Mathias, C.T. Seto, *Science* , **1991**, 254, 1312.
2. J. M. Frechet, D. A. Tomalia, *Dendrimers and other denritic polymers*, Wiley, Chichester, **1974**.
3. P. D. Bailey, *An introduction on peptide chemistry*, Wiley, **1992**.
4. J. S. Lindsey, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 153.
5. D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229.
6. J. M. Lehn, *La chimie supramoléculaire-Concepts et perspectives*, De Boeck Université, **1997**, 262.
7. J. -M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
8. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 2495.
9. M. W. Hosseini, *Cryst. Eng. Comm.*, **2004**, 6, 318.
10. M. W. Hosseini, *L'actualité chimique*, **2005**, 290, 59.
11. M. W. Hosseini, *Chem. Comm.*, **2005**, 5825.
12. S. Mann, *Nature*, **1993**, 365, 499.
13. M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
14. J. D. Cram, J. M. Cram, *Container molecules and their guests*, Cambridge : The Royal Society of Chemistry, **1994**.
15. F. Vögtle, *Supramolecular Chemistry, An introduction*, **1991**, J. Willey & Sons.
16. K. T. Holman, M. M. Halihan, S. S. Jurisson, J. L. Atwood, R. S. Burkhalter, A. R. Mitchell, J. W. Steed, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9567.
17. R. Pinalli, F. F. Nachtigall, F. Ugozzoli, E. Dalcanale, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 2377.
18. J. -M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, 27, 89.
19. E. Graf, M. W. Hosseini, R. Ruppert, N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Fischer, C. Estournès, F. Taulelle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1115.
20. M. Albrecht, O. Blau, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 48.
21. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9911.
22. Roman, C. Peinador, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64.
23. L. R. Mac Gilliway, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 1018.
24. B. Dietrich, J. M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tet. Lett.*, **1969**, 34, 2889.
25. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.

Dans la première partie de ce chapitre sont présentés quelques exemples issus de la littérature afin d'illustrer la conception d'entités discrètes et infinies basée sur les interactions faibles précédemment présentées. Le projet de recherche sera ensuite précisément explicité et justifié.

## 1. Les interactions non-covalentes dans les architectures auto-assemblées

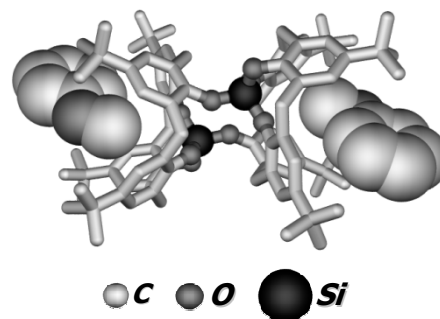
### 1.1. Les interactions van der Waals

Ce sont les interactions énergétiquement les plus faibles. Ces interactions englobent trois types distincts de forces : les interactions entre deux dipôles permanents (*forces de Keesom*), les interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit (*forces de Debye*) et les forces de dispersion (*forces de London*). Ce sont des forces faibles (<8kJ/mol) et globalement non directionnelles, ce qui les rend d'un intérêt restreint quant à leur utilisation dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Il a été toutefois montré, au sein de notre équipe, qu'il était possible de les utiliser afin de former des complexes discrets<sup>1</sup> ou des réseaux moléculaires<sup>2</sup> résultant de l'association de tectons complémentaires, grâce à une « concentration » locale de forces de van der Waals.<sup>3-10</sup>

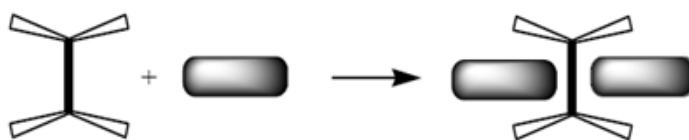
#### 1.1.1. Les assemblées moléculaires finies

L'exemple suivant montre un dimère constitué de deux unités *t*-butyl-calix[4]arène en conformation cône, liées par deux atomes de silicium, adoptant ainsi une géométrie tétraédrique et formant à l'état solide un **complexe discret par inclusion** de deux molécules d'anisole<sup>1</sup> -**figure 1.1**-.

*Figure 1.1.* Structure RX du complexe d'inclusion composé d'un dimère de *t*-butyl-calix[4]arène et de deux unités anisole. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.



Le complexe discret peut être compris comme résultant de la reconnaissance de deux substrats, inclus dans les cavités creuses d'un exo-récepteur -**figure 1.2**-.



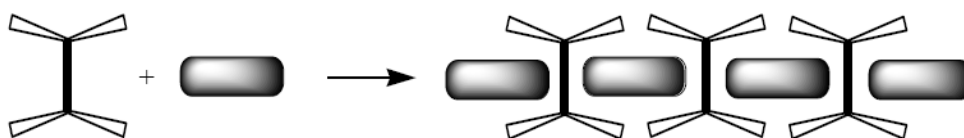
**Figure 1.2.** Représentation schématique de la formation d'un complexe d'inclusion par fixation, par des interactions de type van der Waals, de deux substrats pouvant jouer le rôle de connecteurs dans les deux cavités creuses de l'exo-récepteur.

Malgré les problèmes résultants de la non-directionnalité de ces forces, il est toutefois possible de les utiliser afin d'aboutir à des réseaux moléculaires ordonnés par alternance de tectons complémentaires, et ceci par un choix judicieux des briques qui s'associent grâce aux forces de van der Waals.

### 1.1.2. Les assemblées moléculaires infinies

Par exemple, un récepteur comportant deux cavités divergentes et pouvant accepter un substrat, peut aboutir, en sa présence, à la formation d'un réseau moléculaire par inclusion.

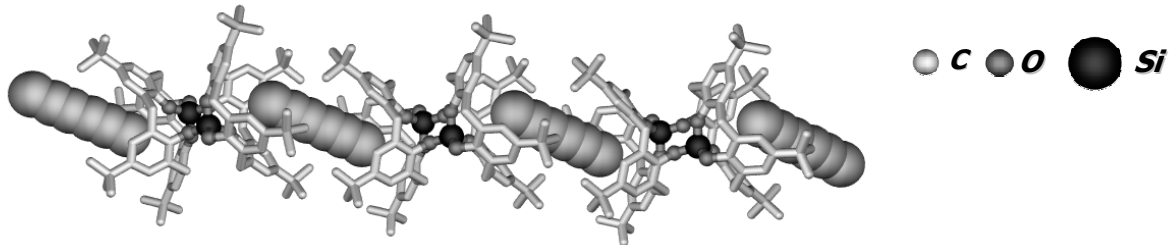
En effet, la mise en présence d'un récepteur comme le dimère de calix[4]arène comportant deux cavités divergentes et d'un substrat adéquat de géométrie linéaire (connecteur), permet de générer un réseau moléculaire unidimensionnel par inclusion, représenté de manière schématique sur la **figure 1.3**.



**Figure 1.3.** représentation de la formation d'un réseau 1-D par inclusion d'un connecteur linéaire dans les cavités creuses et divergentes d'un exo-récepteur.

Suivant ce concept, au sein de notre laboratoire, différents réseaux moléculaires unidimensionnels **par inclusion** ont été obtenus par interaction entre un récepteur comportant deux cavités divergentes à 180° et un substrat linéaire. Le récepteur, encore appelé **koiland** (du grec *koilos* : brique creuse) est à nouveau obtenu par connexion de deux unités *t*-butyl-calix[4]arène en conformation cône *via* deux atomes de Silicium (IV) adoptant une géométrie tétraédrique.

Ainsi en 1996, F. Hajek<sup>2</sup> a montré qu'en présence d'un substrat linéaire tel que l'hexadiyne, un tel koiland était capable de former, à l'état solide, un réseau moléculaire monodimensionnel (**appelé koilate**) en employant essentiellement les forces de van der Waals comme énergie de cohésion -**figure 1.4**-.



**Figure 1.4.** Portion de la structure RX du réseau moléculaire obtenu par inclusion de l'hexadiyne dans les cavités d'un dimère symétrique de calix[4]arène. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Les interactions de type van der Waals sont souvent majoritaires au sein d'un solide cristallin composé de molécules organiques. Elles sont directement corrélées au phénomène de compaction, visant à minimiser les espaces interstitiels dans un solide.

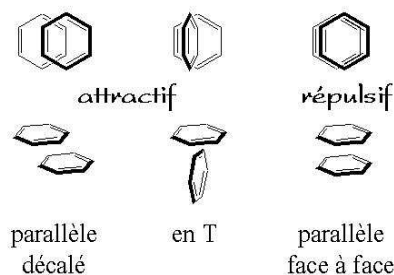
En résumé, malgré la faible énergie cohésive que présente une seule de ces interactions, c'est leur nombre, ou plutôt leur somme, qui fait leur force. La concentration d'un nombre important d'interactions de ce type au niveau des nœuds d'assemblage du réseau par inclusion présenté **figure 1.4.**, illustre la bonne complémentarité des tectons. Ainsi, malgré l'énergie faible de l'interaction mise en jeu, si ces interactions sont nombreuses entre les composants complémentaires du réseau formé, l'énergie totale cohésive, somme de toutes les forces de van der Waals en jeu, peut être importante et favorable à la formation d'un tel réseau.

## 1.2. Les interactions $\pi$ - $\pi$

Aussi appelées interactions par  $\pi$ -stacking, ce sont des interactions entre molécules possédant des liaisons  $\pi$ . A peine plus fortes que les interactions de van der Waals, elles sont de l'ordre de 10 kJ/mol. Un modèle, pour décrire la nature des interactions  $\pi$ - $\pi$ , a été développé par Hunter & col.<sup>11</sup>. Il est basé sur la distribution de charges dans les systèmes  $\pi$ . Il considère séparément le squelette  $\sigma$  de la molécule (ensemble de liaisons globalement  $\delta+$ ) et le nuage électronique  $\pi$  (globalement  $\delta-$ ). Ces interactions sont alors la somme des interactions électrostatiques entre les systèmes  $\sigma$  et  $\pi$  des deux noyaux aromatiques en

interaction. Trois types d'interactions sont observables: le recouvrement parallèle décalé, les interactions en T et le recouvrement parallèle face à face. Les deux premiers sont attractifs par interactions  $\sigma$ - $\pi$  alors que le troisième est répulsif. En effet, ce recouvrement ne permet pas d'interactions  $\sigma$ - $\pi$ , seule une interaction  $\pi$ - $\pi$  répulsive est possible, il est donc rarement observé -schéma 1.1-.

Schéma 1.1. Représentation schématique des trois recouvrements  $\pi$  possibles



### 1.2.1 Les assemblées moléculaires finies

Les interactions par  $\pi$ -stacking ont notamment été mises à profit par J. F. Stoddart pour l'élaboration d'entités supramoléculaires de type caténane et rotaxane.

La figure 1.5 montre l'importance de l'auto-organisation des molécules par la combinaison d'interaction de  $\pi$ -stacking et d'effet électrostatique, dans la synthèse d'un caténane.<sup>12</sup> En effet, le rendement de 70% observé pour l'étape cruciale de cyclisation rend compte des forces de l'interaction due au  $\pi$ -stacking et de l'interaction électrostatique de type  $\pi$ -donneur/ $\pi$ -accepteur, entre le dioxybenzène et les deux unités bipyridine. Ces forces attractives imposent une orientation spatiale favorable des réactifs et permettent d'aboutir au produit de cyclisation désiré.

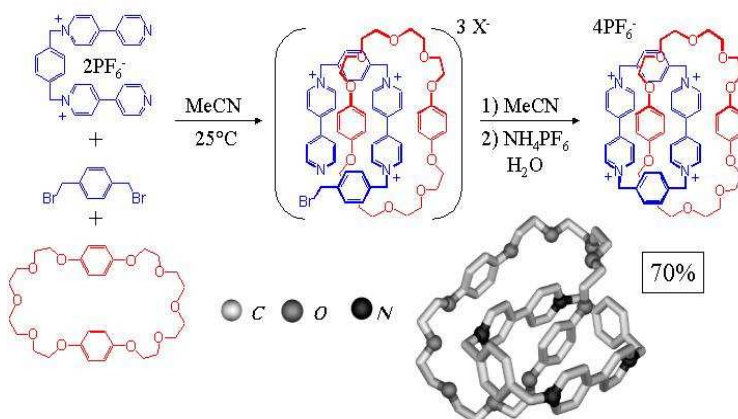
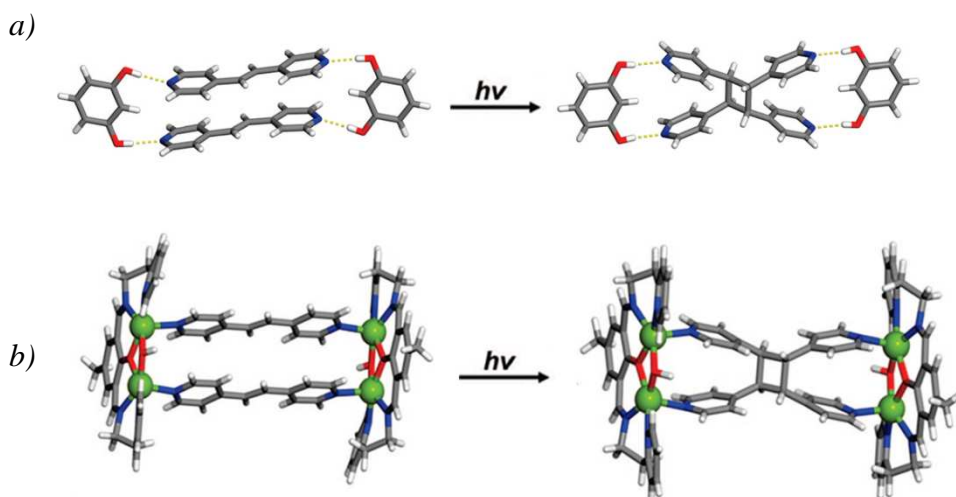


Figure 1.5. Synthèse d'un [2]caténane et sa structure RX. Les atomes d'hydrogène et les anions ont été omis par souci de clarté.

Dans un autre exemple, le groupe du Pr Gillivray montre qu'il est possible de contrôler la réactivité entre certaines molécules, en particulier d'induire une réaction de cyclo-addition [2+2] à l'état cristallin entre deux alcènes appartenant chacun à une molécule réactive de trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène, grâce à un effet template qui permet de diriger une interaction  $\pi$ -stacking entre réactifs et ainsi contrôler leur réactivité.<sup>13</sup>

L'utilisation de molécules templates organiques comme le résorcinol –**figure 1.6 a)**-, ou inorganiques, comme un complexe dimétallique de zinc –**figure 1.6 b)**- permet respectivement, par un processus de reconnaissance par liaison H ou liaison de coordination entre molécules réactives et molécules templates, de former des macrocycles dans lesquels le template impose la distance entre molécules réactives et dirige l'interaction  $\pi$ -stacking cohésive favorisant la formation des macrocycles. Leur structure à l'état solide met ainsi en évidence la position parallèle et éclipsée des réactifs.



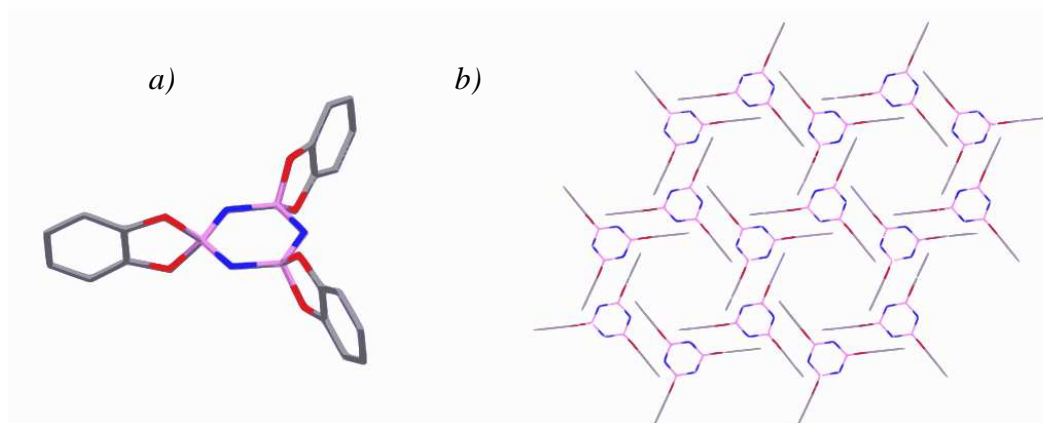
**Figure 1.6.** Structures RX des entités macrocycliques a) organique ou b) métallo-organiques, formées par liaison H ou liaison de coordination et stabilisées par l'interaction  $\pi$ -stacking, avant et après irradiation.

Il est de ce fait possible d'imposer, à l'état solide, un arrangement spatial favorable des orbitales mises en jeu dans la réaction de cyclo-addition [2+2]. La réaction peut dès lors être induite photochimiquement, et ce à l'état monocristallin –**figure 1.6-**.

### 1.2.2. Les assemblées moléculaires infinies

Les assemblages moléculaires basés sur cette interaction entre noyaux aromatiques fleurissent dans la littérature.<sup>14-17</sup> L'exemple ci-dessous, illustré **figure 1.7**, est issu des

travaux de Piero Sozzani et A. Comotti.<sup>18</sup> Une molécule organique trigonale, en l'occurrence le TPP (tris-(*o*-phénylènedioxy)cyclotriphosphazène) cristallise en adoptant une compaction mettant en jeu des interactions de type  $\pi$ -stacking. Il en résulte un réseau 2-D de type hexagonal, robuste, et présentant des nano-canaux formés *via* l'interaction parallèle décalée entre noyaux aromatiques. Ces canaux sont capables d'accueillir, de manière réversible et à l'état cristallin, diverses molécules possédant un noyau aromatique.



### 1.3. La liaison Hydrogène

D'énergie comprise entre 10 et 65 kJ.mol<sup>-1</sup>, elle résulte d'une interaction entre un atome fortement électronégatif (oxygène, azote, fluor...), noté **X**, et un atome d'hydrogène lié par une liaison covalente à un atome plus électronégatif que lui, noté **Y**. De force variable, selon les électronégativités des atomes mis en jeu, elle présente également une directionnalité modulable, l'angle **X---H-Y** pouvant varier de 120° à 180°. De même, la distance entre les atomes électronégatifs peut varier entre 2,5 et 3,2 Å.

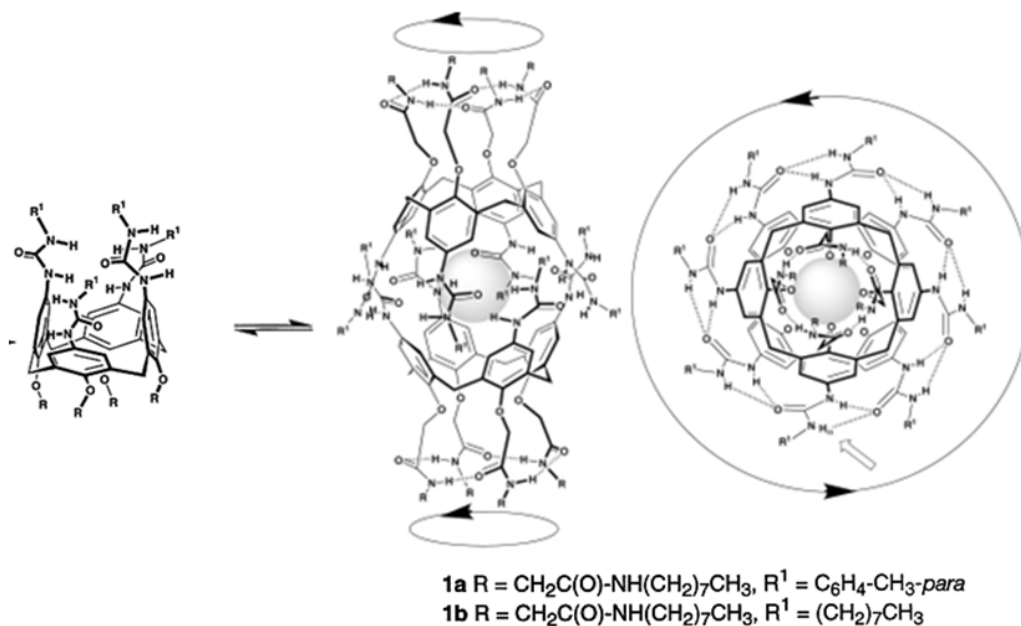
Les exemples les plus marquants de l'implication de la liaison hydrogène en tant qu'outil de construction dans la formation d'assemblées moléculaires aussi bien finies qu'infinies peuvent être trouvés dans la nature. En effet, un grand nombre de phénomènes biologiques ont pour origine ce type d'interaction. L'exemple le plus marquant est la reconnaissance sélective des bases nucléiques (A-T, G-C) pour former la double hélice d'ADN, de taille macroscopique et contenant l'information génétique de tout être vivant.



### 1.3.1. Les assemblées moléculaires finies

De nombreux exemples de structures auto-assemblées finies de type hélicoïdale<sup>19</sup> ou rosette<sup>20</sup>, pour ne citer que celles-ci, sont disponibles dans la littérature. Un exemple original, reporté par le groupe du Pr. J. Rebek, présente la formation d'une capsule moléculaire organique par reconnaissance par liaison hydrogène –**figure 1.8**-.<sup>21</sup>

Ces capsules sont ainsi formées en milieu apolaire à partir de deux molécules identiques auto-complémentaires de calix[4]arène fonctionnalisées sur les cônes supérieurs et inférieurs avec des groupements de type urée. Celles-ci s'associent pour former, de manière réversible, une capsule, *via* des interactions par liaison hydrogène entretenues entre les groupements urée de leur cône supérieur, auto-complémentaires, de deux calix[4]arène. Au niveau des bords inférieurs, qui ne participent pas directement à la formation de la capsule, on observe aussi des liaisons hydrogène intramoléculaires entre groupements urée et cette reconnaissance est de plus cyclo-énantiomérique et interdépendante de la reconnaissance entre bords supérieurs.



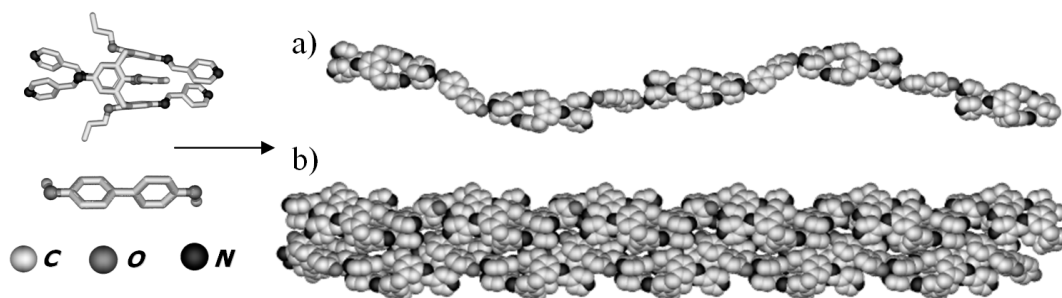
**Figure 1.8.** Représentation de l'auto-assemblage réversible en capsule de deux unités auto-complémentaires calix[4]arène via leur bord supérieur par des liaisons hydrogène. (Le sens des flèches indique la cyclo-énantiométrie de la reconnaissance inter et intra-moléculaire)

Les propriétés d'inclusion de ces capsules vis-à-vis de solvants apolaires ont été étudiées et mises en évidence par des études en RMN.

### 1.3.2. Les assemblées moléculaires infinies

La liaison hydrogène est un élément de choix pour la construction de réseaux 1-D, 2-D ou 3-D comme le démontre l'abondante littérature à ce sujet.<sup>22-29</sup> Elle peut être utilisée seule à cette fin, ou associée à d'autres types d'interactions non-covalentes.

Plusieurs résultats ont été obtenus au sein de notre laboratoire par l'emploi de cette liaison. Parmi ces derniers, nous ne montrerons que cette quintuple hélice obtenue par W. Jaunky<sup>30</sup> en associant un calix[4]arène en conformation 1,3 alternée portant quatre groupements pyridine et le 4,4'-biphénol -**figure 1.9**-.



**Figure 1.9.** Structure cristallographique d'un réseau formé via des liaisons hydrogène, a) hélice simple, b) vue montrant une torsade de cinq hélices.

### 1.4. La liaison de coordination.

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

La formation de réseaux moléculaires de coordination est un sujet d'étude très prisé parce que le centre métallique permet d'y introduire de nombreuses propriétés physiques (optiques, rédox, magnétiques...). Ainsi, de nombreuses structures, finies ou infinies, ont été décrites dans la littérature ces dernières décennies.<sup>31-37</sup>

L'intérêt de l'utilisation de la liaison de coordination pour la formation d'assemblées aussi bien finies qu'infinies est triple :

- D'une part, elle confère une plus grande stabilité au système résultant, tout en conservant, en fonction de la nature de l'espèce organique et du cation métallique, un caractère réversible. Cette réversibilité de formation est primordiale pour aboutir à l'entité la plus stable thermodynamiquement.
- D'autre part, la présence d'un ou plusieurs cations métalliques au sein du complexe, ou du réseau, lui confère une grande variété de propriétés physiques, qu'elles soient photochimiques, électroniques, électrochimiques, magnétiques ou encore catalytiques.
- Enfin, grâce à une très grande diversité géométrique offerte par les cations métalliques, on peut envisager un grand nombre de possibilités géométriques pour leur assemblages.

#### 1.4.1. Les assemblées moléculaires finies

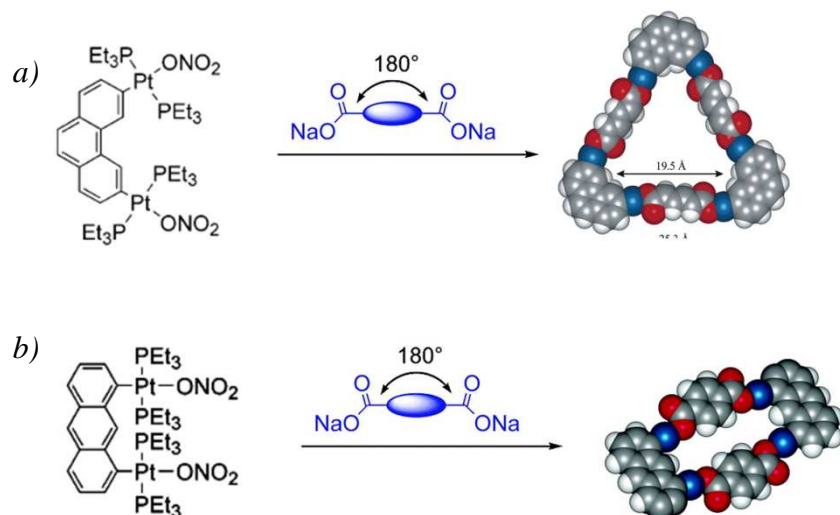
De nombreux articles de revues traitent de la conception de complexes moléculaires métallo-organiques discrets. Ces complexes peuvent se présenter aussi bien sous forme de métallamacrocycles<sup>38-42</sup>, de cages<sup>43-55</sup>, de métallo-dendrimères<sup>56-59</sup>, de caténanes<sup>60-63</sup>, de rotaxanes<sup>64</sup>, d'hélicates<sup>65-71</sup>, de grilles<sup>72-76</sup> ou encore de cylindres<sup>77-78</sup>, pour ne citer que quelques exemples. Nous développerons dans la présente partie certains exemples concernant chaque type d'entité citée en commençant par les espèces topologiquement les plus simples, les **métallamacrocycles**.

Ces derniers sont des entités moléculaires finies composées de fragments organiques et de centres métalliques. La conception de telles entités par auto-assemblage a été largement systématisée par Stang.<sup>79-80</sup> Cette approche est basée sur l'utilisation de ligands multidentates rigides hautement directionnels et qui relient un ou plusieurs métaux de transition *via* des liaisons de coordination. Ainsi, un système macrocyclique peut être schématisé par une association de fragments angulaires dont les géométries contrôlent la géométrie de l'édifice macrocyclique final. Les cas les plus généraux sont rassemblés dans le **tableau 1.1**.

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

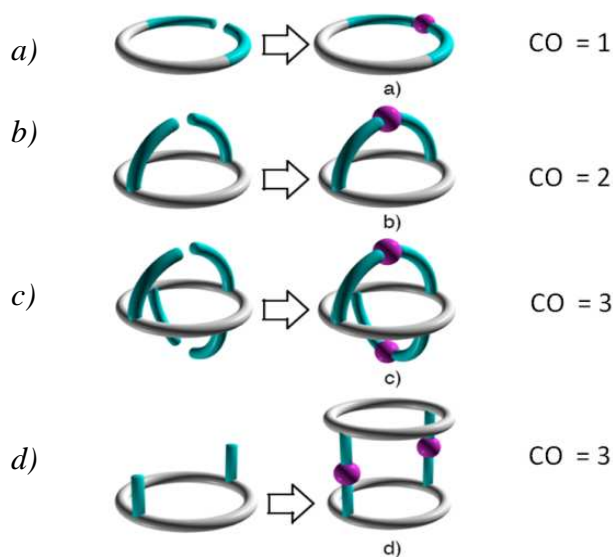
**Tableau 1.1.** tableau récapitulatif des géométries générales pouvant être adoptées par des entités macro-mono-cycliques selon la géométrie des connecteurs ditopiques utilisés.

Il apparaît que la formation d'un macrocycle repose sur la géométrie des tectons organiques et métalliques, qui doivent permettre la formation d'édifices cycliques finis. La formation de complexes de type macrocycle peut être illustrée par les travaux de P. J. Stang et col.<sup>81</sup> dont un exemple, illustré **figure 1.10**, présente l'élaboration de différents systèmes macrocycliques par un choix judicieux de la géométrie des parties organiques et inorganiques s'assemblant. L'auto-assemblage d'unités téréphtalates, (de géométrie linéaire), avec des unités inorganiques présentant deux atomes connecteurs de platine dont les sites libres sont orientés, soit à 0°, soit à 60° l'un par rapport à l'autre, permet d'aboutir respectivement, soit à un macrocycle [2+2] rectangulaire –**figure 1.10 b**-), soit un macrocycle triangulaire [3+3] –**figure 1.10 a**-).



**Figure 1.10.** représentations de deux métallamacrocycles a) 3+3 et b) 2+2, obtenus par P. J. Stang (atomes de carbone en gris, d'hydrogène en blanc, d'oxygène en rouge et de platine en bleu).

Le terme générique macrocycle ne concerne pas que les macro(mono)cycles mais s'étend aussi aux macro(poly)cycles. Ces derniers sont alors caractérisés, tout comme les monocycles, par leur nucléarité (rapport M/L : [1.1], [2.2] etc..). et par leur **ordre cyclique**, défini alors comme : **CO** (cyclic order) = nombre de branches – nombre de nœuds + 1.

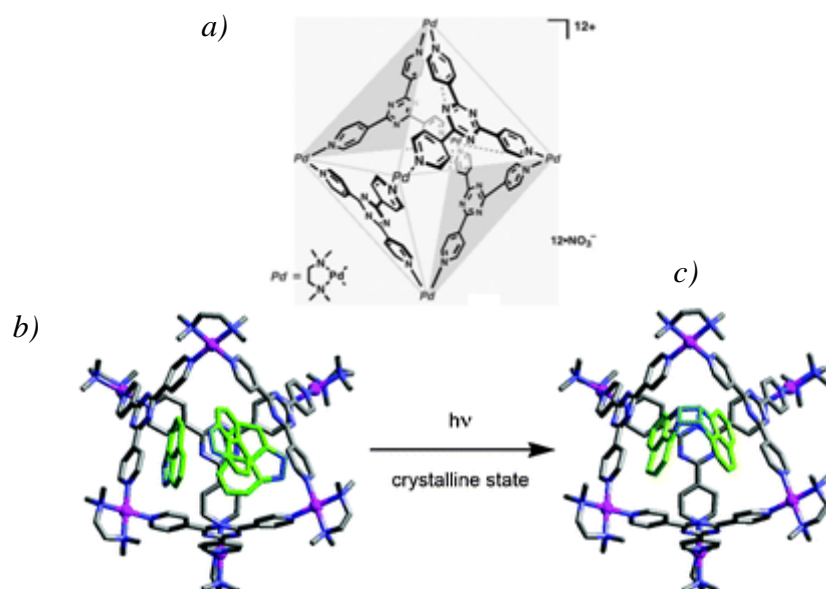


**Figure 1.11.** Représentations schématiques de la formation d'architectures métalla(poly)cycliques (monocycliques (a) bicycliques (b) et tricycliques (c) et (d)) par combinaison de ligands organiques polydentates et de centres métalliques (squelettes, sites de coordination et centres métalliques sont représentés en gris, bleu et violet respectivement).

La **figure 1.11** montre quelques exemples schématiques de métallamacro(poly)cycles. Ainsi, le cas correspondant à un CO valant deux sera celui d'une entité bicyclique, celui à un CO

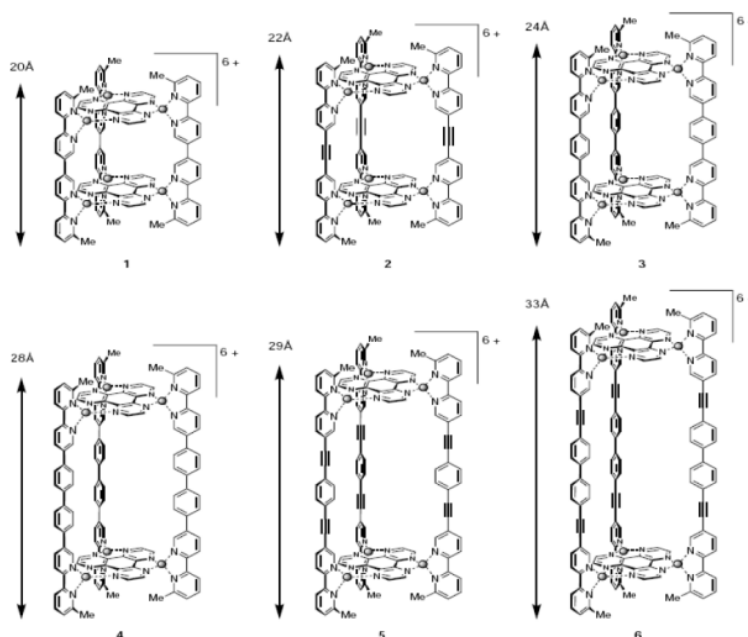
valant trois à une entité **tricyclique**, et ainsi de suite. La formation de ce type d'architecture demande un parfait contrôle des propriétés de coordination de la partie organique (nombre de sites de coordination, densité des parties coordinantes et arrangement spatial) ainsi que de la partie inorganique (géométrie de coordination, nombre et disposition des sites coordinants libres).

**Les métallacages** sont quant à elles de bons exemples d'espèces macropolycycliques. De la même façon que pour les métallamacrocycles, la formation de telles entités est régie par des facteurs principalement géométriques. L'intérêt de ces architectures réside dans leur capacité d'inclusion de substrat au sein de leur cavité interne. Parmi les nombreux exemples de métallacages décrits dans la littérature, l'exemple ci-dessous, tiré des travaux de M. Fujita and coll<sup>82</sup>, illustre très bien comment tirer profit de ce phénomène d'inclusion afin de modifier les propriétés physico-chimiques des molécules emprisonnées dans ces espaces restreints. La cage formée, de formule  $M_6L_4^{12+}$ , est obtenue par auto-assemblage de quatre connecteurs organiques tridentates, des triazines, et de six ions  $Pb^{II}$  -**figure 1.12 a)**-. Elle est capable d'accueillir au cœur sa cavité trois molécules d'acénaphthylènes, dont deux, par leur proximité (interdite en milieu solvaté) sont capables de réagir l'une avec l'autre par une réaction de cycloaddition [2+2] induite photochimiquement- **figure 1.12 b) c)**-.



**Figure 1.12.** a) Représentation de la cage formée, mettant en évidence sa géométrie octaédrique, b) Structure rayons X représentant la cage et les trois molécules d'acénaphthylène incluses dans la cavité, c) Structure rayons X présentant la cage et son contenu après irradiation, mettant en évidence le produit final obtenu par réaction [2+2] dans la cavité.

Les **cylindres moléculaires** sont de même des composés de type « cage » formés de deux types de ligands organiques différents. L'un joue le rôle de plateau et le second celui de montant. Leur auto-assemblage avec un connecteur métallique conduit à l'obtention de cages moléculaires cylindriques. Les plus importants travaux menés traitant de ce sujet proviennent du groupe de J.-M. Lehn <sup>83</sup>, ayant montré qu'il était possible de réaliser de telles entités et de contrôler leur dimension en choisissant judicieusement la taille du ligand ditopique jouant le rôle de montant -**figure 1.13**-. Ces derniers sont composés de deux pôles de coordination de type bipyridine, reliés entre eux par un espaceur rigide insaturé dont la taille permet de moduler la hauteur du cylindre et ainsi le volume offert par sa cavité.

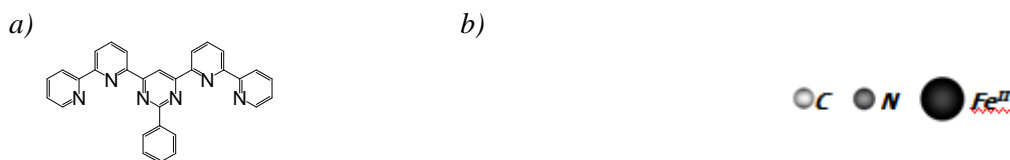


**Figure 1. 13.** Représentations schématiques de différents cylindres moléculaires préparés par le groupe de J.-M. Lehn montrant la variation de la taille de l'architecture cylindrique.

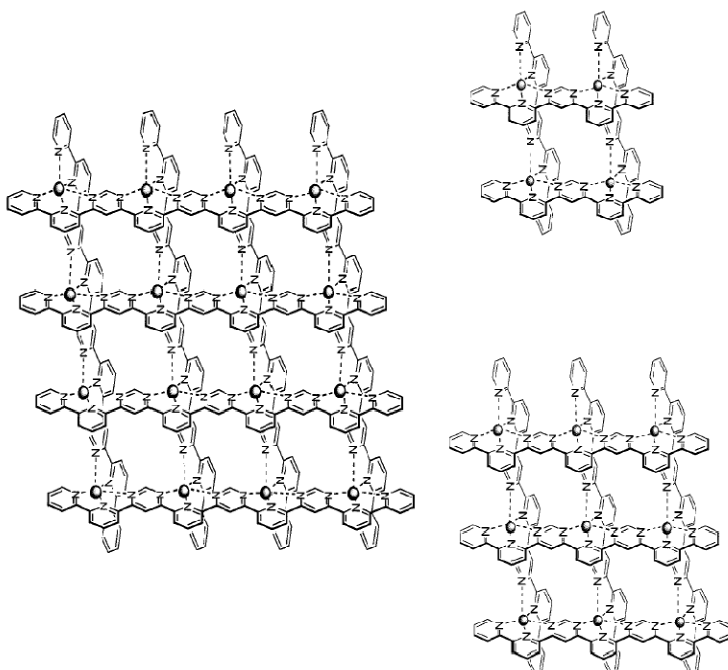
Cet exemple montre de manière frappante l'intérêt de la réversibilité des interactions de coordination dans la confection d'assemblages complexes. En effet, cet exemple met en jeu deux ligands organiques différents possédant deux ou trois sites de complexation chélatants. En théorie, on pourrait envisager un nombre impressionnant d'architectures moléculaires, finies ou infinies, résultant de leur auto-assemblage. Par le processus d'auto-réparation permis par la réversibilité de l'interaction de coordination on aboutit finalement à une seule espèce (thermodynamiquement la plus stable) parmi toutes celles envisageables cinétiquement.

Si à présent sont utilisés uniquement les ligands ditopiques employés dans l'exemple précédent comme montants des cylindres, il est possible d'aboutir à des **grilles moléculaires**

par le même processus de reconnaissance avec un cation métallique. Dans l'exemple suivant, le groupe de J.-M. Lehn montre qu'il est possible d'obtenir toujours le même type de grilles, et que leur taille peut être modulée par la taille et le nombre de sites de reconnaissance des ligands organiques composant l'édifice cible.<sup>84</sup> Ainsi, lors de l'utilisation de ligands ditopiques bis-trihapto **-figure 1.14 a)-**, tritopiques tris-trihapto ou tétratopiques tétra-trihapto, les assemblages résultant de la reconnaissance avec des atomes de  $Zn^{II}$ ,  $Co^{II}$  ou  $Fe^{II}$ , en géométrie octaédrique, mènent à des grilles  $[2 \times 2]$  dont la structure aux rayons X est présentée **figure 1.14 b)**, ainsi que  $[3 \times 3]$  et  $[4 \times 4]$  **-figure 1.15)-**. Les analyses magnétiques effectuées sur les complexes à base de Fe (II) ont montré que la transition de spin (fort à faible) pouvait être induite par différentes sollicitations extérieures (température, lumière, pression)



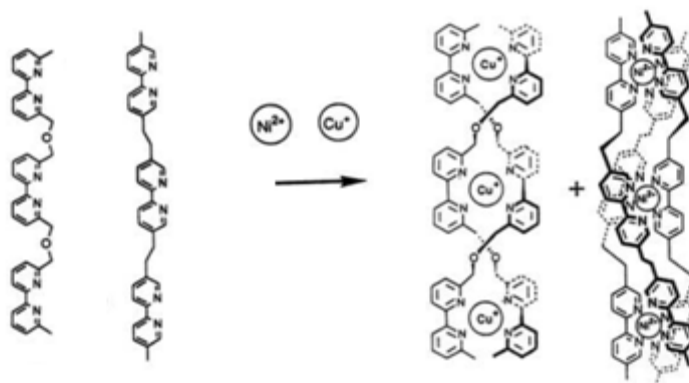
**Figure 1.14.** a) Représentation schématique du ligand ditopique à base de terpyridine, b) structure RX de la grille  $[2 \times 2]$  cationique obtenue par rauto-assemblage avec des ions  $Fe^{II}$ . Les atomes d'hydrogène et les anions ont été omis par soucis de clarté.



**Figure 1.15.** Représentation schématique de différentes grilles moléculaires obtenues par le groupe de J.-M. Lehn,  $[2 \times 2]$ ,  $[3 \times 3]$ ,  $[4 \times 4]$ .



En apportant cette fois-ci de la flexibilité aux ligands organiques, il sera possible d'aboutir à des composés de type **helicate**. Ces entités sont des complexes hélicoïdaux généralement formés d'une double ou triple hélice. Ceci est montré dans certains travaux du groupe de J.-M. Lehn, dans lesquelles il est montré que des ligands tris-bidentates flexibles reconnaissent spécifiquement certains métaux ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ) pour former des doubles ou triples hélices -**figure 1.16**-.<sup>85</sup>

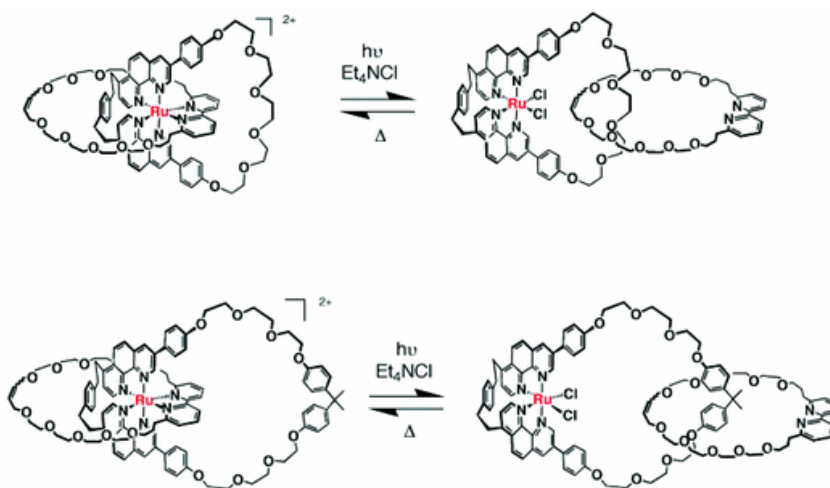


**Figure 1.16.** Formation d'une double ou triple hélice par reconnaissance sélective à partir d'un mélange de deux ligands et de deux cations métalliques  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Ni}^{\text{II}}$ .

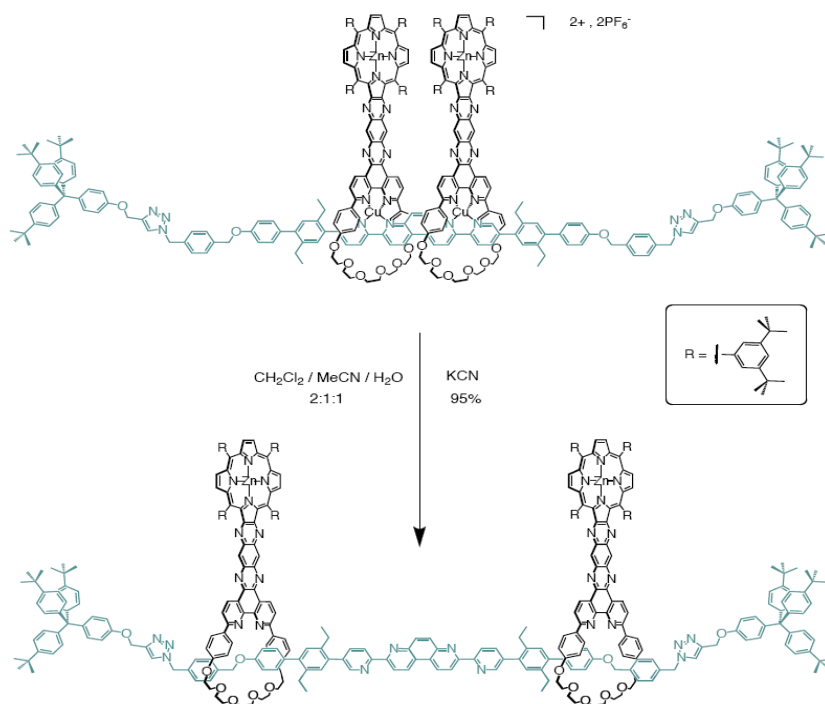
Enfin, pour finir cette partie sur les entités discrètes formées par liaison de coordination, nous nous intéresserons brièvement aux **rotaxanes et caténanes**. Tous deux sont des précurseurs de moteurs moléculaires, qui sont des systèmes capables d'effectuer des mouvements sous l'influence de stimuli externes variables (lumière, acidité, redox). Le groupe de J.-P Sauvage a, ces dernières années, été très actif dans ce domaine et a conçu bon nombre de moteurs moléculaires selon ces concepts.<sup>86-92</sup>

**Les caténanes** sont composés de macrocycles interconnectés, ou plutôt enfilés, l'un ou les uns, dans le ou les autres. Leurs travaux sur les caténanes ont permis, entre autres, de générer les caténanes représentés **figure 1.17**, où les anneaux peuvent lier, en position fixe, un atome de  $\text{Ru}^{\text{II}}$ .<sup>93</sup> L'association du  $\text{Ru}^{\text{II}}$  avec les ions chlorure étant plus favorable que celle en position fixe impliquant deux pyridines, il est possible d'initier un mouvement de l'anneau mobile par ajout d'ions  $\text{Cl}^-$  et d'irradiation pour induire la décoordination de l'anneau. Le retour à l'état initial est quant à lui possible thermiquement.

**Figure 1.17.** Représentation de deux caténanes synthétisés par l'équipe de J.-P. Sauvage et de leur réarrangement sous l'action de la lumière ou de la chaleur.

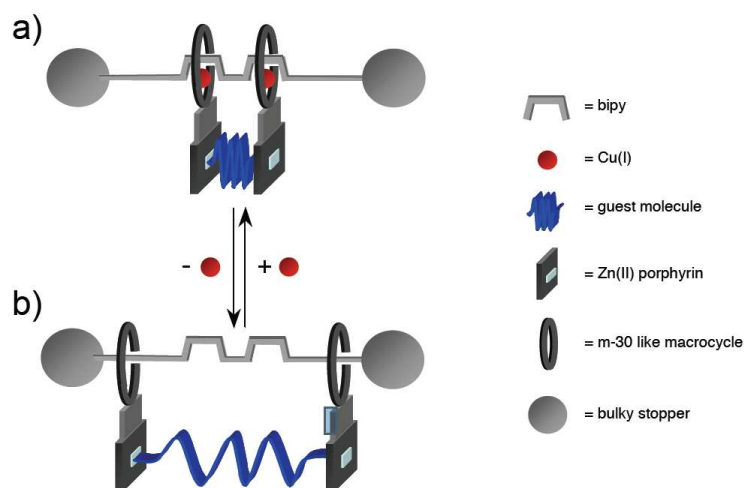


La même équipe travaille sur d'autres architectures qui peuvent de même servir de précurseurs à des moteurs moléculaires: **les [n]rotaxanes**. Ils résultent de l'enfilement d'une chaîne moléculaire, ou rail, au travers d'au moins un macrocycle. Le rail est ensuite fonctionnalisé à ces extrémités par des groupements volumineux pour empêcher le macrocycle de se désenfiler. Dans cet exemple récent<sup>94</sup> exposé **figure 1.18**, ce sont deux macrocycles qui sont enfilés sur un rail. Ce dernier présente deux stations bipyridines, qui peuvent chacune lier un cuivre par assistance des fonctions bipyridine comprises dans les macrocycles enfilés. Ainsi, un mouvement des macrocycles peut être provoqué chimiquement en ajoutant du cuivre<sup>I</sup>, tendant à rapprocher les deux macrocycles au centre du rail, ou par décomplexation par ajout de KCN, tendant à éloigner les macrocycles vers les extrémités du rail -**figure 1.18**-.



**Figure 1.18.** Représentation du mouvement induit par ajout de KCN sur le rotaxane formé par enfilement de deux macrocycles (en noir) dans un rail moléculaire (en bleu).

On comprend aisément, par la nature de ce mouvement, que ce moteur peut jouer le rôle de « presse moléculaire » si on parvient à fixer, lors de l'absence de cuivre, une molécule par ses deux extrémités sur les deux atomes de zinc<sup>II</sup> des porphyrines portées par les macrocycles mobiles. Cette molécule se ferait ainsi « compresser » lors du rapprochement des noyaux porphyriniques, processus imposé par l'ajout de cuivre<sup>I</sup> -**figure 1.19**-.



**Figure 1.19.** Représentation du mouvement du rotaxane permettant de « presser » une molécule, liée sur les atomes de zinc (II) des deux porphyrines.

Des études RMN attestent de la viabilité de l'approche et ont permis de caractériser le mouvement permettant de presser une molécule invitée.

• En résumé, ces quelques exemples de structures auto-assemblées discrètes montrent trois facteurs fondamentaux qui mettent en évidence leur caractère attractif :

- La programmation structurale et énergétique des ligands employés comme unités de construction permet généralement de prédire la topologie des édifices résultant de leur auto-assemblage.
- La labilité des interactions mises en jeu entre les briques de construction (le ligands et le métal) permet d'aboutir, par le processus d'auto-réparation, uniquement à une seule espèce moléculaire, thermodynamiquement la plus stable.
- Le cation métallique peut à la fois jouer le rôle d'élément structurant et apporter des propriétés physiques particulières.

Le principal inconvénient de ces systèmes est leur faible potentiel d'application dans le domaine des matériaux organisés, qui nécessite des entités auto-assemblées de la taille micro, voir millimétrique où l'organisation serait contrôlée dans tout l'espace. En effet, un matériau moléculaire cristallin n'est pas une seule, mais un ensemble de molécules disposées de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace. En d'autres termes, il est nécessaire de disposer d'une collection de molécules arrangées de façon contrôlée et spécifique dans un milieu confiné.

Une des manières de générer des systèmes organisés sur de grandes distances est d'utiliser des composants satisfaisants les quatre critères suivants : La reconnaissance, la réversibilité des interactions, l'orientation et l'itération du processus de reconnaissance.

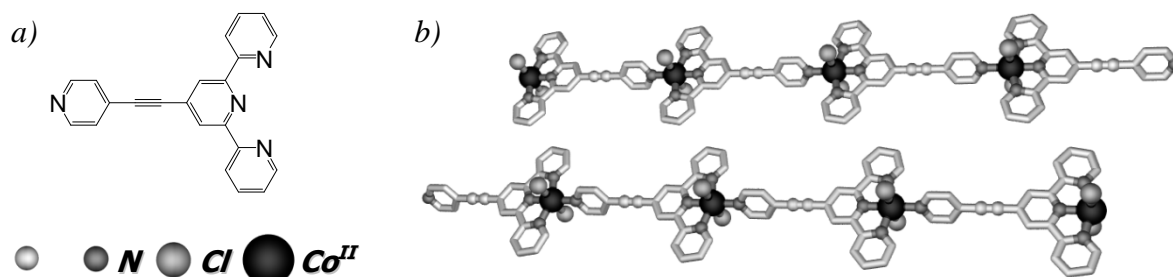
## 1.4.2. Les assemblées moléculaires infinies

### 1.4.2.1. Les réseaux 1-D

Ces réseaux peuvent être classés en deux grandes catégories: les  **fils simples**, ayant une géométrie linéaire<sup>95</sup>, ondulée<sup>96</sup>, en zig-zag<sup>97</sup>, en créneau<sup>98</sup> ou encore en hélice<sup>99</sup>, et les  **fils multiples**<sup>100</sup> composés d'au moins deux brins. Ils peuvent présenter des arrangements en forme d'échelle, de brins entrelacés ou d'hélices multiples. Les  **fils simples** de géométrie linéaire sont, en général, formés par des ligands bidentates, le métal ne servant que de "pont" entre deux ligands consécutifs. Les ligands peuvent être symétriques ou dissymétriques. Ces derniers permettent d'obtenir des fils moléculaires orientés à l'état solide.

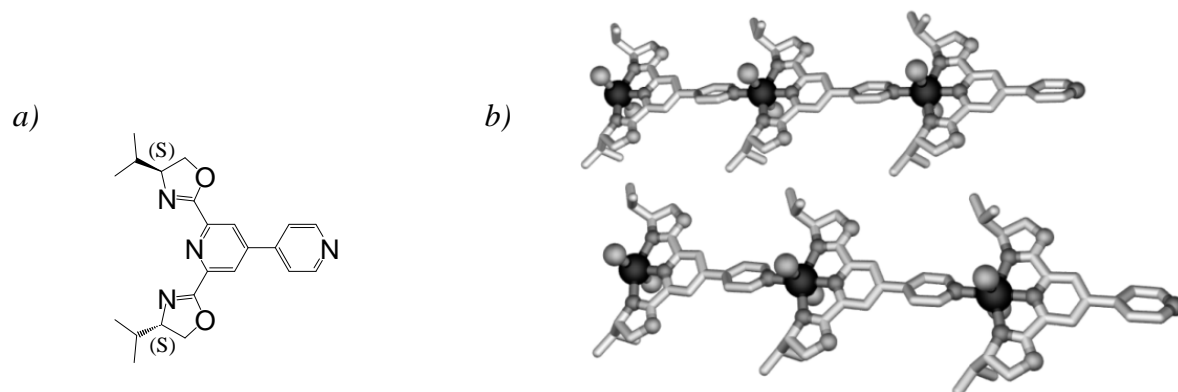
Ainsi au laboratoire, le Dr. A. Jouaiti a obtenu un réseau moléculaire unidimensionnel linéaire orienté à l'état solide par complexation d'un ligand de connectivité [1,3] avec un cation métallique adoptant une géométrie de coordination octaédrique tel que le cobalt(II) ( $\text{CoCl}_2$ ) - **figure 1.20**.<sup>101</sup> Il est à noter que l'obtention d'un tel réseau est uniquement possible si le cation métallique conserve ses deux sites de coordination axiaux bloqués par les anions chlorure.

Malheureusement, si on peut observer un fil isolé orienté, à l'état solide, l'arrangement des fils consécutifs reste globalement centrosymétrique, deux fils consécutifs étant orientés de façon opposée l'un par rapport à l'autre –**figure 1.20 b)**-.



**Figure 1.20.** a) Représentation schématique du ligand de connectivité [1,3], b) portion de la structure RX du réseau 1-D linéaire orienté. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

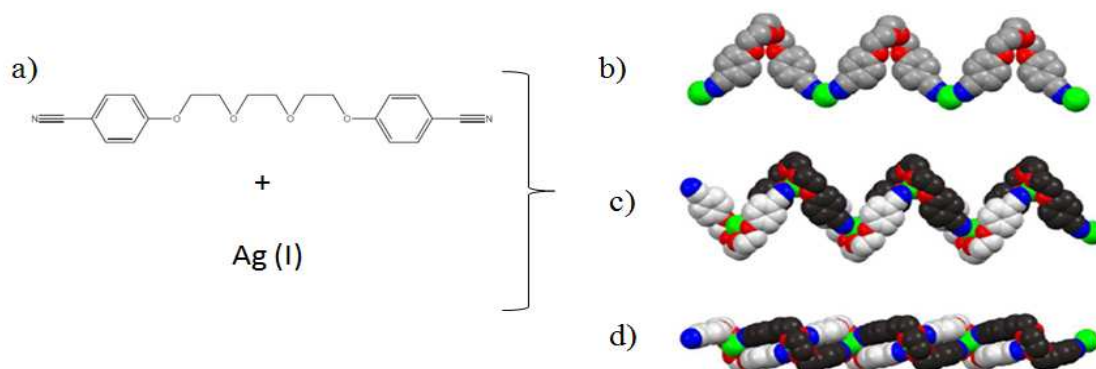
Toutefois, le Dr. A. Jouaiti a démontré que l'introduction de chiralité au sein du tecton – **figure 1.21 a)**-, pouvait permettre d'aboutir, après auto-assemblage, à un solide cristallin non centrosymétrique dans lequel tous les fils sont orientés selon la même direction –**figure 1.21 b)**-.<sup>102</sup>



**Figure 1.21.** a) Représentation schématique du ligand chiral de connectivité [1,3], b) Portion de la structure RX du réseau 1-D linéaire orienté et d'un de ces réseaux voisins. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Les  **fils multiples**  les plus couramment rencontrés font intervenir deux ou plusieurs brins interconnectés. Il s'agit en général de tectons ditopiques de connectivité [1,1] comportant deux sites complexants, et mis en réseau à l'état solide par l'intermédiaire d'ions métalliques adoptant une géométrie de coordination linéaire tel que l'ion  $\text{Ag}^{\text{I}}$ . La multiplicité de ces fils peut provenir de possibilités d'interactions intimes entre deux, trois, quatre ou même cinq brins. La nature des interactions latérales entre brins peut être de différentes natures (forces non-covalentes) que nous avons vu précédemment. Dans le cas des polymères de coordination à base de métaux  $d^{10}$ , la stabilité de l'édifice en double brin peut être due aux interactions inter-métalliques de type  $\text{M}(d^{10})\text{-M}(d^{10})$ .<sup>103</sup> Celles-ci sont très souvent rencontrées avec les ions métalliques tels que  $\text{Ag}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  et  $\text{Au}^{\text{I}}$ . La connexion des deux brins polymériques peut aussi être assurée par les anions associés à l'ion métallique. En effet, il est courant de rencontrer des structures où les anions assurent un pontage métallique entre deux brins voisins. Toutefois, dans certains cas, la cohésion des deux brins peut provenir d'une interaction entre les ligands du premier brin et les ions métalliques du second.

Dans l'exemple suivant<sup>104</sup>, Un réseau 1-D double brins hélicoïdal a été obtenu récemment par J. Bourlier au sein de notre équipe, en associant un tecton possédant deux fonctions benzonitrile séparées par un espaceur contenant 3 ponts éthylène-glycol avec le cation argent -**figure 1.22 a)**-. Le réseau double brin obtenu -**figure 1.22 c) d)**- résulte de l'entrelacement de deux réseaux monodimensionnels hélicoïdaux simples -**figure 1.22 b)**-. Ce processus est rendu possible par reconnaissance des ions argent (I) d'un fil simple, connecté par deux unités nitrile, par les atomes d'oxygène des ponts éthylène-glycol appartenant à un autre fil moléculaire.



**Figure 1.22.** Représentation a) des deux briques de construction utilisées, b) d'une partie du réseau 1-D, représentant un fil moléculaire simple hélicoïdal, c) et d) Vue selon deux axes différents, du réseau 1-D double brins hélicoïdal, obtenu par reconnaissance des sites secondaires oxygénés des ponts éthylène-glycol sur les cations  $\text{Ag}(\text{I})$ .

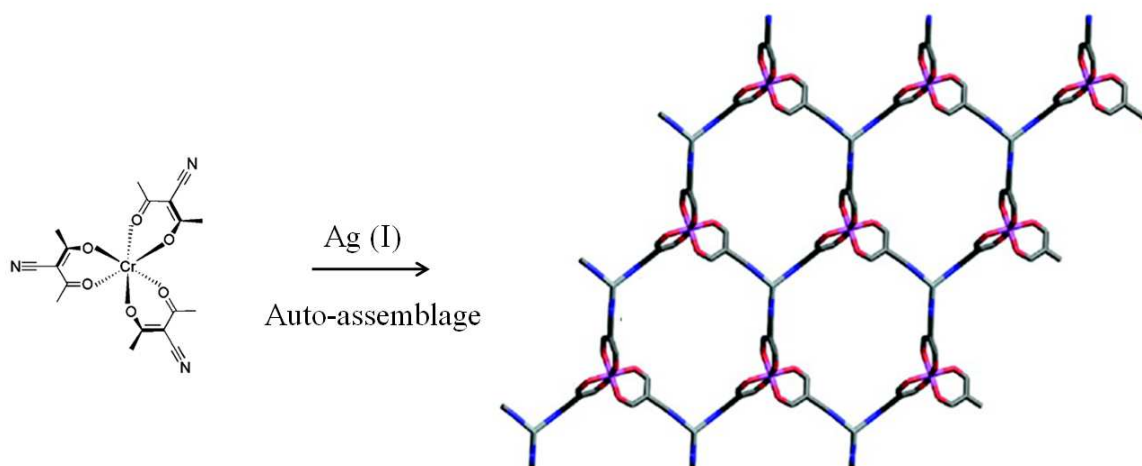
### 1.4.2.2. Les réseaux 2-D

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

- Si le ligand organique est ditopique et rigide, alors le centre métallique doit posséder une des trois géométries de coordination suivantes :
  - trigonale pour former un réseau hexagonal.
  - carré plane pour former une grille.
  - octaédrique avec les positions axiales bloquées pour former également une grille.
  
- Si le ligand organique est tritopique rigide, alors le centre métallique doit posséder une des quatre géométries suivantes pour permettre la formation d'un réseau bidimensionnel :
  - linéaire.
  - trigonale avec une position bloquée.
  - carré plane avec deux positions bloquées.
  - octaédrique avec le plan équatorial bloqué.

Nous avons encore d'autres possibilités qui apparaissent avec l'augmentation de la topicité du ligand organique. Les réseaux moléculaires les plus couramment rencontrés sont en forme de grille carrée<sup>105</sup>, de grille en losange<sup>106</sup> ou en forme de grille rectangulaire.<sup>107-109</sup> Il est de même fréquent d'observer des géométries de type «nid d'abeille».<sup>110-112</sup>

Ce dernier peut être illustré par l'exemple suivant reporté par U. Englert, mettant en évidence la formation d'un réseau 2-D en nid d'abeille par utilisation d'un élément de construction métallo-organique stable et neutre, présentant trois sites de coordination dont la géométrie globale est trigonale. Son auto-assemblage avec le cation  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , acceptant une géométrie de coordination trigonale, permet d'aboutir avec une certaine prédictibilité à un système hexagonal présentant une géométrie de type «nid d'abeille» -**figure 1.23**-.<sup>113</sup>



**Figure 1.23.** Représentation d'une portion du réseau 2-D de type nid d'abeille, obtenu par auto-assemblage d'une brique trigonale métallo-organique et d'un sel d'argent (I).

### 1.4.3. Les réseaux 3-D

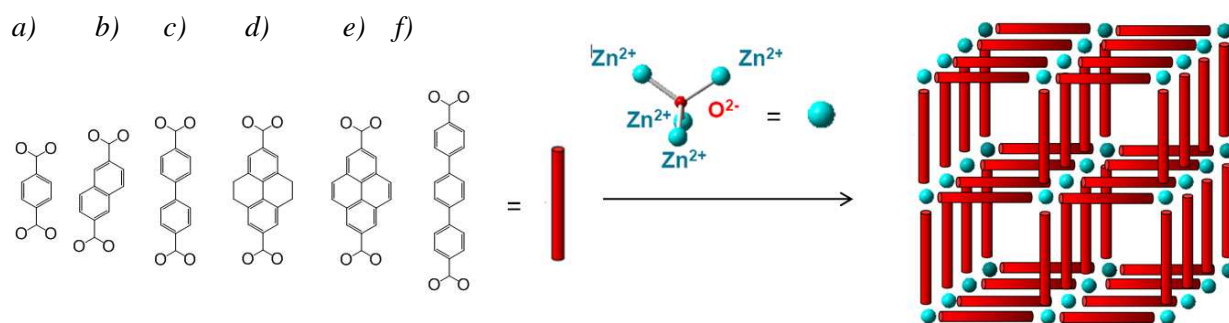
Les réseaux moléculaires tridimensionnels sont les édifices présentant le plus grand degré de complexité. Ils sont aussi les plus difficiles à concevoir, à prédire et à analyser, du fait qu'ils se présentent généralement sous forme de réseaux interpénétrés.<sup>114-116</sup>

Cependant, dans certaines conditions bien particulières, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels non interpénétrés présentant des propriétés nouvelles et remarquables.

Ainsi, O. M. Yaghi et coll. ont mis en évidence une nouvelle famille de matériaux cristallins cubiques et poreux dans lesquels la taille et la fonctionnalité chimique des pores peuvent être modulées et avoir une application future dans le domaine du stockage de gaz.<sup>117-119</sup>

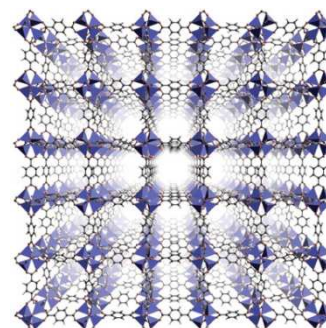
Ces réseaux cubiques et non interpénétrés, sont composés de clusters d'oxyde de zinc ( $Zn_4O$ ) connectés par des unités rigides de type dicarboxylate (**figure 1.24a-f**). En modulant la longueur de ces connecteurs de type dicarboxylate, il est possible de moduler la taille des canaux du matériau résultant de l'assemblage. Les dimensions des arêtes de ces pores cubiques peuvent varier de 12,8 Å par utilisation du ligand noté « a » **figure 1.24** à 28'8 Å par utilisation du ligand noté « f » **figure 1.24**. Des études d'adsorption ont révélé une dépendance entre quantité stockée, surface d'adsorption et volume libre, laissant présager une interaction de l'hydrogène moléculaire avec la surface interne du matériau.<sup>120</sup>





**Figure 1.24.** Représentation schématique des ligands utilisés par O. M. Yaghi et du type de réseau moléculaire 3-D cubique formé par auto-assemblage des dicarboxylates (a-f) avec du nitrate de zinc(II).

**Figure 1.25.** Vue en perspective du réseau cubique MOF-5 formé avec le téréphtalate et le nitrate de zinc, mettant en évidence les larges canaux formés le long des trois axes cristallographiques.



Ces matériaux sont aujourd'hui les plus intéressants et les moins coûteux pour la mise au point de « fuel tank », c'est-à-dire de matériaux pouvant stocker des gaz difficiles à compresser.

## 1.5. Conclusion

Nous avons choisi dans cette dernière partie concernant la liaison de coordination, de classer les réseaux suivant leur dimensionnalité en considérant comme interactions constitutives uniquement les liaisons de coordination. Celles-ci étant en effet d'un point de vue énergétique les interactions non covalentes les plus fortes, elles nous permettent plus aisément une analyse topologique des réseaux à partir des structures cristallines. Nous verrons dans la suite que les interactions, par d'autres forces non-covalentes supplémentaires, interviennent souvent dans l'organisation entre réseaux 1- et 2-D, la dimensionnalité des réseaux de coordination pouvant être alors plus élevée que celle estimée à partir des seules liaisons de coordination. Cette volonté de simplification, nous ayant conduit à un classement à partir d'une analyse au premier ordre, continuera de nous guider dans la suite de ce manuscrit.

Ainsi, au cours des quelques exemples présentés tout au long de ce chapitre, nous avons pris connaissance de la diversité des architectures auto-assemblées accessibles par l'utilisation des interactions non covalentes. La labilité de ces interactions ainsi que la symétrie des espèces mises en jeu ont permis la construction d'édifices supramoléculaires de géométries et de dimensionnalités variées.

Cependant, la maîtrise complète de la géométrie et de la dimensionnalité au sein de ces matériaux, ainsi que de leurs éventuelles propriétés émergentes, sont loin d'être acquises, notamment en ce qui concerne les édifices infinis. En effet, malgré un contrôle sur les informations structurales et énergétiques contenues dans les briques de construction, des facteurs intrinsèques tels que les propriétés coordinantes des anions, le rôle des solvants de cristallisation, etc... peuvent également avoir une influence sur la topologie de l'édifice final.

Par conséquent, il nous paraissait intéressant de poursuivre ces investigations et notamment celles concernant **la prédiction et le contrôle de la géométrie et dimensionnalité** des réseaux moléculaires métallo-organiques que nous pourrions obtenir par auto-assemblages de tectons organiques et métalliques, et l'étude des éventuelles **propriétés émergentes** dans ces matériaux.

## 2. Projet de recherche

Le projet de recherche que couvre cette thèse s'inscrit directement dans **l'élaboration d'entités supramoléculaires auto-assemblées**, finies ou infinies, **leur prédiction et contrôle**. La preuve de l'obtention de tels édifices sera, dans notre cas, fournie par des analyses structurales effectuées par diffraction des rayons X sur monocristal.

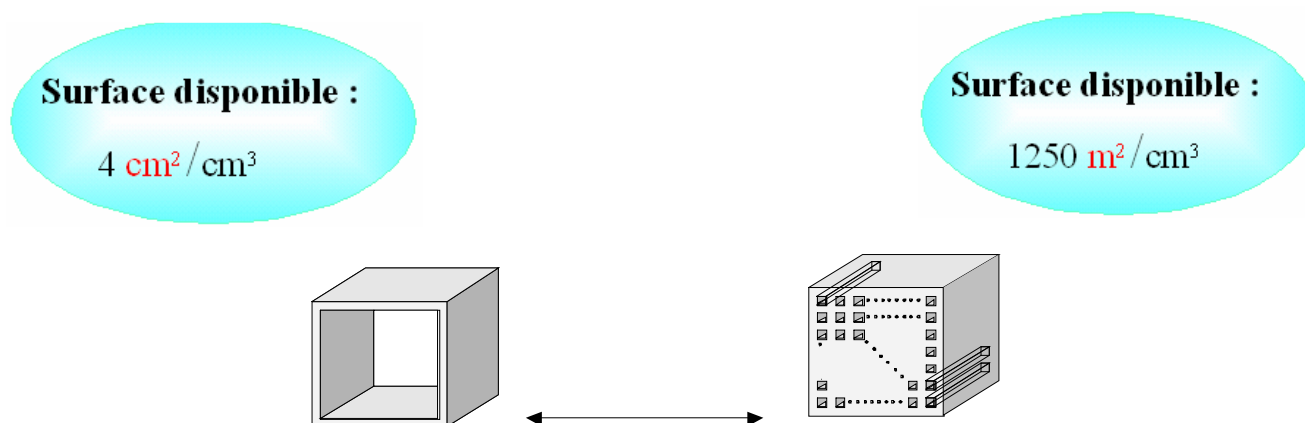
Comme nous l'avons vu au long de ce chapitre, les tectons organiques peuvent présenter des diversités infinies (fonctionnalités, géométries, topicités etc..) que le chimiste peut imaginer et concevoir à son bon vouloir grâce à la synthèse organique. Nous avons décidé de nous pencher sur des molécules organiques de base tétra-fonctionnalisables rigides en tant que précurseurs de tectons, pouvant donc potentiellement présenter quatre sites de coordination.

Ce projet de recherche vise de même l'étude d'une propriété particulière que peuvent acquérir les architectures moléculaires résultantes de l'auto-association de ces tectons avec des sels de métaux de transitions : **La porosité**.

## 2.1. La porosité

**La porosité** est définie comme la capacité d'un système à pouvoir emprisonner des molécules en son sein. Un matériau poreux est donc celui qui possède des interstices entre les molécules le constituant. Dans ce domaine, les chimistes s'intéressent depuis plusieurs années à la conception de systèmes moléculaires offrant des espaces non-occupés, et une grande surface de contact interne (amenée par les molécules constitutives du matériau). L'un des enjeux majeurs de ce type de solide moléculaire est le stockage de gaz par physisorption, et plus particulièrement celui d'hydrogène, qui attire une attention particulière par l'enjeu énergétique et économique qu'il constitue.<sup>121</sup>

Ainsi, l'étude des moyens de stockage de l'hydrogène et d'autres gaz plus généralement est, depuis 15 ans, en plein essor dans le secteur des matériaux poreux, dont l'utilité est de pouvoir contenir des quantités importantes de gaz à des températures proches de l'ambiante et à des pressions raisonnables grâce à des systèmes moléculaires nanostructurés, possédant des espaces libres creusés dans leur charpente moléculaire constitutive.



**Fig.1.26.** Surface disponible dans un cube de  $1 \text{ cm}^3$ . (Extrait de la conférence intitulée « Coordination space » du Pr. S. Kittagawa en mai 2005 à l'ULP).

Une manière simpliste de comprendre l'utilité de ce genre de système est présentée sur la **figure 1.26**, sur laquelle sont comparées les surfaces de contact disponibles de deux cubes de même volume mais dont les volumes sont occupés distinctement : L'un est vide, l'autre creusé de canaux. On constate par un calcul simple que dans un cube de  $1 \text{ cm}^3$  creusé de canaux de section  $8 \times 8 \text{ \AA}^2$  dans la moitié de son volume, la surface de contact disponible est de

1250 m<sup>2</sup> contre 4 cm<sup>2</sup> pour le même cube vide, soit un facteur supérieur à 3 millions. De ce constat découle l'utilité de telles architectures moléculaires dans le domaine de la porosité et du stockage de gaz. Ce type d'architecture moléculaire offre ainsi aux molécules invitées une surface de contact élevée. Ainsi, **L'interaction cohésive**, même si elle est souvent de faible énergie (de type van der Waals en générale), entre les molécules constitutives du solide et les molécules volatiles qui viennent s'y loger, permet de les stocker à des pressions moindres que dans une simple bouteille de gaz.

Malgré tout, personne n'est encore parvenu à définir le rapport **volume libre accessible/surface de contact** optimal, car en plus de cette corrélation, les potentialités poreuses sont fonctions de beaucoup d'autres paramètres supplémentaires afférents à la nature des tectons employés, leurs interactions à l'état cristallin, la topologie et la dimensionnalité des systèmes. De plus, pour éventuellement servir dans des applications telles, le processus de stockage doit être réversible : La porosité est alors dite « **permanente** ». Malgré le fait incontestable que ces matériaux doivent être **robustes** pour répondre à ces sollicitations (caractéristique peu prédictible), beaucoup de questions restent aujourd'hui en suspens dans la compréhension des caractéristiques structurales que doivent présenter ce type de système pour maximiser leur performance.

Parmi les matériaux utilisés dans cette optique de physisorption<sup>122</sup>, nous pouvons citer les **matériaux carbonés**, comme les nanotubes<sup>123</sup>, ou les **matériaux inorganiques**, dont les plus fameux représentants sont les zéolithes. C'est en fait dans le domaine des **matériaux hybrides métallo-organiques**, ou polymères de coordination (aussi nommés **MOF**) que les résultats de ces recherches sont les plus convaincants.<sup>124-134</sup> Certains de ces travaux, visant à identifier les paramètres essentiels pour un stockage optimal, ont été menés et leurs conclusions sont souvent contradictoires. Tandis que certains tendent à montrer que de petits volumes libres mais de fortes surfaces de contact sont utiles<sup>135</sup>, d'autres travaux montrent que de larges pores, donc un important volume libre, est primordiale, notamment ceux de O. Yaghi, présentés précédemment **partie 1.4.3**.

D'autres études se sont focalisées sur la localisation des sites d'interaction de l'hydrogène, notamment dans les matériaux élaborés par O. Yaghi. Ces récents travaux<sup>136-138</sup>, mettant en jeu la diffraction de neutrons à différentes pressions d'hydrogène, montrent que les sites d'adsorption préférentiels de l'hydrogène au sein du solide se situe au niveaux des jonctions entre hétéroatomes et métaux, donc dans l'environnement direct des sites de connexion entre

fragments organiques et métalliques. En augmentant la pression, l'hydrogène se positionne ensuite dans l'environnement proche des unités organiques, qui constitue la surface d'adsorption interne du matériau, puis en augmentant encore la pression, se sont ensuite les espaces vacants, dans lesquels l'hydrogène n'entretient aucune interaction particulière avec la charpente moléculaire du matériau, qui sont comblés. D'autres études corroborent ce mécanisme de capture, les sites préférentiels occupés par l'hydrogène sont donc dans l'ordre : Les sites métalliques et leur environnement direct, la charpente organique, puis les espaces vacants.

L'identification des paramètres structuraux importants et des sites préférentiels d'adsorption, donc du mécanisme de physisorption, est accessible uniquement si l'on connaît la structure moléculaire des MOF candidats. De ce fait, le domaine de la **tectonique moléculaire** constitue une approche fiable pour l'élaboration de tels systèmes cristallins, dont la connaissance des structures moléculaires par diffraction des rayons X permet des corrélations facilitées entre structure moléculaire (propriétés structurales) et propriétés de porosité. De plus, cette approche permet d'optimiser les systèmes obtenus par le changement du fragment métallique ou par la modification des tectons organiques. Nos recherches visent donc, en plus de l'élaboration et du contrôle des architectures auto-assemblées, à l'étude de leur propriété de porosité. Dans cette optique, le choix de l'unité organique de base, précurseur de nos tectons, n'a pas été arbitraire mais guidé par ses propriétés intrinsèques, pouvant faire émerger des propriétés intéressantes dans ce domaine.

Le choix des briques organiques élémentaires a ainsi été guidé par cet objectif. Ils devaient donc posséder certaines caractéristiques intrinsèques précises et prédéfinies (géométrie, dimension, distances entre atomes connecteurs, nature du squelette carboné) qui permettaient d'élaborer des matériaux présentant un important volume libre et/ou une surface de contact élevée.

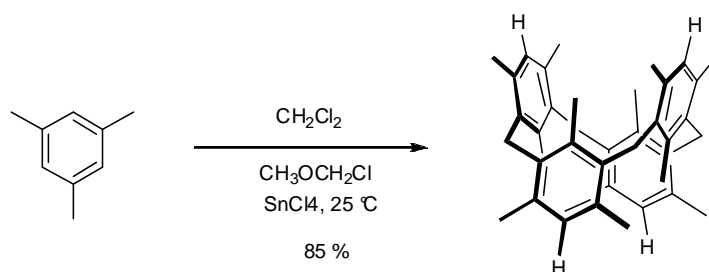
## 2.2. Choix de l'unité organique de base : le [1.1.1.1]métacyclophane

Notre choix s'est ainsi porté sur une unité **[1.1.1.1]métacyclophane**, molécule faisant partie de la grande famille des **cyclophanes**. Est définie comme cyclophane toute molécule

macrocyclique composée d'au minimum un cycle aromatique ponté par au moins une chaîne aliphatique.

### 2.2.1. Généralités

Le [1.1.1.1]-métacyclophane (nomenclature officielle : 3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]-métacyclophane) a été obtenu pour la première fois par F. Botinno et coll.<sup>139</sup> en 1967 par une réaction d'auto-condensation. Une nouvelle synthèse « one-pot », aux conditions plus douces, a été mise au point au sein de notre équipe par C. Klein<sup>140</sup> à partir de mésitylène par action de chlorométhyl-méthyléther en présence de SnCl<sub>4</sub> dans du dichlorométhane selon le schéma synthétique exposé **schéma 1.2**.



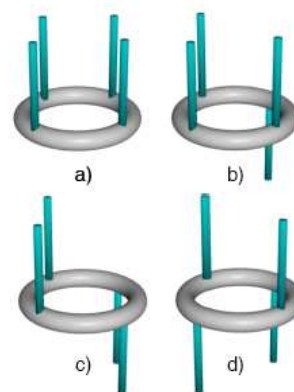
**Schéma 1.2.** Synthèse « one-pot » du composé tétrahydro-[1.1.1.1]- métacyclophane.

La molécule est ainsi construite autour de quatre unités mésitylène liées par des ponts méthylènes pour former le macrocycle organique. La particularité de ce composé, et de tous les cœurs [1.1.1.1]métacyclophane, vient de son extrême rigidité, due à la configuration 1,3 alternée bloquée, contrairement à son homologue le calix[4]arène.

En effet, le calix[4]arène présente, à température ambiante, quatre conformères, illustrés **figure 1.27**, dont le passage de l'un à l'autre est permis par la rotation des noyaux aromatiques autour des ponts méthylène inter-cycles.

Dans le cas du métacyclophane, l'énergie requise pour la rotation des noyaux aromatiques autour des ponts méthylène est plus importante que dans le cas du calix[4]arène. Cette différence peut aisément être attribuée au fort encombrement stérique engendré par les 12 groupements méthyle situés sur les unités mésitylène. Ainsi, la conformation 1,3-alternée –**figure 1.27 d**- demeure stable jusqu'à environ 150 °C pour le [1.1.1.1]métacyclophane.<sup>141</sup>

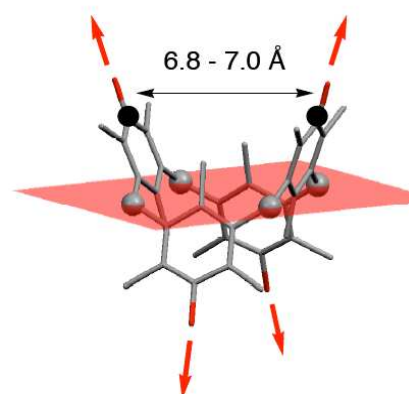
**Figure 1.27.** Représentation des quatre conformères possibles pour le calix[4]arène (a) cône b) cône partiel c) 1,2-alternée d) 1,3-alternée.



### 2.2.2. Caractéristiques structurales et chimiques particulières

Le [1.1.1.1]métacyclophane se présente donc comme un élément primaire de construction pseudo-tétraédrique, dont les positions extra-annulaires 4, 11, 18 et 25 sont fonctionnalisables par des unités de coordination. Le métacyclophane est ainsi un précurseur de choix dans la confection de tecton tétrasites. De plus, comme présenté sur la **figure 1.28.**, l'orientation relative entre les cycles aromatiques adjacents est divergente et la distance entre les atomes de carbone des positions extra-annulaires est comprise entre 6,8 et 7 Å, rendant son utilisation dans la confection de réseaux moléculaires optimale.

**Figure 1.28.** Représentation du [1.1.1.1]métacyclophane montrant sa conformation 1,3-alternée et son plan moyen. (Les flèches rouges représentent la direction des positions fonctionnalisables)



La mise en présence de ce type de tectons, qui seront construits sur ce cœur moléculaire, avec des sels de métaux de transition dans des conditions adéquates d'auto-assemblage, pourrait mener à des systèmes moléculaires présentant des caractéristiques utiles en terme de porosité :

- **une dimensionnalité élevée**, grâce à la divergence des sites de connexion du précurseur métacyclophane et sa géométrie pré-organisée (conformation 1,3-alternée);
- **de larges cavités ou canaux**, dont les dimensions seraient imposées et définies par la taille importante du tecton. En effet, la distance entre sites de fonctionnalisation adjacents est de 7 Å environ et la mise en place d'espaces entre ces positions et les sites de connexions permettrait d'accroître cette distance. Ainsi, il en découlerait un **important volume libre accessible** dans les systèmes issus de leurs auto-assemblages avec des compléments métalliques;
- **une forte surface de contact interne** accessible aux molécules absorbées. En effet, la surface aromatique intrinsèque importante du précurseur (quatre cycles aromatiques par molécule) peut être intéressante dans cette optique;
- **un potentiel d'inclusion**<sup>142-144</sup> déjà démontré de certaines architectures discrètes et infinies à base de ce type de molécule, pourrait potentiellement mener à des matériaux présentant cette propriété;

Le [1.1.1.1]métacyclophane a déjà fait l'objet d'études au sein de notre laboratoire en tant que précurseur de tectons pour l'élaboration de matériaux organisés cristallins. Il est à noter qu'à côté du grand nombre de publications consacrées aux entités métallo-organiques, finies<sup>145-146</sup> et infinies<sup>147-148</sup>, à base de calix[4]arène, celles concernant le [1.1.1.1]métacyclophane se font plus rares. En effet, son utilisation en tant que brique élémentaire de construction pour la confection d'entités supramoléculaires métallo-organiques a uniquement été étudiée par notre laboratoire et en particulier par C. Klein, dont les travaux de recherches sont présentés brièvement dans le prochain paragraphe.

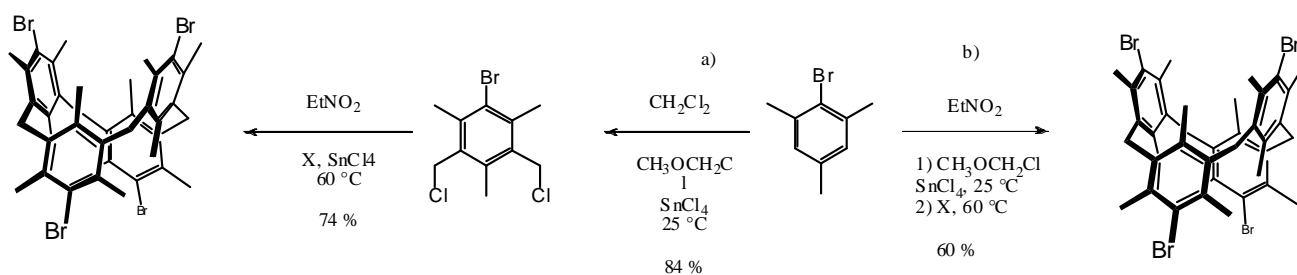
### 2.3. Travaux antérieurs

C. Klein a tout d'abord étudié la réactivité de ces molécules, en particulier celle des positions fonctionnalisables extra-annulaires 4,11,18 et 25. Nous présenterons ici les points les plus



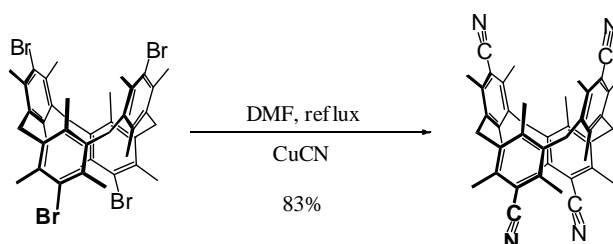
marquants de son travail.

Il a entre autres tout d'abord étudié la réactivité du dérivé tétrabromé du [1.1.1.1]métacyclophane, potentiel précurseur de tectons, qui peut être obtenu par une synthèse « one-pot »<sup>150</sup> ou en deux étapes<sup>149</sup> à partir du produit de départ 2-bromomésitylène -**schéma 1.3**-. Cette synthèse réside en une réaction de double chlorométhylation par action de chlorométhyl-méthyléther en présence de  $\text{SnCl}_4$  suivie par une réaction de condensation en présence de  $\text{SnCl}_4$ . Par ces deux voies synthétiques, le composé tétrabromo-métacyclophane peut être obtenu avec des rendements analogues de 60 %.



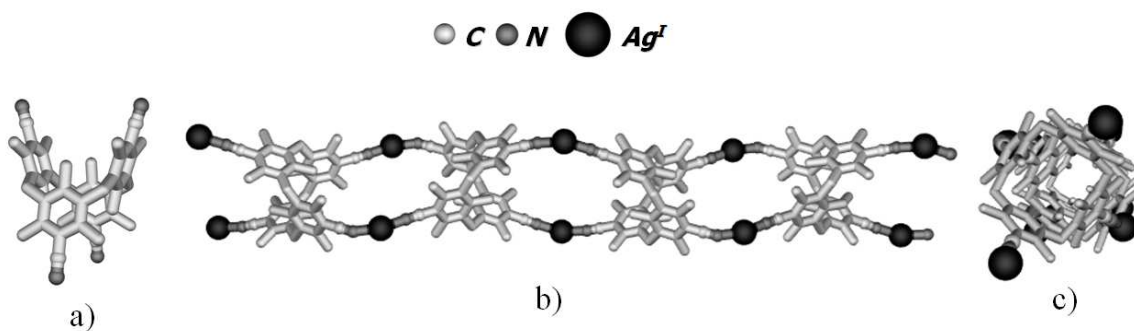
**Schéma 1.3.** Schéma de synthèse du composé précurseur tétrabromé, a) en deux étapes, b) en synthèse « one-pot » sans isolation de l'intermédiaire.

Il a ensuite montré qu'il était possible d'effectuer sur ce précurseur des réactions de substitutions aromatiques nucléophiles -**schéma 1.4**-, de couplage de type Suzuki -**schéma 1.5**-, ainsi que des réactions de substitution électrophile -**figure 1.6**-.



**Schéma 1.4.** Synthèse du composé tétracyano.

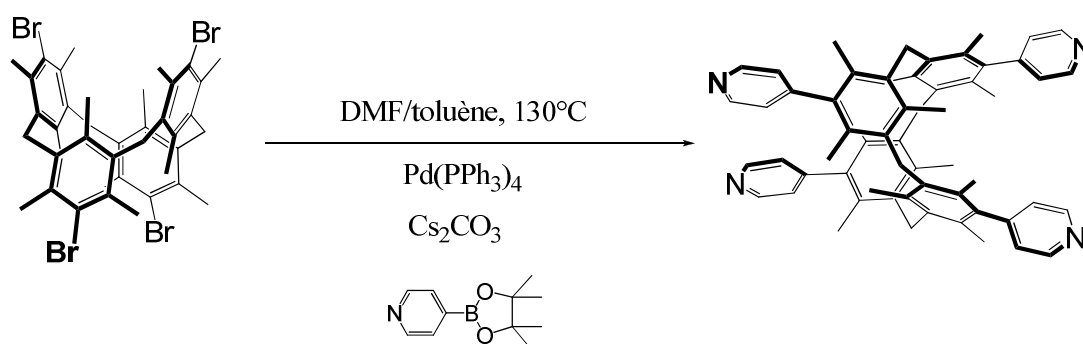
Le dérivé tétracyano a permis l'élaboration d'un réseau infini 1-D de type tubulaire -**figure 1.29**- par complexation avec un sel d'argent ( $\text{Ag}^{\text{I}}(\text{PF}_6)$ ).<sup>151</sup>



**Figure 1.29.** a) Structure au rayons X du tecton tétracyano-métacyclophane, b) Vue du réseau tubulaire selon l'axe perpendiculaire à celui du réseau, c) Vue selon l'axe du tube.

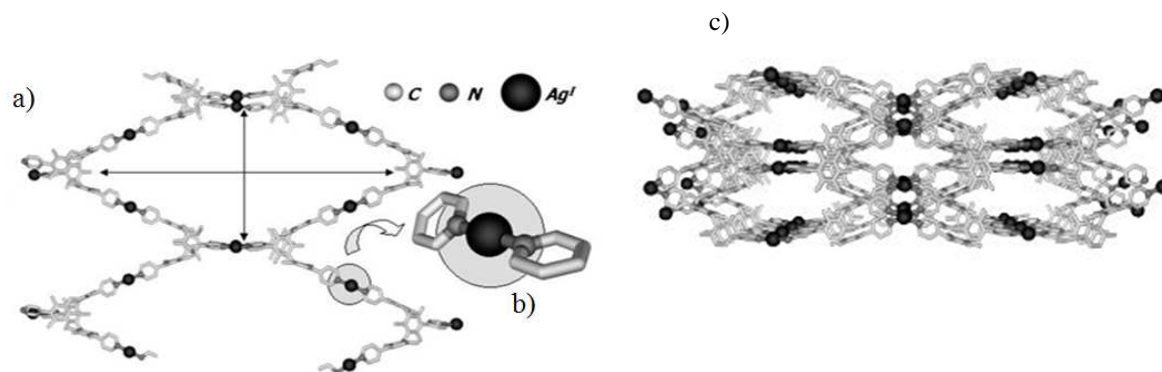
Ce réseau de formule  $(M_2L)_n$  résulte de la connexion des tectons *via* les cations métalliques  $Ag^I$ , qui adoptent une géométrie pseudo-linéaire grâce à la malléabilité de l'angle de liaison N-Ag-N.

De même, l'utilisation d'un tecton rigide préorganisé et fonctionnalisé avec quatre fonctions pyridine, dont la synthèse est exposée **schéma 1.5**, a permis l'obtention d'un réseau 3-D de type diamant –**figure 1.30**-.<sup>152</sup>



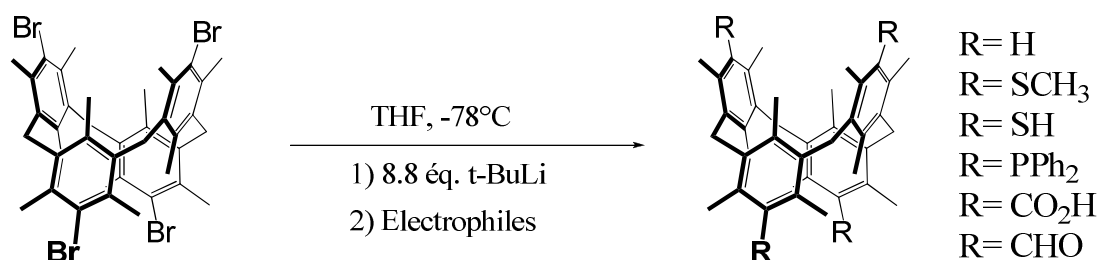
**Schéma 1.5.** Synthèse du composé tétra(4-pyridine)-métacyclophane à partir du précurseur tétrabromé.

En effet, l'assemblage d'un tecton de géométrie pseudo-tétraédrique et d'un cation  $Ag^I$ , acceptant généralement une géométrie de coordination linéaire, revêt d'une certaine prédictibilité –**figure 1.30 a) b)**-. Malgré tout, comme fréquemment observée pour les réseaux 3-D, la structure résulte d'un ensemble de quatre réseaux qui s'interpénètrent –**figure 1.30 c)**-.



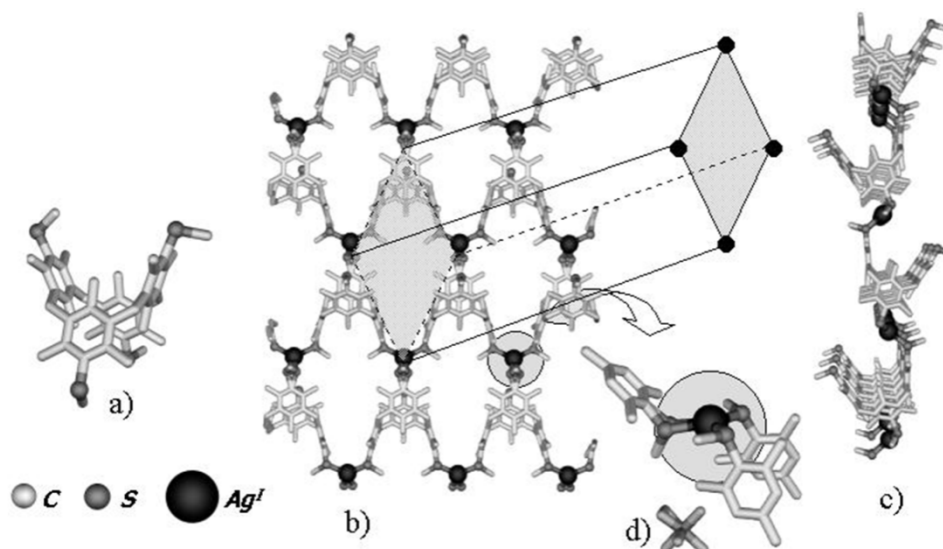
**Figure 1.30.** a) Structure RX de l'assemblage 3-D de type diamant obtenu par interconnexion du ligand tétrapyridine avec des ions Ag (I), b) zoom sur la géométrie de coordination linéaire adoptée par les ions argent, c) vue selon l'axe cristallographique b.

Ainsi, dans le cas de cet exemple, le niveau d'interpénétration des réseaux 3-D est un facteur moins aisément contrôlable que la prévision de l'assemblage des éléments du système dans les trois directions de l'espace.



**Schéma 1.6.** Synthèses de différents tectons ou précurseurs de tectons par réaction d'électrophiles divers.

Un autre de ces tectons, fonctionnalisé avec les coordinants de type thiométhyle -schéma 1.6-, a permis l'obtention d'un réseau 2-D de type losange par sa mise en présence avec le sel Ag(PF<sub>6</sub>). Dans le réseau formé, seuls trois des quatre groupements thiométhyle sont liés aux cations argent, qui adoptent une géométrie trigonale -**Figure 1.31**-.

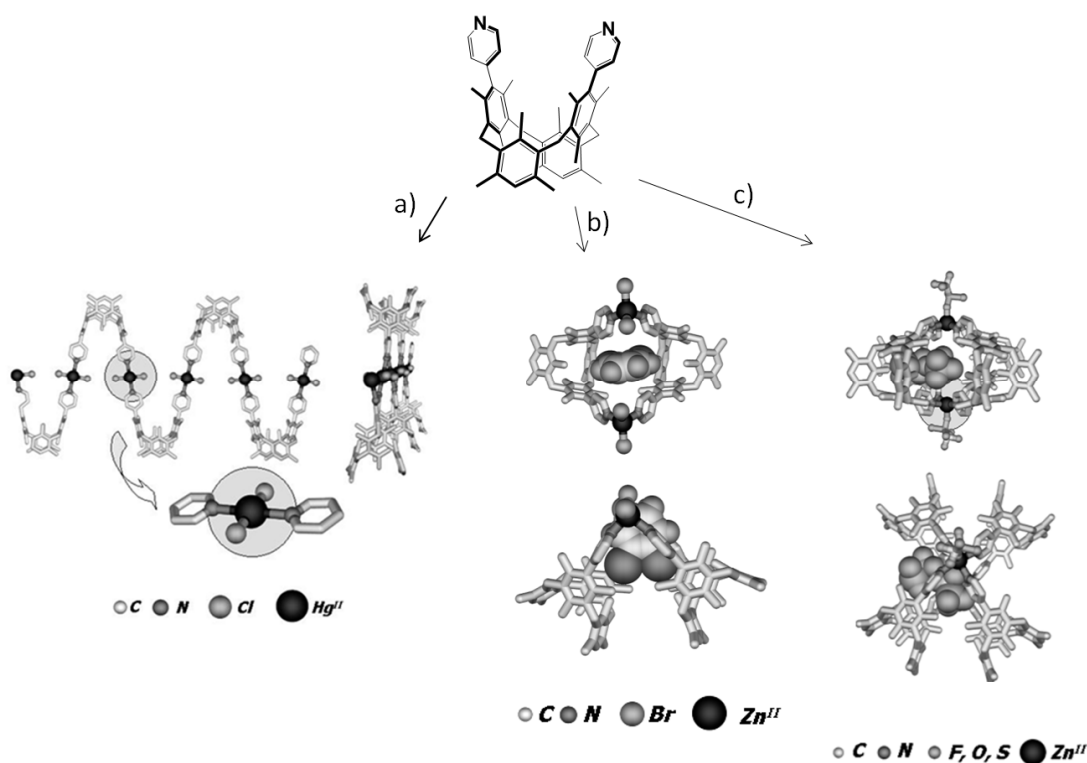


**Figure 1.31.** a) Structure RX du tecton, b) vue perpendiculaire au réseau 2-D formé, c) vue parallèle au plan 2-D mettant en évidence la position des groupements thiométhyle vacants, d) géométrie de coordination autour du cation argent.

Comme le montre la **figure 1.31 c)** les groupement vacants sont positionnés alternativement de part et d'autre du plan formé par les ions argent.

Ainsi, malgré la rigidité relative de ces entités, leurs assemblages, comme constatés dans les exemples précédents, peuvent s'étendre dans 1, 2 ou 3 dimensions de l'espace selon les cations métalliques employés et le type d'unité de reconnaissance mis en jeu dans la reconnaissance par liaison de coordination.

C. Klein a de même, dans une autre partie de son travail, conçu des ligands *syn*-substitués à base de [1.1.1]métacyclophane, présentant deux groupements coordinants de type pyridine, avec lequel il a obtenu un bon nombre de résultats intéressants et montré que l'on pouvait restreindre l'itération du processus de reconnaissance à une et zéro dimension de l'espace par un choix judicieux des cations métalliques employés. Il a ainsi été obtenus des réseaux 1-D simples –**figure 1.32 a)**-, et des composé de types métallacages –**figure 1.32 c)**-, par complexation avec divers sels de métaux de transition.<sup>144</sup>



**Figure 1.32.** Structures au rayons X des édifices auto-assemblés obtenus à partir du tecton syn-substitué avec deux unités pyridine : a) réseau 1-D par complexation avec  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ , b) métallacage de formule  $M_2L_2$  obtenue par complexation avec  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Br}_2$ , c) métallacage de formule  $M_2L_4$  par complexation avec  $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Otf})_2$ .

• Nous nous proposons dans ce travail de thèse, de poursuivre les investigations sur la confection et l'auto-assemblage de ce type de tecton, conçu à partir du cœur organique [1.1.1.1]métacyclophane avec certains objectifs précis et supplémentaires :

- Dans un premier temps, nous souhaitons élaborer des **réseaux moléculaires de dimensionnalité variable** avec des tectons tétrasites construits à partir du cœur métacyclophane, en introduisant une **jonction flexible** entre celui-ci et les unités de coordination. En choisissant judicieusement les unités de coordination desquelles les tectons seront dotés, nous espérons former des réseaux aux caractéristiques (dimensionnalité, volume libre, présence de pores ou canaux etc.) qui seront modulées et contrôlées et par cette flexibilité et la nature des groupements coordinants.

- Dans une seconde partie, nous nous proposons de continuer les études faites sur les ligands tétrasites aux squelettes **rigides**, présentant un degré de liberté restreint dans le processus de coordination. Nous souhaitons ainsi, par l'utilisation de ces tectons à la géométrie bloquée et prédéfinie, élaborer des **réseaux métallo-organiques de haute dimensionnalité**.
- Dans une troisième partie, nous synthétiserons une nouvelle famille de tectons, toujours à base de [1.1.1.1]métacyclophane, mais présentant **une différenciation Nord-Sud**. Ainsi, seront obtenus des ligands pouvant être **hétérosites**, présentant des groupements coordinants distincts de part et d'autre du plan moyen du métacyclophane. Nous souhaitons, par leur utilisation dans la conception de réseaux métallo-organiques, obtenir des réseaux directionnels et éventuellement des cristaux polaires.

Nous souhaitons, indépendamment de ces objectifs et en parallèle, étudier les propriétés de porosité de certaines entités auto-assemblées que nous pourrions obtenir si elles se révèlent, après analyse structurale, intéressantes de ce point de vue (volume libre, présence de canaux, cavités ...). En effet, la dimension des tectons, la distance entre sites de reconnaissance, leur forte surface aromatique intrinsèque et leur propriété d'inclusion font de ces tectons des candidats de choix dans l'élaboration de ce genre de système et l'unité de base [1.1.1.1]métacyclophane a été choisie dans cette optique. L'étude des potentialités poreuses constituera ainsi un des fils directeurs majeurs de ce travail de thèse et les tectons, qu'ils soient flexibles ou rigides, seront dotés d'unités de coordination judicieusement choisies afin d'étudier, à terme, certains paramètres (rigidité, nature des groupes coordinants, dimensionnalité, présence de pores, tailles des pores, nature du métal, volume libre dans la structure) permettant l'accès à des architectures intéressantes en terme de porosité.

### 3. Références

1. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1409.
2. F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Tet. Lett.*, **1996**, 37, 1401.
3. L. Brunsveld, B. J. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **2001**, 101,4071.
4. R. K. Castellano, D. M. Rudkevich, J. Rebek, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1997**, 94, 7132.
5. R. K. Castellano, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3657.
6. W. C. Yount, H. Juwarker, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15302.
7. H. Xu, D. M. Rudkevich, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8609.
8. D. Garozzo, G. Gattuso, F. H. Kohnke, A. Notti, S. Pappalado, M. Parisi, I. Pisagatti, A. J. P. White, D. J. Williams, *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4025.
9. L. J. Twyman, A. S. King, *Chem. Commun.*, **2002**, 910.
10. W. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14738
11. C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5525.
12. A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 433.
13. MacGillivray et al., *Acc. Chem. Res.*, **2008**, 41, 280.
14. C. Schmuck, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 2448.
15. M. Payheghader, A. Morsali, I. Hertle, R. Kempe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2005**, 631, 943.
16. C. W. Chen, J. R. Withlock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 4921.
17. J. Otsuki, T. Oya, S.H. Lee, K. Akari, *Chem. Comm.*, **1995**, 2193.
18. P. Sozzani, A. Comotti, S. braco, R. Simomutti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2792.
19. V. Berl, I. Huc, R. G. Khoury, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, 2810.
20. L. J. Prins, J. Huskens, F. De Jong, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, *Nature*, **1999**, 398, 498.
21. J. Rebeck, Jr and al, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 20, 3788.
22. M.C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120; C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 397.
23. S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 357.

24. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311.
25. D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229.
26. J.-F. Stoddart, D. Philip, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154.
27. J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 9.
28. J. L. Atwood, J. E. Davis, D. D. Macnico, F. Vögtle, Eds., *Elsevier: Oxford, U.K.*, **1996**, 565.
29. D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, 33, 601.
30. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
31. A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. A. Withersby, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 183, 117.
32. M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
33. B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
34. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276.
35. R. Batten and K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, 246, 103.
36. S. Kitagawa, R. Kitaura and S.-I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 116, 2388.
37. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **2003**, 23, 705.
38. C. Su, A.M. Goforth, M.D. Smith, H-C. zur Loye, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 5685.
39. M. Fujita, J. Yasaki, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5645.
40. M. Fujita, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **1996**, 54, 953.
41. P. J. Stang, K. Chen, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8793.
42. M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yasaki, K. Yamagushi, K. Ogura, *Chem. Comm.*, **1996**, 1535.
43. X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, K. N. Raymond, E. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 2752.
44. W.I. Cross, S M. Godfrey, C A. McAuliffe, R G. Pritchard, *Chem. Comm.*, **2001**, 18, 1764.
45. U. Radhakrishnan, M. Schweiger, P. J. Stang, *Organic Letters*, **2001**, 3, 3141.
46. A. Ikeda, M. Yoshimura, H. Udzu, C. Fukuhara, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 4296.
47. J. Park, J. I. Hong, *Chem. Comm.*, **2001**, 1554.
48. A. Ikeda, H. Udzu, Z. Zhong, S. Shinkai, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 3872.



49. O. D. Fox, N. K. Dalley, R. G. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 7111.
50. P. J. Stang, B. Olenyuk, *Organometallics*, **1997**, 16, 3094.
51. M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature*, **1995**, 378, 469.
52. F. Ibukuro, T. Kusakawa, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8561.
53. S. Tashiro, M. Tominaga, M. Kawano, B. Therrien, T. Ozeki, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4546.
54. S. Hiraoka, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10239.
55. K. Umemoto, K. Yamaguchi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7150.
56. L. C. F. Ken, F. Arico, J. Cantrill Stuart, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5808.
57. E. C. Constable, P. Harverson, *Inorg. Chim. Acta*, **1996**, 252, 9.
58. G. R. Newkome, F. Cardullo, E. C. Constable, C. N. Moorefield, A. M. W. Cargill Thompson, *Chem. Comm.*, **1993**, 925.
59. W. T. S. Huck, B. H. M. Snellink-Ruël, J. W. T. Lichtenbelt, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Comm.*, **1997**, 9.
60. W. W. H. Wong, J. Cookson, E. A. L. Evans, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, J. P. Maher, P. Bishop, P. D. Beer, *Chem. Comm.*, **2005**, 17, 2214.
61. C. Dietrich-Buchecker, N. Geum, A. Hori, M. Fujita, S. Sakamoto, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2001**, 1182.
62. F. Ibukuro, M. Fujita, K. Yamaguchi, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11014.
63. A. Livoreil, J.-P. Sauvage, N. Armaroli, V. Balzani, L. Flamigni, B. Ventura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 12114.
64. J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2005**, 12, 1507. D. J. Cardenas, P. Gavina, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2656.
65. T. K. Ronson, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, 358, 1943.
66. E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1465.
67. R. Stiller, J.-M. Lehn, *Eur. J. Chem.*, **1998**, 977.
68. M. Albrecht, H. Rottele, P. Burger, *Chem. Eur. J.*, **1996**, 2, 1264.
69. M. Albrecht, R. Frolich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 1656.
70. M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5179.
71. M. ElHabiri, R. Scopelliti, J. C. G. Bunzli, C. Piguet, *Chem. Comm.*, **1998**, 2347.

72. P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2284.
73. Rojo, J.-M. Lehn, G. Baum, P. Muller, O. Waldmann, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 3, 517.
74. P. N. W. Baxter, J. M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Chem. Comm.*, **1997**, 2231.
75. A. M. Garcia, F. J. Romero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 1803.
76. E. C. Constable, A. J. Edwards, P. R. Raithby, J. V. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1993**, 32, 1465.
77. P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 69.
78. P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 113.
79. B. Olenyuk, A. Fechtenkötter, P. J. Stang, *Dalton Trans.*, **1998**, 1707.
80. H. Jude, H. Disteldorf, S. Fischer, T. Wedge, A. M. Hawkrige, A. M. Arif, M. F. Hawthorne, D. C. Muddiman, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 12139.
81. P. S. Mukherjee, N. Das, Y. K. Kryshchenko, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2464.
82. K. Takaoka, M. Kawano, T. Ozeki, M. Fujita, *Chem. Comm.*, **2006**, 1625.
83. P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 5, 102.
84. A. M. Garcia, F. J. Romero-Salguero, D. M. Bassani, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.*, **1999**, 1803.
85. R. Kramer, J.-M. Lehn, A. Marquis-Rigault, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1993**, 90, 90.
86. J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **2005**, 12, 1507.
87. B. X. Colasson, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1895.
88. J. F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *New J. Chem.*, **1996**, 20, 685.
89. D. N. Amabilino, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **1996**, 2441.
90. F. Bauman, A. Livoreil, W. Kaim, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **1997**, 35.
91. C. O. Dietrich-Buchrker, J.-P. Sauvage, *Chem. Comm.*, **1999**, 615.
92. B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 1308.
93. P. Mobian, J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2392.

94. J. Frey, C. Tock, J.-P. Collin, V. Heitz, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 4592.
95. J. Lu, C. Yu, T. Niu, T. Paliwala, G. Crisci, F. Somosa, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 4637.
96. M. A. Beswick, C. Lopez-Casideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *Chem. Comm.*, **1997**, 109.
97. A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *Dalton Trans.*, **1996**, 1947.
98. P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M. T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2284.
99. M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 13101.
100. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
101. A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2001**, 1114.
102. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.*, **2002**, 1898.
103. P. Pyykko, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 597.
104. J. Bourlier, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas-Gruber, M. W. Hosseini, *Chem. Comm.*, **2008**, 6191.
105. A. Rodriguez, R. Kivekas, E. Colacio, *Chem. Comm.*, **2005**, 5228.
106. J. C. M. Murtrie and al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2470.
107. A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1946.
108. A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3440.
109. R. D. Bayley, L. L. Hook, W. T. Pennington, *Chem. Comm.*, **1998**, 1181.
110. G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, 374, 792.
111. M. L. Tong, S. L. Zheng, X. M. Chen, *Chem. Comm.*, **1999**, 561.
112. E. Colacio, J. M. Dimonguez, M. Ghazi, R. Kivekäs, F. Lloret, J. M. Moreno, H. Stoeckli-Evans, *Chem. Comm.*, **1999**, 987.
113. M. Kondracka, and U. Englert, *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 10246.
114. S. R. Batten, *CrystEngComm*, **2001**, 18, 1.
115. V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Cianib, D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 377–395.
116. S.R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.

117. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, Hee K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim., *Nature*, **2003**, 423, 705.
118. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Kodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi., *Science*, **2002**, 295, 469.
119. H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi., *Nature*, **2004**, 427, 523.
120. J. L. C. Roswell, A. R. Millward, K. Park and O. M. Yaghi., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5666.
121. [www.uscar.org/commands/files\\_downloads.php/files-id=82](http://www.uscar.org/commands/files_downloads.php/files-id=82).
122. S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334.
123. P. Kowalczyk, L. Brualla, A. Ywociski, S. K. Bhatia, *J. Phys. Chem.*, **2007**, 111, 5250-5257.
124. Mircea Dinca, Jeffrey R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16876.
125. Jesse L.C. Rowsell, Omar M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2004** 73, 3.
126. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. Yoon, D. Kim, and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 32.
127. S. Kitagawa and al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2081.
128. G. Férey and al., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 8227.
129. A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3494.
130. B. Panella, M. Hirscher, H. Putter, U. Muller, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 520.
131. M. Dinca, M.; A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 16876.
132. X. Lin, J. H. Jia, X. B. Zhao, K. M. Thomas, A.J. Blake, G. S. Walker, N.R. Champness, P. Hubberstey, M. Schroder, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 7358.
133. T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10223.
134. S. Surble, F. Millange, C. Serre, T. Duren, T. Latroche, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14889.
135. L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1308.
136. Y. Kubota, M. Takata, R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, K. Kato, M. Sakata, T. C. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 920.

137. N. L. Rosi, N. J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, 300, 1127.
138. Q. Yang, C. Zhong, *J. Phys. Chem.*, **2005**, 109, 11862.
139. F. Bottino, G. Montaudou, P. Maravigna, *Ann. Chim.*, **1967**, 57, 972.
140. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 802.
141. S. Pappalardo, F. Bottino, G. Ronsisvalle, *Phosphorous and Sulfur*, **1984**, 19, 327.
142. S. J. Dalgarno, P. K. Thallapally, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 236.
143. J. Martz, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Mat. Chem.*, **1998**, 8, 2331.
144. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 395.
145. N. Psychogios, J.-B. Regnouf-de-Vains, H. M. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2514.
146. U. Radius, J. Attner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2221.
147. E. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian and L. McB. Harrowfield, *Chem. Comm.*, **2000**, 2219.
148. M. N. Koslova, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2007**, 5126.
149. S. Pappalardo, G. Ferguson, J. F. Gallagher, *J. Org. Chem.*, **1992**, 7102.
150. C. Klein E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 802.
151. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer *Chem. Comm.*, **2000**, 239.
152. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *New J. Chem.*, **2001**, 25, 207.

## 1. Objectifs

L'objectif général de ce chapitre est l'élaboration d'architectures moléculaires auto-assemblées métallo-organiques de **topologies et dimensionnalités variables**. Cet objectif sera rendu possible par l'utilisation de briques de construction organiques **flexibles** construites sur le cœur moléculaire [1.1.1.1]métacyclophane.

L'introduction de cette flexibilité dans des tectons tétradentates à base de métacyclophane est attrayante car elle donne accès aux tectons possédant un large panel de conformations, permettant ainsi la génération de composés auto-assemblés variés. Ceci nous permettra d'étudier, entre autres, l'influence de cette caractéristique sur la topologie et la géométrie des matériaux résultants et sur les éventuelles propriétés de porosité.

Dans cette optique, notre objectif premier a été la synthèse d'une famille de tectons basée sur le [1.1.1.1]métacyclophane et présentant des **espaceurs flexibles** entre le cœur du métacyclophane et les groupements coordinants susceptibles d'interagir avec les métaux.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la propension de ces briques organiques flexibles à s'auto-assembler en présence de cations métalliques pour aboutir à des architectures moléculaires de topologies et dimensionnalités variables. Nous analyserons ensuite comment ces caractéristiques peuvent être reliées à la nature des sels métalliques employés et aux propriétés géométriques des tectons organiques.

Le troisième objectif consiste, dans un premier temps, à évaluer, par l'analyse structurale, si les solides métallo-organiques obtenus possèdent les caractéristiques requises pour l'application visée, la porosité, et présentent ainsi des cavités ou canaux, un volume libre important et une surface de contact élevée. Dans un second temps, si ces caractéristiques nous paraissent intéressantes, nous évaluerons expérimentalement les propriétés de porosité de ces matériaux.

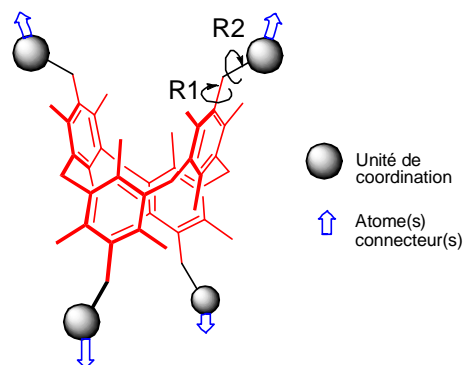
## 2. Stratégie

Comme expliqué en détail dans le chapitre 1 –**paragraphe 2.2.2**– le [1.1.1.1]métacyclophane a été choisi comme base structurale de ces tectons pour ces caractéristiques intrinsèques attrayantes. Afin de promouvoir une flexibilité dans les tectons, une jonction flexible sera employée entre le cœur rigide du cyclophane et l'unité de coordination.

## 2.1. Choix de la jonction flexible

L'espaceur flexible choisi est le groupement méthylène (-CH<sub>2</sub>-), dont la présence autorise la libre rotation des unités coordinantes autour de deux liaisons, comme présentée schématiquement sur la **figure 2.1**

**Figure 2.1.** Représentation schématisée des tectons cibles et des deux rotations possible d'une unité coordinante (la partie rigide du tecton est représentée en rouge, la flexible en noir.)



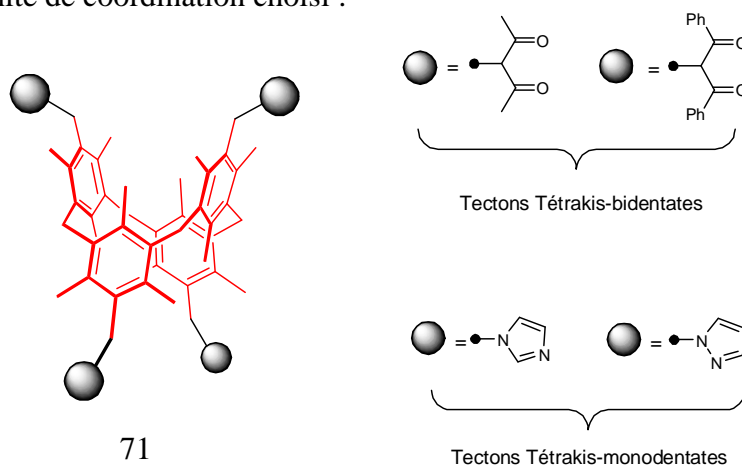
La jonction méthylène confère ainsi à cette famille de tectons un grand nombre de conformations possibles. En effet, les deux rotations R1 et R2 –**figure 2.1**– permettent en effet une diversité de **positionnements** et d'**orientations** des atomes coordinants. Dès lors, l'auto-assemblage de ces tectons avec des cations métalliques peut en théorie donner lieu à des édifices auto-assemblés de topologie variable.

Certains travaux, notamment publiés par les groupes de G. Férey<sup>1</sup> et S. Kittagawa<sup>2</sup>, montrent en outre que l'introduction d'une certaine flexibilité dans les constituants organiques d'un matériau métallo-organique poreux permet la dilatation des pores lors de la capture ou de l'évacuation de solvants, processus dynamique alors permis par la flexibilité des constituants organiques du matériau.

## 2.2. Choix des unités de coordination

Les quatre tectons flexibles ciblés, représentés sur la **figure 2.2**, peuvent être séparés en deux catégories selon le type d'unité de coordination choisi :

**Figure 2.2.** Représentation des quatre tectons cibles et leur dénomination.

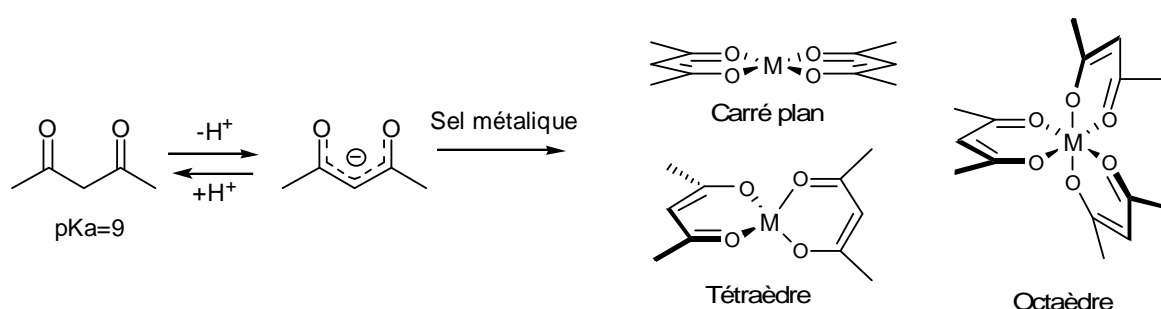


- Deux tectons **tétrakis-bidentates** : fonctionnalisés avec des unités de type  **$\beta$ -dicétone**. Ils se différencieront par les fonctionnalités positionnées en  $\alpha$  des fonctions cétone (Phényle ou méthyle).
- Deux tectons **tétrakis-monodentates** : fonctionnalisés avec les deux unités de type **diazole**, les isomères **imidazole** et **pyrazole**, qui se distinguent par la position des deux atomes d'azote sur l'unité cyclique à cinq atomes.

Le choix de ces unités de coordination a été guidé par certaines caractéristiques qu'elles offrent.

### 2.2.1. Caractéristiques générales des unités de coordination de type $\beta$ -dicétone.

Les coordinants de type  **$\beta$ -dicétone**, contenus dans les tectons **L4** et **L5**, ont la particularité d'être des unités complexantes chélatantes et anioniques. En effet, ces unités présentent en solution deux formes tautomères en équilibre<sup>3</sup> -**Figure 2.3**- se lient généralement aux métaux de façon bidentate par l'intermédiaire de leurs deux atomes d'oxygène. En effet, ces derniers se partagent une charge négative, obtenue par déprotonation de la position  $\beta$ -dicétonique ( $Pk_a = 9$  si  $R = H$ ).<sup>4</sup> Ceci est nécessaire pour permettre la coordination d'un métal -**figure 2.3**-. Ainsi, par le biais de la délocalisation, cette charge résultante est répartie sur les deux atomes d'oxygène reliés par les trois atomes de carbone du corps dicétonique.



**Figure 2.3.** Représentation du  $\beta$ -dicétone : déprotonation, mésomérie et modes de coordination usuels.

Une très grande diversité de complexes faisant intervenir ce type de coordinant est recensée dans la littérature<sup>5-8</sup>. Un des attraits de ces unités est la force de leur interaction

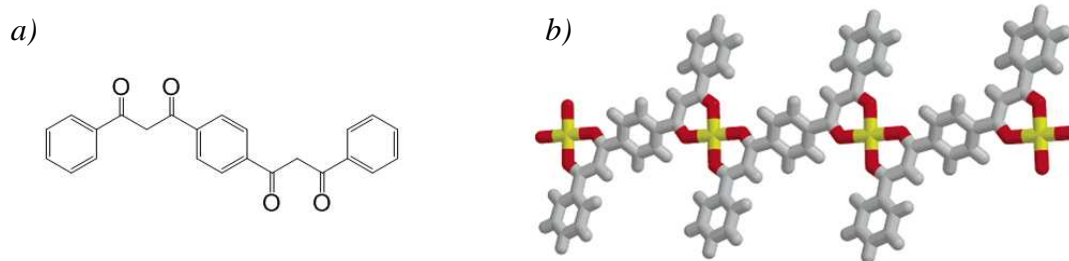


avec les métaux. En effet, le caractère électrostatique, la juxtaposition de deux liaisons M-O sur un même centre métallique et l'effet entropique provoqué par la chélation rendent les constantes d'association, dépendantes de l'enthalpie libre totale, relativement élevées.

C'est une des raisons majeures pour lesquelles nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation de cyclophanes avec de ce type d'entités afin d'aboutir à des réseaux de coordination stables et robustes, propriétés importantes pour la porosité.

La littérature est riche en structures cristallines de complexes polymétalliques mettant en jeu des ligands de type poly- $\beta$ -dictéone. Les exemples proviennent notamment du groupe de W. Maverick<sup>12,13</sup>, ainsi que de celui de R. W. Saalfrank, qui a décrit les synthèses d'une large gamme d'édifices moléculaires polymétalliques de types métalacoronates<sup>9</sup> et cubanes<sup>10</sup>, que l'on peut citer parmi d'autres.<sup>11</sup>

Toutefois, dans la littérature, malgré le nombre élevé de complexes discrets comportant ce type de ligand, une seule entité polymérique, caractérisée par diffraction des rayons X sur monocristal, est reportée. Ce réseau 1-D, obtenu par le groupe de D. V. Soldatov, résulte de la connexion itérative entre un ligand bis-bidentate et un sel de zinc(II).<sup>14</sup> Les positions de coordination axiales du zinc sont occupées par des ligands pyridine, le zinc adopte de ce fait une géométrie octaédrique -**figure 2.4**-.



**Figure 2.4.** a) Représentation du ligand bis-bidentate utilisé, b) vue du réseau 1-D obtenu par complexation du ligand avec des cations Zinc(II) (représenté en jaune). Les pyridines axiales sont omises par souci de clarté.

Cet examen de la littérature montre le défi que représente l'utilisation de ce type d'unité de coordination pour la conception de tectons tétrasubstitués et la génération d'entités polymériques, tant du point de vue de leur synthèse que de leur auto-assemblage avec des cations métalliques.

Il est à noter que la fonctionnalisation en  $\alpha$  des fonctions cétone dans les deux ligands tétrakis-bidentates cibles (Phényle ou méthyle) n'entraîne à priori ni de différence d'énergie d'association métal-ligand ni de contraintes structurales notables modifiant le mode de coordination. Cette substitution pourrait cependant conduire à la modulation du rapport **Volume libre/surface de contact** dans les matériaux.

### **2.2.2. Caractéristiques générales des unités de coordination de type diazole**

Les unités de reconnaissance de type diazole, de formule brute  $C_3H_4N_2$ , présentent deux isomères de position : le pyrazole et l'imidazole. Ce sont des unités de coordination monodentates qui offrent ainsi, en comparaison avec les unités bidentates anioniques, une constante d'association théoriquement moins élevée. Leur capacité à complexer une grande diversité de métaux et leur utilisation dans la fonctionnalisation de tectons flexibles permettant la confection de réseaux infinis a déjà été mise en évidence. En effet, la littérature regorge d'exemples de réseaux multidimensionnels à base de ligands flexibles pourvus d'unités de type imidazole.<sup>15-20</sup> De même, un nombre tout aussi important d'exemples d'édifices discrets<sup>21-22</sup> ou infinis<sup>23-28</sup>, basés sur des ligands flexibles portant des sites de type pyrazole a été publié. De plus, des réseaux 3-D stables et poreux ont également été obtenus avec des tectons disubstitués avec ce type d'unité.<sup>29</sup>

De plus, l'utilisation de ces unités de type diazole dans la fonctionnalisation de tectons à base de [1.1.1.1]métacyclophane, permet de différencier les tectons tétrakis-monodentates uniquement par la position des atomes coordinants azotés. L'obtention de matériaux métallo-organiques résultant de leur association avec des sels métalliques identiques devrait permettre d'étudier l'influence de cette différenciation structurale sur la dimensionnalité des systèmes obtenus et leurs propriétés, en particulier leur éventuel caractère poreux.

En résumé, par le choix de ces deux types d'unités de coordination (diazole et  $\beta$ -dicétone), nous avons souhaité étudier, à terme, l'influence de paramètres variés (volume libre, dimensionnalité, surface de contact, nature et taille des pores, nature des groupes coordinants etc.) sur la porosité des matériaux résultants de leur auto-association avec des sels de métaux.

### 3. Synthèse et caractérisation des tectons flexibles

#### 3.1. Synthèse

En vue de préparer ces tectons tétrasubstitués flexibles, nous avons opté pour une voie synthétique comportant quatre étapes de synthèse en partant du composé 4,11,18,25-tétrahydro-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl [1.1.1]métacyclophane **2** - schéma 2.1-, dont la synthèse et les propriétés ont déjà été discutées dans le premier chapitre. Le précurseur subit tout d'abord une réaction de tétrachlorométhylation, par action de chlorométhyl méthyl-éther en présence de  $\text{SnCl}_4$ , pour conduire au composé tétrachlorométhylé **3**.<sup>30</sup> La dernière étape, une tétrasubstitution nucléophile, est réalisée par action de l'anion sodique de l'unité de coordination ciblée, dans de la DMF en présence d'une quantité catalytique de NaI à 95°C et en 36 heures. Ainsi les tectons **L4** (4-Acac), **L5** (4-Dibzac), **L6** (4-Im) et **L7** (4-Pyr) ont été obtenus avec des rendements respectifs de 65%, 67%, 75%, et 73 %.

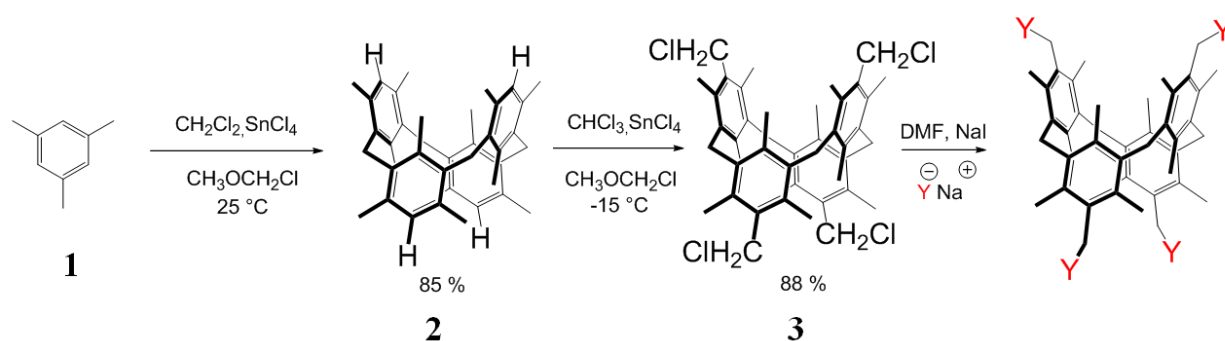


Schéma 2.1. Synthèse générale des tectons flexibles cibles.

Les rendements globaux (sur les quatre étapes) pour les tectons **L4** (4-acac), **L5** (4-Dibzac), **L6** (4-Im) et **L7** (4-Pyr), représentés figure 2.5, sont respectivement de 44 % 46% 52% et 50%.

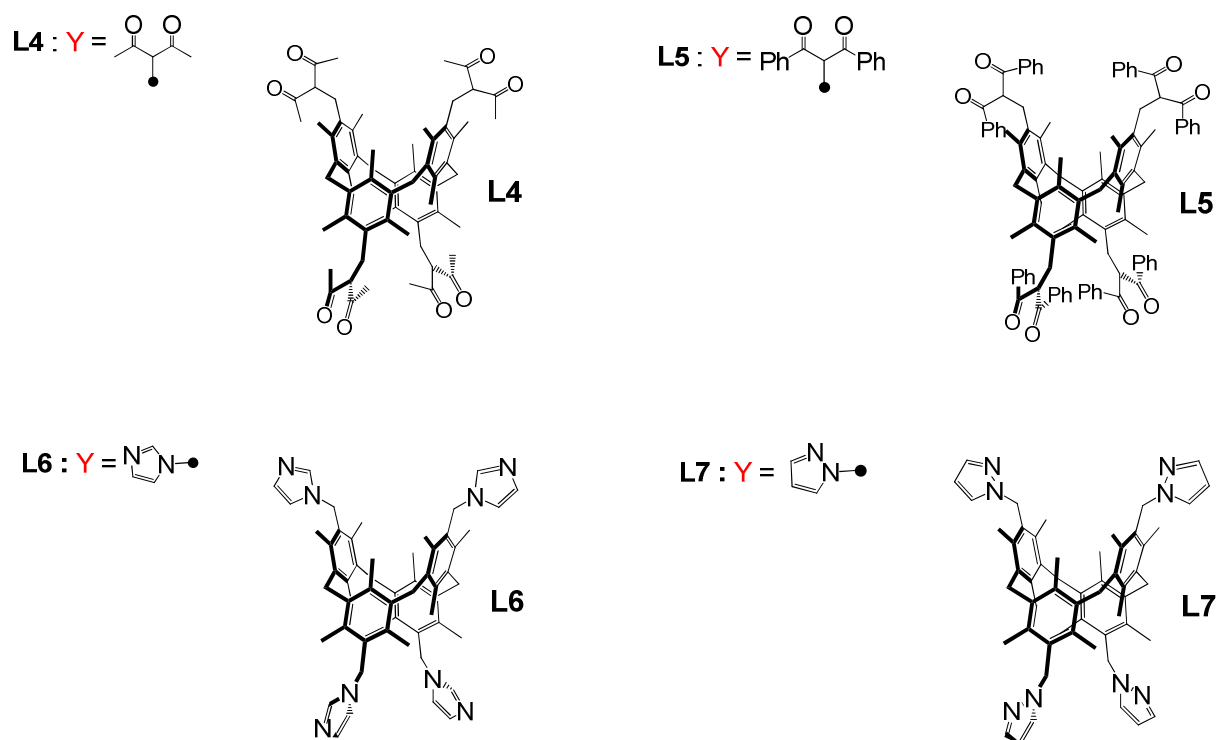


Figure 2.5. Représentations des tectons (L4-L7) obtenus.

### 3.2. Caractérisations

Les composés **L4-L7** ont tous été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , analyse élémentaire, point de fusion et diffraction des rayons X sur monocristal, excepté le tecton **L5** (*4-dibzac*), pour lequel les tentatives de cristallisation n'ont pas abouti à la formation de monocristaux. De manière générale, la cristallisation des ligands est réalisée dans un tube (L=15 cm l=0,4 cm) par diffusion d'une solution de non solvant (cyclohexane) sur une solution contenant le ligand dans un solvant chloré.

Les spectres RMN de ces ligands traduisent leur haut degré de symétrie par des signatures très simples. Ils montrent, comme pour tous les [1.1.1]métacyclophanes, 3 signaux bien caractéristiques à environ 1,1 ; 2,5 et 4,0 ppm, signaux appartenant respectivement aux *para*-CH<sub>3</sub> (12), aux *ortho*-CH<sub>3</sub> (24) et aux ponts méthylènes inter-cycles (8) -**figure 2.6**-. Ces signaux simples sont

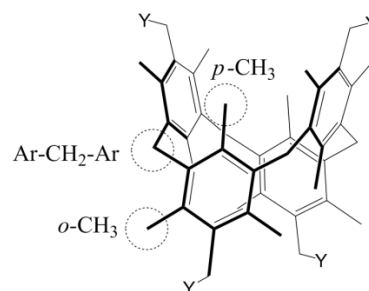


Figure 2.6. Identification des groupements portant des protons

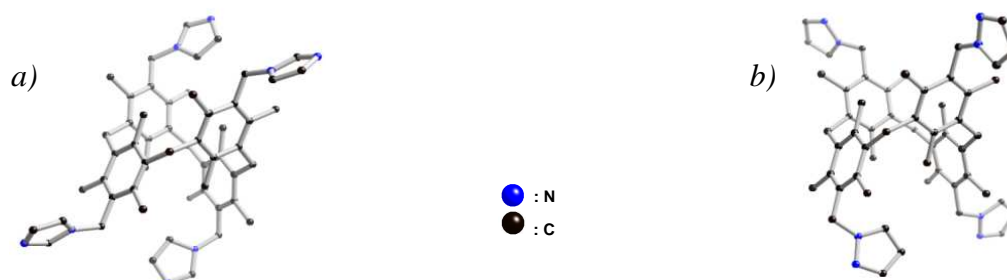
caractéristiques du haut degré de symétrie et de la conformation 1,3-alternée de cette molécule en solution. En effet, en solution, elle présente deux plans de

symétrie perpendiculaires au plan moyen formé par les ponts méthylène du cœur métacyclophane. Le **tableau 2.1** rassemble les signaux RMN  $^1\text{H}$  ainsi que leur multiplicité et attribution.

	$\delta$ <i>p</i> -CH <sub>3</sub> (s)	$\delta$ <i>o</i> -CH <sub>3</sub> (s)	$\delta$ Ar-CH <sub>2</sub> -Ar (s)	$\delta$ divers
<b>3 (4-Cl)</b>	1,10	2,47	4,03	/
<b>L4 (4-Acac)</b>	1,06	2,29	3,93	1,98(s) -COCH <sub>3</sub> ; 3,25(d) - Ar-CH <sub>2</sub> -Acac 3,79(t) – MeCOCHCOMe
<b>L5 (4-Dibzac)</b>	0,86	2,20	3,66	3,72(d) – Ar-CH <sub>2</sub> -dibzac 5,33(t) – MeCOCHCOMe 7,21(t), 7,44(t), 7,63(d) – ArH
<b>L6 (4-Im)</b>	1,18	2,34	4,04	5,21(s) – Ar-CH <sub>2</sub> -Im 6,78(t), 7,04(bs), 7,21(bs), Im-H
<b>L7 (4-Pyr)</b>	1,22	2,36	4,07	5,45(s) – Ar-CH <sub>2</sub> -Pyr 6,15(t), 6,88(d), 7,56(d) – Pyr-H

**Tableau 2.1.** Tableau récapitulatif des signaux caractéristiques RMN- $^1\text{H}$  à 25 °C dans du CDCl<sub>3</sub>, des différents tectons synthétisés ( $\delta$  en ppm, multiplicité : s = singulet, bs = singulet large, d = doublet, t = triplet)

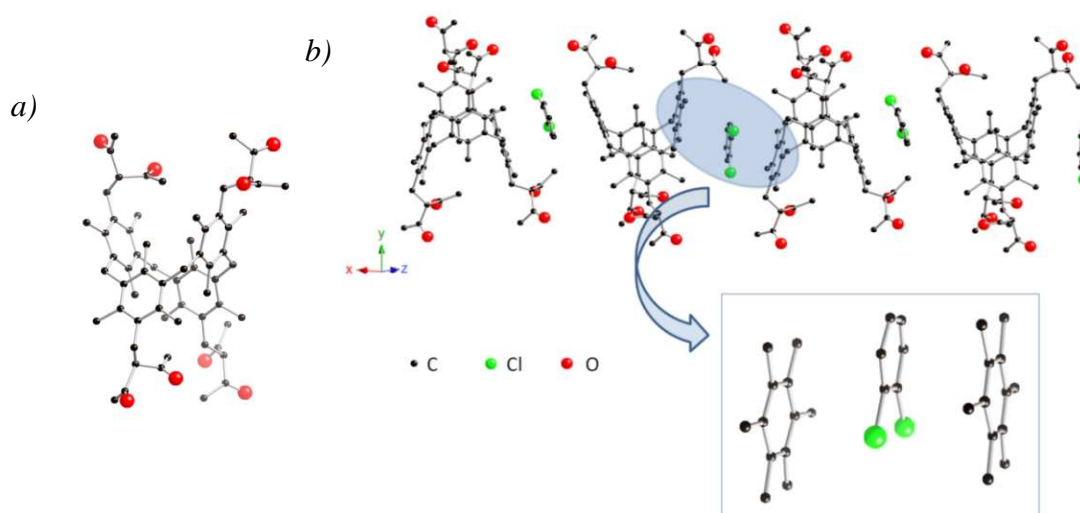
En accord avec les données RMN- $^1\text{H}$ , les structures aux rayons X de ces produits montrent une conformation 1,3-alternée, caractérisée par la présence des quatre substituants positionnés de façon alternée de part et d'autre du plan moyen du cœur métacyclophane –**figure 2.7 et 2.8a**)-.



**Figure 2.7.** Structures, à l'état cristallin, des tectons tétrakis-monodentates a) **L6** et b) **L7**.

Les cristaux des tectons tétramodentates **L6** (*4-Im*) et **L7** (*4-Pyr*) ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de cyclohexane dans une solution de 1,2-dichloroéthane contenant le tecton. Tous deux cristallisent dans le système triclinique (groupe d'espace P-1). En conséquence, seule une opération de symétrie, un centre d'inversion, est observée dans la maille, mais pas au sein même de la molécule, qui ne présente de ce fait aucune symétrie à l'état solide.

Le tecton **L4** (*4-Acac*) cristallise quant à lui dans le système monoclinique (groupe d'espace Pc). Les cristaux sont obtenus par diffusion lente de cyclohexane, dans une solution contenant le ligand dans du dichlorobenzène.

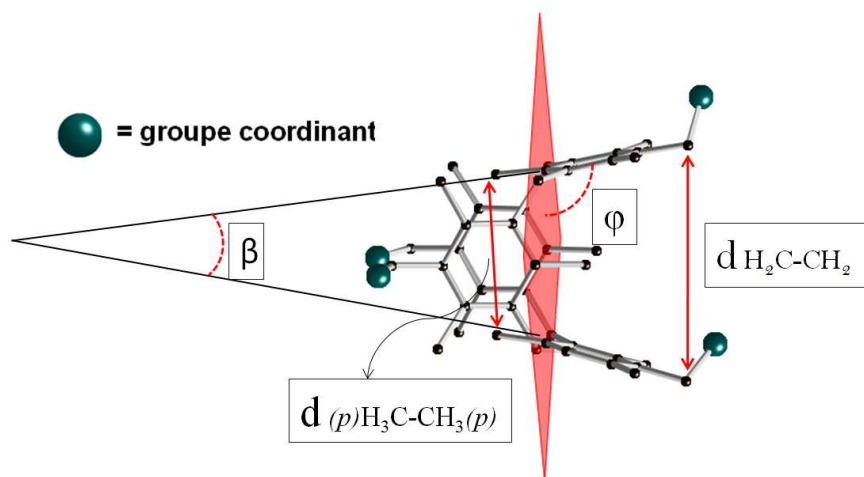


**Figure 2.8.** a) Structures aux rayons X du tecton **L4**, b) Vue du réseau 1-D par interactions  $\pi$ -stacking.

Dans ce cas aussi, aucun axe ou plan de symétrie n'est présent au sein même d'un ligand à l'état cristallin **-figure 2.8a)-**. Le produit de cristallisation de ce composé est en fait un réseau moléculaire unidimensionnel infini obtenu par  $\pi$ -stacking en alternant les noyaux aromatiques des cyclophanes, globalement  $\pi$ -attracteurs, et les noyaux aromatiques des molécules de dichlorobenzène, globalement  $\pi$ -donneurs **-figure 2.8b)-**. Leur empilement est de type parallèle décalé et la distance moyenne entre les plans formés par les cycles aromatiques est de 3.52 Å.

Les données cristallographiques nous permettent aussi de faire les observations suivantes en ce qui concernent certains angles et distances caractéristiques au sein des

tectons -**figure 2.9 et tableau 2.2-** ( $\phi$  représente l'angle moyen entre les cycles aromatiques du cyclophane et le plan moyen formé par les quatre ponts méthylène et  $\beta$  l'angle moyen entre les cycles aromatiques).



**Figure 2.9.** Représentation des angles et distances mesurés au sein du cœur métacyclophane.

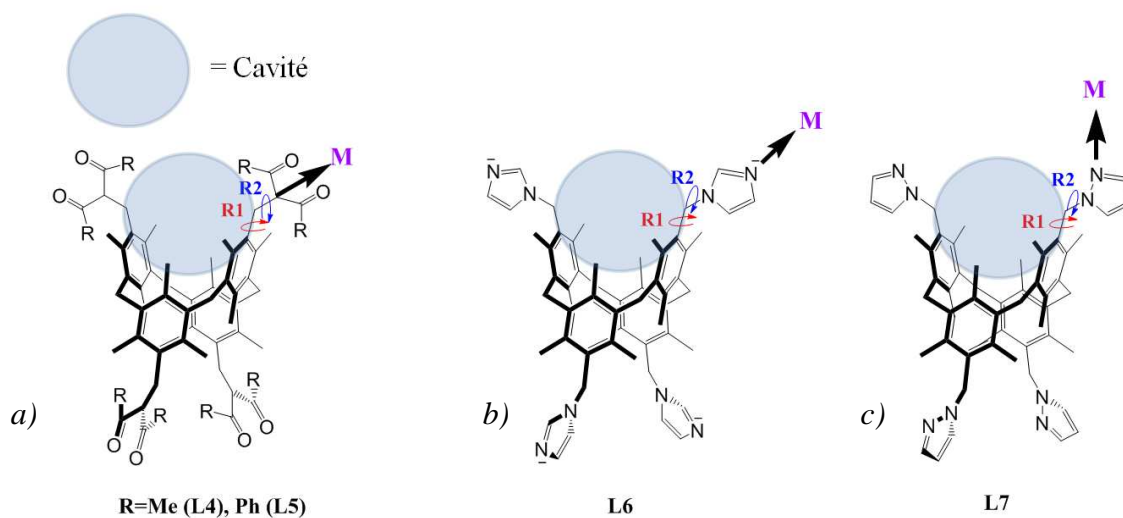
	<b>L4 (4-Acac)</b>	<b>L6 (4-Im)</b>	<b>L7 (4-Pyr)</b>
$\phi$ (°)	105,3	103 ,1	105 ,5
$\beta$ (°)	30,2	30,1	31,0
$d_{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2}$ (Å)	7,36	7,14	7,42
$d_{(p)\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3(p)}$ (Å)	4,77	4,85	4,62

**Tableau 2.2.** Tableau présentant les valeurs des angles et distances caractéristiques pour les tectons **L4**, **L5** et **L7** à l'état cristallin.

Ces valeurs d'angles et distances ne permettent pas, à ce stade, de tirer de conclusions quant aux propriétés géométriques de ces tectons, mais traduisent la position préférentielle du squelette rigide métacyclophane à l'état monocristallin. Ces valeurs serviront néanmoins dans la suite de ce chapitre, aux études que nous mèneront sur la distorsion du cœur cyclophane lors de sa complexation par des métaux de transition. Il est à noter que la distance  $d_{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2}$  est caractéristique de la dimension des deux cavités intrinsèques des tectons, dont chacune est présente de part et d'autre du plan moyen du cyclophane.

#### 4. Caractéristiques géométriques des tectons flexibles (L4-L7)

Contrairement au cœur [1.1.1.1]métacyclophane rigide et bloqué, les unités coordinantes ont la possibilité de pivoter librement autour de deux liaisons -**figure 2.10**- et d'offrir ainsi différentes dispositions et orientations spatiales des sites coordinants.



**Figure 2.10.** Représentation générale des deux rotations **R1** et **R2** envisageables pour a) les unités de reconnaissance des tectons tétrakis-bidentates **L4** et **L5**, b) les unités de reconnaissance des tectons tétrakis-monodentates **L6** et c) **L7**. (**M** = centre métallique, les flèches indiquent la direction des doublets).

La présence des ponts méthylènes génère deux axes de rotation possibles pour les unités coordinantes :

- la rotation **R1** a lieu autour de la liaison entre le carbone de l'unité aromatique et le carbone du pont méthylène. Ainsi **la position** de l'unité de coordination se définit soit dans la cavité du cyclophane (**R1<sub>in</sub>**), soit à l'extérieure de celle-ci (**R1<sub>out</sub>**);
- la rotation **R2** définit **l'orientation** spatiale du doublet de l'atome d'azote coordonnant pour les tectons **L6** et **L7**.

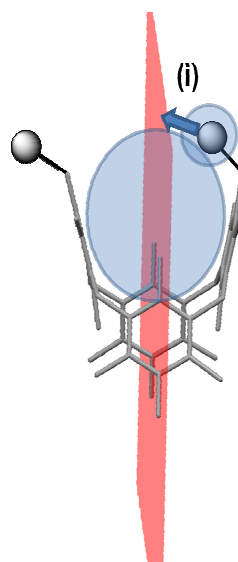
Afin de regrouper toutes ces possibilités d'orientations spatiales, nous avons établi une nomenclature simplifiée pour l'ensemble de ces possibilités. Elle est basée uniquement sur l'orientation relative des atomes coordinants, donc sur l'orientation définie par la rotation **R2**.



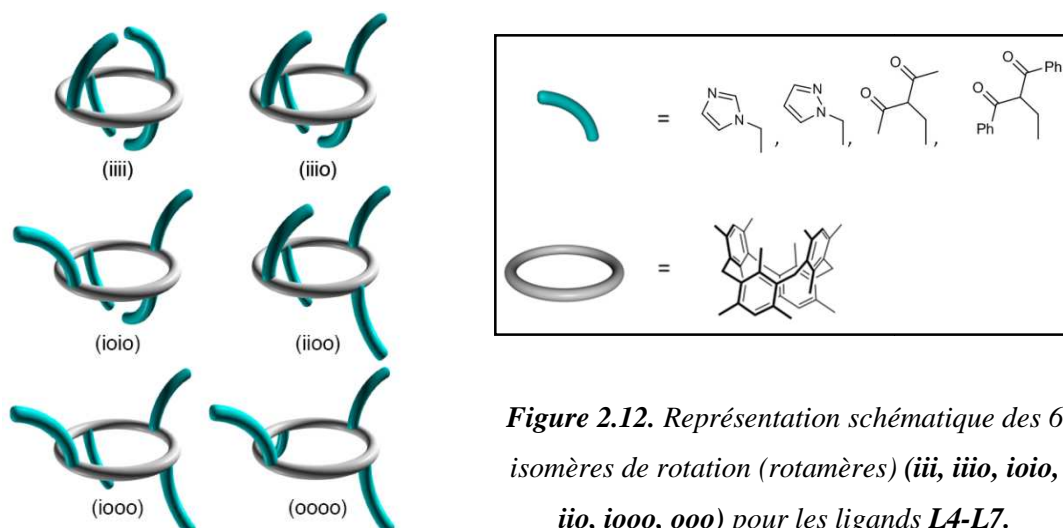
Ainsi, un bras  $R2_{in}$  est noté **(i)**, et un bras  $R2_{out}$  est noté **(o)**.

Plus précisément, une unité notée **(i)** –cf **Figure 2.12.**–, pointant dans la cavité du métacyclophane, est uniquement accessible si l'unité de coordination est localisée dans la cavité du métacyclophane et si le doublet coordinant est orienté vers la cavité. –**Figure 2.11.**– Toute autre possibilité de positionnement et d'orientation de ces unités donne alors lieu à une unité noté **(o)**.

**Figure 2.11.** Positionnement et orientation donnant lieu à une unité de coordination noté **(i)**



De cette manière sont dénombrés les 6 rotamères extrêmes exposés sur la **figure 2.12.**



**Figure 2.12.** Représentation schématique des 6 isomères de rotation (rotamères) **(iii, iiio, ioio, iiio, iooo, oooo)** pour les ligands **L4-L7**.

Avec deux possibilités d'orientation par bras **(i et o)** et quatre unités par tecton, 6 rotamères extrêmes sont identifiables **(iiii (i<sub>4</sub>), iiio (i<sub>3</sub>o), ioio, iiio (i<sub>2</sub>o<sub>2</sub>), iooo (i<sub>3</sub>o), oooo (o<sub>4</sub>))**, dépendant uniquement des orientations relatives **(o)** ou **(i)**. Ce modèle simple, qui permet de définir

certaines orientations relatives, n'a pas pour vocation de donner des valeurs précises aux angles et distances entre les quatre sites coordinants.

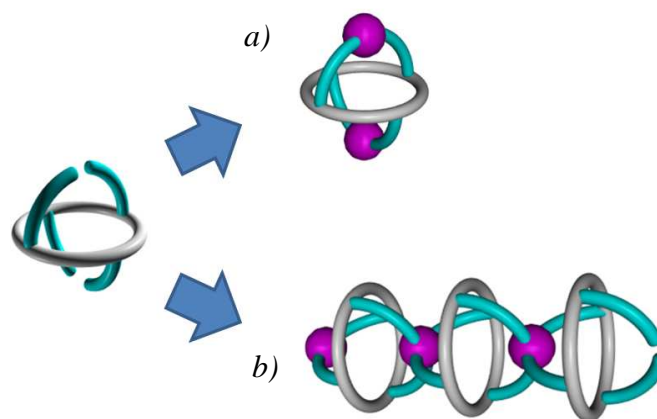
L'utilisation préalable de modèles CPK a permis d'éliminer ou d'envisager certains de ces rotamères et de se rendre compte de leurs caractéristiques géométriques.

- Il est nettement ressorti de cette étude préalable que dans le cas des tectons tétrabidentates **L4** (*4-acac*) et **L5** (*4-dibzac*), les unités de coordination ne peuvent pas, pour des raisons stériques évidentes, se positionner dans la cavité du cyclophane pour lier un métal. Dès lors, seul le rotamère **o<sub>4</sub>** est envisageable pour ces tectons (**R1<sub>out</sub>**, **R2<sub>out</sub>**). De plus, ce rotamère montre une très faible liberté conformationnelle du fait de la présence des groupements *o*-méthyle du cyclophane qui bloquent la rotation **R1**. La géométrie globale de ces briques de construction peut alors être assimilée à un **tétraèdre**. Dès lors, la mise en présence de ces tectons possédant une géométrie prédéfinie, avec des métaux acceptant une géométrie carrée plane, tétraédrique, ou octaédrique, devrait mener exclusivement à des polymères 3-D.

- En présence de métaux, le tecton **L7** (*4-Pyr*) devrait, quant à lui, générer des réseaux infinis par l'adoption préférentielle et de la conformation **o<sub>4</sub>**, qui semble le rotamère le plus stable et le moins encombré. Cependant, de nombreuses possibilités géométriques à base du rotamère **o<sub>4</sub>** peuvent être envisagées. En effet, ce rotamère peut présenter des angles relatifs et des distances entre atomes coordinants très variables. La prédiction s'annonce donc difficile dans ce cas et son association avec des cations métalliques pourrait bien générer des réseaux 1-, 2-, ou 3-D.

- En présence de métaux, le tecton **L6** (*4-Im*), en plus de pouvoir générer des réseaux infinis de dimensionnalités variées par adoption de la conformation **o<sub>4</sub>**, offre également des propriétés géométriques particulièrement intéressantes et adaptées, moyennant une certaine distorsion du squelette, permettant de lier un métal par son rotamère **i<sub>4</sub>** par l'intermédiaire de deux unités coordinantes adjacentes. Cependant, le métal doit posséder un mode de coordination adapté au type d'architecture finale visée, c'est à dire deux positions libres en géométrie coudée ou quatre positions libres en géométrie tétraédrique, si l'on cible respectivement l'entité discrète ou le réseau 1-D, tous deux théoriquement envisageables -**figure 2.13**-.

**Figure 2.13.** Types d'architectures envisageables à partir du rotamère  $i_4$   
 a) complexe discret bimétallique, b)  
 réseau 1-D.



## 5. Conception et étude des architectures moléculaires métallo-organiques auto-assemblées obtenues avec les tectons L4-L7.

Dans cette partie sont présentées les architectures supramoléculaires obtenues par l'auto-assemblage des tectons organiques (**L4-L7**) avec des briques complémentaires inorganiques. Ces dernières sont des sels de métaux de transition. L'étude des propriétés de coordination de cette famille de tectons a été séparée en deux parties. Ainsi, la partie **4.1** concerne les tectons tétrakis-bidentates **L4** et **L5** et la partie **4.2** les tectons tétrakis-monodentates **L6** et **L7**.

Pour plus de lisibilité picturale, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants, lorsqu'elles sont présentes dans la structure, sont omis, sauf si spécifié. Il est également à noter que ne sont comparés les distances et les angles que lorsque l'incertitude de mesure sur les valeurs comparées reste raisonnable.

### 5.1. Conception d'architectures auto-assemblées moléculaires avec les tectons **L4 (4-Acac)** et **L5 (4-Dibzac)**.

Afin de concevoir des réseaux de coordination, que nous souhaitons tridimensionnels, les tectons ont été mis en présence, dans différentes conditions, avec des sels métalliques variés de types  $M(\text{BF}_4)_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$ ),  $M(\text{BF}_4)_3$  ( $M = \text{Co}$ ),  $\text{MX}_2$  ( $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) et  $M(\text{Acac})_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Co}$ ),  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ ,  $M(\text{NO}_3)_2$  ( $M = \text{Cu}, \text{Zn}$ ),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Plusieurs types de conditions expérimentales ont été employées pour aboutir à la formation de monocristaux résultant de l'auto-assemblage de ces tectons avec ces sels métalliques. Ces différentes conditions mettent pour la plupart en jeu la méthode de diffusion lente. Celle-ci est largement utilisée dans notre laboratoire pour la formation de monocristaux de polymères

de coordination. Le type de tecton que nous souhaitons mettre en jeu devant être anionique ( $\beta$ -dicétone), plusieurs stratégies, différant par la présence et le type de base, furent employées.

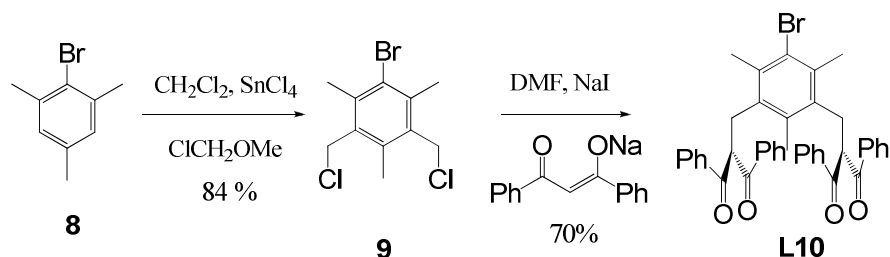
Nous avons ainsi utilisé dans une première série, les tectons seuls, sans base (**méthode 1**), dans deux autres séries d'expériences, les tectons sont accompagnés d'une base ( $\text{Et}_3\text{N}$  (**méthode 2**) ou DBU (**méthode 3**)). Enfin, une quatrième méthode a consisté à utiliser les tectons préalablement déprotonés avec une base forte (BuLi) (**méthodes 4 et 5**). Toutes ces expériences ont été menées à température ambiante ainsi qu'à froid ( $-4^\circ\text{C}$ ). Toutes ces méthodes sont présentées en détail dans la partie expérimentale.

Malgré toutes les tentatives et méthodes employées pour engendrer des architectures métallo-organiques avec les tectons **L4** et **L5**, aucun solide cristallin n'a été obtenu à ce jour. Les **méthodes 1 et 2**, qui prévoient l'absence de base ou la présence d'une base faible ( $\text{Et}_3\text{N}$ ), n'ont globalement pas abouti à la formation de monocristaux ou de précipités. En revanche, dans la très grande majorité des cas, avec les **méthodes 3,4 et 5**, pour lesquelles une base forte (DBU) ou le ligand préalablement déprotoné est utilisée, la formation de poudre est constatée très rapidement, démontrant la formation d'espèces hautement insolubles.

La non-obtention de matériaux monocristallins ou microcristallins demeure un problème important dans notre approche, qui nécessite des études structurales donnant lieu à des corrélations entre la géométrie des tectons et la topologie et géométrie des édifices formés. De plus, dans l'optique du stockage de gaz, nous voulions corréler topologie, dimensionnalité, volume libre, surface de contact et propriétés de porosité.

### 5.1.1. Conception d'un tecton bis-bidentate modèle

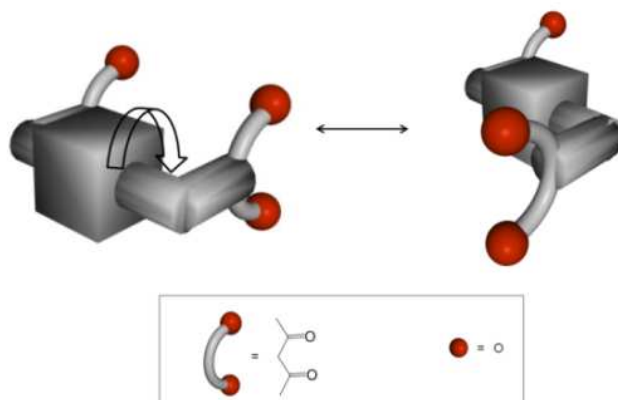
Après les échecs rencontrés avec les ligands **L4** et **L5**, la synthèse et l'étude d'un ligand modèle bis-bidentate présentant simplement deux pôles de coordination, a été envisagée pour étudier les conditions de cristallisation de ce type de tecton. Nous avons ainsi choisi un tecton modèle contenant un nombre plus réduit de sites coordinants. Par ailleurs, nous avons souhaité rester structurellement assez proches des tectons **L4** et **L5**. Pour cette raison et pour des considérations synthétiques, nous avons choisi le fragment bromomésitylène, qui présente sur le cycle aromatique une position bloquée par un atome de brome.



**Schéma 2.2.** Schéma synthétique pour la préparation du tecton modèle bis-bidentate **L10**.

Le ligand **L10** est formé à partir du 2-bromomésitylène **9**, produit intermédiaire de la synthèse du tétrabromo-métacyclophane –cf **schéma 1.3**– La synthèse, présentée sur le **schéma 2.2**, très similaire à celle des tectons **L4** (*4-Im*) et **L5** (*4-Pyr*), réside en une double chlorométhylation des positions aromatiques 4 et 6, à l'aide de chlorométhyl méthyl éther en présence de  $\text{SnCl}_4$ , suivie d'une double substitution nucléophile de l'anion dibenzylacétylacétonate.

Par analogie avec les ligands **L4** et **L5**, les unités coordinantes qui composent le tecton sont séparées de l'aryle par des ponts méthylènes, permettant leur libre rotation et une orientation l'une par rapport à l'autre pouvant varier de 0 à 180°C –**figure 2.14**–



**Figure 2.14.** Représentation schématique du tecton **L10** montrant les deux cas extrêmes d'orientations spatiales des sites de coordination.

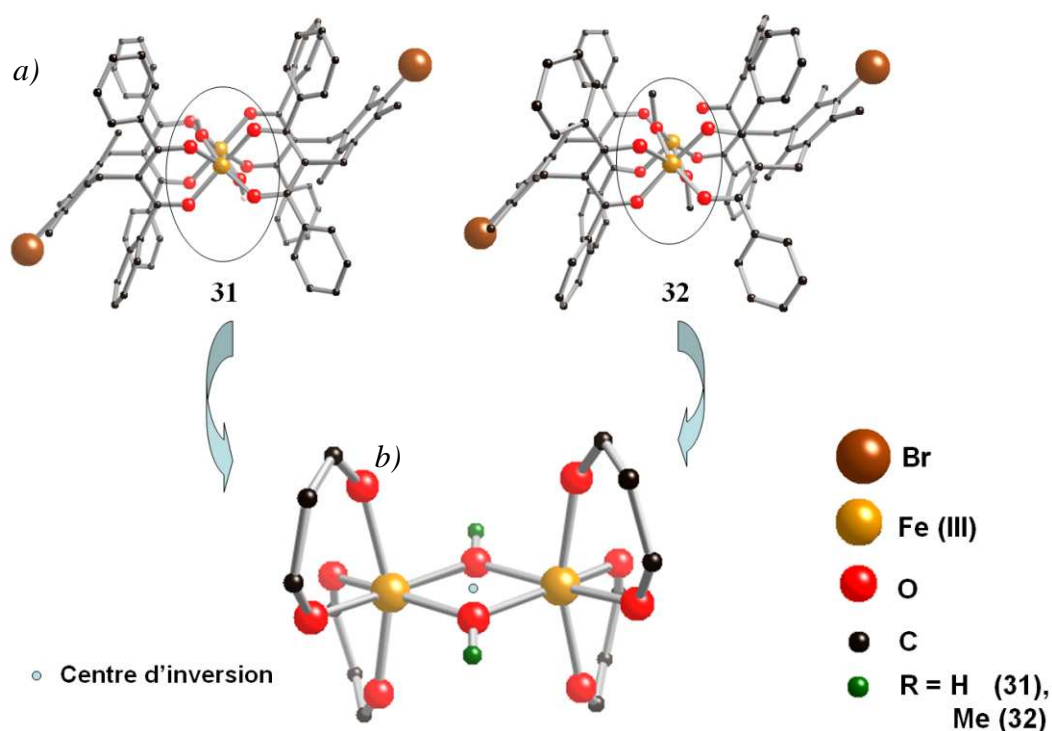
Dès lors, selon l'orientation relative des sites de reconnaissance et la nature des ions métalliques employés, la mise en présence de ce tecton avec des sels de métaux de transition peut potentiellement aboutir à des architectures variées.

Le composé **L10** a été caractérisé par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , point de fusion et analyse élémentaire, mais aucun monocristal de qualité suffisante n'a été obtenu pour l'analyse par diffraction des rayons X. Les analyses RMN en solution attestent de l'équivalence des unités coordinantes (présence d'un plan de symétrie passant par la liaison Ar-Br et perpendiculaire au plan du cycle aromatique principal). Par ses caractéristiques géométriques et l'équivalence de l'environnement chimique des unités bidentates, le tecton **L10** est bien un analogue disubstitué des tectons tétrakis-bidentates **L4** et **L5**, en particulier du tecton **L5**, par la présence des groupements phényle sur la  $\beta$ -dicétone. Le choix de ces groupements est justifié par la meilleure stabilisation de l'anion et peut permettre des interactions supplémentaires à l'état solide.

### 5.1.2. Auto-assemblage du tecton modèle **L10** : Complexes bimétalliques de Fer(III) de formule $\text{Fe}_2[\text{L10}]_2(\text{OR})_2$ , (R= H, Me).

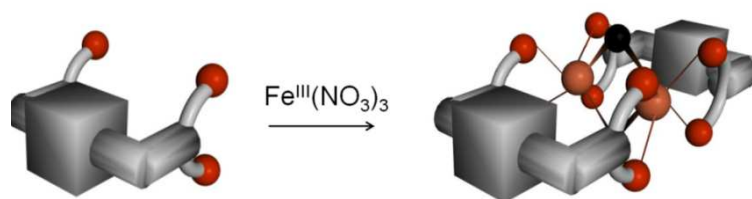
Les mêmes protocoles expérimentaux que ceux précédemment décrits avec les ligands tétrasites **L4** et **L5** ont été menés sauf que deux équivalents de base ont été utilisés dans les méthodes basées sur l'emploi d'une base. Les résultats obtenus sont dans l'ensemble très similaires. En effet, l'apparition immédiate de poudre à l'interface des solutions diffusantes est également constatée avec les **méthodes 3,4 et 5**, montrant que des espèces hautement insolubles, résultant en toute hypothèse d'un processus de polymérisation rapide, se forment.

Cependant, la mise en présence du tecton **L10**, préalablement déprotoné avec deux équivalents de butyl lithium, avec du nitrate de fer(III), conformément à la **méthode 4 et 5**, a permis d'obtenir des monocristaux de couleur rouge analysables par diffraction des rayons X. Ces cristaux peuvent être obtenus plus aisément et en quantité plus importante par mélange direct de la solution du ligand déprotoné et de la solution contenant le sel métallique. L'étude structurale a révélé des espèces discrètes bimétalliques neutres de fer(III) de formule  $\text{Fe}_2[\text{L10}]_2(\text{OR})_2$  (R = H (**31**), Me (**32**)) qui cristallisent toutes deux dans le système triclinique ( groupe spatial P-1) -**figure 2.15**-.



**Figure 2.15.** a) Structures aux rayons X des complexes binucléaires, notés produits **31** et **32**, obtenus à partir de **L10** et de nitrate de fer (III), b) zoom sur la sphère de coordination octaédrique des centres  $Fe^{III}$ .

Ces complexes résultent de l'interconnexion de deux tectons **L10** se faisant face et présentant leurs groupements chélatants de manière parallèle, avec deux atomes de fer(III). Ces derniers sont pontés par deux ponts  $\mu_2$ -oxo, issus des molécules de solvant utilisées pour solubiliser le sel de fer. Une représentation schématique simplifiée de ces complexes est montrée sur la **figure 2.16**.

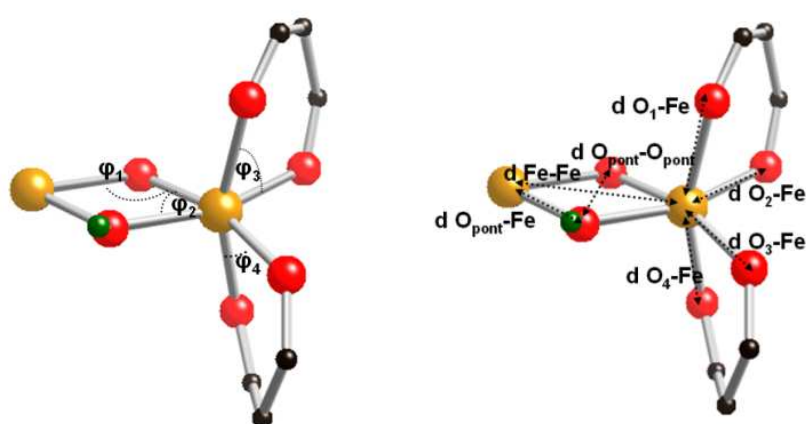


**Figure 2.16.** Représentation schématique de la complexation du tecton **L10** avec du nitrate de fer(III) formant des complexes bimétalliques de formule  $Fe_2[L10]_2(OR)_2$ .

Le complexe, présentant deux groupements pontants  $\mu_2$ -hydroxo  $HO^-$  (**31**), est obtenu par dilution du sel de fer(III) dans de la DMF, et celui présentant les groupements pontants  $\mu_2$ -méthoxo  $MeO^-$  (**32**), dans du méthanol.

Ces complexes neutres présentent un centre d'inversion, seul élément de symétrie présent dans la maille, localisé entre les atomes de fer(III). Les atomes de fer sont donc cristallographiquement équivalents et présentent une sphère de coordination octaédrique déformée, uniquement composée d'atomes d'oxygène. Quatre de ces atomes d'oxygène proviennent de deux groupements chélatants dibenzyl-acétylacétonate indépendants et les deux autres des ponts  $\mu_2$ -oxo ( $\text{OH}^-$  ou  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ).

Des données cristallographiques peuvent être extraites les angles et distances à l'état solide dans la sphère de coordination des atomes de fer (III) -**figure 2.17 et tableau 2.3**-.



**Figure 2.17.** Représentation des angles et distances mesurés dans la sphère de coordination des atomes de fer (III).

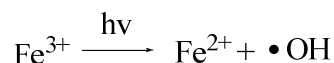
	Complexe 31 : pont hydroxy	Complexe 32 : pont méthoxy
$\varphi_1$ (°)	104,7	105,4
$\varphi_2$ (°)	75,3	74,6
$\varphi_3$ (°)	81,6	82,1
$\varphi_4$ (°)	82,2	82,5
$d_{\text{O}_1\text{-Fe}}$ (Å)	2,03	2,02
$d_{\text{O}_2\text{-Fe}}$ (Å)	2,00	1,99
$d_{\text{O}_3\text{-Fe}}$ (Å)	2,00	1,98
$d_{\text{O}_4\text{-Fe}}$ (Å)	2,01	2,03
$d_{\text{O}_{\text{pont}}\text{-Fe}}$ (Å)	1,98	2,00
$d_{\text{O-O}}$ (Å)	2,41	2,43
$d_{\text{Fe-Fe}}$ (Å)	3,13	3,18

**Tableau 2.3.** Valeurs des angles et distances au voisinages des atomes de fer (III)



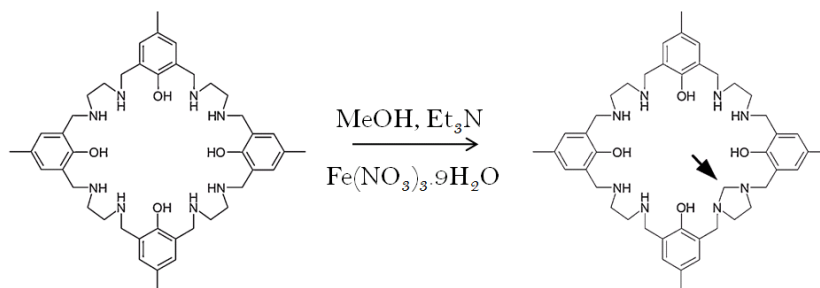
Une des observations fondamentales que l'on peut tirer de ces données est la différence de distance fer<sup>III</sup>-fer<sup>III</sup>. L'unique distinction entre ces complexes est la nature du groupement pontant RO- (R= H, Me) issu du solvant. Cette substitution a ainsi pour effet de moduler la distance entre les deux atomes de fer ( $d_{\text{Fe-Fe}} = 3,13 \text{ \AA}$  pour pont hydroxy (**31**) contre  $3,18 \text{ \AA}$  avec pont méthoxy (**32**)). Mises à part ces différences, les angles et distances autour des centres métalliques sont globalement homogènes et proches.

Ce type de dimère de fer, présentant deux ponts  $\mu_2$ -hydroxo, a largement été étudié en phase aqueuse<sup>31</sup>, en particulier les complexes dimériques de  $\text{Fe}(\mu_2\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  et ses formes en équilibre<sup>32</sup>, notamment pour leur propriété photoréductrice.<sup>33</sup> Cette dernière permet, par un processus photochimique, la formation d'un radical  $\bullet\text{OH}$  et de  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , résumé par l'équation suivante :



Ce phénomène a été récemment étudié plus en détails par des études UV/Vis<sup>34</sup> où il y est montré que c'est bien la transition LMCT, située dans la gamme des UV, d'un électron de l'orbitale p centrée sur le pont hydroxy vers les orbitales d du fer, qui est responsable de cette propriété particulière permettant de produire un radical  $\bullet\text{OH}$  oxydant.

Cette propriété a récemment été mise en avant et utilisée par le groupe de Annie K. Powell<sup>35</sup> dans la modification d'un macrocycle par incorporation d'un groupement méthylène entre deux amines proches présentes sur le macrocycle, en présence de nitrate de fer(III) et de triéthylamine dans du méthanol -**figure 2.18**-.



**Figure 2.18.** Modification d'un macrocycle par complexation avec du nitrate de fer (III) dans du méthanol.

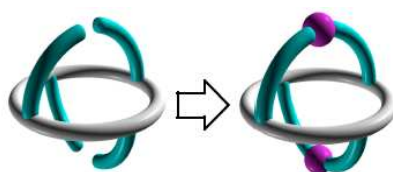
L'explication de l'insertion de ce groupement méthylène est basée sur le fait que le macrocycle H<sub>4</sub>L peut lier, en présence de triéthylamine, par le biais des quatre phénates et des amines proches, deux dimères de fer (III), tous deux pontés par un pont  $\mu_2$ -OH et un  $\mu_2$ -OMe. La formation de radicaux *via* ce type de complexes dimériques de fer permet

l'oxydation du méthanol en formaldéhyde qui réagit immédiatement avec les amines pour former le cycle à 5 atomes au niveau du macrocycle.

Ce type d'étude n'a pas été mené dans le cadre de cette thèse par son caractère hors-sujet et par l'impossibilité de purifier correctement ces espèces bimétalliques. L'objectif de départ était l'étude des propriétés de coordination d'un ligand simplifié modèle bis-bidentate (**L10**) et la validation de la possibilité de générer des réseaux de coordination. Cette possibilité est ainsi mise en cause par ces résultats expérimentaux.

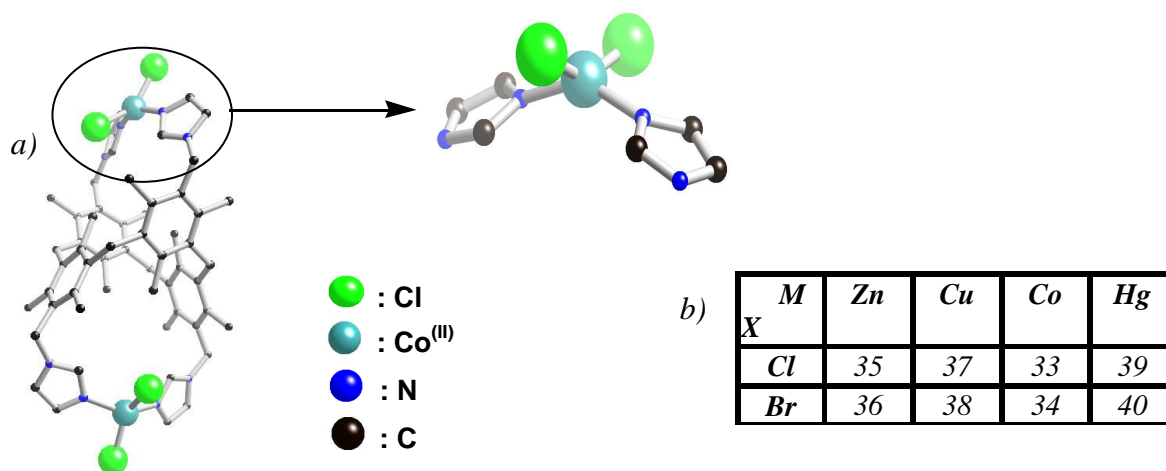
## 5.2. Auto-assemblage du tecton **L6** (*4-Im*): entités discrètes de type métallomacrotricycle de formule $M_2X_4[L6]$ ( $M = Co, Zn, Cu, Hg; X = Cl, Br$ )

Conformément à nos attentes et observations préalables, le ligand **L6**, tétrasubstitué par des unités imidazole, par combinaison avec une large gamme d'halogénures de métaux au degré d'oxydation II de type  $MX_2$  ( $M = Co, Cu, Hg, Zn$ , et  $X = Cl, Br$ ), a permis de générer des composés discrets bimétalliques macrotricycliques et géométriquement analogues, composés de deux métaux pour un tecton **L6**. Ce dernier, en conformation **i<sub>4</sub>**, joue ainsi le rôle de bis-endorécepteur -**figure 2.19**-. Par contre, aucun réseau moléculaire, dont la génération est pourtant envisageable, n'a été obtenu.



**Figure 2.19.** Représentation schématique de la formation d'un métallamacrotricycle par combinaison du tecton **L6** en conformation **i<sub>4</sub>** avec un centre métallique (sphère rose).

Ces huit métallamacrotricycles neutres, de formule  $M_2X_4[L6]$  cristallisent dans les groupes d'espaces monoclinique  $P2_1/c$  pour  $CoCl_2$  et  $CuCl_2$ ,  $P2_1/n$  pour  $CoBr_2$ ,  $CuBr_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  et  $HgCl_2$  et orthorhombique ( $Pbcn$ ) pour  $HgBr_2$  -**figure 2.20 a et b**-. Des molécules de solvant, dont la nature varie selon les conditions de cristallisation, sont présentes dans les structures (voir partie expérimentale). Il est à noter que des exemples de complexes de ce type, obtenus avec des cyclodextrines portant des unités de type imidazole ont été reportés<sup>36-38</sup> ainsi que, plus récemment, des complexes de cuivre élaborés avec des dérivés de calix[6]arène, fonctionnalisés avec le même type de fonctions coordinantes<sup>39</sup>.



**Figure 2.20.** a) Structures RX des métallamacrotricycles obtenus avec le tecton **L6**, dans ce cas avec  $\text{CoCl}_2$  (**32**) et b) tableau des complexes obtenus et numérotation des produits.

Pour les huit métallamacrotricycles (produits **33-40**), représentés sur les **figure 2.17** et **2.18**, aucun élément de symétrie n'est identifiable au sein des complexes, excepté pour le métallamacrocycle **40**. En conséquence, les complexes **33** à **39** sont chiraux. Cependant, les deux énantiomères sont présents dans un rapport 1:1 en phase solide et le cristal formé est un racémate.

Comme attendu, ces métallamacrotricycles résultent de la coordination intramoléculaire, selon un mode chélatant, de deux fonctions imiazole adjacentes, sur un même métal, dont les deux halogénures complètent la sphère de coordination. Le centre métallique est, comme escompté, tétracoordiné et adopte ainsi une géométrie pseudo-tétraédrique plus ou moins distordue selon la nature du métal et de l'halogène employé.

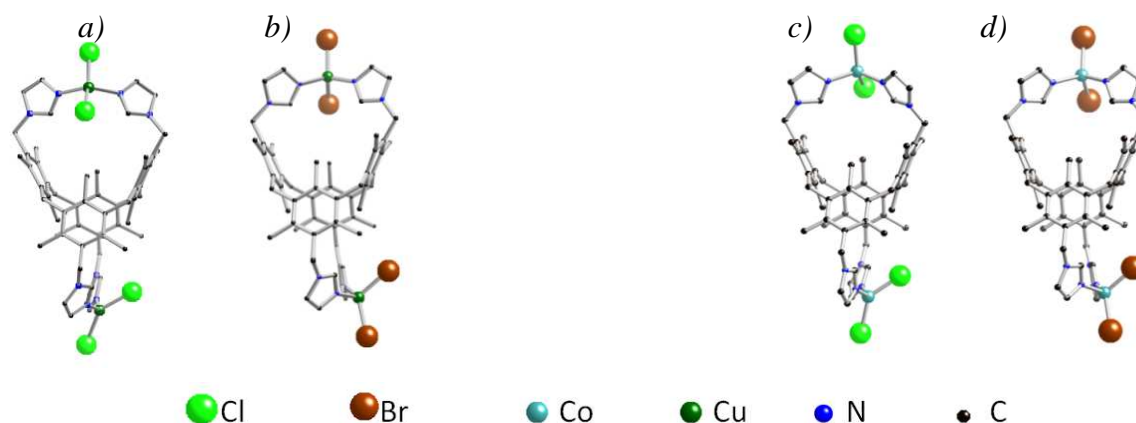
Dans tous les cas, excepté pour le macrotricycle **40**, les centres métalliques d'une même entité sont non-équivalents en phase solide et le **tableau 2.4** reporte les données décrivant les moyennes des angles et distances entre atomes dans la sphère de coordination.

M	Co(II)	Co(II)	Cu(II)	Cu(II)	Zn(II)	Zn(II)	Hg(II)	Hg(II)
X/ n°	Cl (33)	Br (34)	Cl (37)	Br (38)	Cl (35)	Br (36)	Cl (39)	Br (40)
$d_{\text{N-M}}$ (Å)	1,95	1,99	1,96	2,04	2,01	2,01	2,24	2,27
$d_{\text{X-M}}$ (Å)	2,33	2,38	2,33	2,38	2,24	2,39	2,42	2,62
NMN (°)	129,7	112,2	141,2	113,7	111,9	115,8	109,2	105,4
MXM (°)	133,8	118,8	144,7	120,3	121,5	121,1	130,9	123,6

**Tableau 2.4.** Angles et distances dans la sphère de coordination des métaux dans les macrotricycles obtenus (produits **33-40**).

Pour tous les complexes, la distance moyenne de la liaison M-X augmente en remplaçant les contre-anions chlorure par les bromure. Concernant les distances M-N, la

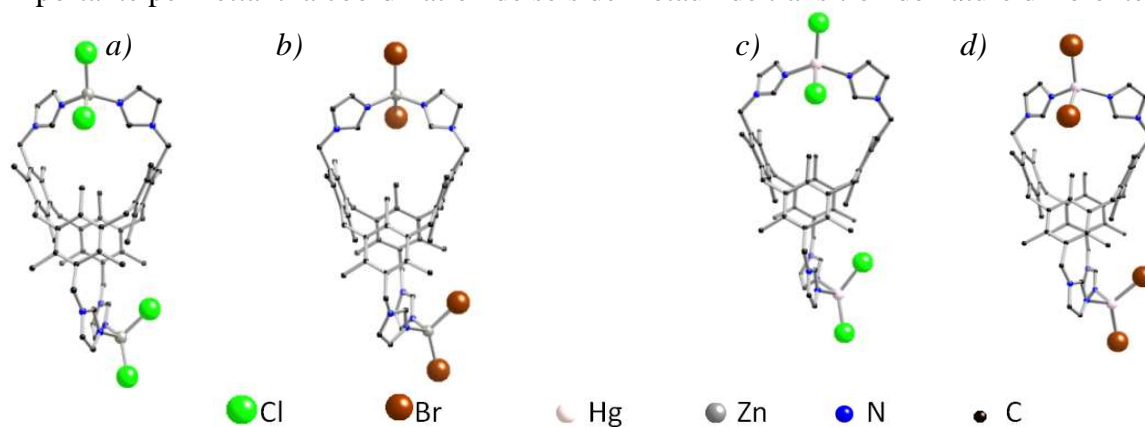
même tendance est observée pour tous les complexes, excepté pour ceux à base de zinc, où les distances sont très proches (2,01 Å)



**Figure 2.21.** Structures par diffraction des rayons X des métallamacrocycles résultant de l'association du tecton **L6** avec a) CuCl<sub>2</sub> (**37**), b) CuBr<sub>2</sub>, (**38**), c) CoCl<sub>2</sub> (**33**), d) CoBr<sub>2</sub> (**34**).

Dans le cas des angles N-M-N, on note une décroissance de leurs valeurs lors du passage du chlorure au bromure, excepté pour le zinc, où cette distance augmente. Cette décroissance est très marquée pour les complexes CuX<sub>2</sub> où la moyenne des angles N-M-N est de 141,2° pour l'anion chlorure et de 113,7° pour le bromure ( $\Delta_{\text{N-M-N}} (^{\circ})_{\text{Cuivre}} = 27,5^{\circ}$ ). La tendance pour l'angle moyen X-M-X est la même. On observe une décroissance en passant du chlorure au bromure même si, encore pour les complexes de zinc, la différence est moins marquée ( $\Delta_{\text{X-M-X}} (^{\circ})_{\text{Zinc}} = 0,4^{\circ}$ ).

De manière générale, ces mesures montrent l'adaptabilité de ce tecton organique, qui se comporte comme une «double-pince». En effet, l'angle de la liaison N-M-N varie de 105,4° dans le cas de HgBr<sub>2</sub> à 141,2° pour CuCl<sub>2</sub>, ce qui représente une variation angulaire importante permettant la coordination de sels de métaux de transition de nature différente.



**Figure 2.22.** Structures par diffraction des rayons X des métallamacrocycles résultant de l'association du tecton **L6** avec a) ZnCl<sub>2</sub> (**35**), b) ZnBr<sub>2</sub> (**36**), c) HgCl<sub>2</sub> (**39**), d) HgBr<sub>2</sub> (**40**).

De même, les mesures d'angles et distances caractéristiques au sein du cœur métacyclophane de ces macrotricycles -cf **figure 2.9**- nous ont semblé instructives et sont présentées par le **tableau 2.5**.

En effet, même si les cycles aromatiques composant le cœur du métacyclophane sont dans l'impossibilité de pivoter librement autour des ponts méthylènes, ils peuvent néanmoins s'incliner de manière plus ou moins marquée par rapport à leur position d'équilibre. Cette dernière est définie par les valeurs de ces angles et distances observées pour le ligand seul, à l'état cristallin -**tableau 2.5, 1<sup>ère</sup> colonne**-.

En comparant ces valeurs d'angles et distances caractéristiques au sein des macrotricycles aux valeurs observées pour le ligand seul, il est possible de quantifier la déformation du cœur métacyclophane -**tableau 2.5**-.

Il est à noter qu'à l'état solide, même si ces valeurs diffèrent légèrement pour un même macrocycle, ces différences sont minimales et les résultats exposés ci-après sont des moyennes.

M	-	Co(II)	Co(II)	Cu(II)	Cu(II)	Zn(II)	Zn(II)	Hg(II)	Hg(II)
X	-	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
(n°)		(33)	(34)	(37)	(38)	(35)	(36)	(39)	(40)
$\varphi(^{\circ})$	103,1	119,2	116,5	117,8	115,7	116,9	116,7	117,5	115,5
$\beta(^{\circ})$	30,2	57,5	53,05	57,4	51,5	52,82	52,67	55,5	51,4
$d_{H_2C-CH_2}(\text{\AA})$	7,14	8,82	8,66	8,98	8,68	8,70	8,59	8,90	8,68
$d_{(p)H_3C-CH_3(p)}(\text{\AA})$	4,85	4,30	4,32	4,25	4,32	4,29	4,34	4,30	4,42

**Tableau 2.5.** Tableau présentant les valeurs des angles et distances caractéristiques au sein du tecton **L6** (1<sup>ère</sup> colonne) et des métallamacrocycles à l'état cristallin.

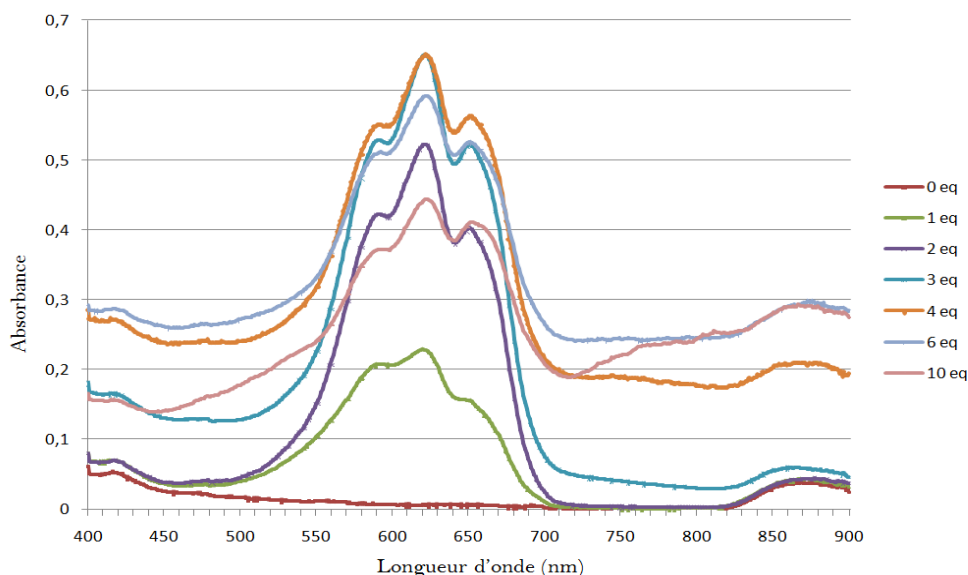
La position moyenne du tecton **L6** à l'état solide présente des angles intercycles aromatiques  $\beta$  et  $\varphi$  de 30,2 et 103,1° respectivement, et des distances inter-méthylènes de 7,14 Å et inter-méthyles ( $d_{(p)H_3C-CH_3(p)}$ ) de 4,85 Å.

Avec la contrainte de la coordination d'un métal, la valeur de l'angle  $\beta$  passe en moyenne pour les 8 macrocycles, à 54,0° ( $\Delta_{\beta \text{ moyen}} = 23,8^{\circ}$ ), l'angle  $\varphi$  à 116,9° ( $\Delta_{\varphi \text{ moyen}} = 13,8^{\circ}$ ), la distance inter-méthylène adjacent à 8,75 Å ( $\Delta d_{H_2C-CH_2} = 1,61 \text{ \AA}$ ) et la distance entre  $p$ -CH<sub>3</sub> adjacent à 4,32 Å ( $\Delta d_{(p)H_3C-CH_3(p)} = 0,51 \text{ \AA}$ ).

Le processus de coordination, permettant la formation de ces macrotricycles bimétalliques, impose ainsi une augmentation moyenne de **79 %** de l'angle inter-cycle  $\beta$ , de **13%** de l'angle  $\varphi$ , de **23 %** de la distance  $d_{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2}$  et une diminution de **11%** de la distance  $d_{(\text{p})\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3(\text{p})}$ .

La formation de ces complexes impose au squelette du cyclophane de s'écarter de sa position d'équilibre, de manière à éloigner les unités coordinantes adjacentes l'une de l'autre pour qu'elles puissent lier le métal avec un angle NMN et des distances NM acceptables pour assurer la stabilité de l'édifice. C'est donc tout un mouvement du squelette qui accompagne le processus de coordination, par analogie aux ligands de type pacman.<sup>40,41</sup> Ainsi, malgré les déformations et contraintes subies par le cœur tétracyclique dans le processus de complexation, force est de constater que ces complexes sont obtenus avec des rendements de cristallisation corrects (de 32 à 88 %), avec un même mode de reconnaissance, et de plus, avec des métaux de natures différentes. Il est à noter que les tentatives menées pour aboutir au complexe monométallique, en employant un équivalent de métal pour un équivalent de ligand, ont uniquement donné lieu à la formation des métallamacrotricycles.

L'insolubilité de ses entités dans tous les solvants testés (acétone, DMF, méthanol, chloroforme, dichlorométhane, dichloroéthane, tétrachloroéthane, éthylène glycol, acétonitrile, THF, le DMSO, dioxane, éther, dichlorobenzène, acétylacétone) ainsi que dans tous les mélanges de ces solvants, a rendu leur caractérisation en solution impossible. En effet, en mélangeant dans un même milieu le tecton **L6** et 2 équivalents d'un sel métallique  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), la formation d'un précipité est observée après quelques secondes seulement, et ce malgré les faibles concentrations employées ( $5 \cdot 10^{-4}$  M). Dans ces conditions, il a été ardu de mener des études en solution, comme en témoignent les spectres UV/Visible reportés sur la **figure 2.23**, obtenus en ajoutant les équivalents indiqués ( $n_{\text{eq}} = \text{M:L}$ ) de  $\text{CoCl}_2$  à une solution contenant le tecton **L6** à  $5 \cdot 10^{-4}$  M dans un mélange  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (50 :50).



**Figure 2.23.** Spectres UV/Vis de titration d'une solution à  $5.10^{-4}$  M ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  (50 :50)) contenant le tecton **L6** selon le nombre d'équivalents de  $\text{CoCl}_2$  ajouté.

Après l'ajout du premier équivalent de sel métallique, la solution à l'origine incolore devient bleu et absorbe entre 550 et 700 nm sous forme d'un triple pic avec un maximum à 625 nm. Dans ce même mélange de solvant, le sel métallique seul, sans le ligand, présente un maximum d'absorption à 528 nm. Le pic résultant de l'ajout de métal peut donc être attribué à la formation d'une nouvelle espèce en solution.

On constate après l'ajout du 3<sup>ème</sup> équivalent une augmentation des absorbances à toutes les longueurs d'ondes, traduisant l'apparition d'un précipité en solution. De plus, à partir du 4<sup>ème</sup> équivalent, l'absorbance du pic formé diminue, alors que les absorbances augmentent sur tout le reste du spectre, attestant que c'est bien l'espèce formée qui précipite.

Le précipité une fois filtré est soumis à l'analyse élémentaire qui confirme, sans surprise, l'unique présence de l'espèce dimétallique macrotricyclique.

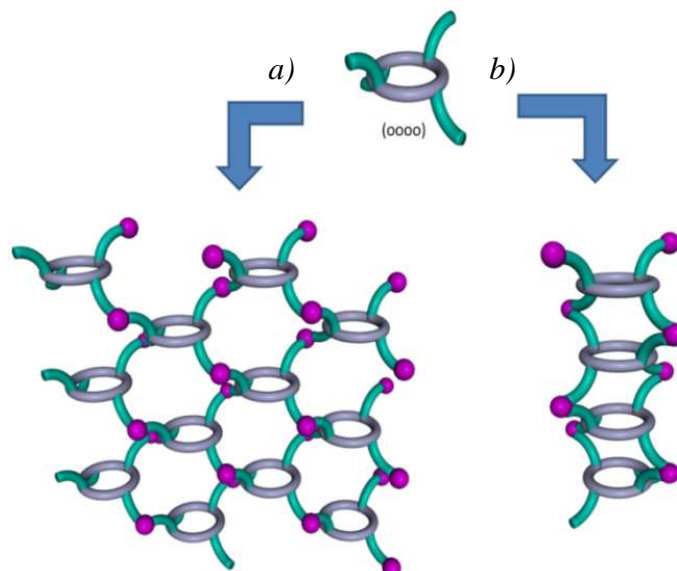
Ce phénomène a été observé avec tous les sels métalliques employés, et les titrations UV/Vis et RMN, réalisées en vue de déterminer les constantes d'association de ces complexes, n'ont pas pu être exploitées à cette fin.

### 5.3. Auto-assemblage du tecton **L7** (4-Pyr) : réseaux moléculaires 1- et 2-D

En accord avec les observations préalables et conclusions tirées sur les possibilités d'orientation du tecton **L7**, sa mise en présence, avec des halogénures de métaux au degré

d'oxydation II de type  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), a permis d'élaborer des réseaux bidimensionnels *isostructuraux*, ainsi qu'un réseau monodimensionnel avec  $\text{CuBr}_2$ , par adoption systématique de la conformation  $\mathbf{o}_4$ , contrairement au tecton  $\mathbf{L6}$ . Les représentations schématiques de ces polymères sont exposées sur la **figure 2.24**.

**Figure 2.24.** Représentations schématiques de la formation de réseaux a) 2-D et b) 1-D, à partir du tecton  $\mathbf{L7}$  en conformation  $\mathbf{o}_4$  et d'un sel métallique ditopique (boules roses).



Il est à noter que toutes ces structures 1-D ou 2-D obtenues avec le tecton  $\mathbf{L7}$  ont montré des pouvoirs diffractant faibles, entraînant des résolutions de qualité insuffisante. De ce fait, les structures présentées ci-après ont été traitées à l'issue de la résolution structurale par la fonction « squeeze » du logiciel d'analyse structurale PLATON.<sup>42</sup> Cette fonction spécifique permet de résoudre les structures en ne prenant pas en compte les molécules de solvant présentes en leur sein, qui limitent la résolution si leur désordre est important. De ce fait, les molécules de solvant présentes dans les structures exposées dans le reste de ce chapitre ne peuvent ni être identifiées, ni quantifiées, ni localisées. Cependant, l'avantage de ce type de traitement est qu'il permet d'augmenter nettement la qualité de l'affinement structural (facteur  $R_w1$ ).

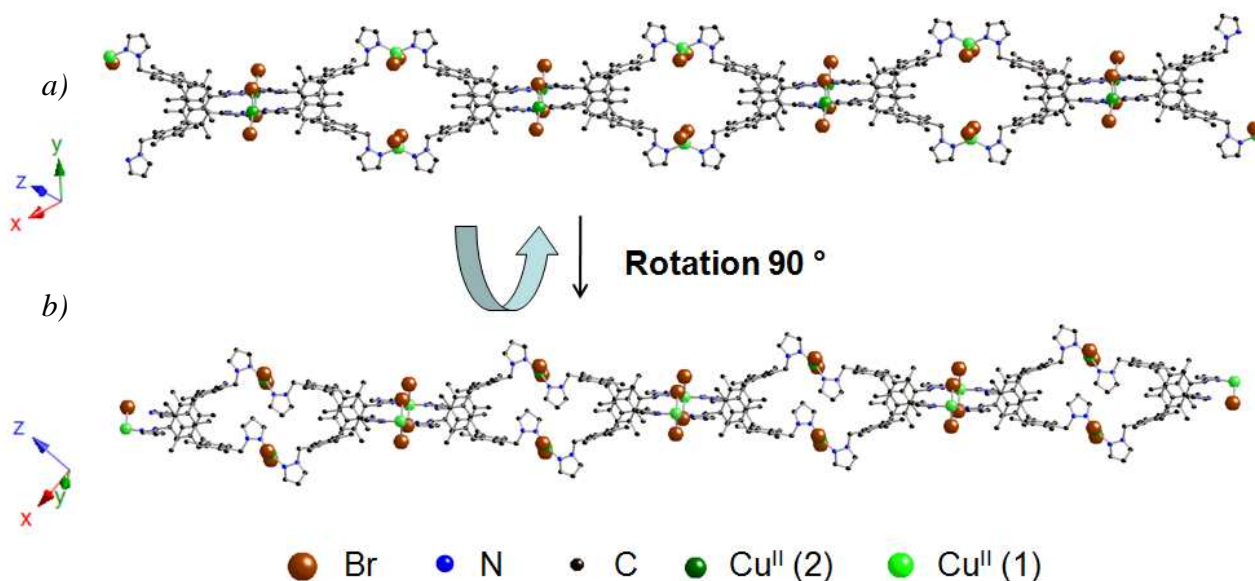
### 5.3.1. Réseau 1-D de formule $(\text{Cu}_2\text{Br}_4[\mathbf{L7}])_n$

L'interconnexion du tecton  $\mathbf{L7}$  avec du bromure de cuivre (II), dans des conditions de cristallisation par diffusion lente, a permis d'observer la formation de deux types de cristaux dans le milieu de cristallisation, les uns étant verts et de trop mauvaise qualité pour analyse par les rayons X, et les autres, bruns, ont pu être soumis à l'analyse par diffraction des rayons X. L'analyse structurale de ces cristaux a révélé la présence d'un réseau



unidimensionnel neutre, noté produit **45**, de formule brute  $(\text{Cu}_2\text{Br}_4[\text{L7}])_n$  qui cristallise dans un système triclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ).

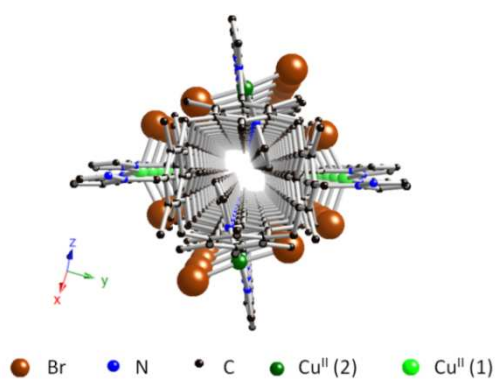
Le réseau 1-D obtenu résulte de l'itération du processus de coordination ayant lieu entre deux pyrazoles adjacents d'une face d'un cyclophane en conformation **0<sub>4</sub>**, avec deux autres pyrazoles adjacents d'un autre métacyclophane également en conformation **0<sub>4</sub>** par l'intermédiaire de deux cations cuivre<sup>II</sup>, qui gardent leurs anions bromure dans leur sphère de coordination -**figure 2.25**-.



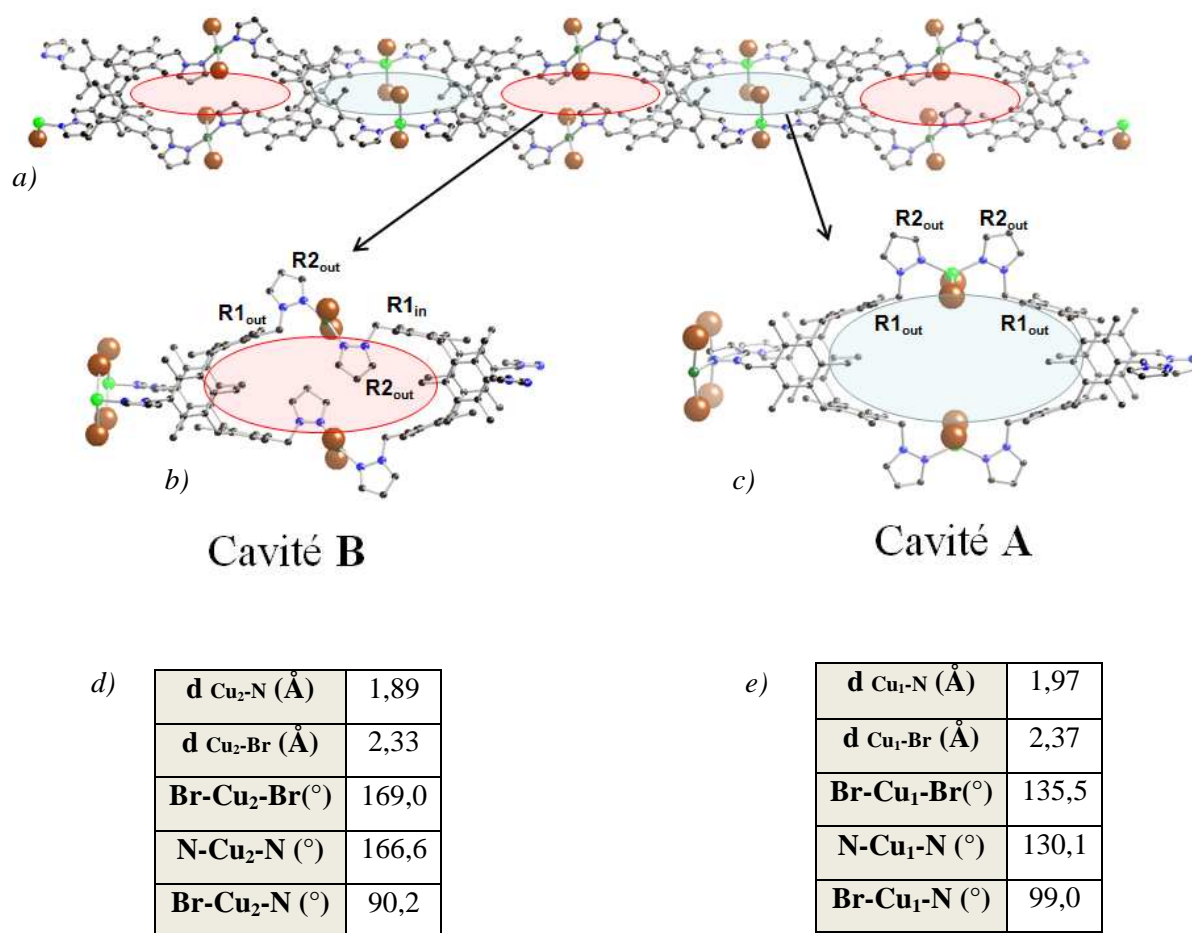
**Figure 2.25.** a) Vue perpendiculaire à l'axe du réseau 1-D, du réseau monodimensionnel tubulaire (**44**) obtenu par connexion du tecton **L7** en conformation **0<sub>4</sub>** et  $\text{CuBr}_2$ , b) vue selon l'axe cristallographique b.

Le réseau obtenu est de type fil moléculaire tubulaire -**figure 2.26**-, type de réseau déjà obtenu au laboratoire avec des tectons à base de métacyclophane -cf **figure 1.28**-.<sup>43</sup>

**Figure 2.26.** Vue, le long de l'axe d'un réseau 1-D, mettant en évidence son caractère tubulaire.



Entre deux cyclophanes consécutifs se forment, par le biais de cette association, des cavités. Cependant, une importante dissymétrie est observée au sein du réseau. La structure présente deux types d'ions cuivriques cristallographiquement non-équivalents. En effet, même si leurs sphères de coordination ont une composition identique, la coordination des atomes de cuivre de part et d'autre d'un métacyclophane est différenciée, formant de ce fait des cavités inter-cyclophanes dissemblables.



**Figure 2.27.** Vue perpendiculaire à l'axe du réseau 1D montrant : a) l'alternance des cavités A et B le long du réseau, b) et c) zoom sur les cavités A et B et indiquant les rotamères de chaque bras pyrazole, d) tableau des angles et distances moyennes dans la sphère de coordination du cuivre<sup>II</sup> (2), e) tableau des angles et distances pour la sphère de coordination du cuivre<sup>II</sup> (1).

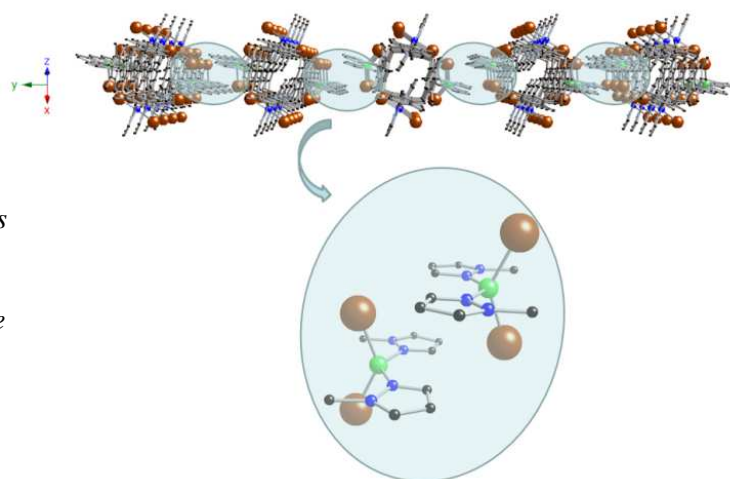
Comme le met en évidence la **figure 2.27b) et c)**, d'un côté ce sont deux pyrazoles indépendants, se positionnant hors de la cavité interne du métacyclophane ( $\text{R1}_{\text{out}}$ ,  $\text{R2}_{\text{out}}$ ), qui assurent la coordination sur le cuivre<sup>II</sup> (1), formant la cavité A; de l'autre, la coordination sur le cuivre<sup>II</sup> (2) engage un pyrazole situé en dehors de la cavité ( $\text{R1}_{\text{out}}$ ,  $\text{R2}_{\text{out}}$ ) et un pyrazole se

positionnant dans la cavité mais dont le doublet pointe hors de la cavité ( $R1_{in}$ ,  $R2_{out}$ ), formant la cavité B, moins volumineuse.

Ainsi, le réseau formé peut être vu comme une suite de cylophanes connectés par le biais d'atomes de cuivre, formant tour à tour ces deux cavités différentes de façon alternée (ABABABABABAB ...) -**figure 2.27 a-**

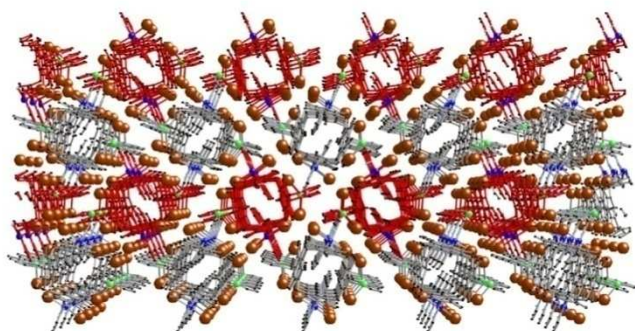
La sphère de coordination du cuivre II (**1**) est pseudo-tétraédrique au vue des angles et distances (angle N-Cu(1)-N =  $130,1^\circ$  et X-Cu(1)-X =  $135,5^\circ$ ) et celle du cuivre (**2**) est quant à elle très proche du plan carré (angle N-Cu(2)-N =  $166,6^\circ$  et X-Cu(2)-X =  $169,2^\circ$ ). En conséquence, les distances entre atomes de cuivre adjacents sont différentes ( $d_{Cu(1)-Cu(1)} = 9,96 \text{ \AA}$  et  $d_{Cu(2)-Cu(2)} = 8,03 \text{ \AA}$ )

Ces fils moléculaires interagissent entre eux par le biais d'interactions faibles de type  $\pi$ -stacking, assurant leur cohésion dans une direction de l'espace (selon l'axe cristallographique  $b$ ). En effet, chaque paire de pyrazoles connectée aux cuivres (**1**) d'un réseau tubulaire interagit avec chaque même paire d'un réseau voisin selon l'axe  $b$ , formant ainsi, comme illustré par la **figure 2.28**, des plans résultant d'interactions faibles de type  $\pi$ -stacking. Ces interactions se font de manière décalée entre noyaux conjugués pyrazoliques et la distance entre leur barycentre est de  $3,85 \text{ \AA}$ .



**Figure 2.28.** Vue perpendiculaire à l'axe cristallographique  $b$ , mettant en évidence les interactions  $\pi$ -stacking impliquant chaque paire de pyrazoles liant les atomes de cuivre (**1**).

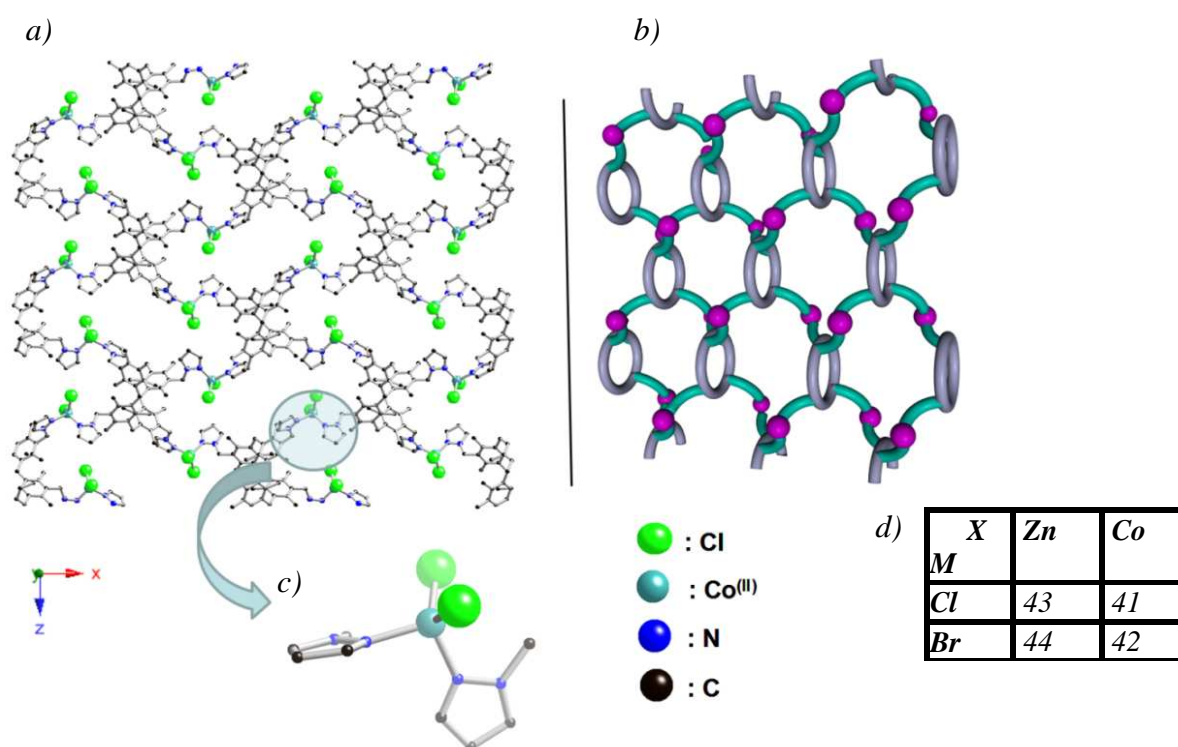
Les plans 2D ainsi formés sont empilés de manière décalée, dans un mode ABA dans la troisième dimension de l'espace -**figure 2.29-** sans interaction particulière entre deux plans successifs.



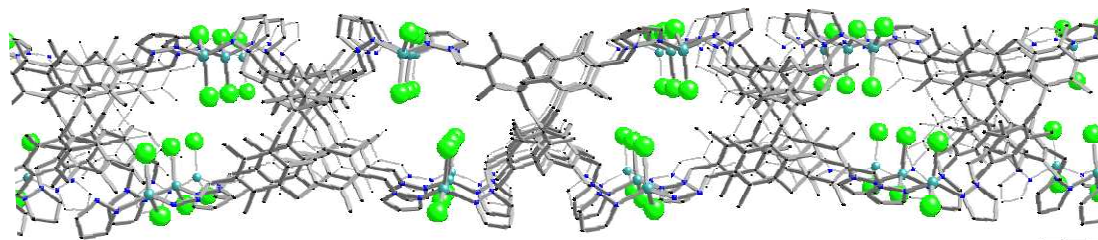
**Figure 2.29.** Vue perpendiculaire à l'axe cristallographique *b* mettant en évidence l'empilement décalé de type ABA.

### 5.3.2. Réseaux 2-D de formule $(M_2X_4[L7])_n$ ( $M = \text{Zn, Co}$ ; $X = \text{Cl, Br}$ )

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal des assemblages résultant de l'association du tecton **L7** avec les halogénures de cobalt et de zinc a révélé exclusivement, et de manière reproductible, des réseaux bidimensionnels *isostructuraux*, qui cristallisent tous dans le système orthorhombique (groupe d'espace *Pbcn*) –**figure 2.30**–.



**Figure 2.30.** a) Vue selon l'axe cristallographique *b* des réseaux 2-D obtenus avec **L7**, ici représenté avec  $\text{CoCl}_2$  (produit **41**), b) représentation schématique des réseaux 2-D, c) Zoom sur la sphère de coordination des métaux (représentée avec  $\text{CoCl}_2$ ), d) tableau des métaux utilisés pour réaliser les réseaux et numérotation des produits.



**Figure 2.31.** Vue selon l'axe *c* des réseaux 2D obtenus, ici représentée avec le matériau à base de  $\text{CoCl}_2$ .

Les réseaux neutres obtenus, de formule  $(\text{M}_2\text{X}_4[\text{L7}])_n$  résultent de l'interconnexion indépendante de tectons **L7** en conformation **o<sub>4</sub>**, avec les briques inorganiques  $\text{MX}_2$  se comportant de manière ditopique. L'itération du processus de reconnaissance dans deux dimensions de l'espace conduit à la formation de ces réseaux de type grille -**figures 2.30 et 2.31**-.

Comme la structure le met en évidence, les réseaux laissent apparaître, au sein des feuillets, des cavités de taille importante -**tableau 2.6**-. La dimension de ces cavités est approximativement de 21 Å x 9 Å, selon les directions cristallographiques *a* et *c* respectivement. Comme expliqué dans la partie **4.2.3**, les nombreuses molécules de solvant qu'elles renferment et leur faible niveau d'organisation n'ont pas permis de les identifier, quantifier ou localiser.

La sphère de coordination des métaux est composée de ses deux halogénures et de deux pyrazoles indépendants. La géométrie de coordination de ces métaux tétrasubstitués est très proche d'un tétraèdre, comme l'attestent les valeurs d'angles et distances exposées ci-dessous -**tableau 2.6**- :

M	Co(II)	Co(II)	Zn(II)	Zn(II)
X	Cl (41)	Br (41)	Cl (42)	Br (43)
$d_{\text{N-M}}$ (Å)	1,95	2,0	2,0	2,0
$d_{\text{X-M}}$ (Å)	2,00	2,37	2,24	2,39
NMN (°)	102,0	103,5	101,2	101,6
MXM (°)	114,0	113,2	115	115,2
NMX (°)	114,0	113,2	115,0	115,2

**Tableau 2.6 .** Tableau récapitulatif des angles et distances dans la sphère de coordination en fonction des sels métalliques.

Les angles et distances montrent des valeurs très homogènes dans l'ensemble pour tous ces réseaux. La distance moyenne N-M est de 2 Å pour tous excepté pour  $\text{CoCl}_2$  où elle est de 1,95 Å. De la même manière, les angles moyens X-M-X, N-M-N et N-M-X sont très voisins et proches des valeurs du tétraèdre parfait ( $109,5^\circ$ ). De manière plus particulière, les deux distances  $d_{\text{Co-M}}$  et  $d_{\text{Co-N}}$  augmentent par substitution de l'anion bromure par le chlorure. La même tendance est observée pour les composés à base de zinc, sauf que la distance  $d_{\text{N-Zn}}$  ne varie pas. Les distances inter-métaux les plus courtes dans un plan 2-D augmentent lors de la substitution de l'anion chlorure par le bromure mais cette différence est nettement plus marquée dans le cas du zinc ( $d_{\text{Co-Co}} = 11,12 \text{ \AA}$  (Cl-),  $11,14 \text{ \AA}$  (Br-) ;  $d_{\text{Zn-Zn}} = 10,33 \text{ \AA}$  (Cl-) et  $11,13 \text{ \AA}$  (Br-))

Tout comme pour les complexes présentés précédemment, les angles et distances traduisant les déformations du cœur métacyclophane ont été mesurés et les résultats sont présentés dans le **tableau 2.7**.

M	-	Co(II)	Co(II)	Zn(II)	Zn(II)
X	-	Cl	Br	Cl	Br
$\varphi$ ( $^\circ$ )	105,5	113,1	112,4	110,85	112,5
$\beta$ ( $^\circ$ )	31,6	46,7	44,1	42,2	43,4
$d_{\text{H}_2\text{C-CH}_2}$ (Å)	7,42	8,25	8,18	8,17	8,19
$d_{(p)\text{H}_3\text{C-CH}_3(p)}$ (Å)	4,58	4,42	4,43	4,40	4,43

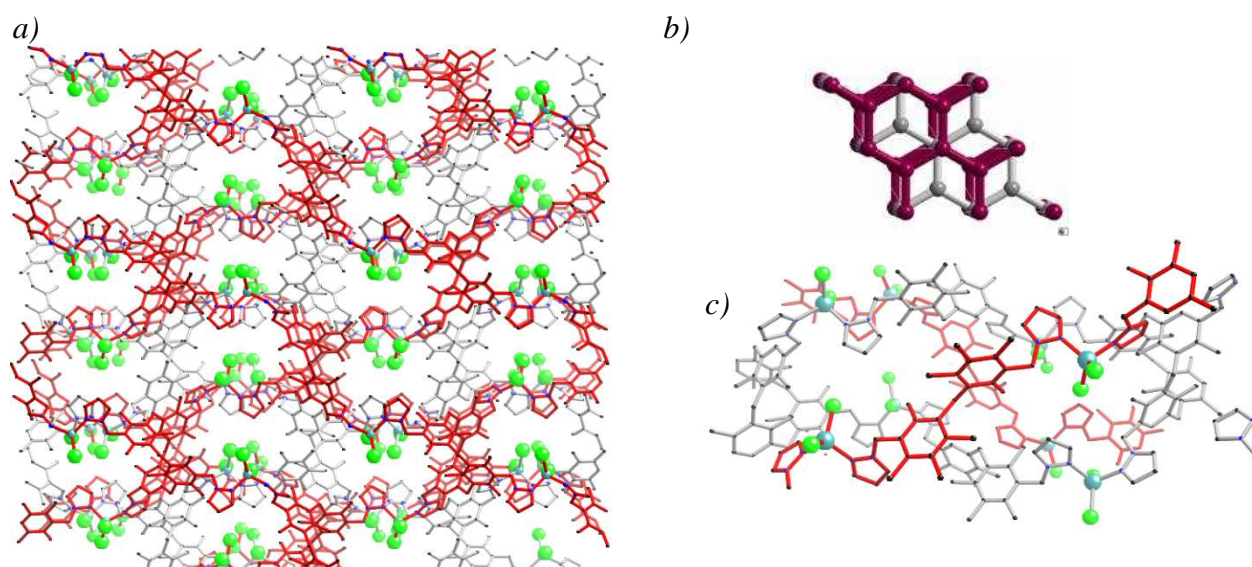
**Tableau 2.7.** Tableau récapitulatif des angles  $\beta$  et  $\varphi$ , ainsi que des distances  $\text{H}_2\text{C-CH}_2$  et  $(p)\text{H}_3\text{C-CH}_3(p)$  (au sein du cœur métacyclophane dans les réseaux 2-D, selon les sels métalliques employés).

Les valeurs des angles  $\varphi$  et  $\beta$  et des distances  $d_{\text{H}_2\text{C-CH}_2}$  et  $d_{(p)\text{H}_3\text{C-CH}_3(p)}$  (au sein du ligand **L7** seul, sont exposées dans la première colonne du **tableau 2.7**. Les autres colonnes présentent ces valeurs d'angles et distances dans le cas des réseaux 2-D selon les sels métalliques qui les composent.

Dans l'ensemble, l'assemblage de ces tectons impose au cœur métacyclophane de s'éloigner de sa position d'équilibre afin de pouvoir lier les métaux avec des angles et distances assurant leur stabilité et celle du réseau. Cette déformation se traduit par une augmentation des valeurs des angles caractéristiques  $\varphi$  et  $\beta$ , de la distance inter-méthylènes adjacents  $d_{\text{H}_2\text{C-CH}_2}$  ainsi que par un rapprochement des distances entre groupements  $p$ -méthyle se

faisant face. En moyenne, pour les quatre polymères de coordination (**41-44**), la valeur de l'angle  $\varphi$  augmente de 6 %, celle de  $\beta$  de 39 %, la distance inter-pont méthylène de 10 % et la distance entre  $p\text{-CH}_3$  se faisant face diminue de 3,5% par rapport aux valeurs observées dans le cas du ligand seul.

L'empilement de ces feuillets 2-D dans la troisième dimension se fait de manière décalée, dans un mode ABA, par analogie au type d'empilement rencontré entre les feuillets de carbone au sein du graphite **-figure 2.32a) et b)-**. Aucune interaction notable n'est observée entre deux feuillets consécutifs.



**Figure 2.32.** a) Vue selon l'axe  $b$ , de l'empilement de trois réseaux successifs (feuillelet central en gris), (représenté ici pour la structures obtenu avec  $\text{CoCl}_2$ ) b) analogie avec l'empilement des feuillets de carbone du graphite, c) zoom sur les pores formés au sein d'un feuillet (en gris et délimité par les feuillets successifs (en rouge)).

Par le mode d'empilement ABA, les cavités localisées au sein des feuillets **-figure 2.32 c)-** ne forment pas de canaux mais des pores dont les centres sont localisés au sein même des feuillets. La profondeur de ces pores, en leur centre, est d'environ 12 Å. Le volume exact de ces cavités ainsi que le volume libre associé à ces structures 2-D a fait l'objet d'une étude théorique, menée avec le logiciel PLATON et présentée dans la **partie 8.1**. De même, le contenu inconnu de ces cavités, sans doute occupé par des molécules de solvants désordonnés, est étudié par des méthodes d'analyses thermiques dans la **partie 8.2**.

## 6. Interprétation des résultats structuraux

En ce qui concerne les ligands tétrakis-bidentates **L4** (*4-Acac*) et **L5** (*4-Dibzac*), leur auto-organisation par complexation itérative avec des sels de métaux de transition n'a pas permis d'aboutir, quelles que soient les conditions d'auto-assemblages employées, à la formation de composés cristallins. En effet, l'apparition rapide de poudres, résultantes de la formation d'espèces hautement insolubles, est très largement observée lors de l'emploi du ligand avec une base suffisamment forte ou du tecton préalablement déprotoné.

Avec le tecton simplifié bis-bidentate **L10**, le même comportement est observé, excepté avec le nitrate de fer(III), avec lequel le tecton forme des complexes binucléaires de formules  $\text{Fe}_2[\text{L10}]_2(\text{OR})_2$ . L'obtention de ces composés discrets et le constat de la formation de poudres en parallèle montrent que cette formation rapide de poudre peut être attribuée à la formation de polymère. En effet, la formation de monocristaux de polymères de coordination requiert un processus de croissance lent impliquant une réversibilité dans les associations menant au polymère. Ainsi, la propension de ces ligands à lier les métaux de manière forte, propriété qui avait attiré notre attention, empêche sans doute le nécessaire processus d'auto-réparation de se produire lors des complexations itératives et rend ainsi difficile la formation, sur de très grandes distances, d'un ordre parfait permettant d'accéder à des espèces monocristallines analysables par diffraction des rayons X.

Les tectons **L6** (*4-Im*) et **L7** (*4-Pyr*) ont quant à eux permis d'aboutir, par complexation avec des sels de métaux, à des espèces monocristallines analysables par DRX. Ces ligands mettent en jeu des coordinants monodentates neutres et azotés, vraisemblablement caractérisés par une constante d'association avec les cations métalliques moins forte qu'avec les tectons tétrakis-bidentates. Cette interaction moins énergétique permet potentiellement une plus grande réversibilité et ainsi une plus grande efficacité dans le processus d'auto-réparation des erreurs éventuelles formées lors du processus d'assemblage. Ainsi des espèces monocristallines ont pu être obtenues et analysées par diffraction des rayons X.

Les études préalables de ces tectons, à première vue d'une grande variété géométrique, ont permis d'envisager certaines géométries et de prédire, avec plus ou moins de justesse, la dimensionnalité des architectures auto-assemblées résultantes de la complexation des sels de métaux.



L'auto-assemblage du tecton tétrakis-imidazole **L6** (*4-Im*) avec des halogénures de métaux de transition de type  $\text{MX}_2$ , acceptant préférentiellement une géométrie de coordination tétraédrique et possédant deux sites libres en géométrie coudée, a bel et bien abouti, conformément à nos observations préalables, à des espèces discrètes macrotricycliques, de manière reproductible, et ce, malgré les contraintes suivantes :

- Nombreuses possibilités d'orientation du tecton (**facteur géométrique**)
- Utilisation de métaux de nature différente (Co, Cu, Zn, Hg) (**facteurs géométriques et énergétiques**).
- Déformation importante du cœur métacyclophane par rapport à sa position d'équilibre. En effet, comme le montre le **tableau 2.8**, l'augmentation moyenne des angles  $\varphi$  et  $\beta$  est respectivement de 13 et 79 %, celle de la distance inter-ponts méthylènes adjacents est de 23 % et la diminution de distance entre *p*- $\text{CH}_3$  adjacent est de 11% (**facteur énergétique et géométrique**).

	Auto-assemblages 0D à base du Tecton <b>L6</b> ( <i>4-Im</i> ) ( <b>32-39</b> )	Auto-assemblages 2D à base du Tecton <b>L7</b> ( <i>4-Pyr</i> ) ( <b>40-43</b> )
Augmentation de $\varphi$ (%)	<b>13 %</b>	<b>6 %</b>
Augmentation de $\beta$ (%)	<b>79 %</b>	<b>39 %</b>
Augmentation $d_{\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2}$ (%)	<b>23 %</b>	<b>10 %</b>
Diminution $d_{(p)\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3(p)}$ (%)	<b>11%</b>	<b>3,5 %</b>

**Tableau 2.8.** Tableau présentant les valeurs des augmentations (exprimées en %) des angles et distances caractéristiques dans les composés métallo-organiques obtenus avec les tectons **L6** et **L7** par rapport aux valeurs de ces angles et distances mesurés avec les tectons seuls, à l'état solide.

Les macrocycles sont en outre synthétisés avec de bons rendements et même si le sel métallique est utilisé en défaut dans le milieu. Cette observation atteste que ce mode de reconnaissance intramoléculaire, permettant d'aboutir à ces espèces tricycliques, est nettement favorisé par rapport à tous ceux envisageables.

Dans le cas du tecton **L7**(*4-Pyr*), la connexion intramoléculaire d'un métal par l'intermédiaire des unités coordinantes adjacentes ne semble pas, pour des raisons

géométriques évidentes d'angles et de distances, envisageable, contrairement au tecton **L6**. De ce fait, les architectures auto-assemblées obtenues résultent, avec le même type de sels métallique de type  $\text{MX}_2$ , d'un processus de reconnaissance ayant lieu entre tectons. Ainsi sont obtenus des réseaux.

Les facteurs géométriques encodés au sein des parties inorganiques définissent aussi la dimensionnalité des structures résultantes d'assemblages. En effet, les métaux stables dans une géométrie tétraédrique s'assembleront en formant des réseaux 2-D (produits **40-43**), permettant une connexion tétraédrique quasi parfaite. Le cuivre(II) est quant à lui plus malléable géométriquement, comme le montre l'obtention de la structure tubulaire **44**, qui contient deux types d'atomes de cuivre, différenciés cristallographiquement et dont les géométries de coordination tendent vers une géométrie carrée plane.

Pour ces structures 2-D (**40-43**), des déformations au sein du cœur cyclophane sont aussi constatées mais elles sont deux fois moins marquées que dans le cas des macrotricycles, comme le montrent les valeurs exposées par le **tableau 2.8**.

Ainsi, les deux molécules **L6** et **L7** sont deux tectons de formule chimique identique basées sur le même squelette. Toutefois, l'unique différence de positionnement des azotes en charge de la reconnaissance sur l'unité de coordination diazolylole, induit des spécificités géométriques et ainsi un mode de reconnaissance distinct avec des sels de métaux. Il en résulte, dans le cas de ces tectons flexibles, un encodage géométrique permettant, avec des sels identiques ( $\text{CoX}_2$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), un contrôle dimensionnel parfait, puisque dans le cas du tecton **L6** sont obtenus uniquement des systèmes discrets et dans le cas du tecton **L7**, uniquement des polymères de coordination 2-D, et ce de manière reproductible –**tableau 2.9**–.

**Tableau 2.9.**

*Dimensionnalité des réseaux en fonction des tectons employés*

	$\text{CoX}_2$	$\text{ZnX}_2$	$\text{CuX}_2$	$\text{HgX}_2$
<b>L6</b> ( <i>4-Im</i> )	0-D	0-D	0-D	0-D
<b>L7</b> ( <i>4-Pyr</i> )	2-D	2-D	1-D (X=Br)	

Cette distinction dans la géométrie des tectons **L6** et **L7**, qui permet l'accès à des composés auto-assemblés de dimensionnalités distinctes, peut occasionner des différences

macroscopiques dans les propriétés physiques de ces solides, comme nous le verrons dans les prochains points.

### **7. Vers l'étude des propriétés de porosité des polymères (produits 40-44) à base du tecton L7 (4-Pyr)**

Lors des expériences de diffraction menées avec les cristaux issus des auto-assemblages des ligands **L6** et **L7**, nous avons remarqué des baisses significatives de pouvoir diffractant lorsque la dimensionnalité des assemblages augmentait. Ce constat nous a amené à la conclusion que, mis à part le faible pouvoir diffractant des tectons eux-mêmes, c'est la désorganisation des molécules de solvants incluses dans les cavités de ces structures qui empêchent l'acquisition de données structurales correctes, en particulier avec les réseaux à base du tecton **L7**.

De ce constat nous est apparue la nécessité de déterminer les espaces libres et les tailles de pores dans ces structures et d'identifier et quantifier les solvants présents, par différentes méthodes physico-chimiques, théoriques et expérimentales.

Nous avons dans cette optique, utilisé le logiciel de modélisation structurale PLATON pour la détermination théorique du volume libre et de la taille des pores dans les structures à base du tecton **L7**, et des méthodes d'analyses thermiques (ATG, DSC) pour la détermination expérimentale de la nature et proportion des solvants présents au sein de ces matériaux.

#### **7.1. Etude théorique menée avec le logiciel PLATON**

Les calculs menés avec le logiciel PLATON, afin de déterminer la taille des pores et le volume libre, ont été conduits avec tous les composés auto-assemblés obtenues avec le ligand tétrakismonodentate **L7**. Nous avons décidé de ne s'intéresser qu'aux espèces obtenus avec ce ligand **L7** car les macrotricycles obtenus avec le tecton **L6** ne contiennent que trop peu de solvant et de volume libre apparent pour être étudiés.

Il est à noter que dans le **tableau 2.10**, présentant les valeurs de volume de maille, volume potentiel accessible par maille, volume des pores et pourcentage d'espace libre, les différences de valeurs observées entre réseaux 2-D sont minimales et négligeables. Ainsi, les valeurs affichées dans la dernière ligne du tableau sont la moyenne de ces valeurs pour les quatre réseaux 2-D obtenus (**41-44**).

Tectons (dimensionnalité)	Métal + (n° produit)	volume de la maille	Volume potentiel accessible par maille	Volume des pores	Volume libre (%)
<b>L7 (0D)</b>	X ( <b>L7</b> )	2384.2 Å <sup>3</sup>	183.5 Å <sup>3</sup>	<b>34.9 Å<sup>3</sup></b>	<b>7.7%</b>
<b>L7+CuBr<sub>2</sub> (1D)</b>	CuBr <sub>2</sub> ( <b>44</b> )	7204.1 Å <sup>3</sup>	2487.6 Å <sup>3</sup>	<b>492.2 Å<sup>3</sup></b>	<b>34.5%</b>
<b>L7+ MX<sub>2</sub> (2D)</b> M= Co,Zn, X =Cl,Br	CoCl <sub>2</sub> ( <b>40</b> ), ZnBr <sub>2</sub> ( <b>44</b> ), ZnCl <sub>2</sub> ( <b>42</b> ), CoBr <sub>2</sub> ( <b>41</b> )	8797.1 Å <sup>3</sup>	4481.0 Å <sup>3</sup>	<b>1661.6 Å<sup>3</sup></b>	<b>50.9%</b>

Augmentation de la dimensionnalité. ↓

Augmentation du volume libre ↓

**Tableau 2.10.** Tableau présentant les résultats PLATON pour les composés à base du tecton **L7** :  
Volume de maille, volume potentiel accessible, taille des pores et % de volume libre.

Ainsi, lorsque la dimensionnalité des réseaux formés augmente, on note un accroissement significatif de la taille des pores formés ainsi que de l'espace libre au sein du matériau. En effet, le ligand **L7** seul, à l'état solide, présente un volume libre restreint dans sa structure (7.7%) car l'empilement entre molécules, à l'état cristallin, est compact et les cyclophanes interagissent entre eux par des interactions de type van der Waals à de courtes distances dans les 3 dimensions de l'espace.

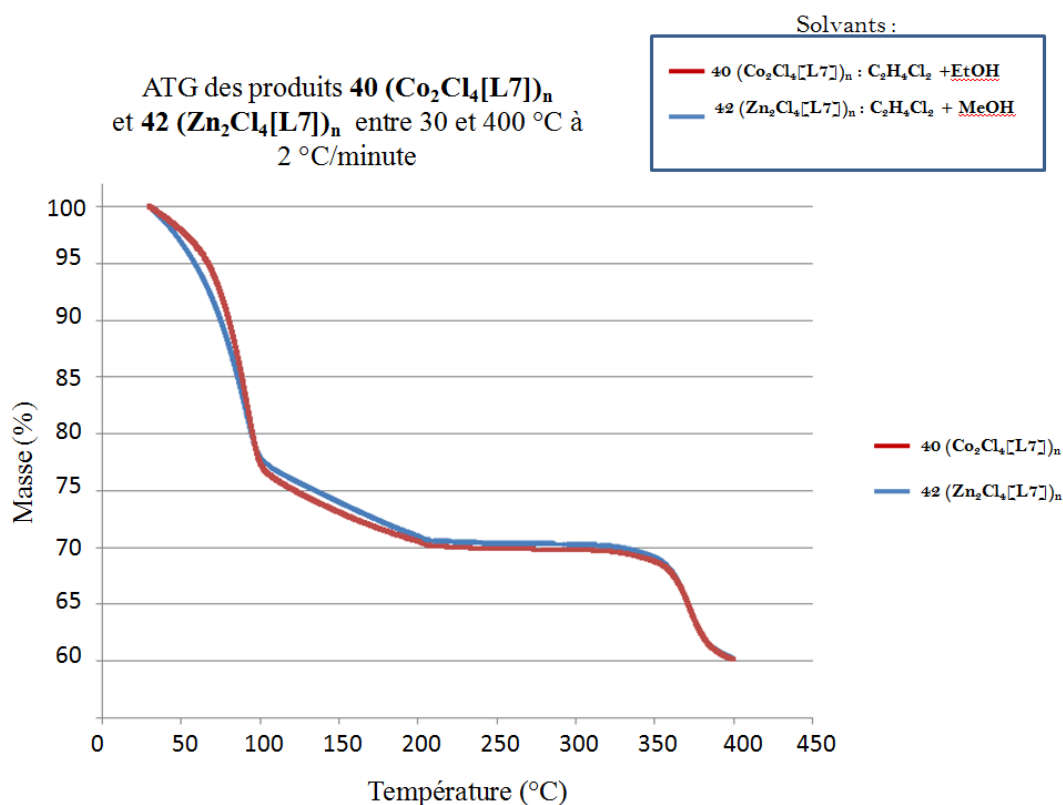
Lorsque les tectons s'assemblent avec les sels métalliques par liaisons de coordination, ils sont forcés, *via* cette interaction, de s'éloigner les uns des autres, créant des cavités inter-cyclophanes responsables de l'espace libre dans les réseaux formés. Ainsi, dans le cas de ces systèmes, plus la dimensionnalité est élevée, plus les cavités sont formées selon plusieurs directions de l'espace et plus l'espace libre qui en découle est élevé dans les structures.

Ce constat est bien entendu valable uniquement dans le cas des réseaux étudiés ici, pour lesquels aucune interpénétration n'est constatée. Ainsi, pour le réseau 1-D, le volume libre calculé est de 34,5 % et la taille des pores de 492,2 Å<sup>3</sup> alors que dans le cas des réseaux 2-D, le volume libre est de 50,9% et la taille des pores de 1661,6 Å<sup>3</sup> en moyenne.

## 7.2. Analyses thermiques

Afin d'avoir une meilleure idée de la nature, des quantités et proportions de solvant présents dans ces structures, des études par analyse thermique ont été menées. Nous avons restreint nos études à deux des polymères 2-D, les produits **40** et **42**, ces derniers étant obtenus de manière reproductible par assemblage du tecton **L7** avec les métaux chlorure de cobalt et de zinc, respectivement. Le réseau 1-D, noté **44**, n'a pas été étudié à cause de la présence de plusieurs phases apparentes dans son milieu de cristallisation.

L'analyse thermique ATG, dont la courbe est exposée sur la **figure 2.33**, se déroule de 30 à 400 °C à 2°/minutes. Les courbes obtenues, remarquablement très analogues, représentent le pourcentage de masse du produit initial en fonction de la température. Cette courbe peut se découper en quatre parties différentes, représentant des phénomènes distincts, qui sont discutés ci-après, excepté la dernière vague de perte de masse, ayant lieu entre 340 et 400 °C, correspondant à la décomposition de l'échantillon.



**Figure 2.33.** Courbe ATG représentant le pourcentage de masse restant du produit (**40** et **42**) en fonction de la température.

- La première vague de perte de masse se situe, pour les deux polymères, entre 30 et 100 °C, intervalle de température dans laquelle les matériaux perdent **23 %** de leur masse initiale. Cette perte peut être attribuée en majorité à la perte en alcool, dont la température d'ébullition est inférieure à 100 °C. Ainsi, pour le composé **40**, cette vague est plus abrupte que pour le composé **42** dans cette gamme de température. Cette différence de comportement peut être attribuée au solvant méthanol présent dans la structure **42**, qui présente un point d'ébullition inférieur à l'éthanol présent dans la structure **40**.

- Après 100 °C, la perte en masse devient moins abrupte et s'étale jusqu'à environ 230 °C. Le matériau perd dans cet intervalle environ **7 %** de masse supplémentaire. Cette perte peut être majoritairement attribuée à l'évacuation de dichloroéthane dont la température d'ébullition se situe à 98,5 °C.

Ces conclusions, concernant la nature des solvants s'évacuant de la structure dans les deux intervalles cités, sont néanmoins à prendre avec précaution. En effet, les solvants de cristallisation étant tous volatils et relativement proches en température d'ébullition, il est probable que chacun d'eux s'évacue de la structure en continu, mais en proportion variable et difficilement déterminable selon la température, rendant peu aisée la quantification exacte de la proportion de chacun initialement présent dans la structure originelle, à partir de telles données expérimentales.

- Entre 230 et 330 °C est observée une stabilisation de la masse de l'échantillon, montrant que les solvants ne sont plus présents dans la structure.

Si l'analyse est stoppée avant la dernière vague de perte de masse due à la décomposition à 330°C, nous constatons, après retour à température ambiante, que l'allure et la couleur des échantillons n'ont pas changé, cependant les cristaux présentent de nombreuses stries. Malgré cela, les analyses en diffraction des rayons X sur poudre et monocristal révèlent que les échantillons sont amorphes.

Ainsi ces analyses montrent dans un premier temps, outre le fait qu'il semble délicat de connaître la nature de chaque solvant et sa proportion exacte dans ces matériaux, que le volume libre théorique de **51 %** contient **30 %** de la masse totale initiale du matériau en molécules de solvant, et dans un second temps que la structure cristalline est affectée une fois les molécules de solvant évacuées.

Des tentatives de recapture de solvants ont été menées avec ces échantillons après évacuation de leur contenu en solvant. Réalisée en phase gazeuse et liquide, avec du MeOH, EtOH,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , ces expositions, n'ont, par analyse en ATG, révélé aucun processus de recapture.

Finalement, la perte de cristallinité observée après l'élimination des solvants originellement présents, affecte donc l'édifice moléculaire, qui, une fois modifié, n'est plus capable d'accueillir des solvants.

Les études DSC menées en parallèle ne présentent quant à elles aucune information supplémentaire exploitable pour répondre à nos questions.

## 8. Conclusion

Après avoir mis au point la synthèse et caractérisé une nouvelle famille de tectons flexibles à base de métacyclophane. Ces derniers sont tétrafonctionnalisés soit avec des coordinants bidentates chélatants de type  $\beta$ -dicétone, soit avec des coordinants monodentates de type imidazole ou pyrazole, nous avons étudié leur propension à coordiner des métaux et à former des systèmes supramoléculaires.

Les tectons anioniques tétrakisbidentates n'ont pas permis la formation des structures 3-D prédites par association avec des sels de métaux, en toute hypothèse par leur trop forte propension à interagir avec des cations métalliques, entraînant une faible réversibilité de l'interaction de coordination et empêchant le nécessaire processus d'auto-réparation de se produire.

Toutefois un ligand modèle bis-bidentate a été synthétisé et caractérisé. Il a permis la synthèse de composés bimétalliques discrets de fer(III) mais d'aucun réseau de coordination, nous confortant dans l'hypothèse précédemment énoncée.

L'utilisation de ligands tétrakismonodentates, fonctionnalisés avec des unités de type imidazole ou pyrazole, ont permis de générer, respectivement, des systèmes macrotricycliques (0-D) et polymériques (1-D et 2-D) de manière reproductible.

Selon la fonctionnalité choisie, se différenciant uniquement par la position de l'azote en charge de la coordination, les systèmes obtenus par auto-association avec des sels

métalliques identiques, se distinguent ainsi en dimensionnalité et présentent de ce fait des potentialités physiques différentes au regard de leur volume libre accessible.

Ainsi, les caractéristiques poreuses de ces matériaux sont finalement encodées au sein même de la structure des tectons organiques. Leur flexibilité, ainsi que l'unique distinction dans la position des atomes d'azote connecteurs, contrôle la dimensionnalité des matériaux résultants et ainsi certaines de leurs caractéristiques structurales, comme le volume libre et la taille des pores.

Comme nous avons pu le constater, en augmentant la dimensionnalité de ces systèmes, on augmente significativement la taille des pores, leur volume libre et ainsi leur capacité poreuse, jusqu'à atteindre des valeurs de 50,9 % de volume libre pour les réseaux 2-D. Ces observations démontrent la viabilité de notre approche, à savoir, l'utilisation de métacyclophanes fonctionnalisés pour la conception de matériaux polymériques métallo-organiques présentant un important volume poreux et de larges cavités.

En résumé, l'introduction de la flexibilité dans ces tectons nous a donc montré qu'il était possible grâce à celle-ci et à l'utilisation de groupes coordinants appropriés, d'obtenir, par auto-assemblages avec des connecteurs métalliques, des matériaux de dimensionnalités variables, et que cette dimensionnalité était contrôlable et directement corrélable aux potentialités poreuses de ces matériaux.

Parmi les composés obtenus, les réseaux 2-D, potentiellement les plus intéressants par leur important volume libre accessible (50,9%), ont fait l'objet d'études thermiques ATG afin de quantifier la proportion massique de solvant inclus dans leurs structures et d'étudier la réversibilité de leur capture.

Deux de ces réseaux 2-D (**40** et **42**), soumis aux études thermiques, ont montré que leurs structures contiennent 30 % de solvant. Malheureusement, étant donné le point d'ébullition proche de ces solvants, nous n'avons pas pu déterminer quelle proportion de chacun était présente. Les études en diffractions des rayons X sur poudre, monocristal et les études de reprise de solvant attestent que la cristallinité de la structure est perdue une fois les solvants évacués de l'architecture. Ainsi, la faible robustesse de ces matériaux n'offre pas une porosité permanente.



## 9. Références

1. P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Regi, F. Taulelle, G. Ferey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 6774.
2. S. Kittagawa, *Chem. Eur. J.*, **2002**, 8, 16.
3. M. A. Bennett, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, I. Kovacic, A. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 932.
4. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *inorganic chemistry*, second edition, **2005**, 180.
5. W. Fawcett, M. Opallo, *J. of Electroan. Chem.*, **1992**, 331, 815.
6. J. Iballet, *Acta crystallogr.*, **1967**, 23,239.
7. G. J. Bullen, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 456.
8. W. Clegg, *Acta. Crystallogr.*, **1987**, Sect. C, 43, 566.
9. R.W. Saalfrank, H. Maid, N. Mooren, F. Hampel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 304.
10. R. W. Saalfrank, C. Spitzlei, A. Scheurer, H. Maid, F. W. Heinemann, F. Hampel, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 1472.
11. R. W. Saalfrank, H. Glaser, B. Demleitner, F. Hampel, G.B.M. Vaughan, R. Yeh, A. V. Davis, K. N. Raymond, *Chem. Eur. J.* , **2002**, 2, 8.
12. C. Pariya, C. R. Sparrow, C.Back, G. Sand, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 6305.
13. Y. Zhang, B. Chen, F. R. Fronczek, A.W. Maverick, *Inorganic Chemistry*, **2008**, 47, 4433.
14. D. V. Soldatov, A. S. Zanina, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *Crystal growth and design*, **2003**, 3, 1005.
15. W. Meng, G. Liu, T. Okamura, H. Kawaguchi, Z. Zhang, W.Sun, N. Ueyama, *Crystal Growth and Design*, **2006**, 6, 2092.
16. B.Dong, J. Peng, C. J. Gmez-Garca, S. Benmansour, H. Jia, and N. Hu, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 5933.
17. L. Kong, H. Zhu, Y. Huang, T. Okamura, X. Lu, Y. Song, G.Liu, W. Sun, N. Ueyama, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 8098.
18. L. Song, J. Li, P. Lin, Z. Li, T. Li, S. Du, X. Wu, *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 10155.
19. X. Wang, Y. Lv, T. Okamura, H. Kawaguchi, G. Wu, W. Sun, N. Ueyama, *Crystal Growth and Design*, **2007**, 7, 1125.

20. R. Mondal, T. Basu, D. Sadhukhan, T. Chattopadhyay, M. kumar Bhunia, *Crystal Growth and Design.*, **2009**, 9, 1095.
21. A. Jouaiti, M. Loi, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2000**, 2085.
22. P. Grosshans, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1457.
23. D. L. Reger, R. P. Watson, J. R. Gardinier, M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 6609.
24. J. Lin, J. Cheng, S. Du, *Crystal Growth and Design*, **2008**, 8, 3345.
25. D. L. Reger, J. R. Gardinier, R. F. Semeniuc and M. D. Smith, *Dalton trans.*, **2003**, 1712.
26. D. L. Reger, T. D. Wright, R. F. Semeniuc, T. C. Grattan, and M. D. Smith, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 6212.
27. D. L. Reger, R. F. Semeniuc, M. D. Smith, *Dalton trans.*, **2002**, 476.
28. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 57.
29. M. Shu, C. Tu, W. Xu, H. Jin, J. Sun, *Crystal Growth and Design*, **2006**, 6, 8, 1890.
30. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 802.
31. H. J. Schugar, C. Walling, R. B. Jones, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 3712.
32. D. W. Margerum, B. A. Sommer, *Inorg. Chem.*, **1970**, 9, 2517.
33. H. Benkelberg, P. Warneck, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5214.
34. L. Lopes, J. de Laat, B. Legube, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 9, 2505.
35. I. J. Hewitt, J. Tang, N. T. Madhu, B. Pilawa, C. E. Anson, S. Brooker, A. K. Powell, *Dalton trans.*, **2005**, 429.
36. F. Cramer, G. Mackensen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1966**, 78, 641.
37. Y. Iwakura, K. Uno, F. Toda, S. Onozuka, K. Hattori, M. L. Bender, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4432.
38. I. Tabushi, Y. Kuroda, A. Mochizuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 1152.
39. Y. Rondelez, G. Bertho, O. Reinaud, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2002**, 6, 1044.
40. R. Li, T. A. Mulder, U. Beckmann, P. D. W. Boyd, S. Brooker, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 3360.
41. K. Raatikainen, J. Huuskonen, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 3297.
42. P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194.
43. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fisher, *Chem. Com.*, **2000**, 239.

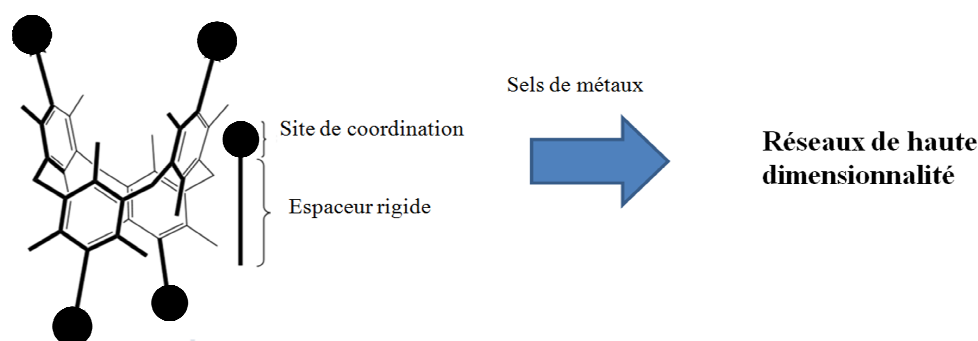
## 1. Objectifs et stratégies

Le but visé du travail présenté dans ce troisième chapitre a été la conception contrôlée de **réseaux moléculaires de haute dimensionnalité**, que nous souhaitons préférentiellement 3-D. Nous désirons de même que ces matériaux présentent **un important volume libre accessible** en leur sein et **une robustesse** permettant d'offrir une porosité permanente.

Une des manières de procéder pour élaborer des matériaux présentant **les trois caractéristiques précédentes** est l'emploi de tectons organiques possédant une structure **tridimensionnelle rigide**, permettant de gouverner la topologie du réseau formé grâce aux contraintes géométriques imposées au processus de reconnaissance. De plus, afin de permettre la formation de larges espaces interstitiels inter-tectons, les sites de coordination devront être orientés de manière divergente et éloignés au maximum les uns des autres **-figure 3.1-**.

La première partie de ce travail fut ainsi consacrée à la synthèse d'une famille de tectons organiques tétrakismonodentates aux squelettes rigides, toujours basées sur le cœur moléculaire [1.1.1.1]métacyclophane. Par la fixation d'unités de reconnaissance adéquates et rigides sur les quatre positions extra-annulaires de ces précurseurs, nous souhaitons obtenir des tectons rigides tétrafonctionnalisés, à la conformation pseudo-tétraédrique fixant l'orientation des sites coordinants.

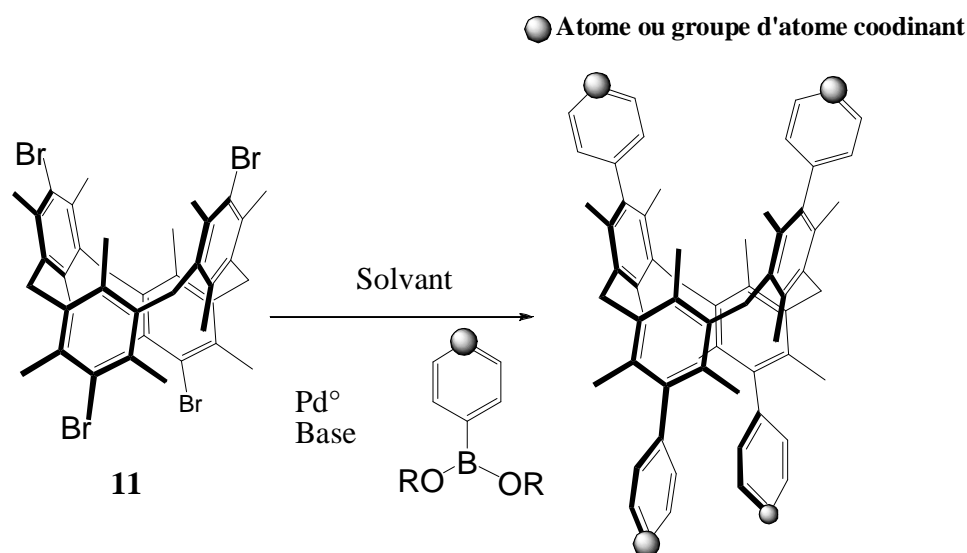
Par l'utilisation ultérieure de ces briques organiques rigides dans des conditions d'auto-assemblage, par complexation avec des sels de métaux lourds, nous envisageons l'élaboration de matériaux polymériques métallo-organiques cristallins présentant les caractéristiques structurales et physiques désirées.



*Figure 3.1. Représentation schématique de la géométrie globale des tectons tétrasites rigides.*

## 2. Stratégie de synthèse des tectons rigides

Dans l'optique de concevoir des tectons rigides de géométrie pseudo-tétraédrique, la stratégie développée a été basée sur la fixation directe d'unités complexantes rigides sur les quatre positions extra-annulaires 4, 11, 18, 25 du [1.1.1.1]métacyclophane. Le dérivé tétrabromo-[1.1.1.1]métacyclophane **11** nous a semblé être un précurseur de choix pour y effectuer des réactions de couplage de type Suzuki, réputé comme le type de couplage le plus efficace pour la réalisation de jonctions directes, donc rigides, entre cycles aromatiques.<sup>1</sup> Dès lors, l'utilisation d'acides ou d'esters boroniques aryliques appropriés donne accès en une étape de synthèse à de tels tectons -**figure 3.2**-.



**Figure 3.2.** Représentation générale du précurseur **11**(4-Br) et de la fixation d'unités rigides fonctionnalisées, par une réaction de (tétra)couplage de type Suzuki.

De manière générale, tous les tectons cibles composant cette famille sont pourvus d'**espaceurs rigides aryliques** entre la fonction coordinante et le cœur rigide du cyclophane. Ces fonctions coordinantes sont **monodentates** et de nature variée. Dans tous les cas, ces fonctions coordinantes seront placées sur ces espaceurs aryliques, en position *para* par rapport à la jonction avec le métacyclophane. Ce positionnement permet en effet de restreindre les possibilités géométriques des tectons car la rotation Ar-Ar n'offre ainsi pas une gamme supplémentaire d'orientation des sites coordinants.

Les tectons rigides ainsi conçus présenteront, selon le type d'unité de coordination dont ils seront pourvus, une liberté d'orientation minimale, et permettront par leur pré-organisation et

leurs spécificités géométriques, de favoriser l'accès à des systèmes de dimensionnalité contrôlée et élevée.

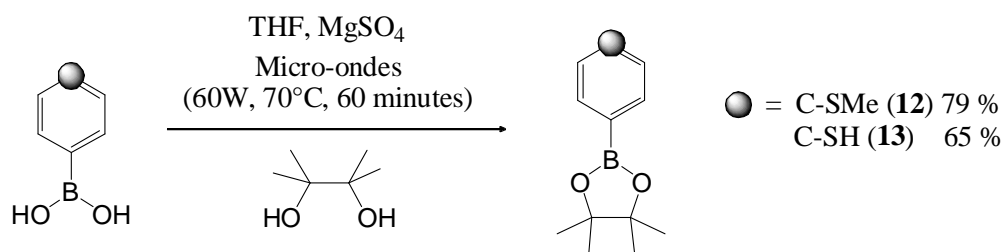
### 3. Synthèse et caractérisations des tectons rigides

#### 3.1. Synthèse

Le précurseur tétrabromo-métacyclophane **11** (4-Br) peut être obtenu par une synthèse « one-pot »<sup>2</sup> précédemment présentée dans le chapitre 1 –cf **schéma 1.3**-. Les conditions expérimentales des réactions de couplage permettant l'accès aux tectons cibles sont explicitées sur le **schéma 3.2**.

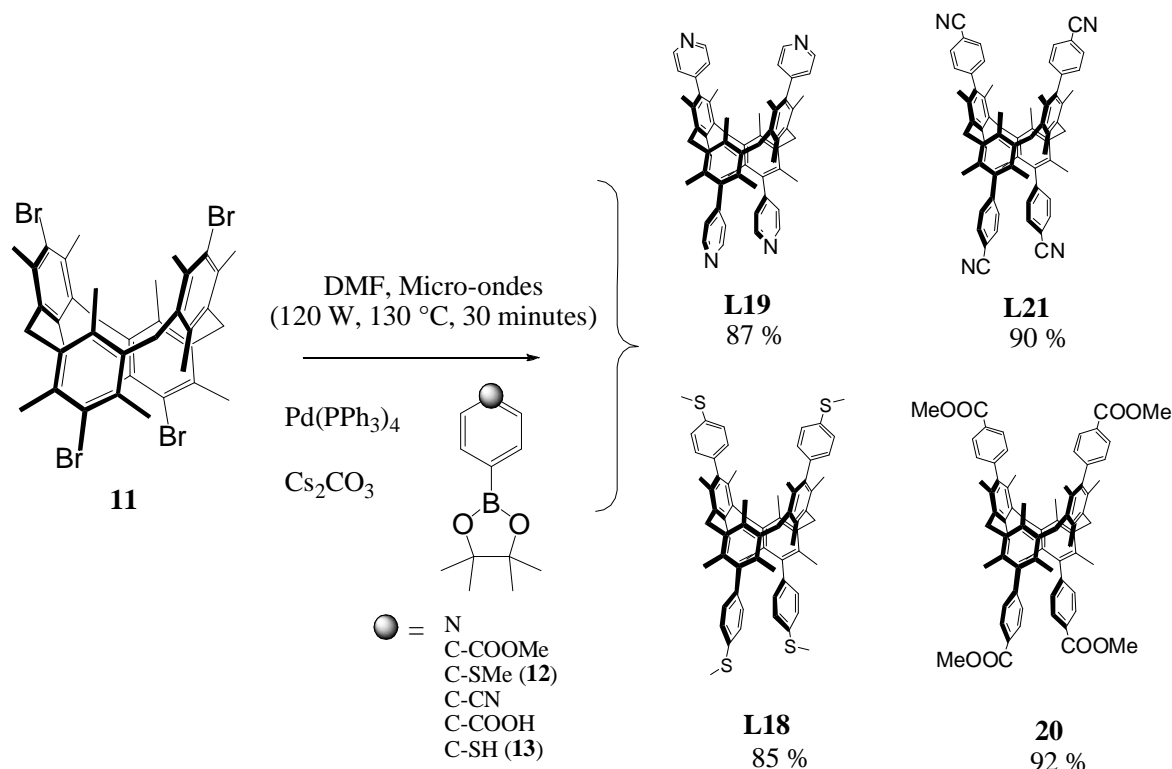
L'utilisation de dérivés d'esters boroniques pour effectuer ces réactions de couplage s'est montrée bien plus efficace que celle de leurs acides correspondants dans nos conditions opératoires.

Ce sont en particulier les dérivés d'esters boroniques pinacoliques qui ont été les plus efficaces. Ces derniers ont été sélectionnés pour leurs fonctionnalités variées de type 4-(méthylthio)phényle, 4-pyridine, 4-cyanophényle, 4-méthoxycarbonyl-phényle, 4-mercaptophényle et acide 4-benzoïque -**schéma 3.2**-. Ils ont tous en commun, comme précisé précédemment, la position de la fonction coordinante sur le cycle aromatique. Il est à noter que les réactifs à base d'esters boroniques pinacoliques à fonctionnalité 4-(méthylthio)phényle **12** et 4-mercaptophényle **13**, non disponibles dans le commerce, ont de ce fait été préparés en une heure, à partir de leurs acides boroniques correspondants, par une réaction d'estérification par l'action de deux équivalents de pinacol dans du THF en présence de MgSO<sub>4</sub> en conditions micro-ondes (60 W, 65 °C) -**schéma 3.1**-.



**Schéma 3.1.** Synthèse micro-ondes des esters boroniques **12** et **13** à partir de leurs acides correspondants

Ces esters boroniques sont ensuite utilisés en tant que réactif dans la réaction de couplage de type Suzuki permettant d'obtenir certains tectons cibles à partir du précurseur **11** –schéma 3.2-. Les conditions idéales de réaction, permettant de bons rendements et des temps de réaction réduits, requièrent l'utilisation de DMF, de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et d'une quantité catalytique de tétrakis(triphénylphosphine) palladium. Ces réactions sont réalisées en conditions micro-ondes en 30 minutes à 130 °C et 120 W -schéma 3.2-.

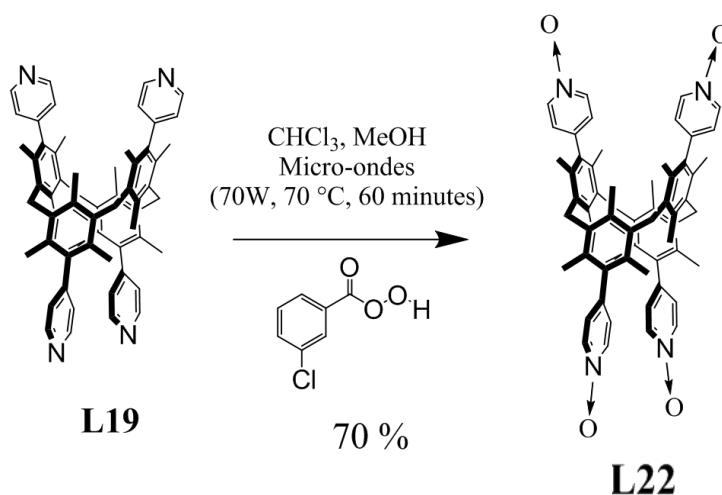


**Schéma 3.2.** Schéma de synthèse des tectons **L18**, **L19**, **L22** et du précurseur de tecton **21** par réaction de couplage de type Suzuki entre les esters boroniques et le produit **11**.

• Les molécules cibles souhaitées **L18** (4-Ph-SMe), **L19** (4-Pyridine), **20** (4-Ph-COOMe) et **L21** (4-Ph-CN), portant les groupements de type 4(méthylthio)phényle **L18**, 4-pyridine **L19**, 4-cyanophényle **L21** et 4-méthoxycarbonyl-phényle **20**, sont obtenues avec des rendements respectifs de 85, 87, 90 et 92 %. Il est à noter que le tecton tétrafonctionnalisé par des unités 4-pyridine (**L19**) a déjà été synthétisé<sup>2</sup> et étudié partiellement au sein de notre équipe de recherche<sup>3</sup> – cf chap. 1 schéma 1.5 et figure 1.29-. Néanmoins, la synthèse mise en œuvre ici est effectuée en condition micro-ondes et dans un solvant différent, ces modifications ayant pour effet d'améliorer légèrement le rendement et de diminuer considérablement le temps de réaction.<sup>4-8</sup>

• La réaction mettant en jeu les esters boroniques pinacoliques de l'acide 4-mercaptophényl **13** et de l'acide 4-benzoïque n'ont pas donné lieu aux produits couplés désirés, sans doute par la réaction des protons acides (**SH** et **COOH**) avec le carbonate, perturbant ainsi le bon déroulement du cycle catalytique. Néanmoins, le tecton cible fonctionnalisé avec les unités acide 4-benzoïque peut éventuellement être obtenu par saponification du dérivé 4-méthoxycarbonyl-phényle **20**. Malheureusement, sa très faible solubilité dans tous les solvants testés n'a pas permis son obtention.

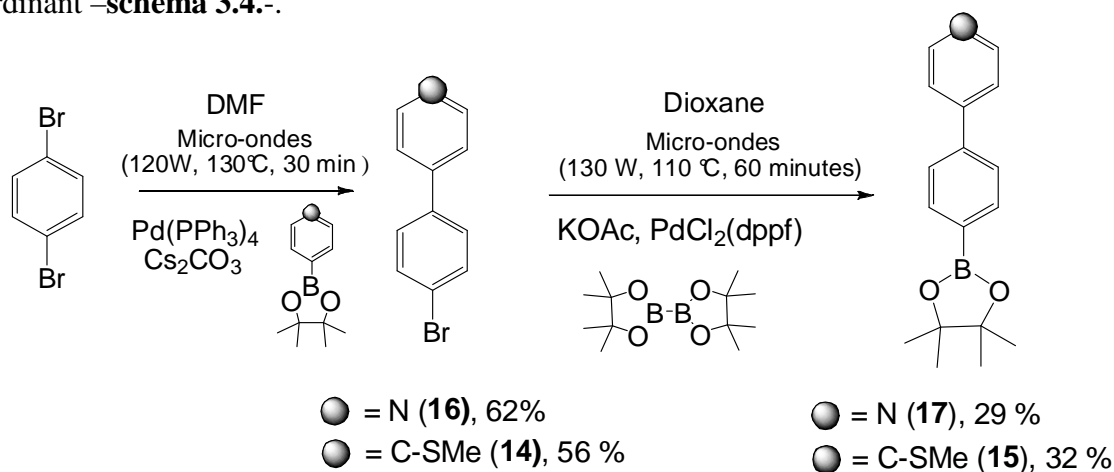
• Un autre tecton, fonctionnalisé par des fonctions de type pyridine N-oxyde (**L22** (*4-Pyridine-ox*)) a été préparé à partir du tecton **L19** (*4-pyne*) par l'action d'acide-3-chloroperbenzoïque (*m*-CPBA)<sup>9</sup> dans un mélange 1:1 v:v de méthanol/chloroforme en conditions micro-ondes (70 W, 70 °C, 60 minutes) avec un rendement de 70 % -schéma 3.3-.



*Schéma 3.3. Synthèse du tecton L22 (4-Pyridine-ox) par oxydation du tecton L19 (4-Pyridine) en conditions micro-ondes.*

• Dans une seconde partie du travail synthétique, nous nous sommes penchés sur l'élaboration de tectons rigides étendus. Dans cette optique, nous avons voulu allonger les espaceurs rigides tout en préservant leur rigidité et leur géométrie. Ainsi, nous avons souhaité concevoir des tectons exactement analogues en géométrie et fonctionnalité que ceux précédemment présentés mais possédant un cycle aromatique supplémentaire entre le cœur du métacyclophane et la fonction coordinante. Ces tectons pourraient ainsi présenter, comme unique distinction des précédents, une distance plus importante entre sites de coordination.

Dans cette optique ont été préparés, en deux étapes de synthèse, des dérivés d'esters boroniques pinacoliques à base d'unités de coordination 4-pyridine et 4-(méthylthio)phényle possédant deux cycles aromatiques au lieu d'un entre la fonction ester boronique et le site coordonnant –schéma 3.4.-.



*Schéma 3.4. Schéma de synthèse des esters boroniques étendus, en deux étapes, à partir de 1,4-dibromobenzène.*

Les dérivés d'esters boroniques cibles **15** et **17** ont été obtenus avec succès en 2 étapes de synthèse à partir de 1,4-dibromobenzène avec des rendements globaux identiques de 18%.

La première étape est une réaction de mono-couplage de l'ester boronique désiré sur le noyau aromatique 1,4-dibromobenzène dans de la DMF sèche en condition micro-ondes, permettant d'obtenir les composés mono-couplés **14** et **16**. La seconde étape est une réaction de formation directe d'ester boronique pinacolique, qui s'effectue à partir des produits **14** et **16** par action de bis(pinacolato)diborane en présence d'acétate de potassium et d'une quantité catalytique de  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})^{10}$ . Le faible rendement de la dernière étape de synthèse est la conséquence du passage nécessaire du brut de réaction sur colonne de silice, exposant les esters boroniques à l'hydrolyse acide.

Les réactions de couplage mettant en jeu ces dérivés d'esters boroniques avec le dérivé tétrabromo-métacyclophane **11**, selon le schéma synthétique exposé schéma 3.2, n'ont malheureusement pas permis d'obtenir les composés cibles désirés quelles que soient les conditions employées.

Finalement quatre tectons aux squelettes rigides, fonctionnalisés avec des unités de reconnaissance soufrées, azotées ou oxygénées ont été synthétisés.



### 3.2. Caractérisations

Tous les produits synthétisés ont été caractérisés par la RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , l'analyse élémentaire, le point de fusion et par la diffraction des rayons X pour certains (**L18**, **L19** et **L21**).

Les signatures des analyses en RMN  $^1\text{H}$  des molécules **11**, **L18**, **L19**, **20**, **L21** et **L22** montrent des signaux caractéristiques communs, appartenant au cœur métacyclophane (*o*-CH<sub>3</sub>, *p*-CH<sub>3</sub>, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar) -cf **chap.1 figure 2.1**- en plus des signaux appartenant aux groupements coordinants greffés. Ces spectres montrent, là aussi, la haute symétrie de ces tectons en solution et leur conformation 1,3-alternée. Le **tableau 3.1** suivant, rassemble les signaux observés en RMN  $^1\text{H}$  ainsi que leur intégration relative et multiplicité.

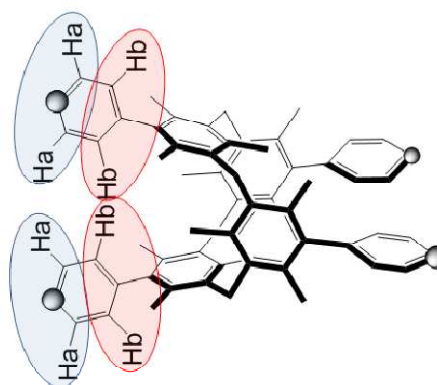
composé	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	<i>o</i> -CH <sub>3</sub>	Ar-CH <sub>2</sub> -Ar	divers
<b>11 (4-Br)</b>	1,11	2,58	4,09	-
<b>L19 (4-pyridine)</b>	1,36	2,07	4,08	7,09 (d) Hb-Ar 8,69 et 8,72 (dd) Ha-Ar
<b>L22 (4-pyridine-Ox)</b>	1,16	1,96	4,04	6,99 et 7,07 (dd) Hb-Ar 8,18 (m) Ha-Ar
<b>L18 (4-Ph-SMe)</b>	1,37	2,09	4,08	2,56 (s) S-CH <sub>3</sub> 7,04 (m) Hb-Ar 7,35 (m) Ha-Ar
<b>L21 (4-Ph-CN)</b>	1,35	2,04	4,06	7,24 (d) Hb-Ar 7,76(m) Ha-Ar
<b>20 (4-Ph-COOMe)</b>	1,39	2,07	4,08	3,98 (s) COOCH <sub>3</sub> 7,21 (dd) Hb-Ar 8,14 (m) Ha-Ar

**Tableau 3.1.** Tableau récapitulatif des signaux caractéristiques RMN- $^1\text{H}$  à 25 °C et en ppm, des différents ligands rigides synthétisés (*s* = singulet, *bs* = singulet large, *d* = doublet, *t* = triplet) dans CDCl<sub>3</sub>.

Il est à noter que pour certains de ces produits, les deux groupes de protons situés sur les cycles aromatiques, pourtant chimiquement équivalents (notés Ha et Hb) -**figure 3.3**-, sont différenciés magnétiquement car la rotation des cycles portant ces protons se fait à une échelle de temps supérieure à celle de l'analyse RMN. De ce fait, les protons Ha ou Hb, présents dans

la cavité du métacyclophane sont différenciés de ceux pointant vers l'extérieure de celle-ci. Ils forment alors chacun des doublets dédoublés proches en déplacement chimique. Ces doublets dédoublés sont parfois nettement séparés en déplacement chimique, ce qui permet le calcul des constantes de couplage. Dans le cas où leur différence de déplacement chimique est faible, les signaux se chevauchent, et le signal est alors interprété comme un multiplet et les constantes de couplage ne sont pas calculables.

**Figure 3.3.** Identification des groupes de protons présentant (de manière non-récurrente) en leur sein, une non-équivalence en RMN  $^1\text{H}$

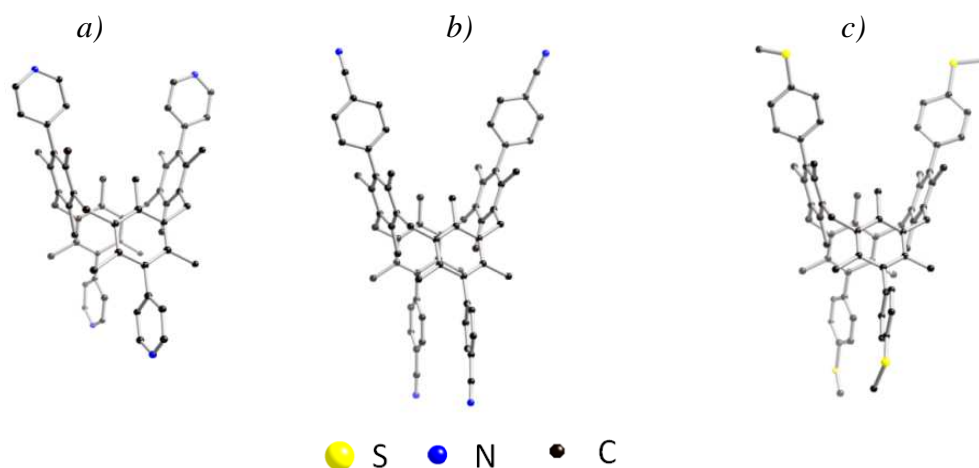


Malgré tout, cette règle n'est pas générale. En effet, ces différenciations se constatent uniquement pour les protons Ha avec les produits **L19** (*4-Pyridine*) et **L21** (*4-Ph-CN*) et affectent les deux groupes de protons avec les produits **L18** (*4-Ph-SMe*), **L22** (*4-pyridine-Ox*), et **20** (*4-Ph-COOMe*). En revanche, en RMN du carbone, tous les carbones de ces cycles aromatiques (portant les protons Ha et Hb) sont différenciés.

Les composés **L18** (*4-Ph-SMe*), **L19** (*4-Pyridine*) et **L21** (*4-Ph-CN*) ont permis d'aboutir à la formation de monocristaux analysables par diffraction des rayons X, par l'utilisation de la méthode de diffusion lente. Les conditions de cristallisation sont exposées dans la partie expérimentale.

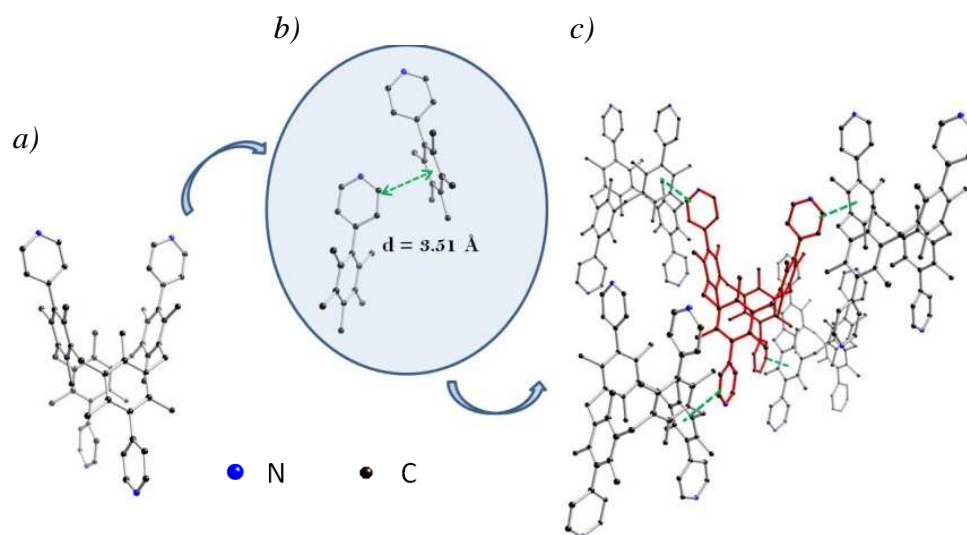
En accord avec l'analyse en RMN- $^1\text{H}$ , les structures à l'état solide de ces composés montrent bien la conformation 1,3-alternée, caractérisée par la présence des quatre unités de coordination de façon alternée de part et d'autre du plan moyen du métacyclophane -**figure 3.4**.

Les produits **L19**, **L21** et **L18** cristallisent dans le système tétragonal (groupe d'espace  $P-42_1c$ ) pour **L19**, qui présente ainsi une symétrie élevée à l'état cristallin, le système monoclinique (groupe d'espace  $C2/c$ ) pour le tecton **L21** et le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ) pour le tecton **L18**.



**Figure 3.4.** Structures rayons X des tectons a) **L19** (4-pyridine), b) **L21** (4-Ph-CN), et c) **L18**(4-Ph-SMe).

Le produit de cristallisation du composé **L19** (4-pyryne) est en fait un réseau moléculaire tridimensionnel infini, reposant sur des interactions faibles de type T-stacking intervenant entre un hydrogène électropositif placé sur un des atomes de carbone en alpha des azotes et un noyau aromatique, globalement électronégatif, d'un métacyclophane voisin -**figure 3.5 a) b)**-. La distance observée entre le carbone pyridinique et le centre du cycle aromatique en interaction avec lui est de 3,51 Å -**figures 3.5 b)**-.

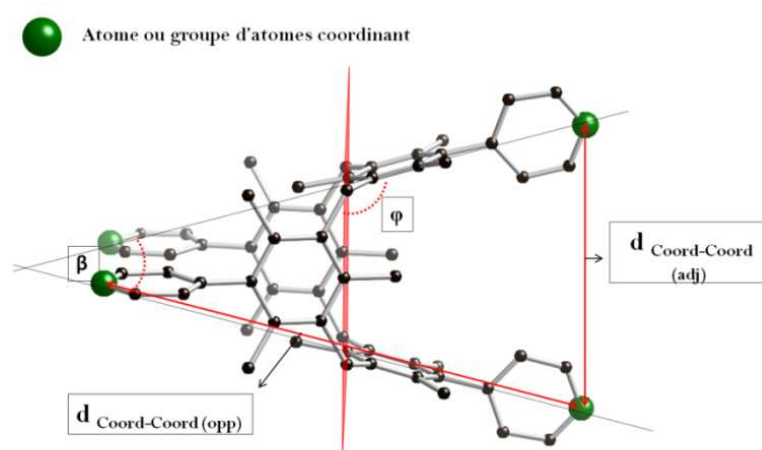


**Figure 3.5.** Structures aux rayons X montrant a) le tecton **L19** à l'état solide, b) l'interaction entretenue entre une pyridine et un cycle aromatique d'un cyclophane, c) un cyclophane (en rouge) et les interactions entretenues via ses unités pyridine avec quatre molécules voisines.

Chaque ligand de la maille, cristallographiquement équivalent, interagit ainsi par le biais de ses quatre fonctions pyridine avec quatre cycles aromatiques voisins appartenant à quatre

tectons distincts –**Figure 3.5 c)**-. De plus, chaque cycle aromatique de son cœur tétracyclique interagit en plus avec quatre autres atomes d'hydrogène pyridiniques indépendants. Dès lors, ce sont en tout huit interactions de type T-stacking que présentent chaque ligand, et qui sont à l'origine de l'organisation des tectons dans les trois directions de l'espace à l'état cristallin.

Des données cristallographiques recueillies sont extraites les observations suivantes concernant certains angles et distances intéressants au sein des tectons à l'état cristallin. La **figure 3.6** met en évidence ces distances et angles mesurés.



**Figure 3.6.** Schéma représentant les angles et distances mesurés au sein des tectons rigides **L18**, **L19** et **L21** en phase solide.

Il est à noter que la distance  $d_{\text{coord-Coord}}$  se mesure uniquement entre les hétéroatomes coordonnants, qui ne sont pas nécessairement positionnés directement sur le cycle aromatique comme le stipule la **figure 3.5**. Le **tableau 3.2** ci-dessous expose les valeurs de ces angles et distances :

	<b>L18</b> (4-Ph-SMe)	<b>L19</b> (4-pyridine)	<b>L21</b> (4-Ph-CN)
$\beta$ (°)	40,8	29,5	35,8
$\varphi$ (°)	110,6	104,8	107,9
$d_{\text{Coord-Coord (adj)}}$ (Å)	11,49	8,38	10,82
$d_{\text{Coord-Coord (opp)}}$ (Å)	18,44	15,15	20,0

**Tableau 3.2.** Tableau présentant les valeurs des angles et distances caractéristiques au sein des tectons **L17**, **L18** et **L21** à l'état cristallin.

Les valeurs des angles  $\beta$  et  $\varphi$  traduisent l'inclinaison entre unités aromatiques adjacentes et mettent en évidence l'orientation divergente entre noyaux aromatiques portant

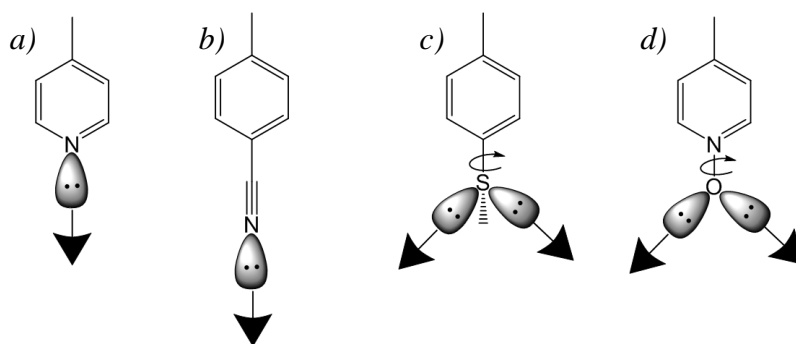
les unités coordinantes adjacentes. Les distances entre hétéroatomes connecteurs traduisent quant à elles la dimension importante des tectons. Ces dimensions pourraient permettre de former de vastes espaces interstitiels inter-tectons lors de leurs auto-assemblages avec des cations métalliques. Bien entendu, la taille des cavités dans ces éventuels matériaux sera de même dépendante de la topologie du réseau et, le cas échéant, du degré d'interpénétration de ces réseaux dans le cristal.

#### 4. Propriétés géométriques des tectons

Ces tectons, même s'ils ont tous en commun la relative rigidité du squelette carboné qui les compose, se différencient au niveau des unités de connexion dont ils sont pourvus. Ainsi, selon la nature de l'unité de coordination, certaines hypothèses quant à leurs caractéristiques géométriques et éventuelle mobilité conformationnelle peuvent être émises :

- Les tectons **L19** (*4-Pyridine*) et **L21** (*4-Ph-CN*) présentent une conformation 1,3 alternée et une grande rigidité. L'orientation des doublets coordinants azotés ne présente aucune souplesse –**figure 3.7 a) b)**-. Les tectons présentent ainsi une géométrie pseudo-tétraédrique figée et déterminée et un degré de liberté très réduit pour le processus de reconnaissance –**figure 3.8 a)**-.

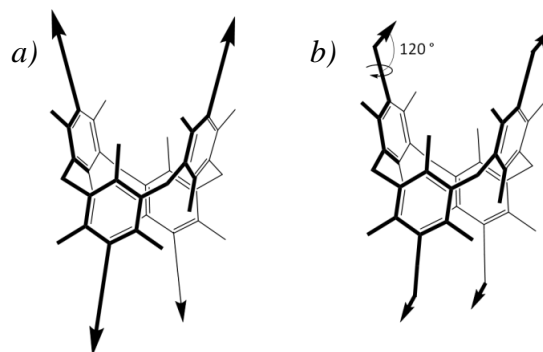
**Figure 3.7.** Représentation des doublets donneurs des différents types d'unités de coordination, les flèches indiquent la direction de la liaison de coordination a) pyridine, b) cyanophényle, c) (méthylthio)phényle, d) pyridine N-oxyde



- Les tectons **L18** (*4-Ph-SMe*), et **L22** (*4-Pyridine-ox*), outre leur géométrie pseudo-tétraédrique apportée par la conformation 1,3-alternée et la rigidité de leur squelette carboné, offrent un éventail plus large de possibilités d'orientation des doublets portés par les hétéroatomes (S ou O). En effet, ces hétéroatomes peuvent pivoter à 360 ° autour de la liaison Ar-Y (Y = O, S) et offrir chacun un angle de liaison avec un métal C-Y-M d'environ 120° –**figure 3.7 c) d)**-. Leur degré de liberté est donc moins réduit que pour les

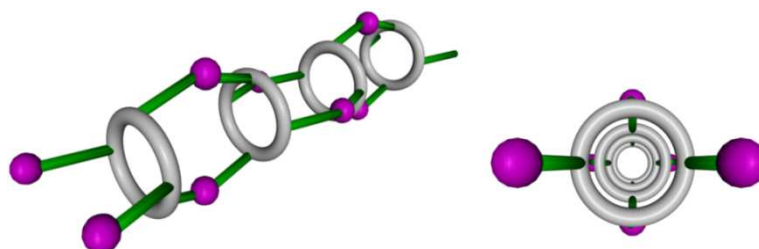
tectons **L19** et **L21** pour le processus de reconnaissance mais toutefois relativement minime car localisé dans l'environnement direct de l'hétéroatome –**figure 3.8 b)**–.

**Figure 3.8.** Représentations schématiques a) de la géométrie globale des tectons **L19** et **L22**, b) d'une des géométries envisageables pour les tectons **L18** et **L20**, par la rotation des atomes coordinants.



De toute évidence, les tectons **L19** et **L21** présentent une géométrie figée qui permet de maximiser les chances d'aboutir, par auto-assemblage avec des tectons métalliques, à la formation de réseaux de coordination 3-D. Néanmoins, la formation d'un réseau tubulaire de formule générale  $(M_2L)_n$  est envisageable, mais uniquement par l'utilisation d'un métal présentant deux sites de coordination libres en géométrie coudée –**figure 3.9**–.

**Figure 3.9.** Représentation schématique d'un réseau moléculaire unidimensionnel de formule  $(M_2L)_n$  (les centres métalliques sont représentés en rose, le cœur du cyclophane en gris et les espaceurs aryliques et unités de reconnaissance en vert)



Les tectons **L18** et **L22**, un peu plus libres géométriquement, permettraient quant à eux d'obtenir des réseaux 2- ou 3-D selon la géométrie des métaux employés et l'orientation relative entre doublets coordinants. Seule la possibilité présentée schématiquement **figure 3.7** permettrait éventuellement, identiquement au tectons **L19** et **L21**, la formation d'un réseau 1-D de formule générale  $(M_2L)_n$  par connexion avec des métaux présentant deux positions libres divergentes.

## 5. Etude des architectures moléculaires auto-assemblées obtenues avec les tectons rigides L18, L19, L21 et L22

Dans cette partie sont présentés les résultats des auto-assemblages obtenus par association avec des sels métalliques et dans des conditions spécifiques de ces tectons rigides tétrakis-monodentates.

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

### 5.1. Auto-assemblage du tecton L19 (4-Pyne) : réseaux moléculaires métallo-organiques 3-D et organique 2-D.

#### 5.1.1. Conception de réseaux moléculaires 3-D de type diamant

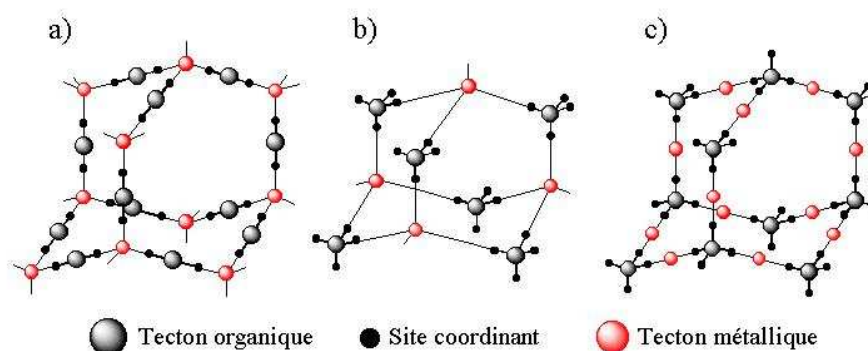
Les travaux antérieurs concernant ce tecton sont présentés dans le chapitre 1 –**figure 1.29**-. L'obtention d'un réseau 3-D de type diamant par connexion de ce tecton **L19** par le cation argent a été décrite par C. Klein au sein de notre équipe.<sup>4</sup> Nous avons dès lors voulu poursuivre ces recherches sur l'élaboration de réseaux de type diamant, en l'étendant à d'autres cations métalliques dont la géométrie de coordination donnerait lieu à ce type de géométrie.

##### 5.1.1.1. Généralités

De manière générale, plusieurs stratégies sont à la disposition de l'ingénierie cristalline afin de former des réseaux 3-D de type diamant :

- **1**- La première stratégie est basée sur l'utilisation de tectons bis-monodentates linéaires connectant des métaux dans une géométrie tétraédrique.<sup>11</sup> Dans ce cas, c'est l'information géométrique apportée par le métal qui est responsable de la géométrie en diamant du réseau -**figure 3.10 a**-. Néanmoins, cette stratégie ne correspond pas à celle envisagée ici car elle met en jeu des tectons ditopiques.

- 2- La seconde stratégie est basée sur la connexion de tectons organiques et métalliques adoptant chacun une géométrie tétraédrique.<sup>12</sup> La géométrie diamant résulte dans ce cas de l'information apportée par les deux éléments en présence -**figure 3.10 b**-.
- 3- La dernière stratégie envisageable consiste en l'utilisation d'un tecton organique tétraédrique et d'un métal acceptant une géométrie de coordination linéaire -**figure 3.10 c**).



*Figure 3.10. Représentation schématique des différentes possibilités de formation de réseaux de coordination 3-D de type diamant.*

### 5.1.1.2. Réseau moléculaire 3-D de type diamant de formule $(\text{Cu}_2(\text{OAc})_4[\text{L19}])_n$

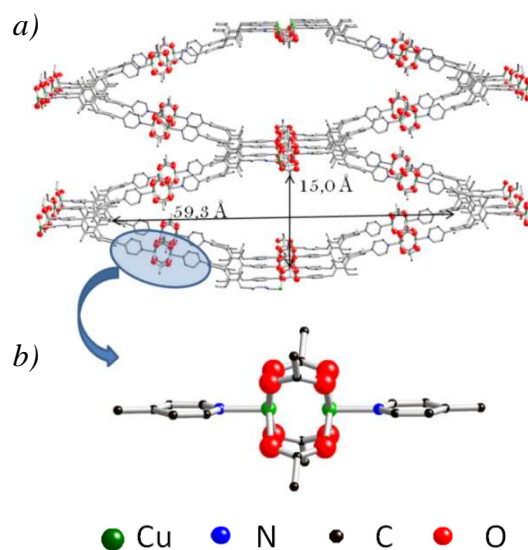
En utilisant la stratégie 3-, l'association du ligand **L19** avec  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ , dans des conditions adéquates d'auto-assemblage, nous a permis d'aboutir à la formation d'un réseau de type diamant de topologie identique à celle obtenue par C. Klein avec le cation  $\text{Ag}(\text{I})$ . L'analyse en diffraction des rayons X des monocristaux turquoise obtenus montre qu'il s'agit d'un réseau 3-D neutre de type diamant, cristallisant dans le système tétragonal et le groupe d'espace  $I4_1/\text{amd}$ . L'affinement structural, comme dans les réseaux présentés dans le chapitre précédent, se caractérise par des difficultés d'attribution de la densité électronique résiduelle liées aux solvants présents dans les cavités de la structure. De ce fait, la commande « squeeze » du logiciel PLATON<sup>13</sup> a été utilisée pour résoudre cette structure.

Dans cette structure, le tecton inorganique  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$  se comporte ici comme un connecteur linéaire entre les tectons organiques. En effet, ce dimère offre deux sites libres



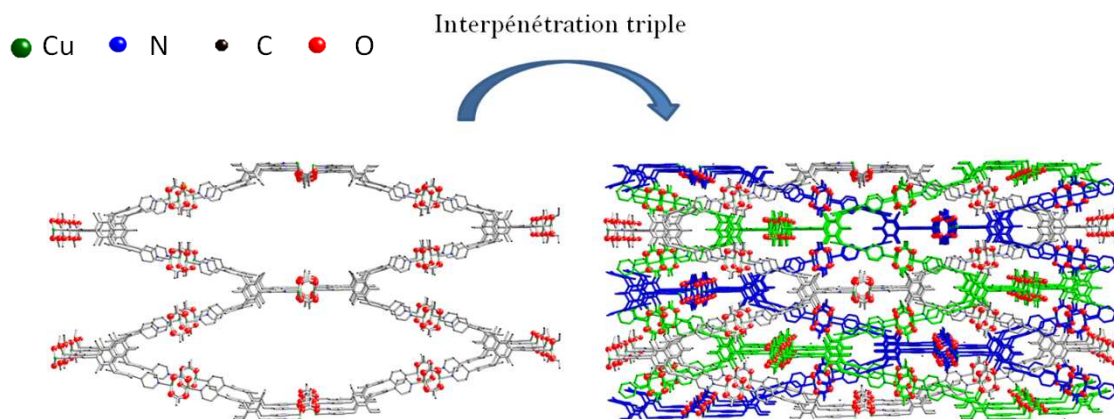
disposés de façon linéaire et divergente, cause de la géométrie de coordination pyramide à base carrée.

**Figure 3.11.** Portion de structures RX, vue selon l'axe cristallographique *b*, du réseau 3-D diamant, *b)* zoom sur la sphère de coordination du dimère de cuivre<sup>II</sup> dans le composé **45**.



Le centre inorganique  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4$  est connecté à deux fonctions pyridine indépendantes ( $d_{\text{Cu-N}} = 2,1 \text{ \AA}$ ), dont les plans sont parallèles et alignés, les angles N-Cu-N valant exactement  $180^\circ$  -**figure 3.11 b)**-. L'itération de ce processus de reconnaissance entre tectons organiques pseudo-tétraédriques et connecteurs de géométrie linéaire mène à la formation de ce réseau 3-D de géométrie diamant -**figure 3.11 b)**-. Le squelette du réseau de coordination se caractérise par un espace libre sous forme de très larges canaux, dont la taille est imposée par celles des tectons et la géométrie de type diamant. Les limites de ces canaux sont imposées, dans la longueur, par les groupements méthyle en *para* des cyclophanes se faisant face ( $d_{\text{Me-Me}} = 59,3 \text{ \AA}$ ) et dans la largeur, par les groupements méthyle portés par les acétates connectés aux atomes de cuivre ( $d_{\text{Me-Me}} = 15,0 \text{ \AA}$ ).

Comme il est couramment observé dans le cas des réseaux tridimensionnels présentant de larges cavités, le cristal est en fait formé de plusieurs réseaux identiques qui s'interpénètrent. Ce processus tend à minimiser l'espace libre en phase solide.<sup>14-16</sup> Ainsi, cette structure n'est pas formée de un, mais de trois réseaux identiques qui s'interdigitent, comme exposé sur la **figure 3.12**. On parle alors dans ce cas d'une interpénétration d'ordre 3.

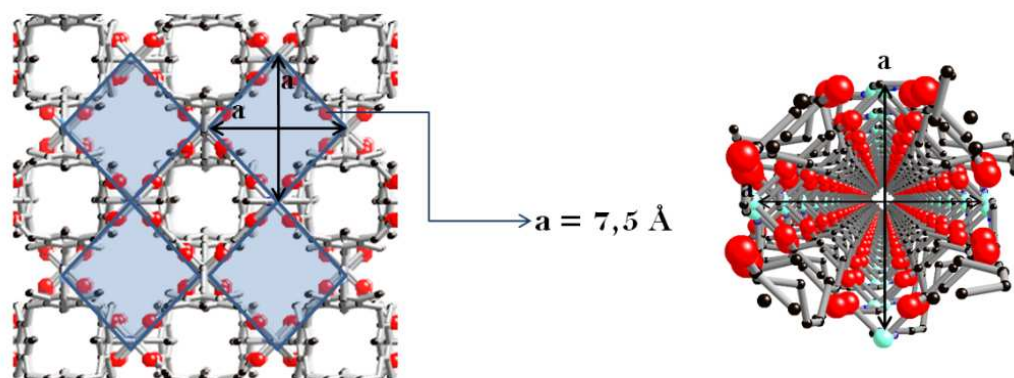


**Figure 3.12.** Portion de la structure *RX*, vue selon l'axe cristallographique *b*, représentant la triple interpénétration (chaque réseau est représenté dans une couleur différente pour plus de clarté).

Il est intéressant de noter que malgré la présence de cycles aromatiques, principales unités constitutives du squelette du tecton organique, aucune interaction spécifique n'est observée entre les réseaux s'interpénétrant.

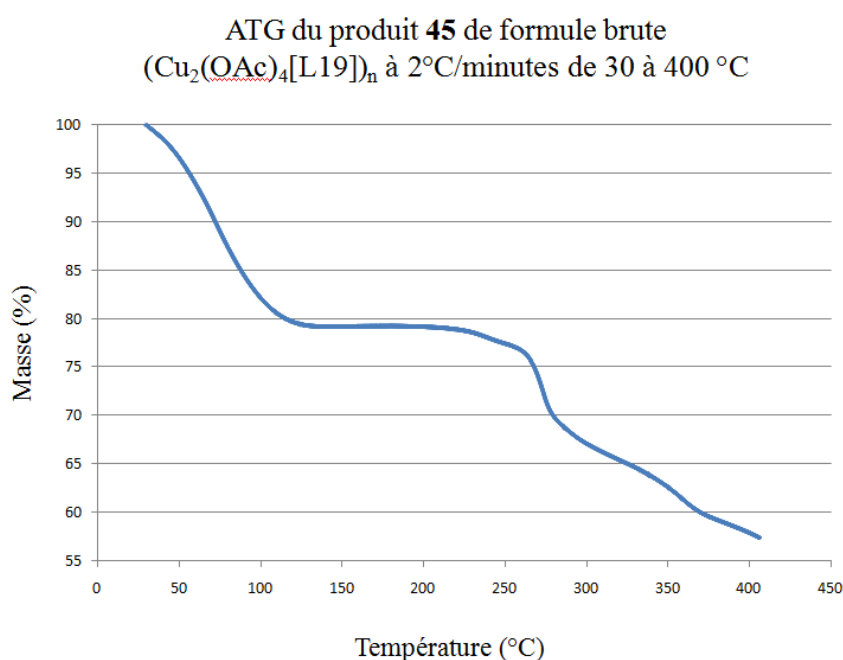
Du fait de cette interpénétration triple, les larges canaux formés dans le cristal sont comblés par les deux autres.

Toutefois, selon l'axe *c*, la structure laisse apparaître des canaux de géométrie carrée, dont les sommets sont délimités par quatre atomes de cuivre II -**figure 3.13**-. La longueur de la diagonale de ce carré, délimitée par deux atomes de cuivre II opposés, est de 7,50 Å. Ces nanocanaux peuvent potentiellement s'avérer utiles pour le stockage de petites molécules de taille inférieure au diamètre de ces canaux.



**Figure 3.13.** Vue de la structure du produit *45* selon l'axe cristallographique *c* mettant en évidence les canaux carrés d'un diamètre de 7,5 Å.

En outre, les calculs menés avec le logiciel d'analyse structurale PLATON en vue de quantifier l'espace vacant disponible, montrent que la proportion du volume potentiellement accessible à des molécules de solvant est de **49,7 %** malgré l'interpénétration triple observée. Ce résultat encourageant nous a poussé à conduire des analyses thermiques en vue de quantifier la proportion massique des solvants présents dans la structure et de vérifier la réversibilité du processus de capture. Les analyses ATG des cristaux tirés de leur milieu de cristallisation, effectuées sous flux d'azote de 30 à 400 °C à 2°C/ minute, se sont révélées reproductibles et une des courbes obtenues est reportée sur la **figure 3.14**.



**Figure 3.14.** Courbe ATG représentant le pourcentage de masse restant du produit **45** en fonction de la température.

Nous constatons que le matériau perd 21,5 % de sa masse totale entre 30 et 130 °C, température à partir de laquelle est observée une stabilisation de la masse de l'échantillon. Cette stabilisation de masse, traduisant la perte totale des solvants contenus dans la structure, est observée jusqu'à 230 °C, température à laquelle l'échantillon se décompose. Ainsi, environ 21,5 % de la masse du matériau est attribuable aux solvants contenus dans sa structure.

Si le chauffage est arrêté à 130 °C ou si les cristaux tirés du milieu de cristallisation sont laissés à l'air ambiant quelques minutes, nous constatons une perte visible de cristallinité. Les analyses en diffraction X sur poudre confirme la perte de cristallinité. La mise en contact des échantillons désolvatés avec différents solvants, en phase gazeuse ou liquide, n'ont pas permis

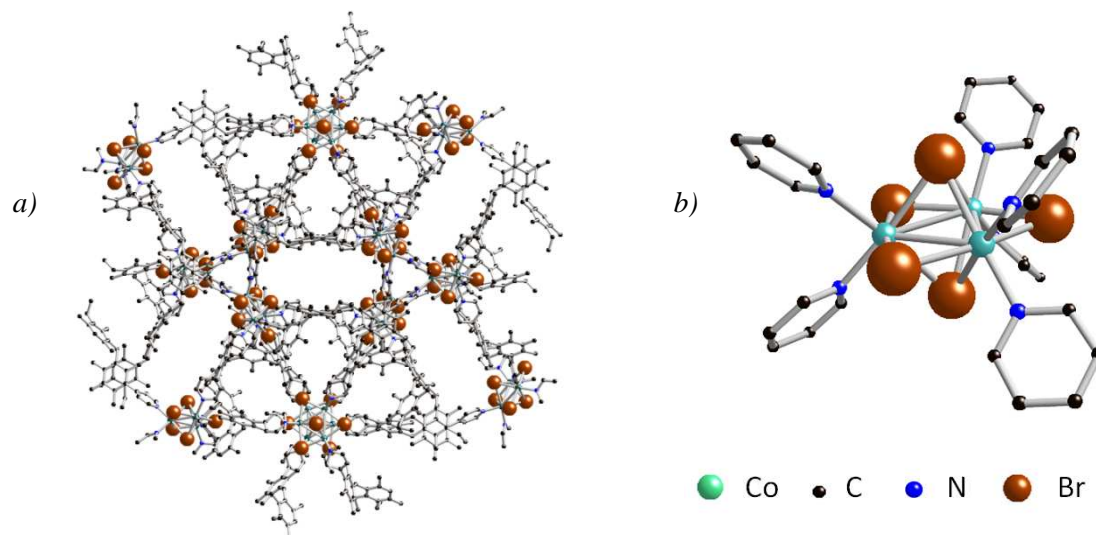
de recapturer les solvants initialement présents dans le matériau, montrant ainsi la non réversibilité du processus de solvation/désolvation.

### 5.1.2. Réseaux moléculaires 3-D de formule $(M_2Br_4[L19])_n$ M= Co, Cd

L'auto-assemblage du ligand **L19** (*4-pyrene*) dans des conditions de diffusion lente avec les sels de bromure de cadmium  $CdBr_2$  et de cobalt  $CoBr_2$ , a permis d'obtenir des monocristaux respectivement incolores et roses. Leur analyse par diffraction des rayons X a révélé deux structures tridimensionnelles de même géométrie, cristallisant dans le même système mais avec des groupes d'espace distincts. Le produit obtenu avec  $CoBr_2$  (noté produit **46**) cristallise dans le système cubique et le groupe d'espace Ia-3d, et le produit à base de  $CdBr_2$  (noté **47**) dans le système cubique et le groupe d'espace R-3c. Toutefois, l'impossibilité d'aboutir à un affinement de qualité suffisante nous conduit à ne retenir que l'existence d'une phase cristalline *isotopologique* à  $CoBr_2$ .

La topologie d'assemblage étant la même dans ces deux réseaux, l'analyse structurale se limitera à la structure obtenue avec  $CoBr_2$ , qui présente une résolution satisfaisante ( $R1 = 13,18\%$ ).

Les réseaux 3-D peuvent être décrits comme issus de la connexion de 6 pyridines indépendantes sur un trimère métallique de cobalt II (produit **46**) ou de cadmium II (produit **47**) -**figure 3.15 b**-. Il en résulte un réseau tridimensionnel par itération de ce processus de coordination dans les trois directions de l'espace -**figure 3.15 a**-. La structure ayant été affinée comme précédemment, en raison du nombre élevé de molécules de solvant désordonnées dans les cavités, en utilisant la fonction « squeeze » du logiciel PLATON, ces molécules de solvant ne sont ni identifiables, ni quantifiables, ni localisables dans la structure représentée ci-dessous **figure 3.15**.



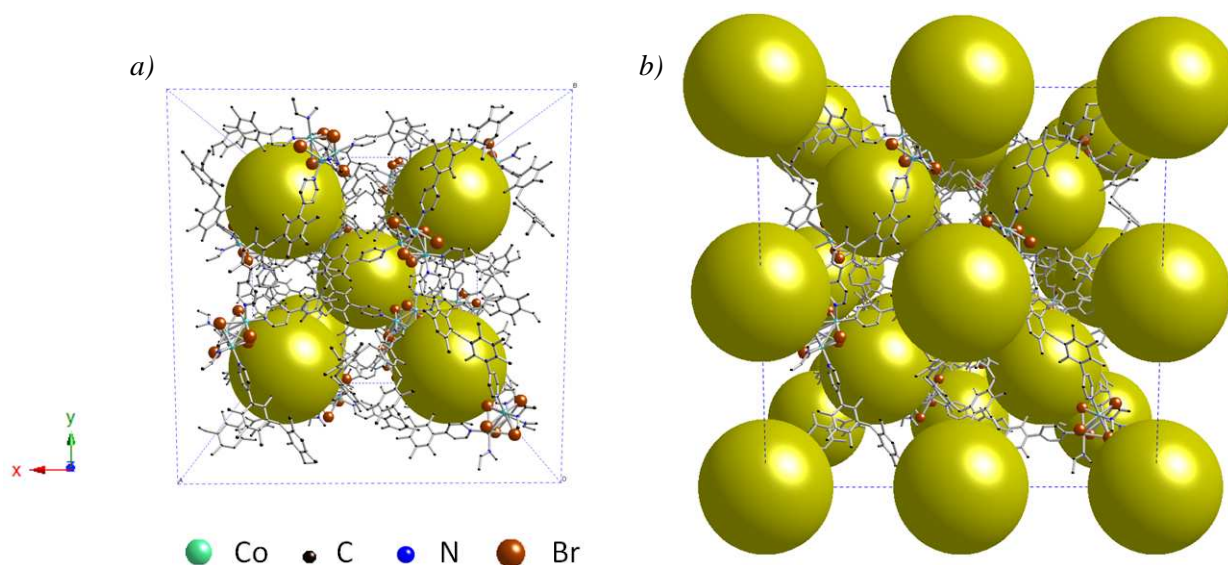
**Figure 3.15.** a) Vue selon l'axe cristallographique  $c$ , du réseau (46), b) zoom sur le tecton inorganique du réseau et son environnement chimique.

Le tecton inorganique du réseau (46) est formé d'un cluster de cobalt II dont les distances inter-métaux sont toutes équivalentes (3,06 Å). Ce trimère métallique forme ainsi un triangle équilatéral parfait et les angles entre atomes de cobalt valent subséquentement exactement  $60^\circ$ . La cohésion de ce cluster est assurée par la présence de ponts bromure. Il est à noter que l'analyse radiocristallographique ne permet pas de localiser l'anion manquant de cette structure. En effet, seul cinq atomes de brome sont localisés autour du cluster trimétallique de cobalt (II).

Autour de ce cœur trimétallique se greffent les parties organiques; chaque métal est alors lié à deux pyridines indépendantes à une distance unique N-Co de 2,10 Å et des angles N-M-N valant chacun  $89,6^\circ$ . De même, l'angle formé entre deux liaisons N-Co d'un même côté du trimère vaut  $75,8^\circ$ . Ainsi, la géométrie de ce centre trimétallique peut être finalement comparée à un octaèdre déformé. Le réseau résulte ainsi de l'interconnexion de ces tectons trimétalliques de topologie pseudo-octaédrique avec les parties organiques pseudo-tétraédriques, menant ainsi à une structure 3-D. Le caractère tridimensionnel de ce réseau est donc à la fois apporté par la composante métallique et par la composante organique.

De plus, il est remarquable de constater que le cristal ne présente pas d'interpénétration; il est en effet formé d'un seul réseau 3-D. Ces caractéristiques structurales font potentiellement de ces réseaux –produits 46 et 47- des matériaux aux caractéristiques intéressantes pour l'objectif initialement visé.

Ainsi, la structure du réseau **46** révèle la présence de pores que l'on peut grossièrement matérialiser par des sphères. Chaque maille élémentaire présente neuf pores d'un diamètre d'environ 16 Å entièrement inclus dans celle-ci (positionnés en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$  ;  $\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ,  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$  ;  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$  ;  $\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$  et  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$ -) comme illustré **figure 3.16 a)**. En plus de ces pores entièrement inclus dans la maille élémentaire s'ajoutent ceux positionnés au centre de chaque face, présents par moitié dans cette maille; ceux présents pour un quart et positionnés au centre des arêtes, et ceux présents dans les huit coins du cubes, présents de ce fait pour un huitième. La maille contient ainsi :  $9 + \frac{1}{2} \times 6 + \frac{1}{4} \times 12 + 8 \times \frac{1}{8} = 16$  pores de diamètre 16 Å **-figure 3.16 b)-**.



**Figure 3.16.** a) Représentation des neuf pores (sphères jaunes) d'un diamètre de 16 Å inclus entièrement dans la maille élémentaire de la structure **46**, b) représentation de tous les pores de la maille.

Avec seize pores par maille, présentant chacun un rayon de 8 Å environ, le volume libre dans une maille est alors égal à  $34314,6 \text{ \AA}^3$ , ce qui représente, d'après le volume de la maille -  $58230,6 \text{ \AA}^3$  -, un volume libre d'environ **58,9 %**.

Les calculs menés avec le logiciel PLATON confirment l'évaluation de la taille des pores et du volume libre estimée par l'analyse structurale. En effet, PLATON affiche une valeur de volume libre potentiellement accessible de **57,3 %**, ce qui est très proche de la valeur calculée approximativement à partir de l'analyse structurale.

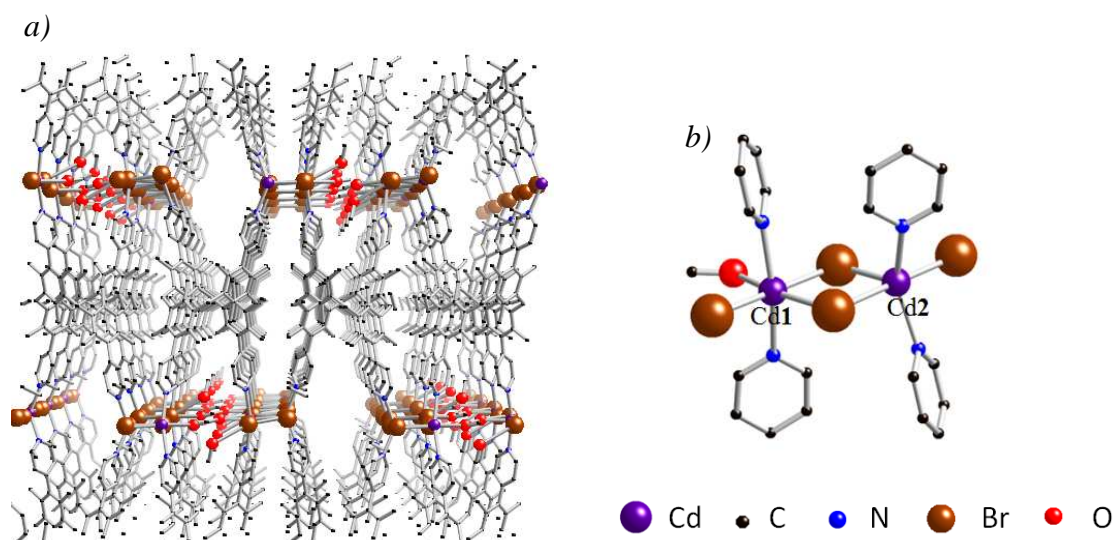
Il est à noter que dans les milieux de cristallisation ayant permis l'obtention de ces cristaux, deux types de cristaux différents sont discernables. En effet, avec le bromure de cobalt, de

petits cristaux bleus sont également présents dans le milieu; malheureusement leur pouvoir diffractant est trop faible pour une analyse structurale par rayons X. De même, avec le bromure de cadmium, une seconde phase cristalline est observée, dont l'analyse structurale fera l'objet du prochain point.

Il s'avère ainsi difficile, en raison de la présence de deux phases cristallines dans les milieux de cristallisation ayant dévoilés ces structures 3-D **46** et **47**, d'étudier indépendamment leurs caractéristiques poreuses.

### 5.1.3. Réseau moléculaire 3-D de formule $(\text{Cd}_2\text{Br}_4[\text{L19}])_n$

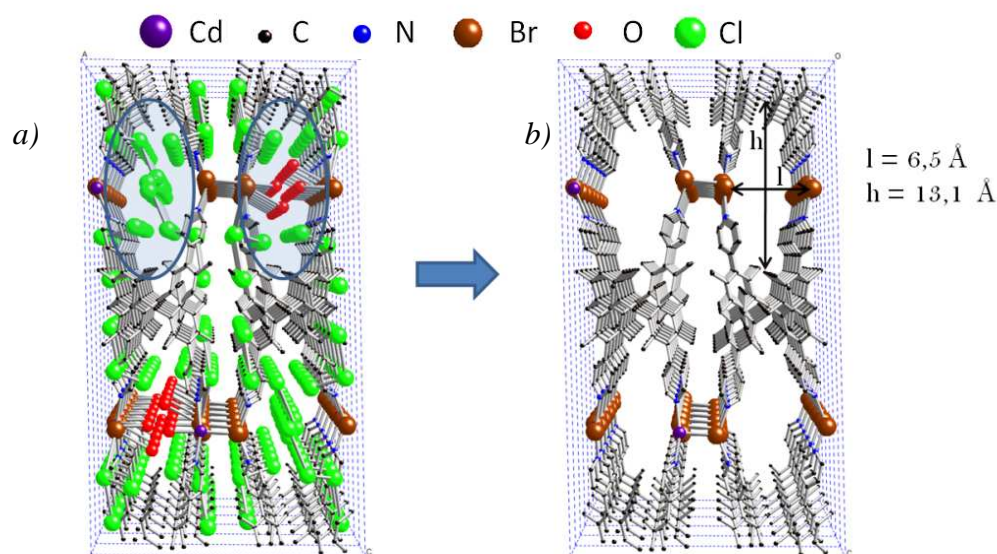
L'observation minutieuse des cristaux obtenus par diffusion du ligand **L19** (*4-pyne*) dans une solution de bromure de cadmium  $\text{CdBr}_2$  révèle, comme mentionné préalablement, deux types de cristaux, tous deux incolores mais de formes différentes. En plus des cristaux correspondant au réseau **47**, composé de trimères de cadmium, la résolution structurale du second type de cristaux par diffraction des rayons X révèle un autre réseau 3-D –**figure 3.17 a**–, noté produit **48**, cristallisant dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/n$ ). Ce réseau se caractérise par la même stœchiométrie M:L que le réseau **47** mais il s'avère être topologiquement différent. En effet, dans ce cas, le tecton métallique n'est pas composé d'un trimère de cadmium<sup>II</sup> mais d'un dimère de cadmium<sup>II</sup>, où chaque cadmium est connecté à deux pyridine indépendantes –**figure 3.17 b**–.



**Figure 3.17.** a) Vue, selon l'axe cristallographique b, d'une portion du réseau 3-D **48**, b) zoom sur la partie inorganique du réseau, composée d'un dimère de cadmium<sup>II</sup>, et sa sphère de coordination.

Les atomes de cadmium<sup>II</sup> composant le dimère sont distants de 4,1 Å. Ces derniers sont doublement pontés en positions équatoriales par deux atomes de brome en mode di-hapto ( $d_{\text{Cd1-Br}} = 2,79\text{Å}$  et  $d_{\text{Cd2-Br}} = 2,74\text{Å}$ ) et sont chacun liés à un atome de brome supplémentaire en mode mono-hapto ( $d_{\text{Cd1-Br}} = 2,69\text{Å}$  et  $d_{\text{Cd2-Br}} = 2,67\text{Å}$ ). Deux pyridines indépendantes viennent compléter la sphère de coordination de chaque atome de cadmium en se connectant sur leur deux positions axiales. Les angles N-Cd1-N valent  $165,5^\circ$  et N-Cd2-N  $137,7^\circ$ . Les atomes de cadmium sont ainsi différenciés chimiquement et cristallographiquement car un seul sur les deux est lié à une molécule de solvant (méthanol), utilisé pour solubiliser le bromure de cadmium. Cet atome de cadmium en question (Cd1) présente ainsi une sphère de coordination pseudo-octaédrique à la différence de son voisin penta-coordiné (Cd2). La géométrie du tecton métallique est assimilable, de manière très approximative, à un carré plan déformé. Dans le cas de ce réseau, c'est donc en majorité la géométrie de la composante organique qui est à l'origine de la tridimensionnalité du réseau.

Le cristal ne présente pas non plus d'interpénétration des réseaux 3-D, malgré la présence de canaux d'une taille importante que l'on peut constater dans la structure. En effet, si on ne représente pas les molécules de solvant qui y sont incorporées (méthanol et 1,2-dichloroéthane), la structure laisse apparaître une architecture moléculaire bâtie autour de canaux d'une taille considérable, dont la hauteur est limitée par les groupes *o*-méthyle des métacyclophanes ( $h = 13,1\text{Å}$ ) et la largeur par la distance entre atomes de brome se faisant front ( $l = 6,5\text{Å}$ ) -**figure 3.18**-.



**Figure 3.18.** Vue d'une portion du réseau **48** selon l'axe cristallographique *b* montrant *a*) les cavités et leur contenu en molécules de solvant, *b*) vue selon le même axe, de la même portion, mais sans solvant, mettant en évidence les vastes canaux traversant la structure selon cette direction.



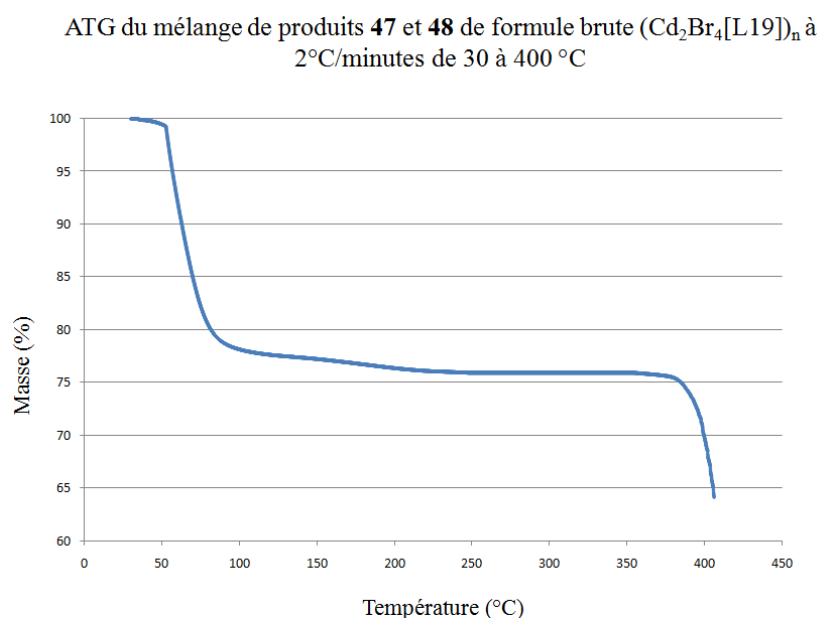
C'est en majorité dans ces canaux que les molécules de solvant sont logées. De plus, d'après la formule chimique du cristal, obtenue par résolution des données structurales, on peut constater que la masse de solvant représente 31 % de la masse totale du matériau, ce qui en fait potentiellement un candidat de choix en termes de porosité.

De plus, l'analyse conduite avec le logiciel PLATON, afin de quantifier le volume potentiellement accessible, indique un volume libre de **46 %**.

Malheureusement, comme stipulé auparavant, le fait que l'auto-assemblage de  $\text{CdBr}_2$  et du ligand **L19** révèle deux phases distinctes dans le même milieu de cristallisation (produits **47** et **48**), qui présentent de plus la même stœchiométrie Métal : Ligand, il semble de ce fait délicat de pouvoir isoler une seule de ces deux phases cristallines afin de l'étudier indépendamment de l'autre.

Néanmoins, nous avons tout de même étudié ce mélange de phases afin d'identifier si ces phases gardaient leur cristallinité après évacuation des solvants et si ce mélange pouvait, après désolvatation, en recapturer. Dans ce cas, même avec un mélange de phases, il serait possible d'observer une reprise en masse par des études ATG.

Ainsi, ont tout d'abord été menées des études ATG sur les cristaux obtenus avec  $\text{CdBr}_2$ , directement tirés du milieu de cristallisation, par filtration. La courbe ATG de ces échantillons contenant l'ensemble des cristaux recueillis est exposée sur la **figure 3.19**. L'analyse se déroule de 30 à 400 °C à 2°C/ minutes sous flux d'azote.



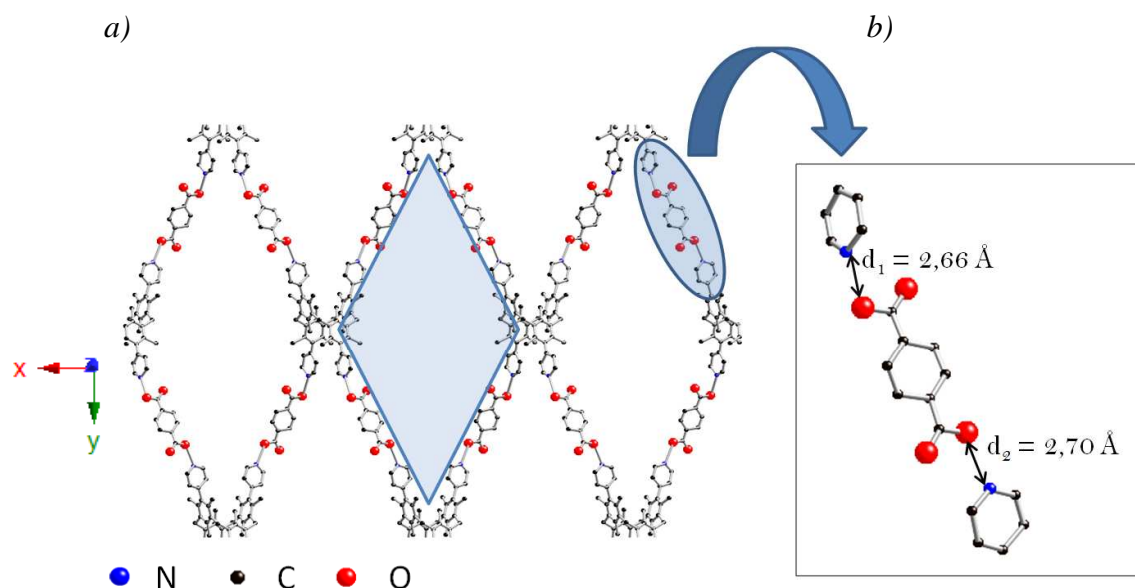
**Figure 3.19.** Courbe ATG obtenue avec le produit de cristallisation du tecton **L19** avec  $\text{CdBr}_2$  (produits **47** et **48**)

On constate que ces cristaux perdent environ 24 % de leur masse initiale entre 30 et 250°C, température à laquelle une stabilisation de masse est observée jusqu'à environ 370 °C. A cette température, le matériau se décompose, comme l'indique la chute de masse entre 370 et 400 °C. Si l'analyse est stoppée à 130°, ou simplement si les cristaux sont laissés quelques minutes à température ambiante, on constate une détérioration rapide et visible des cristaux, qui visiblement ne maintiennent pas leur intégrité cristalline à l'air libre. Les diffractions RX sur poudre confirment cette perte de cristallinité.

De plus, une fois les échantillons débarrassés de leur contenu en solvant et exposés à nouveau aux solvants de cristallisation, en phase vapeur ou liquide, ne montrent aucune absorption. Les analyses ATG après ces expositions ne montrent en effet aucune perte de masse après ces expositions aux solvants, attestant qu'une fois la cristallinité perdue, l'architecture moléculaire ainsi transformée ne permet plus aux molécules de s'y loger à nouveau.

#### 5.1.4. Conception d'un réseau organique 2-D par liaison hydrogène

Plusieurs essais de cristallisation mettant en jeu le ligand **L19** avec une large variété de di-acides carboxyliques ont été tentés afin d'aboutir à la formation de réseaux organiques infinis par liaison hydrogène. En effet, ce type de reconnaissance a déjà été largement utilisé et mis à profit dans la formation de réseaux moléculaires infinis et notamment par itération de la reconnaissance entre acide carboxylique et atome électronégatif.<sup>17-20</sup> Des monocristaux incolores, analysables par diffraction des rayons X ont été obtenus par la mise en présence, dans des conditions de diffusion lente, du tecton **L19** avec de l'acide téréphtalique (noté A). La résolution structurale de ces cristaux a révélé un réseau moléculaire 2-D neutre, noté **49**, de formule  $([\mathbf{L19}]A_2)_n$ , cristallisant dans le système monoclinique et le groupe spatial P2/c. Le réseau formé correspond à une géométrie en forme de grille en losange -**figure 3.20 a**-. Dans ce cas encore, la résolution structurale n'est pas très bonne, nous avons néanmoins choisi de décrire ce réseau purement organique.

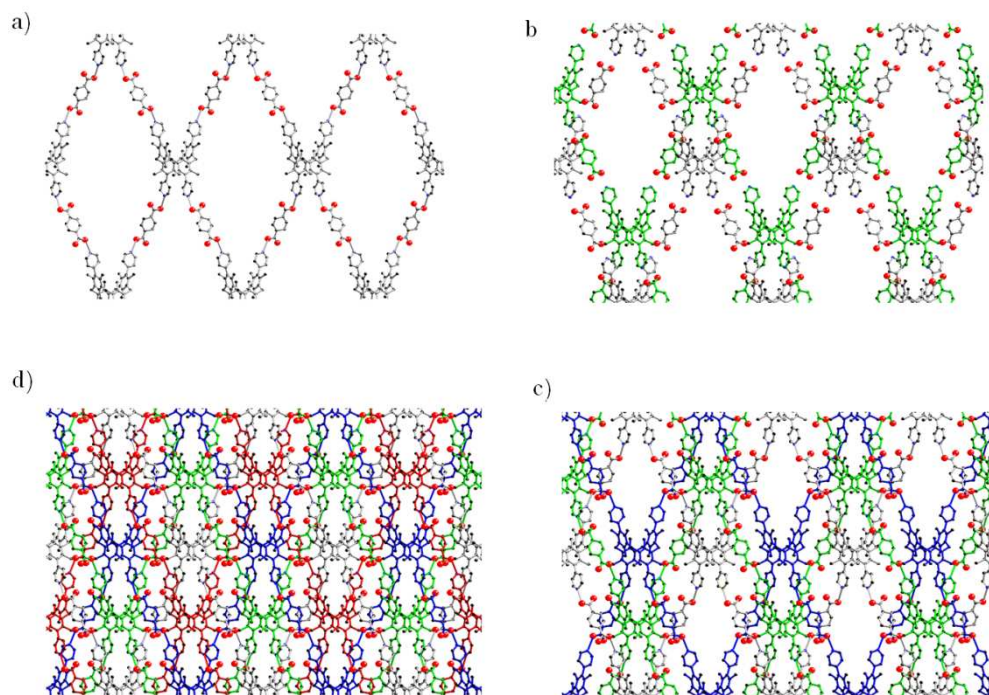


**Figure 3.20.** a) Vue, selon l'axe cristallographique  $c$  d'une portion du réseau **49**, formé par liaison hydrogène entre l'acide téréphtalique et le tecton **L19**, b) zoom sur l'environnement du connecteur acide téréphtalique.

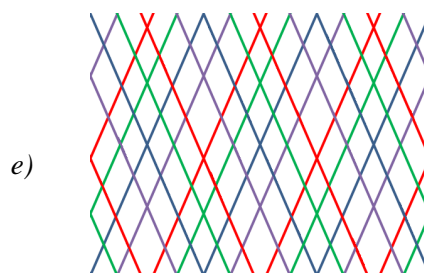
Ce réseau 2-D résulte de l'itération du processus de reconnaissance par liaison hydrogène ayant lieu entre des deux pyridine indépendantes et les deux fonctions acide d'une molécule d'acide téréphtalique -**figure 3.20 b**. Les distances O-N sont de 2,66 et de 2,70 Å. Il est notable, qu'à contrario du réseau 3-D **45** de type diamant, obtenu de même avec un complément linéaire, l'angle formé entre les deux liaisons N-O sur un même di-acide ne vaut pas exactement 180 ° comme c'est le cas dans le réseau (**45**) (N-Cu-N = 180 °). Il en résulte, par le biais de cette légère modulation angulaire, permise par la souplesse de la liaison hydrogène, la formation d'un réseau 2-D, et non 3-D.

Le réseau formé est construit autour de larges espaces vacants en forme de losange dont la dimension des arrêtes est de 27 Å et les diagonales horizontales et verticales de 23 et 48 Å, respectivement. Ces dimensions sont imposées par la géométrie du réseau et la taille des tectons.

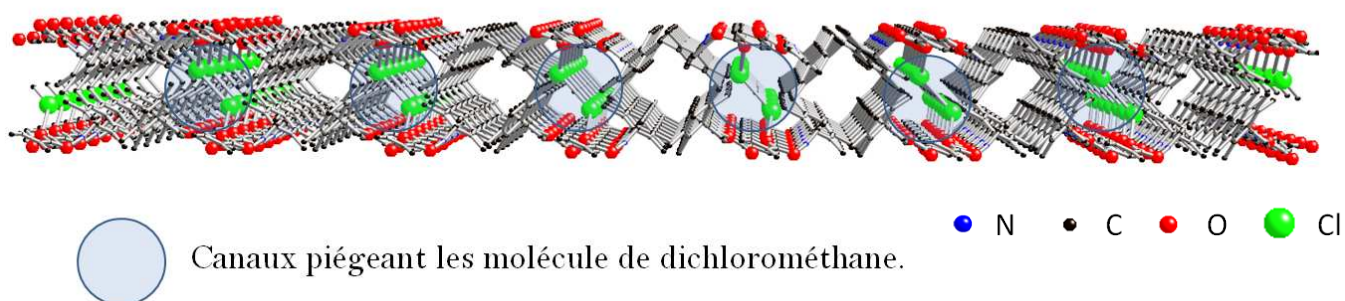
Comme dans beaucoup de réseaux 2-D présentant de larges cavités, le cristal est en fait composé non pas d'un, mais de quatre réseaux bidimensionnels qui s'interpénètrent -**figure 3.21**- comme il a déjà été constaté dans la littérature avec des réseaux 2-D de géométrie analogue et caractérisé de même par des interactions faibles entre unités de type pyridine et unité de type iodo-phényle.<sup>21</sup> Malgré le fort caractère aromatique des deux parties organiques complémentaires, au sein de ces réseaux 2-D, aucune interaction entre noyaux aromatiques n'est constatée entre les réseaux s'interpénétrant.



**Figure 3.21.** Vue selon l'axe cristallographique  $c$ , du réseau **49** et de ses différents niveaux d'interpénétration a) 1 fois b) 2 fois c) 3 fois d) 4 fois, e) représentation schématique de la quadruple interpénétration.

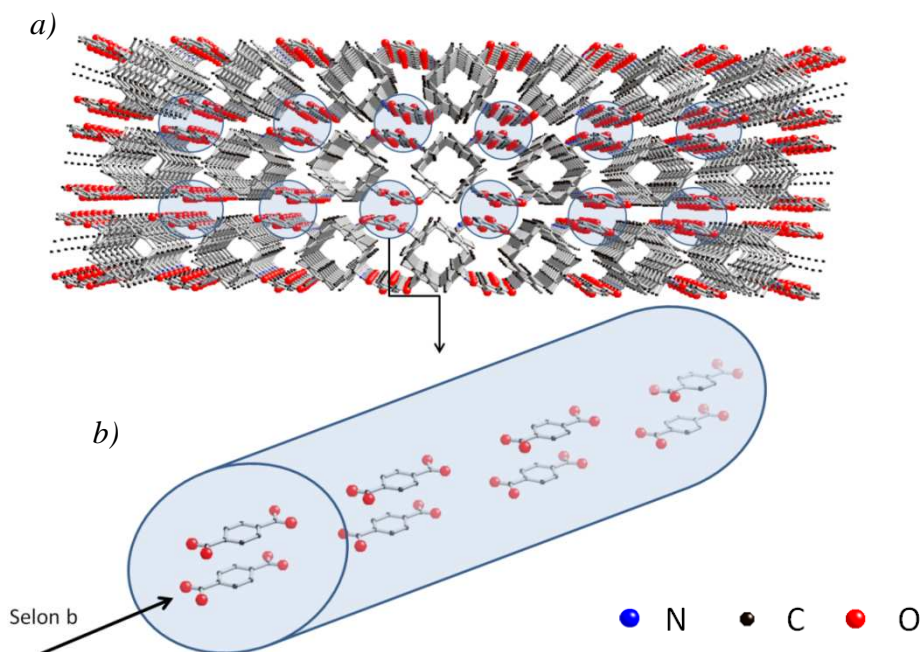


Malgré ce fort compactage tendant à minimiser l'espace vacant, la structure laisse apparaître au sein des plans 2-D de petits canaux occupés par des molécules de dichlorométhane - **figure 3.22**-.



**Figure 3.22.** Vue, selon l'axe cristallographique  $b$ , d'un feuillet bidimensionnel montrant les canaux où se logent les molécules de solvant dichlorométhane.

Toujours en regardant selon l'axe cristallographique  $b$ , on peut à présent s'intéresser aux interactions inter-feuillets. Comme le révèle la **figure 3.23 a)**, représentant trois feuillets consécutifs, les plans 2-D s'empilent de manière quasi-éclipsée. La raison de cette organisation réside dans les interactions de type  $\pi$ -stacking intervenant entre noyaux aromatiques des acides téréphtaliques le long de l'axe  $b$  –**figure 3.23 b)**–



**Figure 3.23.** Vue, selon l'axe  $b$ , de trois réseaux 2-D consécutifs, b) vue des interactions  $\pi$ -stacking ayant lieu entre acides téréphtaliques le long de l'axe  $b$ .

Les plans des cycles aromatiques en interaction  $\pi$ -stacking sont parallèles et légèrement décalés et la distance entre barycentres de chaque cycle en interaction est de 3,62 Å.

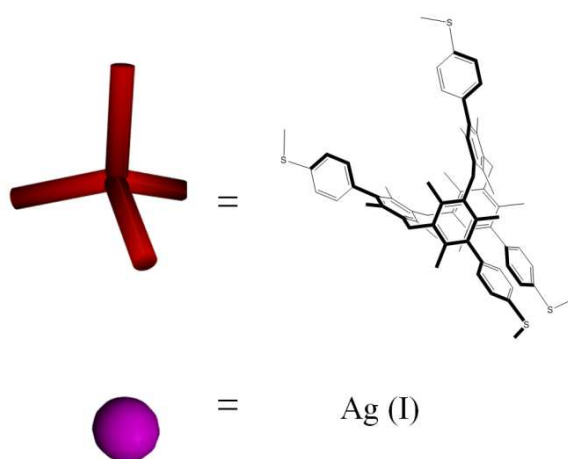
Finalement, cette structure peut être décrite comme résultante de quatre réseaux interpénétrés et indépendamment formés par le biais d'interactions de type liaison hydrogène dans deux dimensions de l'espace, selon les axes  $a$  et  $b$ , et d'un empilement légèrement décalé de ces réseaux selon l'axe  $c$  et dont la cohésion est assurée par des interactions de type  $\pi$ -stacking ayant lieu entre noyaux aromatiques des acides téréphtaliques. Le rôle de l'acide téréphtalique dans l'organisation de cette structure est ainsi double : il permet la connexion entre métacyclophanes *via* l'interaction par liaison H dans deux directions de l'espace et la cohésion des feuillets 2-D par interaction  $\pi$ -stacking entre eux dans la troisième direction.

## 5.2. Auto-assemblage du tecton L18 (4-Ph-SMe) : Réseaux métallo-organiques 2-D

Le tecton **L18** (4-Ph-SMe) a révélé une bonne aptitude à former des monocristaux analysables par diffraction des rayons X par sa mise en présence, dans des conditions adéquates de diffusion lente, avec des sels d'argent de type  $\text{Ag}^{\text{I}}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{SbF}_6^-$ ,  $\text{tfO}^-$ ). Il est en effet connu que ce type de ligand soufré présente généralement une affinité particulière pour l'argent et le mercure et cette affinité a déjà été mise à profit dans la conception d'assemblées supramoléculaires<sup>22-24</sup>, notamment au sein de notre laboratoire.<sup>25-27</sup> Néanmoins, la mise en présence de ce tecton avec une variété de sels de mercure n'a pas permis l'obtention de monocristaux.

Les parties **3.2.1** et **3.2.2** traitent de l'analyse structurale des solides cristallins obtenus par auto-assemblage avec ces sels d'argent.

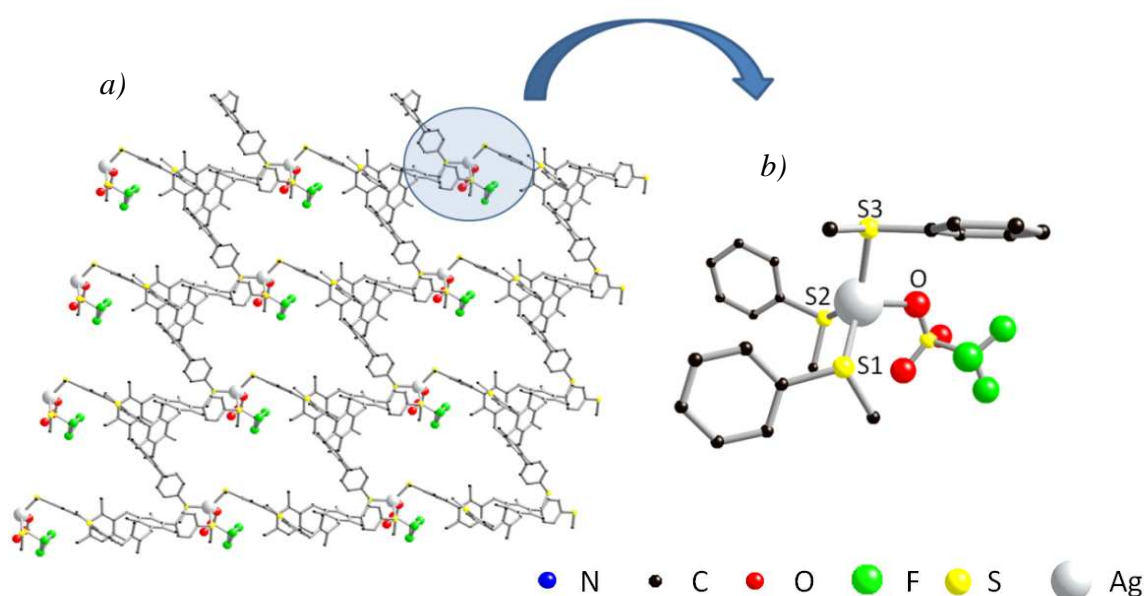
Nous illustrerons ses structures par des représentations schématiques simplifiées afin de faciliter leur compréhension. Ces représentations, qui n'ont pas pour vocation de refléter exactement les structures obtenues au niveau des angles et distances, seront néanmoins utiles pour les appréhender plus aisément. La **figure 3.24** ci-dessous expose les représentations schématiques utilisées pour le tecton **L18** et le cation métallique argent dans les paragraphes qui suivront.



**Figure 3.24.** Représentations schématiques du ligand **L18** (4-Ph-SMe) et du centre inorganique Argent(I).

### 5.2.1. Réseau 2-D de formule $(\text{Ag}(\text{Otf})[\text{L18}]_{3/4})_n$

Par complexation, dans des conditions adéquates d'auto-assemblage, du ligand **L18** avec le triflate d'argent (I), des monocristaux incolores ont été obtenus et leur structure analysée par diffraction des rayons X. L'analyse a révélé un réseau bidimensionnel, noté **50**, cristallisant dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1. Ce réseau 2-D neutre, présenté sur la **figure 3.25 a)**, résulte de l'itération du processus de coordination ayant lieu entre trois atomes de soufre indépendants et un atome d'argent. Il est à noter que les cristaux analysés ont montré un pouvoir diffractant remarquablement bon et la qualité de la résolution structurale est très acceptable ( $R1 = 8\%$ ). L'absence totale de molécules de solvant dans cette structure polymérique explique sans doute la qualité des données radiocristallographiques récoltées.



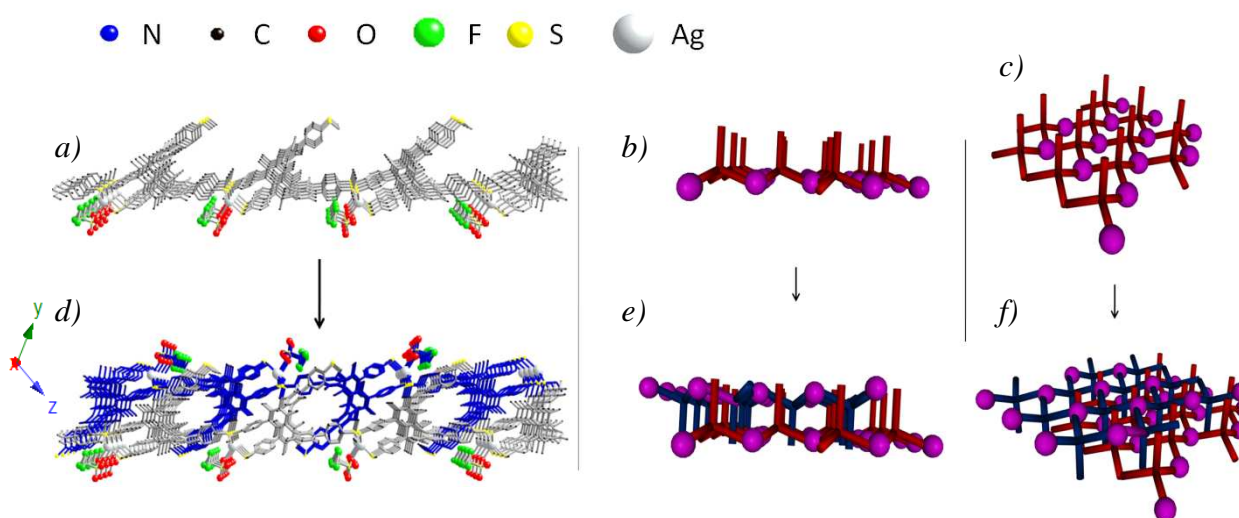
**Figure 3.25.** a) Vue, selon l'axe cristallographique **b**, du réseau 2-D (**50**) formé par reconnaissance du tecton **L17** et du sel métallique  $\text{Ag}(\text{Otf})$ , b) zoom sur le centre métallique et sa sphère de coordination.

Les centres métalliques argent sont connectés à 3 sulfures indépendants, ainsi qu'à un atome d'oxygène appartenant au contre-anion triflate, qui complète ainsi sa sphère de coordination - **Figure 3.25 b)**-. Les distances  $\text{S}-\text{Ag}^{\text{I}}$  sont comprises entre 2,50 et 2,62, les angles  $\text{S}-\text{Ag}-\text{S}$  compris entre  $101,7$  et  $134,8^\circ$  et les angles  $\text{O}-\text{Ag}-\text{S}$  entre  $86,0$  et  $121,5^\circ$ .

Il est à noter que, malgré l'utilisation d'un excès de sel métallique lors de la conception de ce matériau, seuls trois des quatre sites de coordination d'un cyclophane coordinent un atome

d'argent, les sites coordinants vacants étant tous situés du même côté du réseau 2-D formé. (**figure 3.26 a**). La représentation simplifiée, mettant en évidence le positionnement des sites vacants et la topologie de ce réseau, est exposée sur la **figure 3.26 b**) et c).

L'analyse structurale montre un second niveau d'organisation, résultant de l'empilement de deux de ces réseaux 2-D. En effet, les cavités formées, situées entre les tectons dans le réseau de coordination, sont comblées par les groupes coordinants vacants provenant d'un autre réseau –**figure 3.26 d**) e) f)-. De la sorte, cette compaction, née de l'enchevêtrement de deux réseaux de coordination, forme un plan bidimensionnel. Malgré la forte surface aromatique que présente le tecton **L18**, aucune interaction de type  $\pi$ -stacking n'est observée entre les deux réseaux qui s'enchevêtrent.

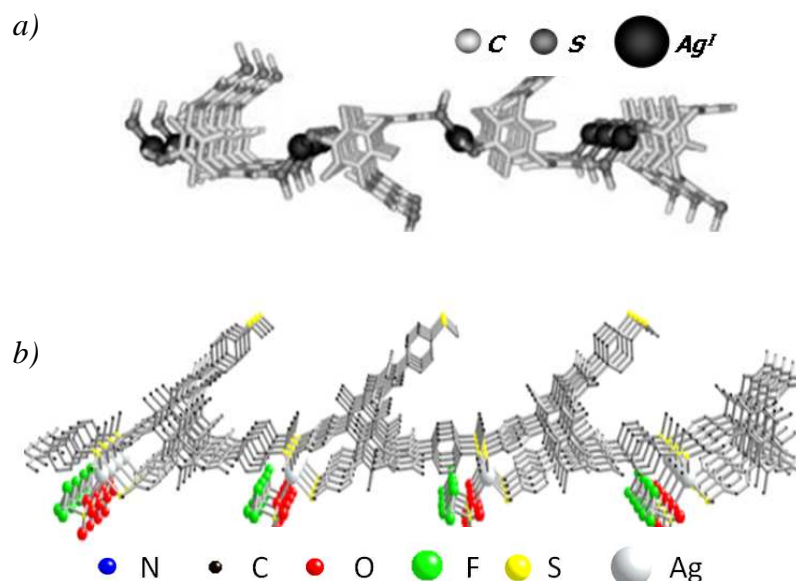


**Figure 3.26** . a) Vue selon l'axe cristallographique *a*, d'un réseau de coordination 2-D, b) et c) représentations schématiques d'une portion du réseau 2-D, d) vue selon l'axe cristallographique *a*, de l'enchevêtrement de deux réseaux de coordination 2-D, e) et f) représentations schématiques de l'enchevêtrement ayant lieu entre deux réseaux de coordination 2-D.

Il est intéressant de noter que le ligand analogue tétra(thiométhyl)-métacyclophane, ne possédant pas de groupement aryle entre le groupement coordinant thiométhyle et le métacyclophane, a donné lieu, dans des travaux antérieurs effectués par C. Klein, à un réseau 2-D de géométrie et de formule brute quasi-identique -cf chap 1. **figure 1.30**-. Dans son cas aussi est observée une coordination de seulement trois des quatre sites complexants d'un ligand sur les atomes d'argent, malgré son utilisation en excès, mais les groupements vacants se positionnent de part et d'autre du plan 2-D contrairement à notre cas, où ils se placent d'un seul côté du plan 2-D formé -**figure 3.27 a**) b)-.



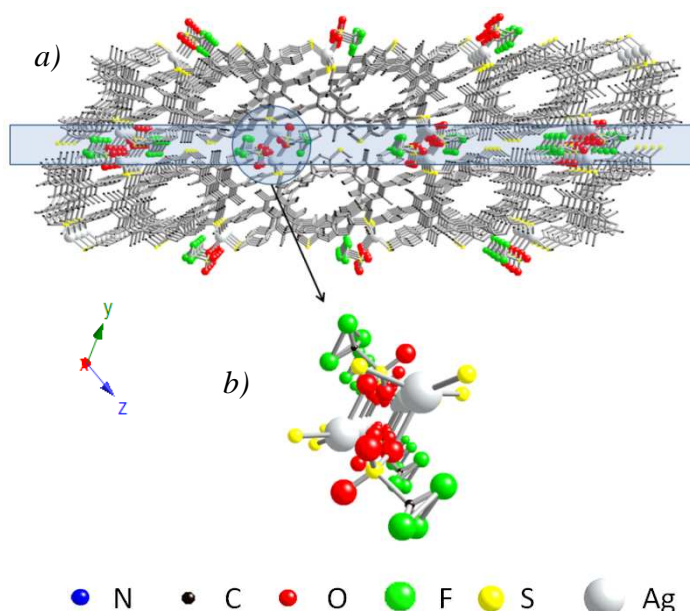
**Figure 3.27.** Structures rayons X a) d'une portion du réseau 2-D obtenu par C. Klein avec un tecton tétra(thiométhyle)-métacyclophane et  $\text{AgPF}_6$ , mettant en évidence la position de part et d'autre du plan 2-D des sites de coordination vacants, b) d'une portion du réseau **50** obtenu avec le ligand tétra(4-(méthylthio)phényle)-métacyclophane **L18** et  $\text{AgOTf}$ .



Cette distinction dans la position des groupements vacants, que nous avons longtemps cherché à rationaliser, est néanmoins très complexe à appréhender tant les paramètres qui pourraient influencer cette organisation sont nombreux.

l'empilement de ces plans 2-D dans la troisième direction de l'espace se fait de manière décalée -**figure 3.28 a)**-.

**Figure 3.28.a)** Vue, selon l'axe cristallographique *b*, de l'empilement décalé de deux réseaux successifs, *b)* vue de l'espace interplanaire, occupé par les atomes d'argent et les anions coordinants triflates.

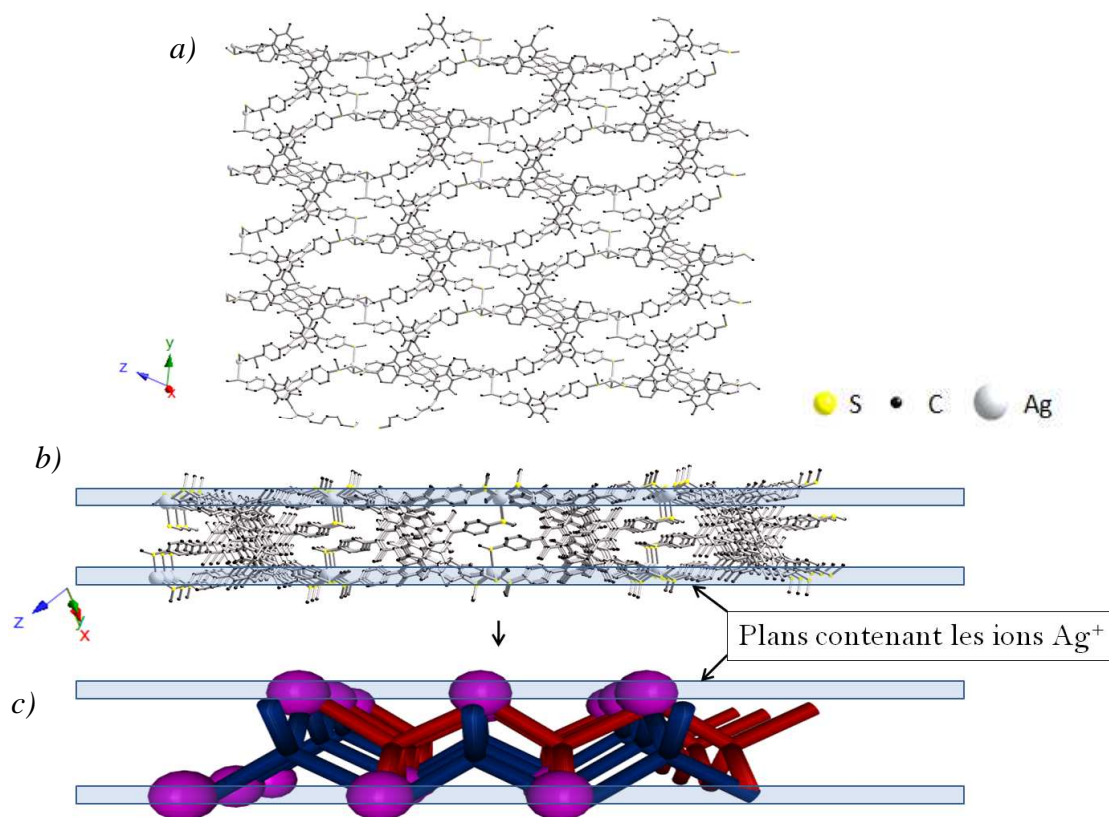


Les atomes d'argent et leur anion triflate sont situés dans l'espace interplanaire -**figure 3.28 b)**- et aucune interaction notable n'est observée ni entre partie organique ni entre les ions argent de plans successifs, au regard de la distance qui les sépare ( $d_{\text{Ag-Ag}} = 5,73 \text{ \AA}$ ).

Ainsi ce réseau présente plusieurs niveaux d'organisation; le premier découle directement de la formation du réseau de coordination 2-D, le second provient de l'enchevêtrement de deux réseaux de coordination, formant ainsi des plans 2-D qui se compactent de manière décalée, dans la troisième direction de l'espace. Ce niveau important de compaction ne permet pas l'accès à d'éventuelles molécules de solvant, la preuve en est l'absence leur absence totale dans la structure et la valeur très réduite du volume libre potentiel calculé avec PLATON (3,6%) .

### 5.2.2. Réseau 2-D de formule $(\text{AgSbF}_6[\text{L18}])_n$

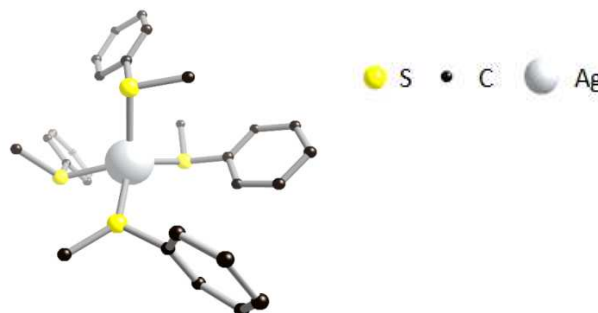
L'analyse par diffraction des rayons X des monocristaux incolores formés par l'interconnexion du tecton **L18** avec le sel d'hexafluoroantimonate d'argent(I) a révélé un réseau bidimensionnel cristallisant, identiquement au précédent produit **50**, dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1. Malgré ce point commun, la géométrie de ce réseau est différente du cas précédent. Ce réseau cationique bidimensionnel, noté **51**, résulte de la complexation itérative de quatre atomes de soufre, appartenant à quatre tectons indépendants, avec les cations  $\text{Ag}(\text{I})$  -figure 3.29 a) b) c)-.



**Figure 3.29.** a) Vue, selon l'axe  $a$ , du réseau **51**, formé par reconnaissance du tecton **L18** avec les atomes d' $\text{Ag}^{\text{I}}$ , b) vue du réseau selon une autre direction, parallèle au plan du réseau, c) représentation schématique du réseau vu selon le plan du réseau 2-D.

Les centres cationiques argent, tétracoordinés par quatre atomes de soufre indépendants, adoptent une géométrie de type pseudo-tétraédrique -**figure 3.31**-. Les valeurs des angles et distances dans sa sphère de coordination sont globalement homogènes. Les distances S-Ag varient de 2,52 à 2,60 Å et les angles S-Ag-S varient de 88,9 à 122,1 °. Dans un même réseau 2-D, ces atomes d'argent ne sont pas situés dans un même plan, mais forment deux plans différents, comme le montre la **figure 3.29 b) et c)**. Cependant, aucune interaction Ag-Ag n'est observée ni dans ni entre ces plans, au regard des distances les plus courtes les séparant ( $d_{\text{Ag-Ag}} = 8,90 \text{ \AA}$ ).

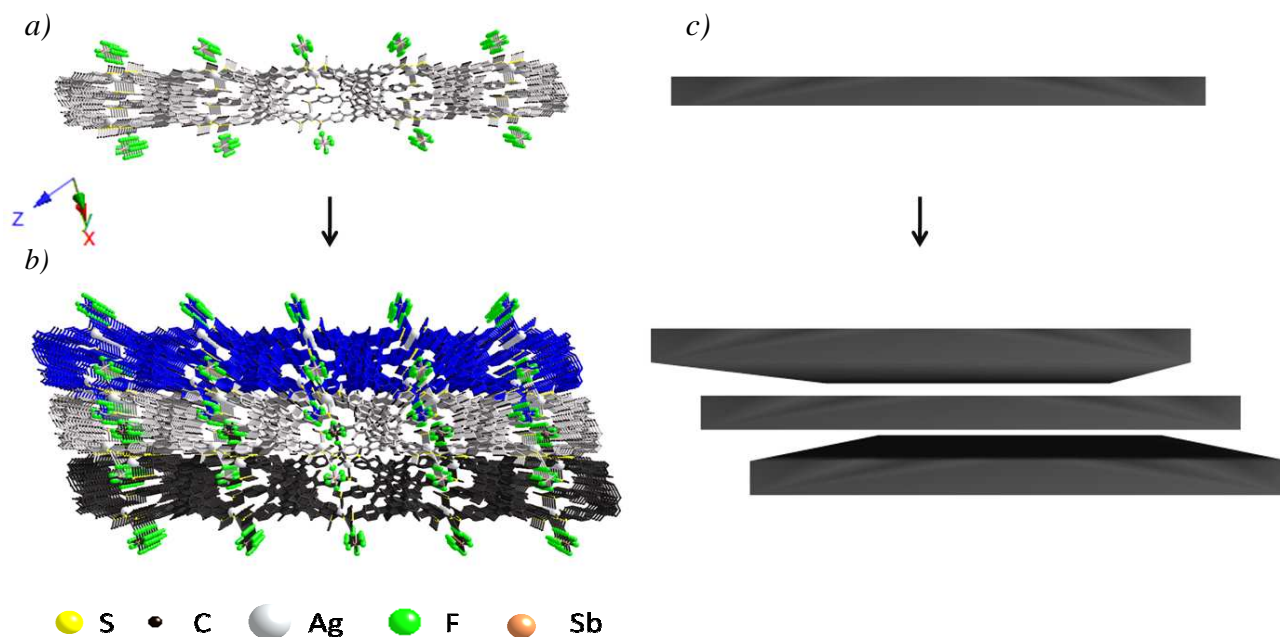
**Figure 3.30.** Zoom sur le centre métallique Ag<sup>I</sup> et son environnement



Les anions hexafluoroantimonate sont quant à eux présents pour des raisons de compensation de charge, de part et d'autre d'un plan 2-D. En effet, chaque plan de cations d'un feuillet possède son plan d'anions hexafluoroantimonate, situé légèrement en dehors du réseau 2-D, comme l'illustre la **figure 3.31.a)**.

L'empilement de ces feuillets neutres, composés du réseau cationique et de ces deux plans anioniques situés de part et d'autre du réseau cationique, se fait de manière légèrement décalé -**figure 3.31 b) c)**-. Il est intéressant de noter que les plans d'anions hexafluoroantimonate d'un feuillet sont inclus dans le feuillet cationique successif mais aucune interaction Ag-Ag n'est observée entre plans.

Identiquement à la structure **50** précédente, exempte de solvant, le volume libre accessible dans cette structure est relativement faible, malgré la présence de quelques molécules de dichloroéthane et de méthanol. Il est évident que la présence des anions volumineux hexafluoroantimonate dans les cavités du réseau comble le volume vacant dans la structure et minimise ainsi son volume libre potentiellement accessible, dont la valeur, calculée avec le logiciel Platon, est de seulement 15 %.



**Figure 3.31.** a) Représentation d'un réseau 2-D le long du plan du réseau, mettant en évidence le réseau cationique et les deux plans de contre-anion de part et d'autre du réseau, b) vue, selon le même axe, de l'empilement décalé de ces réseaux 2-D, c) représentation schématique du décalage interplanaire.

## 6. Interprétation des résultats

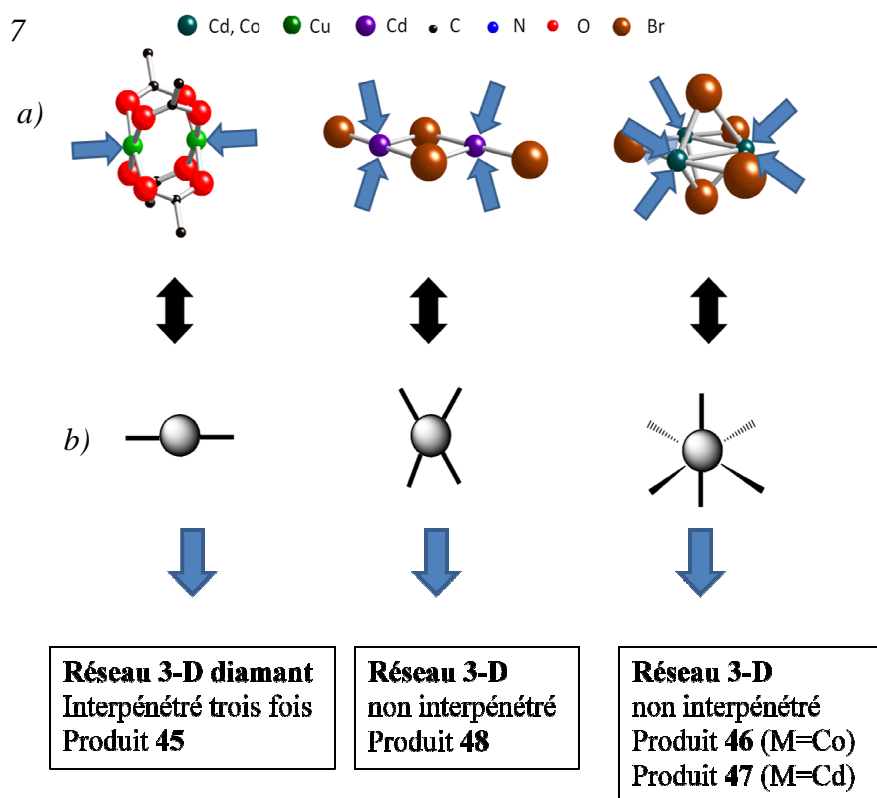
Nous avons vu tout au long de ce chapitre qu'il était possible de générer des réseaux moléculaires métallo-organiques auto-assemblés dont l'itération du processus de reconnaissance était étendue, comme souhaité, dans au moins deux dimensions de l'espace. Nous avons aussi constaté que la liberté conformationnelle gouvernant l'orientation relative des sites de coordination jouait un rôle majeur sur la dimensionnalité des architectures polymériques obtenues et sur leurs caractéristiques structurales.

Il s'est avéré que seuls deux des tectons synthétisés, **L18** (*4-Ph-SMe*) et **L19** (*4-Pyridine*) ont permis l'obtention de polymères de coordination cristallins analysables par diffraction des rayons X, même si, de manière générale, leur pouvoir diffractant s'est avéré faible. Ces problèmes récurrents d'analyses sont d'autant plus marqués que le volume libre dans ces structures est important. Il est à noter que les deux autres tectons **L22** (*4-Pyridine-ox*) et **L21** (*4-Ph-CN*), ont eux aussi bel et bien permis l'obtention d'un nombre important de

monocristaux résultant de leur auto-assemblage avec des sels métalliques, mais malheureusement aucun d'eux n'a montré un pouvoir diffractant suffisant pour être analysé.

- Le premier tecton étudié dans ce chapitre (**L19** (*4-Pyne*)) est, comme nous l'avons vu, un tecton pseudo-tétraédrique au **degré de liberté très faible** dans le processus de coordination.

L'utilisation de ce tecton dans la confection de polymères infinis a ainsi permis d'atteindre notre premier objectif, à savoir l'élaboration de matériaux métallo-organiques où l'interaction de coordination s'étend dans les trois directions de l'espace. La dimensionnalité des réseaux obtenus revêt ainsi un fort aspect prédictif, même si la géométrie adoptée par les centres métalliques est souvent plus aléatoire que contrôlable, comme dans le cas des réseaux **46-48** –**figure 3.32 b) c)**- Par contre, dans le réseau diamant **45** obtenu avec l'acétate de cuivre - **Figure 3.32 a)**- la géométrie et la dimensionnalité du réseau obtenu sont des caractéristiques rigoureusement contrôlables et prévisibles. Néanmoins, dans toutes ces structures, le degré d'interpénétration n'est ni contrôlable, ni prévisible.



**Figure 3.32.** a) Représentation des géométries de coordination des centre métalliques dans les réseaux obtenus avec le tectons **L19** dans les réseaux **45-48**, b) représentation de la topologie des tectons métalliques dans ces réseaux.

Ainsi, dans ces matériaux, c'est l'information géométrique apportée par le tecton organique **L19** qui est responsable de l'itération du processus de reconnaissance dans les trois dimensions de l'espace. La dimensionnalité de ces réseaux (produits **45-48**) est ainsi un paramètre encodé au sein même de la composante organique du système.

**Le second objectif**, qui prévoyait la formation de vastes espaces interstitiels vacants entre la charpente moléculaire des matériaux, a de même été atteint. L'utilisation de ce tecton de grande taille (taille imposée par les distances entre hétéroatomes adjacents ( $d = 8,38 \text{ \AA}$ ) et opposés ( $d = 15,15 \text{ \AA}$ )) a permis de générer des matériaux offrant un volume libre potentiellement accessible considérable. En effet, les volumes libres potentiellement accessibles dans les réseaux **45**, **46**, **47** et **48** sont ainsi, respectivement, de **49,7%**, **57,3%**, **56,0%** et **46,9%**. Ces espaces vacants peuvent se présenter sous la forme de pores sphériques dans le cas des structures **46** et **47** ou de canaux dans les structures **45** et **48**. Les dimensions de ces espaces vacants sont directement imposées par la taille des ligands, la topologie des réseaux, ainsi que par l'interpénétration dans le cas de la structure diamant **45**. Ces caractéristiques structurales valident ainsi notre stratégie d'approche d'élaboration de matériaux potentiellement intéressants pour leur propriété de porosité.

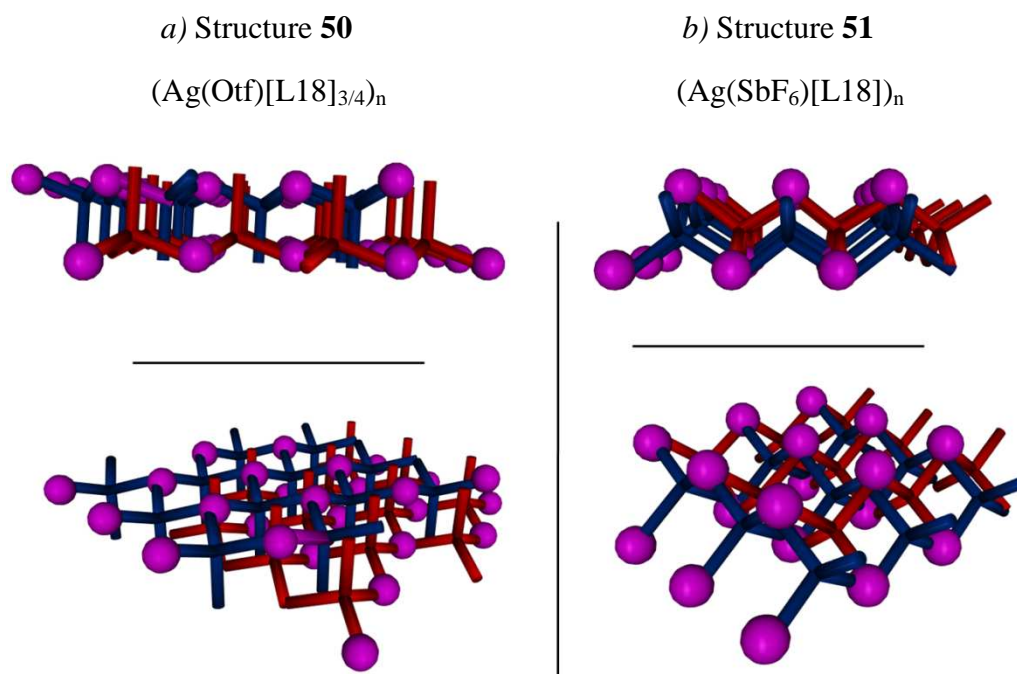
**Le troisième objectif** prévoyait idéalement une stabilité de ces matériaux après évacuation de leur contenu en solvant et idéalement la réversibilité du processus de piégeage. Les analyses en diffraction sur poudre effectuées après évacuation des solvants dans toutes ces structures métallo-organiques ont montré dans tous les cas une perte totale de cristallinité et une instabilité des cristaux à l'air ambiant. En outre, les expositions ultérieures des échantillons désolvatés à différents solvants n'ont pas permis de les recapturer dans les structures.

Concernant le tecton **L18** (*4-Ph-SMe*), sa géométrie, dépendante de l'orientation relative entre doublets des atomes de soufre, s'avère être moins figée que le tecton **L19**. En effet, les hétéroatomes présentent un certain degré de liberté dans l'orientation de la liaison de coordination.

Nous avons pu constater que cette liberté d'orientation ne permettait pas d'obtenir, par auto-association avec des sels d'argent, des réseaux 3-D préférentiellement souhaités, mais 2-D. Dans ces réseaux 2-D obtenus par interconnexion avec des sels d'argent (produits **50** et **51**), nous avons constaté que leur topologie était corrélable à la nature du contre-anion associé au cation argent. En effet, lorsqu'il est coordinant (TfO<sup>-</sup>), il bloque une des positions libres de

l'argent, qui se lie ainsi à trois unités de coordination distinctes. Dès lors, chaque ligand tétrasite présente une unité de coordination laissée vacante qui se positionne d'un même côté du réseau de coordination formé. Les espaces libres inter-tectons localisés dans ce réseau 2-D sont alors comblés par les unités de coordination vacantes d'un autre réseau. L'enchevêtrement de deux réseaux de coordination –**figure 3.33 a)**- forme de la sorte un plan 2-D.

Lorsque le contre-anion est non-coordinant ( $\text{SbF}_6^-$ ), comme dans le cas du réseau 2-D **51** obtenu avec l'hexafluoroantimonate d'argent, quatre soufres indépendants le connectent et le réseau 2-D formé permet l'interaction de chaque unité coordinante avec le cation argent –**figure 3.33 b)**-.



**Figure 3.33.** a) Représentation schématique de la topologie du réseau 2-D **50** obtenu avec  $\text{Ag}(\text{Otf})$  et de l'enchevêtrement de deux réseaux 2-D, b) représentation schématique de la topologie du réseau **51** obtenu avec le tecton **L18** et  $\text{Ag}(\text{SbF}_6)$

Néanmoins, le second objectif, prévoyant la formation de vastes espaces libres dans le solide n'a pas pu être atteint. En effet, le réseau **50** présente une compaction importante et dès lors un très faible volume poreux (3,6%). De même, dans le réseau **51**, les cavités formées sont

occupées en grande partie par les anions volumineux hexafluoroantimonate, ne permettant d'obtenir les caractéristiques structurales souhaitées.

## 7. Conclusion

Après avoir mis au point la synthèse d'une famille de composés à structure imposée entièrement caractérisés par RMN- $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , point de fusion, analyse élémentaire et diffraction des rayons X, nous avons étudié leur capacité à former, par auto-assemblage avec des sels métalliques variés, des réseaux de haute dimensionnalité.

Comme escompté, l'emploi du tecton **L19** dans la confection de réseaux a ainsi permis l'obtention de matériaux auto-assemblés métallo-organiques aux caractéristiques structurales intéressantes et remplissant les objectifs de départ :

- **Les réseaux métallo-organiques** formés sont **3-D**, donc potentiellement plus robustes que les réseaux de plus basses dimensionnalités. Cette dimensionnalité est directement imposée par la prédisposition géométrique et la rigidité du tecton **L19**.
- **Les volumes libres** de toutes les structures 3-D obtenus sont **très importants** (entre 47 et 57 %) et y sont emprisonnées des quantités importantes de solvant. C'est dans ce cas la topologie et la taille des ligands qui permettent d'atteindre des valeurs si importantes de volume libre.

Par ces deux caractéristiques majeures, ces structures moléculaires se sont avérées être de bon candidats pour la capture de grandes quantités de molécules volatiles de façon réversible.

Malheureusement, la stabilité de ces réseaux s'est avérée faible. En effet, l'évacuation des solvants affecte l'intégrité de l'architecture moléculaire, qui n'est plus capable de recapturer les solvants initialement présents lors de sa formation en solution.

L'auto-assemblage du tecton **L18**, rigide mais plus libre dans l'orientation des doublets coordinants, permet un moins bon contrôle de la dimensionnalité des réseaux résultants de son auto-assemblage avec des sels d'argent, qui sont tous 2-D. Nous avons constaté que la topologie du réseau est ainsi contrôlable selon l'anion utilisé et que ces réseaux, présentant un fort compactage, n'en faisait pas de bons candidats pour l'application souhaitée.



A la suite de ces résultats, nous avons constaté que, plus la rigidité du ligand était accrue, plus la prévision sur la dimensionnalité du réseau résultant de l'auto-assemblage était fiable, même si la topologie d'assemblage n'a pas toujours pu être prédite, sauf pour le réseau diamant **45**.

De plus, au regard de la faible robustesse des structures polymériques métallo-organiques obtenues, nous ne pouvons que constater qu'un fort volume libre accessible, même s'il peut s'avérer utile dans l'application visée, a tendance à fragiliser la charpente moléculaire de l'édifice cristallin, qui une fois vidée de son contenu en solvant, ne maintient pas son intégrité structurale.

**8. Références :**

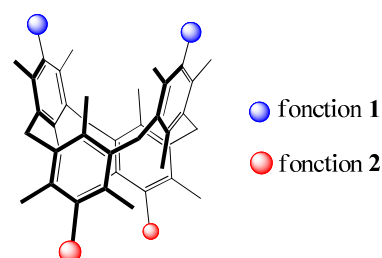
1. N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866.
2. C.Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A.De Cian, N.Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 802.
3. C.Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A.De Cian, N.Kyritsakas-Gruber, *New. J. Chem.*, **2001**, 25, 207.
4. N. E. Leadbeater, M.Marco *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 888.
5. A.K. Sharma, K.Gowdahalli, J. Krzeminski, S. Amin, *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 8987.
6. N. E. Leadbeater, R.J. Smith, *Org. Lett.*, **2006**, 8, 4589.
7. C. O. Kappe, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 6250.
8. M. Larhed, C. Moberg, A. Hallberg, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 717.
9. R.W. Murray, K. Iyanar, J. Chen, J. T. Wearing, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8099.
10. T. Ishiama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7508.
11. K. A. Hirsch., S. R. Wilson, J. S. Moore, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 2960.
12. S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. De Cian, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.*, **2002**, 218.
13. P. van der Sluis, A. L. Speck, *Acta Cryst.*, **1990**, A46, 194.
14. V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Cianib D. M. Proserpio V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 377.
15. S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.
16. I.A. Baburina, V.A. Blatova, L. Carluccib, G. Cianib, D.M. Proserpio, *J. of Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2452.
17. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120.
18. C. B. Aakeroy and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 397.
19. V. A. Russell and M. D. Ward., *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1654.
20. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. de Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
21. P. Metrangolo, F. Meyer, T.Pilati, D. M. Proserpio, G. Resnati, *Chem. Eur. J.*, **2007**, 13, 5765.
22. G. Huang, C.Tsang, Z. Xu, K. Li, M. Zeller, A. D. Hunter, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 1444.
23. X. Bu, W. Chen, M. Du, K. Biradha, W.Wang, R.Zhang *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 437.
24. A. J. Blake, N. R. Champness, S. M. Howdle, P. B. Webb, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 1035.

25. X. Delaigue, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, A. De Cian, J. Flischer, *Chem. Comm.*, **1995**, 609.
26. P. Rao, O. Enger, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 1503.
27. H. Akdas, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, A. Bilyk, B. W. Skelton, G. A. Koutsantonis, I. Murray, J. M. Harrowfield, A. H. White, *Chem. Comm.*, **2002**, 1042.

## 1. Objectifs et stratégie

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre a été la conception et l'étude structurale d'architectures métallo-organiques auto-assemblées à base de **tectons organiques différenciés Nord-Sud**, construits à partir de l'unité [1.1.1.1]métacyclophane **-figure 4.1-**. Cette famille de tectons sera ainsi caractérisée par la présence de fonctionnalités de natures distinctes de part et d'autre du plan moyen du métacyclophane.

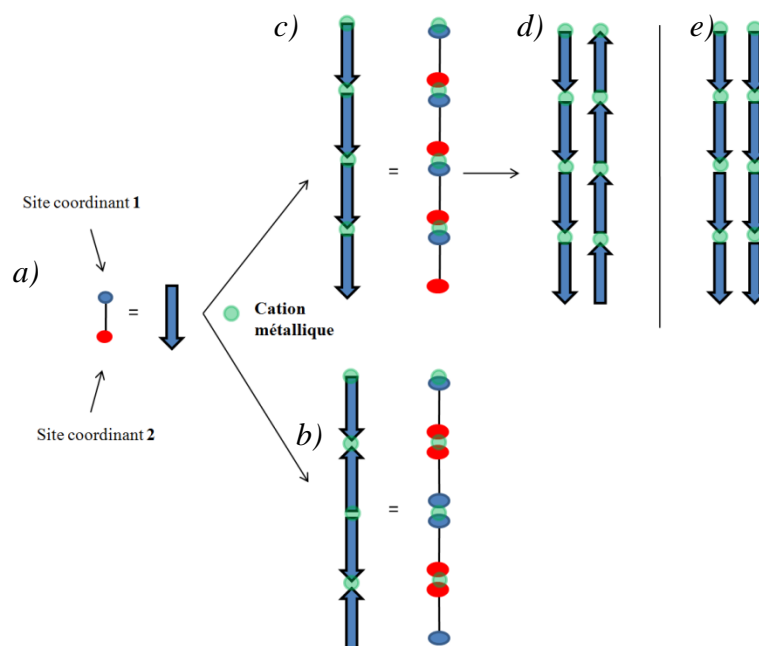
**Figure 4.1.** Représentation schématique d'un métacyclophane différencié Nord-Sud.



Cette caractéristique, qui impose la présence d'une **polarité** au sein des tectons, peut être exploitée afin de concevoir des réseaux **directionnels** et éventuellement de cristaux **polaires** (non-centrosymétriques). Ce type de cristaux trouve des applications dans certains domaines, notamment l'optique non-linéaire <sup>1,2</sup>, la pyro- ou la piézo-électricité.

En effet, une des approches permettant l'obtention de cristaux orientés met en jeu l'association de ces **tectons polaires** avec un cation métallique, ce dernier jouant le rôle d'élément structurant permettant l'arrangement dans une même direction des tectons polaires dans la ou les directions dans lesquelles s'itèrent l'interaction de coordination. Néanmoins, la réalisation de structures cristallines orientées dans les **trois dimensions** de l'espace de manière contrôlée reste encore un challenge.<sup>3-21</sup>

**Figure 4.2.** a) Représentation schématique d'un ligand ditopique dissymétrique, b) Représentation d'un réseau 1-D non directionnel, c) représentation d'un réseau 1-D directionnel, d) représentation de l'arrangement anti-parallèle des réseaux 1-D dans un cristal apolaire, e) représentation de l'arrangement entre réseaux 1-D dans un cristal polaire (représenté ici dans uniquement deux dimensions).



Comme exposé schématiquement sur la **figure 4.2** avec l'exemple simple d'un tecton ditopique différencié –**figure 4.2 a)**- s'associant avec un métal présentant deux sites libres divergents, il est possible d'obtenir des réseaux 1-D –**figure 4.2 b) c)**-.

- Le réseau 1-D peut ainsi être **directionnel** si les sites de coordination interagissent en concert sur le cation métallique –**figure 4.2 c)**-, ou **non directionnel** si les deux sites de coordination agissent de manière indépendante avec le métal –**Figure 4.2 b)**-. Il est ainsi possible d'obtenir la formation des deux types de réseaux et c'est à la fois la stabilité du réseau et le mode de coordination qui va guider la l'obtention du type de réseau.

- Si le réseau 1-D obtenu est **directionnel** –**figure 4.2 c)**-, il est alors possible d'obtenir un cristal polaire, mais uniquement si l'arrangement de ces réseaux se fait de manière parallèle et donc si les réseaux consécutifs sont orientés dans la même direction dans les deux autres dimensions –**figure 4.2 e)**-. A contrario, ces réseaux peuvent s'arranger de manière *anti*-parallèle –**figure 4.2 d)**-. Dans ce cas, la polarité n'est pas obtenue dans l'ensemble du cristal. Cette organisation inter-réseaux dépend de la stabilité du cristal et résulte donc de l'effet de packing, plus difficile à contrôler, car mettant en jeu des interactions faibles entre éléments constitutifs des réseaux 1-D. Au sein de notre laboratoire, ce type de cristaux a toutefois pu être obtenu de manière contrôlée par la fonctionnalisation des tectons organiques avec des groupes chiraux et leur utilisation sous forme énantiomériquement pure lors de l'assemblage.<sup>18</sup>

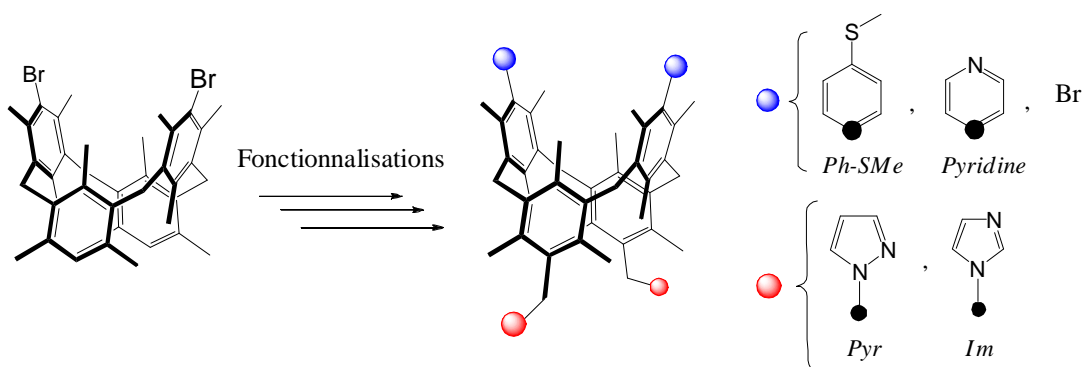
Ce raisonnement peut être extrapolé, et reste valable dans le cas des réseaux 2-D, qui peuvent présenter, par l'emploi de tels tectons polaires, une orientation dans les deux dimensions dans lesquels s'itèrent l'interaction de coordination. C'est ensuite la manière dont les plans 2-D formés s'arrangent dans la troisième dimension qui permettra ou non, l'émergence de cette caractéristique dans l'ensemble du cristal.

Le contrôle des associations métal-ligands menant à ce type de réseaux et éventuellement de cristaux exige une analyse et une étude de l'influence de la **nature des métaux** employés et des **caractéristiques géométriques et énergétiques** des tectons organiques. Les **caractéristiques structurales**, en l'occurrence la topologie et l'orientation des architectures supramoléculaires, seront examinées afin d'établir les éventuelles corrélations entre celles-ci et propriétés structurales des briques initiales.

Afin de faciliter ces corrélations et d'éventuellement prévoir et contrôler les caractéristiques structurales des systèmes auto-assemblés, nous souhaitons pourvoir ces tectons de fonctions coordinantes ayant déjà été utilisées avec succès lors de nos travaux antérieurs dans la conception d'architectures auto-assemblées :

- **La fonction 1** –Cf **figure 4.1**-, voulue **rigide**, est le groupement inerte bromo ou des unités coordinantes rigides de type 4-pyridine ou 4-méthylthiophényle – **figures 4.3**-.
- **La fonction 2**, souhaitée **flexible**, est un des deux diazoles : les unités imidazolyle ou pyrazolyle, qui seront séparées du cœur métacyclophane par la jonction flexible méthylène –**figure 4.3**-.

Afin de permettre une synthèse aisée de ce type de tectons et de pouvoir fonctionnaliser de manière indépendante chaque pôle du cyclophane sans trop de difficultés synthétiques, le dérivé dibromo-[1.1.1.1] métacyclophane **22** (*2Br-2H*) nous a semblé être le précurseur de choix. En effet, la distinction dans la nature et la réactivité des fonctionnalités de chacun des pôles (**Ar-H** et **Ar-Br**) permet la conception des tectons cibles exposés sur la **figure 4.3** ci-dessous.



**Figure 4.3.** Représentation schématique des fonctionnalisations du précurseur **22**.

Le cumul de ces possibilités de fonctionnalisation donne ainsi l'accès à six tectons différents que l'on peut séparer en deux catégories :

- Deux seraient **syn-disubstitués** –(*2Br-2Pyr*) et (*2Br-2Pyr*)- et seraient de ce fait les équivalents *syn*-disubstitués des tectons tétrasubstitués **L6** (*4-Im*) et **L7** (*4-Pyr*) précédemment étudiés dans le chapitre 2. Ces tectons seront ainsi pourvus sur les

deux positions adjacentes d'un pôle, de groupements flexibles imidazole ou pyrazole, et sur l'autre pôle, d'atomes de brome, inertes *vis-à-vis* des métaux.

Ces deux tectons pourraient permettre, par la connaissance acquise du mode de reconnaissance de leurs analogues tétrasubstitués **L6** (*4-Im*) et **L7** (*4-Pyr*) avec certains sels de métaux de type  $MX_2$ , l'élaboration d'architectures moléculaires de **dimensionnalité et géométrie prédictibles** par auto-assemblage. De plus, leur polarité intrinsèque pourrait éventuellement être exploitée pour obtenir des réseaux orientés et des solides cristallins polaires.

- Les quatre autres tectons cibles seraient **hétérobisites (connectivité 2,2)** – (*2Pyridine-2Pyr*), (*2PhSMe-2Pyr*), (*2Pyridine-2Im*) et (*2PhSMe-2Im*)- et construits à base de deux types d'unités de coordination distinctes à chaque pôle.

L'emploi de tels tectons, ne présentant pas de centre d'inversion, permet aussi d'envisager l'élaboration de réseaux et de cristaux orientés.

## 2. Synthèse et caractérisations

### 2.1 Synthèse

Le composé de départ **23** (*2Br-2H*), déjà synthétisé par C. Klein<sup>22</sup>, s'obtient en deux étapes à partir du produit **9** déjà présenté et synthétisé dans les travaux exposés dans le chapitre 2. Par sa condensation ultérieure avec le mesitylène **1**, en présence de  $SnCl_4$  dans du nitroéthane, il est possible d'obtenir un mélange des produits mono- et di-bromé **23**. La séparation par chromatographie sur colonne de ces deux produits s'est avérée impossible à réaliser en raison de la très faible différence de rétention frontale. Néanmoins, une purification par des précipitations successives dans du THF à chaud permet d'obtenir le produit **23** suffisamment pur pour analyse.

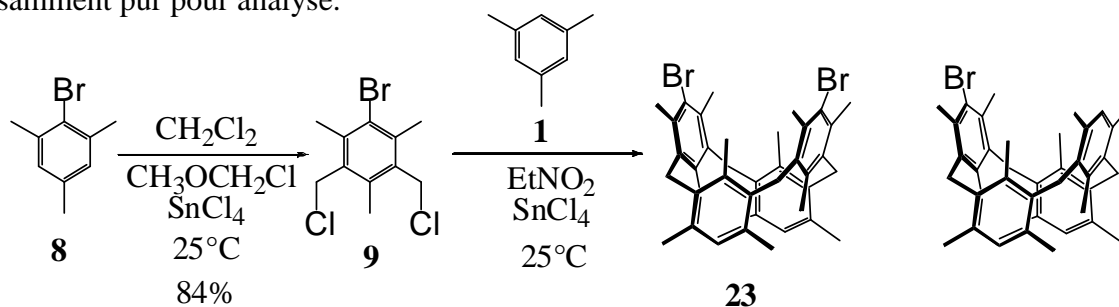
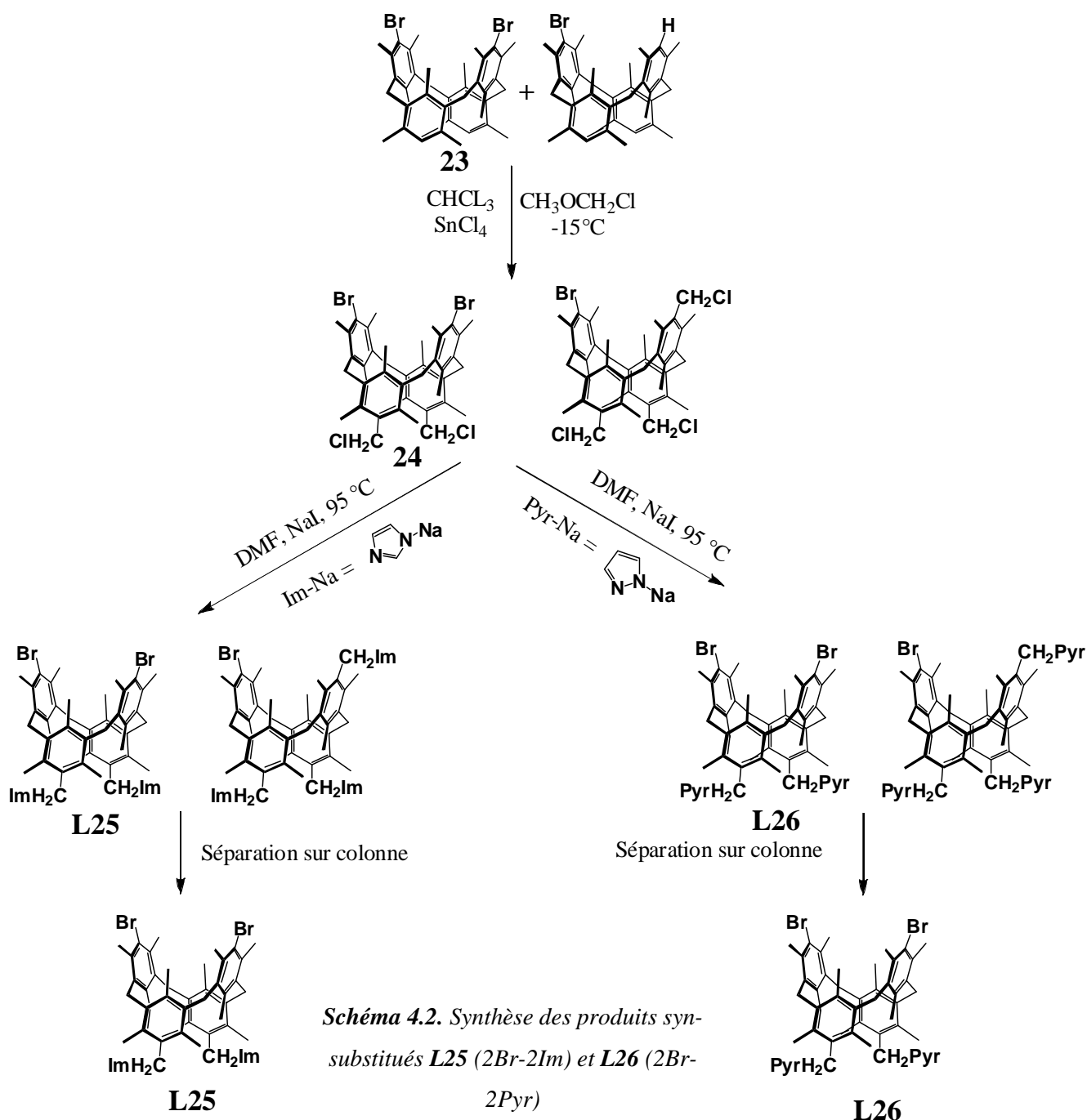


Schéma 4.1. Synthèse du précurseur **23**

Pour des raisons pratiques, le produit **23** (2Br-2H) a été employé non purifié dans la synthèse des tectons cibles. Ainsi, à l'issue des étapes de fonctionnalisation, la purification des produits *syn*-disubstitués **L25** et **L26** -schéma 4.2- par chromatographie sur colonne s'avère beaucoup plus efficace que la laborieuse purification du produit de départ **23**.

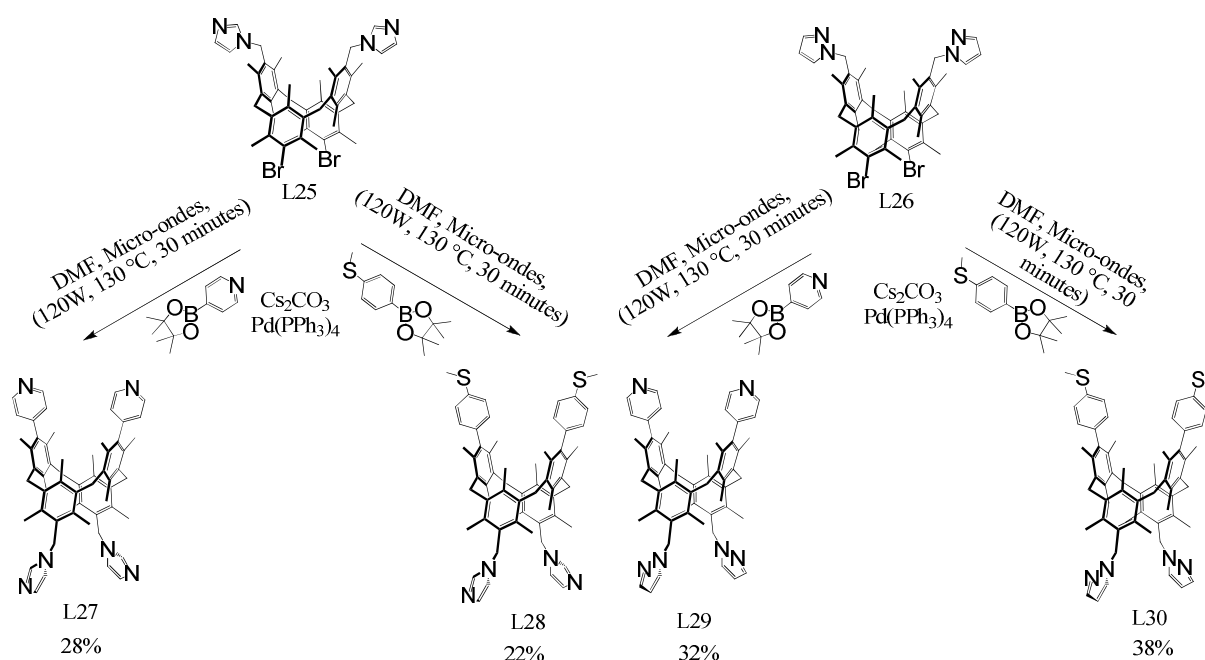
La première étape de synthèse, qui s'effectue à partir du mélange des produits mono- et dibromé **23** (2Br-2H) est identique à celle mise en place pour la synthèse du dérivé tétrachloro(méthyl)-métacyclophane **3** (4-CH<sub>2</sub>Cl).



*Schéma 4.2. Synthèse des produits *syn*-substitués **L25** (2Br-2Im) et **L26** (2Br-2Pyr)*



Elle s'effectue en effet par action de chlorométhyl-méthyléther dans du chloroforme en présence de  $\text{SnCl}_4$  à  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . Le mélange obtenu des produits trichlorométhylés et dichlorométhylés **L24** ( $2\text{Br}-2\text{CH}_2\text{Cl}$ ) est ensuite traité avec du pyrazolate ou de l'imidazolate de sodium dans de la DMF sèche à  $95\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 24 heures, pour aboutir respectivement aux produits **L25** ( $2\text{Br}-2\text{Im}$ ) et **L26** ( $2\text{Br}-2\text{Pyr}$ ) ainsi qu'aux produits trisubstitués non souhaités. La séparation de ces produits sur colonne de silice permet l'obtention des produits désirés syn-disubstitués **L25** ( $2\text{Br}-2\text{Im}$ ) et **L26** ( $2\text{Br}-2\text{Pyr}$ ) purs avec des rendements respectifs de 21 et 22 %, calculés par rapport au produit de départ **8**.



**Schéma 4.3.** Synthèses des tectons hétérosites **L27-L30** à partir des tectons syn-substitué **L25** et **L26**.

La dernière étape de synthèse, menant aux tectons hétérosites ciblés (**L27-L30**) - **schéma 4.3**-, est une réaction de couplage de type Suzuki, dont les conditions de réaction sont identiques à celles employées pour former les tectons tétrasites présentés dans le chapitre 3. Malgré cette analogie, ces réactions, mettant en jeu un double couplage, présentent des rendements bien moins élevés que les couplages quadruples menant aux produits **18-21**. La présence des unités coordinantes azotées pyrazolyle ou imidazolyle sur les molécules de départ **L25** ( $2\text{Br}-2\text{Im}$ ) et **L26** ( $2\text{Br}-2\text{Pyr}$ ) est sans doute à l'origine de ces rendements faibles. En effet, il est possible que la capacité de ces unités diazolye à former des complexes avec le palladium perturbe le cycle catalytique permettant le couplage. Ainsi les tectons **L27** ( $2\text{Pyridine}-2\text{Im}$ ), **L28** ( $2\text{PhSMe}-2\text{Im}$ ), **L29** ( $2\text{Pyridine}-2\text{Pyr}$ ) et **L30** ( $2\text{PhSMe}-2\text{Pyr}$ ) sont obtenus avec des rendements respectifs de seulement 28%, 22%, 32%, et 38% sur la dernière

étape de synthèse et avec des rendements globaux de 6%, 5%, 7% et 8% (calculés relativement à la quantité de produit de départ **8**).

## 2.2. Caractérisations

Ces 6 nouveaux tectons **L25-L30** ont été caractérisés par analyse élémentaire ainsi qu'en RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Par contre, aucun d'eux n'a permis l'obtention de monocristaux analysables par diffraction des rayons X.

Les spectres RMN- $^1\text{H}$  de ces ligands en solution dans  $\text{CDCl}_3$  montrent des signatures simples. La relative simplicité des spectres reflète à nouveau le haut degré de symétrie de ces molécules en conformation 1,3-alternée. Toutefois la distinction Nord-Sud amène une différenciation des protons du cœur métacyclophane ( $p\text{-CH}_3$ ,  $o\text{-CH}_3$  Ar- $\text{CH}_2$ -Ar) qui donnent des signaux dédoublés par la perte de symétrie qu'elle entraîne.

Composés	$p\text{-CH}_3$ (s)	$o\text{-CH}_3$ (s)	Ar- $\text{CH}_2$ -Ar	Divers
<b>23 (2Br-2H)</b>	1,12; 1,17	2,33; 2,60	3,91 (d); 4,06 (d)	6, 81 (s) Ar-H
<b>24 (2Br-2CH<sub>2</sub>Cl)</b>	1,06 ; 1,14	2,45 ; 2,59	4,05 (s)	4,72(s) Ar- $\text{CH}_2$ -Cl)
<b>L25 (2Br-2Im)</b>	1,11 ; 1,19	2,33 ;2,59	4,06 (s)	5,21 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Im 6,78 (s); 7,04 (s) ; 7,22 (s) H-Im
<b>L26 (2Br-2Pyr)</b>	1,15 ; 1,21	2,35 ; 2,62	4,09 (s)	5,45 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Pyr 6,16 (bs); 6,88 (bs); 7,57 (bs) H-Pyr
<b>L27 (2Pyridine-2Im)</b>	1,24 ; 1,31	2,06 ; 2,37	4,02 (d) + 4,10 (d)	5,24 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Im 6,81 (s) ; 7,08 (s) ; 7,23 (s) H-Im 7,06(bs), 8,68 (d); 8.71 (d) H-Pyridine
<b>L28(2PhSM<sub>e</sub>-2Im)</b>	1,23 ; 1,33	2,09 ; 2,36	4,02 (d) +4,10 (d)	2,56 (s) S- $\text{CH}_3$ 5,24 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Im 6,24(bs); 7,08 (d); 7,24 (d) H-Im 7,00 (dd); 7,03 (dd); 7,34 (m) H-Ph
<b>L29 (2Pyridine-2pyr)</b>	1,25 ; 1,31	2,05 ; 2,36	3,99 (d) ; 4,10 (d)	5,45 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Pyr 6,16(t); 6,87(d); 7,54 (d) H-Pyr 7,08 (m); 8,68 (d); 8,71 (bs) H-Pyridine
<b>L30(2PhSM<sub>e</sub>-2Pyr)</b>	1,29 ; 1,37	2,12 ; 2,40	3,99 (d) ; 4,10 (d)	2,57 (s) S- $\text{CH}_3$ 5,49 (s) Ar- $\text{CH}_2$ -Pyr 6,17(t); 6,90 (d); 7,60 (d) H-Pyr 7,05 (m); 7,37 (m) H-Ph

**Tableau 4.1.** Tableau récapitulatif des signaux caractéristiques RMN- $^1\text{H}$  à 25 °C et en ppm, des différents ligands différenciés Nord-Sud synthétisés (*s* = singulet, *bs* = singulet large, *d* = doublet, *t* = triplet) dans  $\text{CDCl}_3$ .

Les caractéristiques RMN-<sup>1</sup>H de tous ces composés sont regroupées dans le **tableau 4.1** précédent. Ils ont tous en commun une série de deux singulets (*p*-CH<sub>3</sub>) puis deux singulets (*o*-CH<sub>3</sub>) et deux doublets (système AB, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar). Seuls les protons des ponts Ar-CH<sub>2</sub>-Ar ne sont pas différenciés dans les composés **L25** (*2Br-2Im*) et **L26** (*2Br-2Pyr*).

### 3. Propriétés géométriques des tectons L25-L30

#### 3.1. Tectons syn-disubstitués L25 et L26

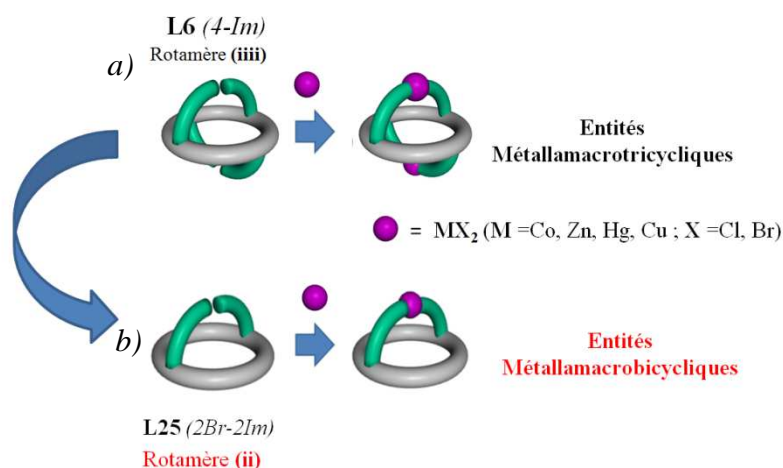
Comme leurs analogues tétrasubstitués **L6** (*4-Im*) et **L7** (*4-Pyr*), dont l'étude des propriétés géométriques a été abordée dans le chapitre 2, ces tectons syn-disubstitués peuvent présenter trois rotamères extrêmes ((**ii**), (**oi**), (**oo**)), dépendant de l'orientation relative, **o** ou **i**, des atomes d'azote coordinants -**figure 4.4**-.



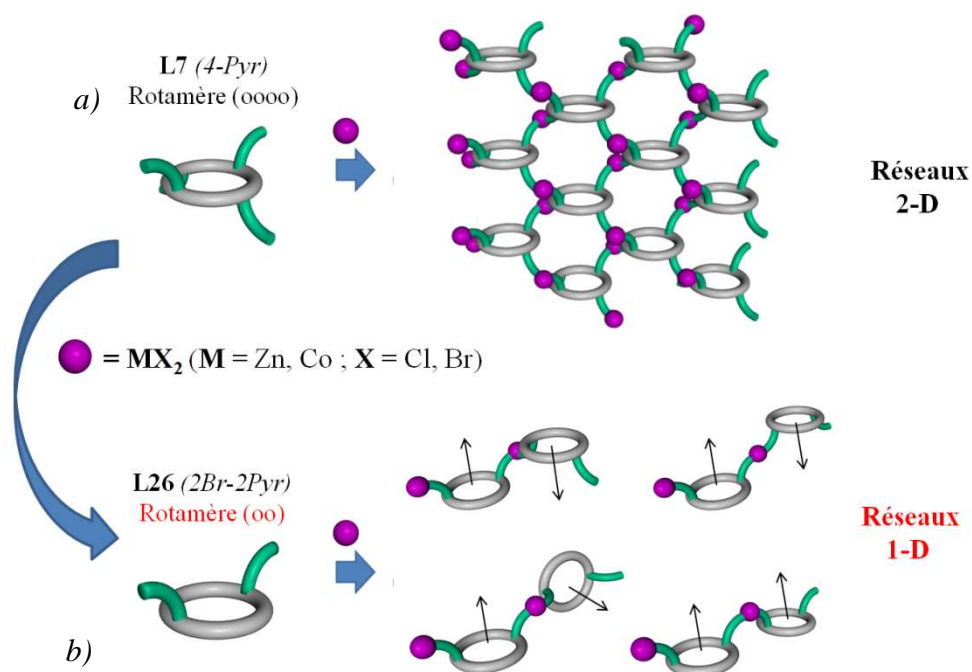
**Figure 4.4.** Représentation schématique des rotamères envisageables pour les tectons **L25** et **L26**.

- Si l'on part du principe que le mode de reconnaissance du tecton **L25** (*2Br-2Im*) est identique à celui observé pour son analogue tétrasubstitué **L6** (*4-Im*), il est possible de prédire qu'en présence de sels métalliques de type M<sup>II</sup>X<sub>2</sub> (M = Co, Zn, Cu, Hg ; X = Cl, Br), le ligand **L25** permettra la génération d'espèces métallabicycliques provenant du conformère (**ii**) -**figure 4.5 a) b)**-. Sous réserve d'obtenir les systèmes macrobicycliques escomptés, la topologie et la géométrie des systèmes résultants seraient dès lors prédictibles.

**Figure 4.5.** Représentations schématiques a) des entités obtenues par auto-assemblage du tecton **L6** avec des sels de métaux. b) du type d'entité attendue avec le tecton syn-di-substitué **L25**.



- De même, le tecton **L26** (2Br-2Pyr), dont l'analogue tétrasubstitué **L7** (4-Pyr) a permis la formation de réseaux 2-D avec certains sels métalliques de type  $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2$  (M = Co, Zn ; X = Cl, Br) –**figure 4.6 a**- a toutes les chances d'aboutir, par auto-assemblage avec ces mêmes sels, à des réseaux 1-D par adoption préférentielle de la conformation (oo) –**figure 4.6 b**-.



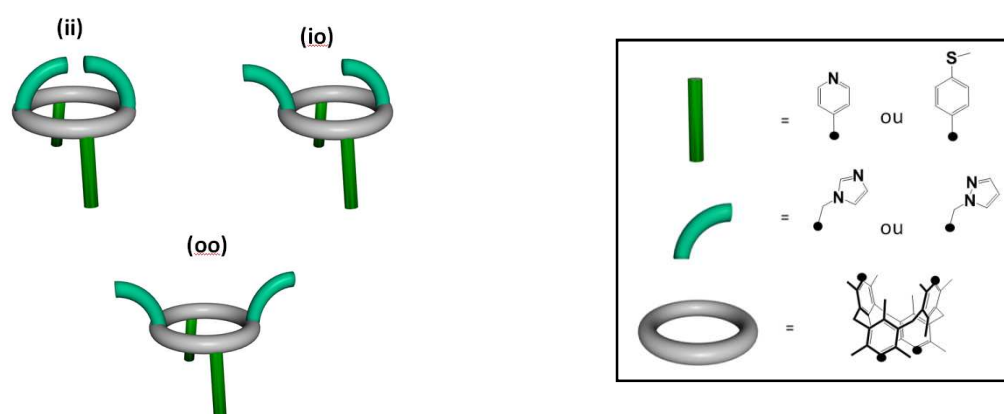
**Figure 4.6.** Représentations schématiques a) des réseaux 2-D obtenus avec le tecton **L7** en conformation (oooo) et des sels de métaux  $\text{MX}_2$ , b) de certains réseaux 1-D potentiellement concevables par emploi du tecton **L26**.

Toutefois, même si la dimensionnalité des réseaux peut sembler contrôlable, la disposition relative des cyclophanes le long du réseau est plus délicate à prédire en raison des faibles barrières d'énergie de rotation distinguant les différents réseaux 1-D. En effet, comme mis en

évidence sur la **figure 4.6 b**), différentes dispositions entre tectons organiques sont envisageables le long de l'axe des réseaux 1-D. Il est à noter que certaines de ces géométries permettent l'émergence d'une orientation en leur sein, qui découle directement de l'orientation entre plans moyens des cyclophanes le long de l'axe du réseau.

### 3.2. Tectons hétérosites L27-L30

Les quatre tectons hétérosites **L27-L30** sont quant à eux pourvus de deux types d'unités coordinantes de nature et de rigidité distincte. Le pôle flexible, présentant des unités pyrazolyle ou imidazolyle, présente dès lors trois rotamères ((**ii**), (**oi**), (**oo**)). Le pôle rigide est quant à lui pourvu d'unités au squelette rigide de type 4-pyridine ou 4-méthylthiophényle - **figure 4.7**-.



**Figure 4.7.** Représentation des tectons **L27-L30** et des rotamères envisageables du pôle flexible, fonctionnalisé avec les unités flexibles pyrazolyle ou imidazolyle.

L'auto-assemblage de ces tectons avec des cations métalliques peut théoriquement donner lieu à de nombreux types d'architectures moléculaires qu'ils seraient présomptueux de prédire à ce niveau tant les possibilités d'association sont multiples.

Toutefois, par les caractéristiques **géométriques** de ces tectons et leur polarité intrinsèque, il est envisageable de former des **réseaux de coordination orientés et polarisés**.

#### 4. Etude des architectures supramoléculaires auto-assemblées obtenues avec les tectons L25-L30.

Dans cette partie sont présentées les architectures supramoléculaires obtenues par auto-assemblage des tectons différenciés Nord-Sud, avec des sels de métaux de transition. Pour plus de lisibilité picturale, les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants, lorsqu'elles sont présentes dans la structure, sont omis, sauf si spécifiés. Il est également à noter que ne sont comparés les distances et les angles que lorsque l'incertitude de mesure sur les valeurs comparées reste raisonnable.

Cette partie a, pour plus de clarté, été divisée en deux sous-parties : la première -3.1- se focalisant sur les ligands *syn*-disubstitués L25 et L26, et la seconde -3.2- sur les tectons hétérosites L27-L30.

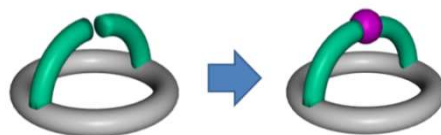
##### 4.1. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant les tectons *syn*-disubstitués L25 et L26.

Comme expliqué dans la partie 3.1 de ce chapitre et sur les figures 4.5 et 4.6, le tecton L25 (*2Br-2Im*) a été mis en présence avec les mêmes sels métalliques ayant permis la formation des entités distètes tricycliques par l'utilisation de son analogue tétrasubstitué L6 (*4-Im*). De même, le tecton L26 (*2Br-2Pyr*) a été mis en présence des mêmes sels ayant permis l'élaboration des structures poreuses 2-D par l'utilisation de son analogue L7 (*4-Pyr*). Les parties suivantes 4.1.1 et 4.1.2 présentent ces résultats et les analyses structurales des architectures moléculaires obtenues respectivement avec les tectons L25 et L26.

##### 4.1.1. Complexes discrets de formule $\text{MX}_2[\text{L25}]$ ( $\text{MX}_2 = \text{CoBr}_2, \text{ZnBr}_2, \text{CuBr}_2, \text{HgBr}_2, \text{CoCl}_2$ )

Par auto-assemblage du tecton L25 avec certains des sels métalliques employés, en l'occurrence ceux de type  $\text{M}^{\text{II}}\text{Br}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}$ ) et de même avec  $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ , ont été obtenus des monocristaux. Ces monocristaux sont incolores pour ceux obtenus avec les sels de mercure et de zinc, bleus pour ceux obtenus avec les sels de cobalt et jaunâtres pour ceux obtenus avec le bromure cuivrique. Conformément à nos attentes, les analyses en diffraction des rayons X de ces monocristaux ont révélé la présence, en plus de molécules de solvant,

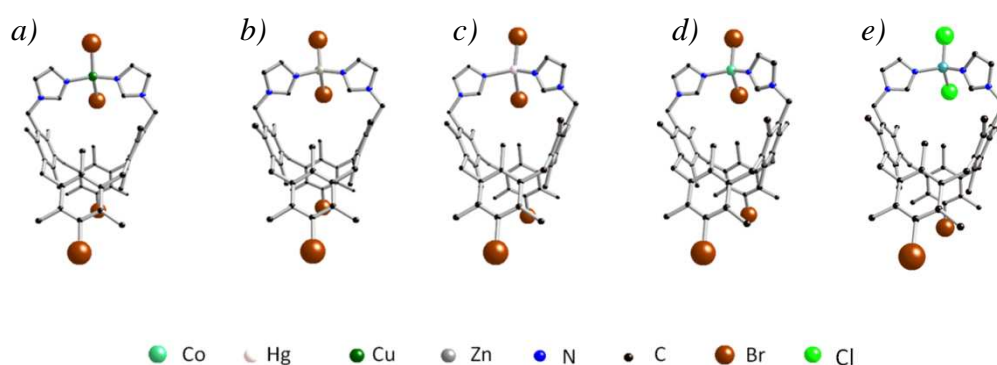
d'entités discrètes de type métallamacrobicycle, de formule  $MBr_2[L25]$  ( $M = Co, Zn, Cu, Hg$ ) et  $CoCl_2[L25]$ , représentées schématiquement sur la **figure 4.8**. Comme escompté, ces entités discrètes résultent de la coordination intramoléculaire des deux unités imidazolyle adjacentes avec les sels d'halogénure de métaux.



**Figure 4.8.** Représentation schématique de la formation d'un métallamacrobicycle à partir du tecton **L25** en conformation (ii) et d'un métal (en rose).

Les métallabicycles obtenus, dont les structures aux rayons X sont représentées sur la **figure 4.9**, sont notés produits **52** ( $CoCl_2[L25]$ ), **53** ( $CoBr_2[L25]$ ), **54** ( $Zn Br_2[L25]$ ), **55** ( $CuBr_2[L25]$ ) et **56** ( $HgBr_2[L25]$ ). Les solides cristallins obtenus, *isostructuraux* et *isotopologiques*, cristallisent tous dans le système triclinique (groupe d'espace P-1). En conséquence, tout comme leurs analogues métallamacrotricycliques, ces métallamacrobicycles ne présentent aucune symétrie en leur sein à l'état solide. Ils sont donc chiraux et le cristal formé est un racémate.

Les valeurs moyennes des angles et distances observées à l'état solide dans la sphère de coordination des métaux sont exposées dans le **tableau 4.2**.



**Figure 4.9.** Structures rayons X des métallamacrobicycles a) **55**, b) **54**, c) **56**, d) **53**, e) **52**.

Les distances et angles observés sont dans l'ensemble homogènes pour tous ces complexes et les géométries de coordination toutes pseudo-tétraédriques, exceptée celle du macrobicycle à base de bromure de cuivre, dont les angles autour du cuivre<sup>II</sup> tendent plus, relativement aux autres complexes, vers une géométrie carré plane.

M	Co(II)	Co (II)	Zn (II)	Cu (II)	Hg (II)
X/ n°	Cl 52	Br 53	Br 54	Br 55	Br 56
d <sub>N-M</sub> (Å)	2,00	2,08	2,01	1,96	2,30
d <sub>X-M</sub> (Å)	2,24	2,39	2,38	2,39	2,54
NMN (°)	113,2	115,2	112,5	138,5	106,6
XXM (°)	123,8	123,9	123,2	134,7	135,7
NMX (°)	105,0	104,5	105,3	97,8	102,9

**Tableau 4.2.** Valeurs moyennes des angles et distances dans la sphère de coordination des métaux

Tout comme leurs analogues métallatricycliques, obtenus avec le tecton **L6**, aucune interaction notable n'est observée entre les complexes à l'état cristallin et leur insolubilité n'a permis ni de les caractériser en solution ni d'effectuer des titrations afin de déterminer les constantes d'association métal-ligand.

#### 4.1.2. Auto-assemblage du tecton **L26** (2Br-2Pyr) avec des sels de métaux de type $M^{II}X_2$ (M = Zn, Co; X = Cl, Br)

L'auto-assemblage du tecton **L26** avec des sels de métaux de type  $MX_2$  (M = Co, Zn ; X = Cl, Br) dans des conditions d'auto-assemblage par diffusion lente (Cf partie expérimentale) a permis, pour tous ces sels, la formation de monocristaux analysables par diffraction des rayons X.

Avec les sels d'halogénure de zinc ( $ZnCl_2$  et  $ZnBr_2$ ) et de chlorure de cobalt ( $CoCl_2$ ), des réseaux *isostructuraux*, dont l'analyse structurale sera l'objet du prochain paragraphe 4.1.2.1., sont obtenus. Par contre, un réseau géométriquement différent est obtenu avec le bromure de cobalt ( $CoBr_2$ ), dont l'analyse structurale sera l'objet du paragraphet 4.1.2.2.

##### 4.1.2.1. Réseaux 1-D de formule $(M[L26]X_2)_n$ ( $MX_2 = ZnCl_2, ZnBr_2, CoCl_2$ )

Ainsi, par complexation, dans des conditions d'auto-assemblage, du ligand **L26** avec les sels de zinc  $ZnX_2$  (X = Cl, Br) et  $CoCl_2$ , sont obtenus des monocristaux bleus avec le sel de cobalt et incolores avec les sels de zinc. Comme escompté, l'analyse par diffraction des rayons X de ces monocristaux montre l'obtention de réseaux 1-D de même dimensionnalité et géométrie générale, de formule  $(MX_2[L26])_n$ . Les réseaux à base de zinc,  $ZnCl_2$  (**58**) et  $ZnBr_2$ ,

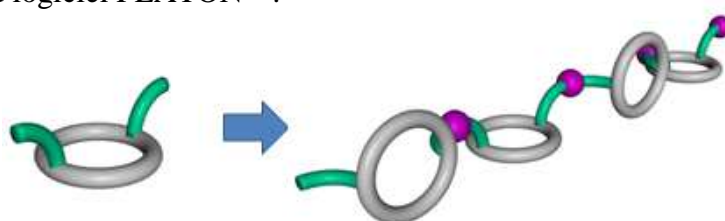


(59) sont *isostructuraux* et cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $Pbca$ ). Celui à base de  $CoCl_2$  (57), pourtant géométriquement identiques aux précédents, cristallise quant à lui dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/n$ ).

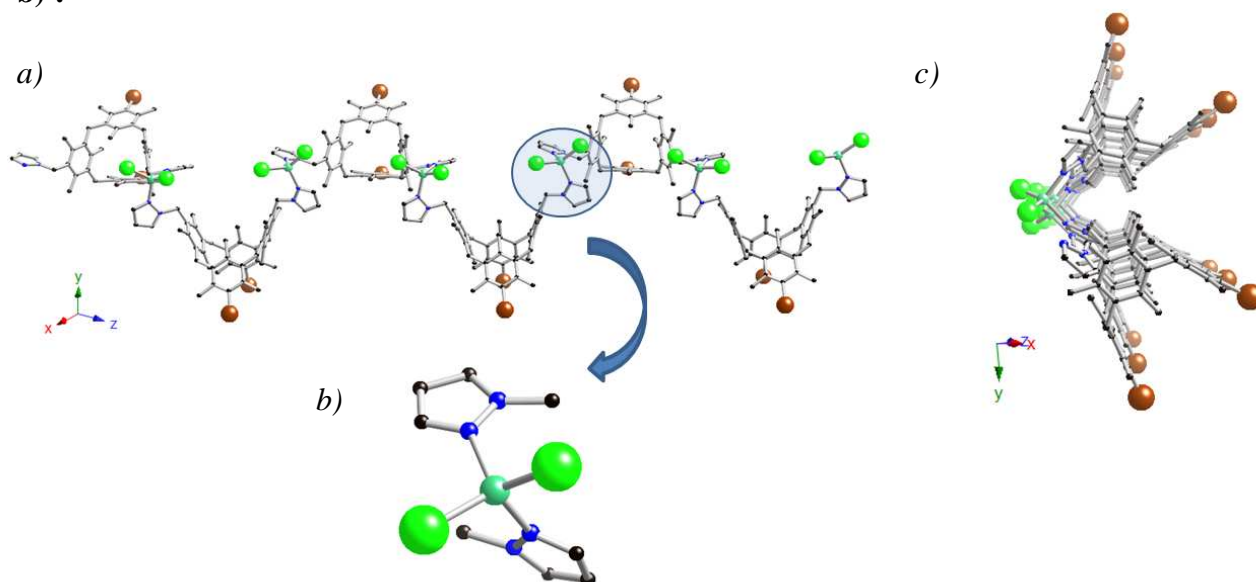
Toutes ces structures étant géométriquement identiques (même type de géométrie de réseaux et même arrangement des ces réseaux dans les deux dimensions restantes de l'espace) l'étude structurale suivante sera commune aux trois réseaux.

La représentation schématique de ces réseaux 1-D est exposée sur la **figure 4.10** et une portion de leur structure RX (produit 57) sur la **figure 4.11 a) et c)**- Il est à noter que ces structures, dont les affinements structuraux des données étaient difficiles, ont été résolues grâce à la procédure « squeeze » du logiciel PLATON<sup>23</sup>.

**Figure 4.10.** Représentation schématique des réseaux 1-D formés



Ces réseaux 1-D, notés produits 57 ( $CoCl_2[L26]_n$ ), 58 ( $ZnCl_2[L26]_n$ ) et 59 ( $ZnBr_2[L26]_n$ ), résultent de l'interconnexion de deux fonctions pyrazolyle indépendantes avec le cation métallique, qui conserve ses anions halogénures dans sa sphère de coordination -**figure 4.11 b)**-.



**Figure 4.11.** a) Vue perpendiculaire à l'axe du réseau 1-D 57, b) Sphère de coordination des métaux, ici représentée avec  $CoCl_2$ , c) vue parallèle à l'axe du réseau mettant en évidence l'inclinaison entre métacyclophanes.

Les centres métalliques adoptent tous une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique au regard du nombre de connecteurs et des angles et distances dans leur sphère de coordination-**tableau 4.3-**.

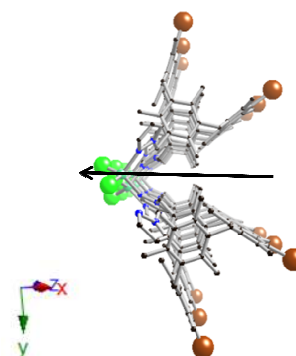
M	Co (II)	Zn (II)	Zn (II)
X/ n°	Cl 57	Cl 58	Br 59
d <sub>N-M</sub> (Å)	2,01	2,06	2,01
d <sub>X-M</sub> (Å)	2,23	2,22	2,35
NMN (°)	104,5	98,2	98,6
XXM (°)	120,5	121,3	120,44
NMX (°)	107,7	108,6	108,9

**Tableau 4.3.** Angles et distances moyens dans la sphère de coordination des métaux.

Les distances entre les hétéroatomes et les centres métalliques sont très homogènes et les angles proches des valeurs caractérisant le tétraèdre parfait (109,5 °). La distance inter-métaux dans ces réseaux 1-D est de 11,42 Å dans le réseau **57** -(CoCl<sub>2</sub>[L26])<sub>n</sub>-, 10,82 Å dans le réseau **58** -(ZnCl<sub>2</sub>[L26])<sub>n</sub>- et 10,90 Å dans le réseau **59** -(ZnBr<sub>2</sub>[L26])<sub>n</sub>-.

Le long de ces réseaux, chaque métacyclophane est orienté à 90 ° environ par rapport à ses deux voisins, comme l'illustre la **figure 4.11 a) et c)**. Le passage d'un métacyclophane à l'autre le long du réseau se fait ainsi par rotation de cet angle dans un sens alterné à chaque passage au cyclophane suivant. Par ce positionnement relatif entre tectons, les réseaux 1-D présentent une orientation perpendiculaire à leur axe, comme illustrée sur la **figure 4.12**.

**Figure 4.12.** Vue parallèle à l'axe du réseau 1-D, mettant en évidence son orientation dans la direction perpendiculaire à son axe.

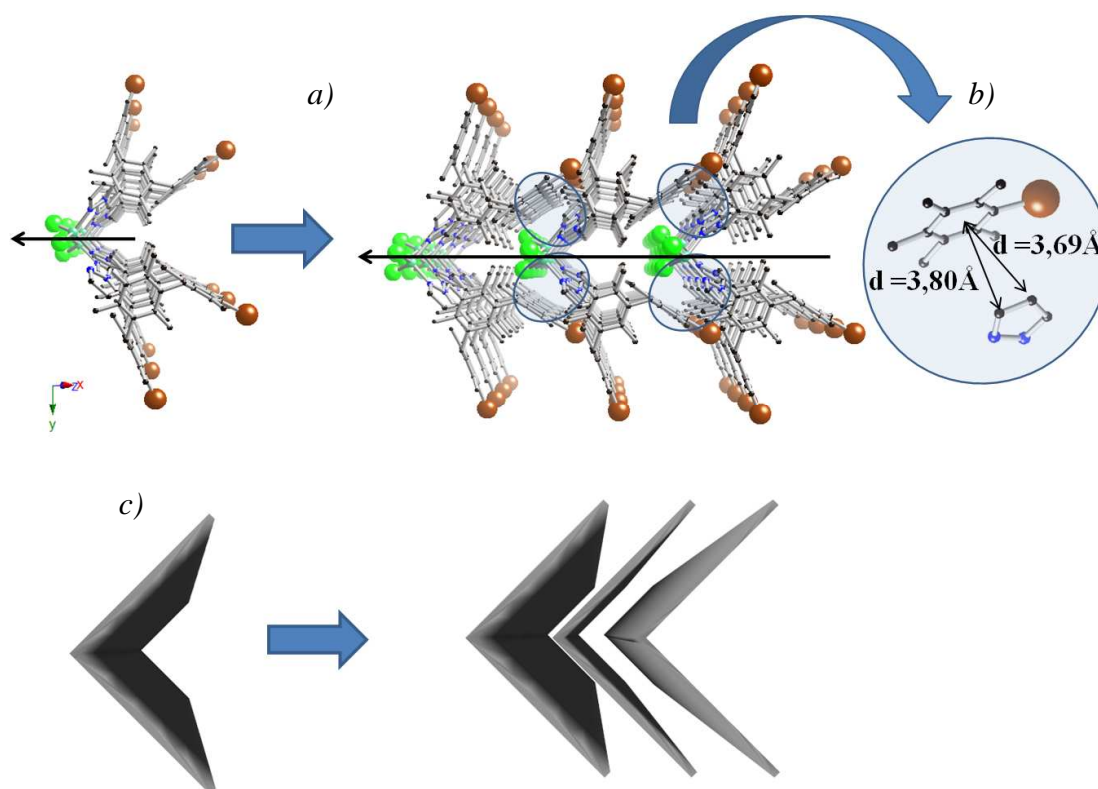


Ces premières observations structurales montrent ainsi que la dimensionnalité de ces réseaux revêt comme escompté un fort aspect prédictif. En effet, la géométrie de coordination, le nombre et la disposition des sites complexants azotés autour du cation métallique sont

quasi-identiques à ceux observés dans les réseaux 2-D obtenus avec le tecton analogue **L7** (4-Pyr).

Néanmoins, c'est le positionnement relatif des tectons organiques le long du réseau 1-D, qui permet dans ce cas l'émergence d'une orientation perpendiculaire à l'axe du réseau, qui n'a pas pu être prédit mais simplement constaté.

L'empilement de ces réseaux 1-D dans une seconde direction de l'espace se fait par le biais d'interactions faibles de type  $\pi$ -stacking ayant lieu entre chaque unité pyrazolyle d'un réseau et un cycle aromatique appartenant à un cyclophane d'un réseau voisin –**figure 4.13 a)**-. La distance mesurée entre le centre du cycle aromatique et les deux carbones pyrazoliques interagissant avec lui sont de 3,80 et 3,69 Å –**figure 4.13 b)**-

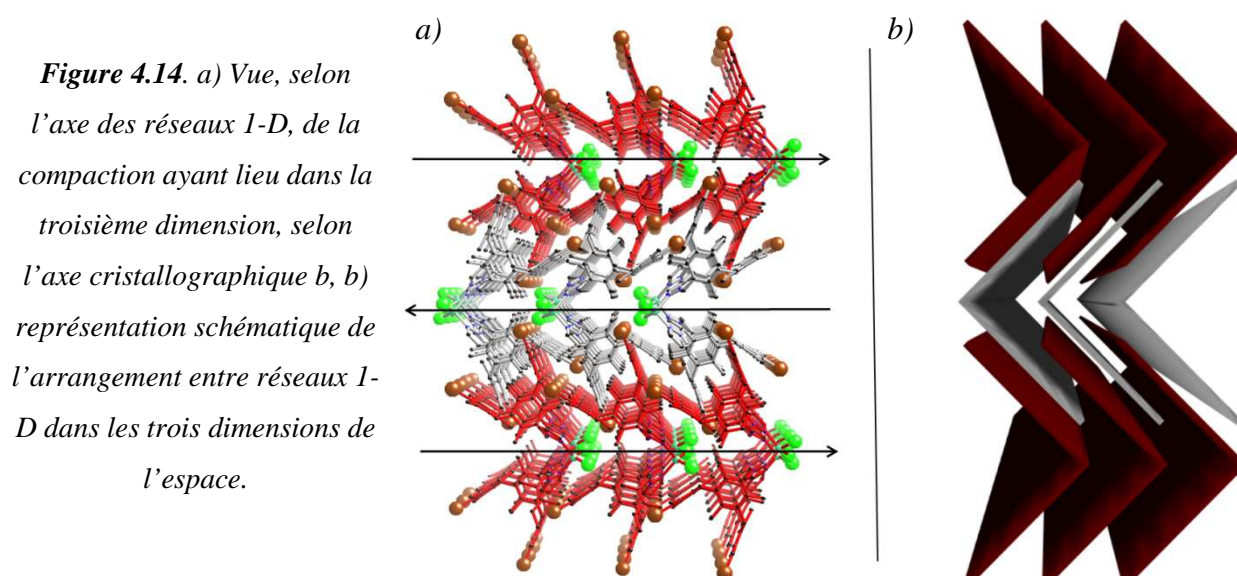


**Figure 4.13.** a) Vue selon l'axe du réseau 1-D, de l'agencement des réseaux selon l'axe cristallographique  $ac$ , b) interaction  $\pi$ -stacking, c) représentation schématique de cette agencement parallèle.

L'interaction de coordination et l'interaction de type  $\pi$ -stacking inter-réseaux guident ainsi l'empilement des tectons dans deux directions de l'espace, selon les axes cristallographiques  $a$  et  $c$ .

Cette organisation parallèle entre réseaux 1-D dans la direction ( $ac$ ) permet dès lors l'orientation convergente des réseaux 1-D dans une seconde dimension de l'espace -selon le plan défini par les axes  $a$  et  $c$  –**figure 4.13 a)**-.

Dans la troisième direction de l'espace (selon l'axe  $b$ ), les plans 2-D orientés ainsi formés par le biais de ces deux interactions (coordination et  $\pi$ -stacking), s'agencent de manière *anti*-parallèle, selon un mode ABA –**figure 4.14 a)**-. Cet arrangement ne permet ainsi pas la convergence, dans la troisième dimension, de l'orientation observée dans les plans 2-D.



Cet arrangement, qui ne met en jeu aucune interaction spécifique, est en toute hypothèse adopté en vue de minimiser les espaces interstitiels non comblés présents au sein des plans 2-D entre les réseaux 1-D –**figure 4.14 b)**- et sans doute également pour contrebalancer les moments dipolaires présents dans les plans orientés.

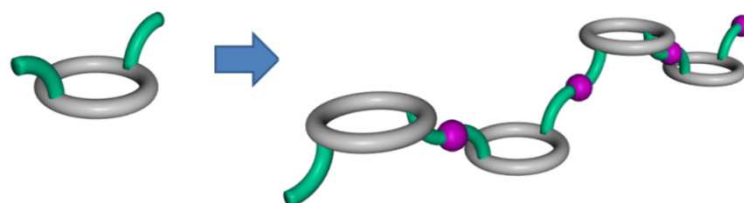
#### 4.1.2.2. Réseau 1-D de formule $(\text{Co}[\text{L26}]\text{Br}_2)_n$

Par complexation, dans des conditions d'auto-assemblage, du ligand **L26**, avec le sel de  $\text{CoBr}_2$ , des monocristaux bleus ont de même été obtenus et leur composition analysée par diffraction des rayons X. L'analyse, qui a été affinée à l'aide de la fonction « squeeze » du logiciel PLATON, a révélé un réseau unidimensionnel de type zig-zag, représenté schématiquement sur la **figure 4.15**. Ce produit, noté **60**, de formule  $(\text{CoBr}_2[\text{L26}])_n$ , cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pca}2_1$ ). Il est à noter que ce groupe d'espace est non-centrosymétrique. Le matériau cristallin obtenu présente donc une

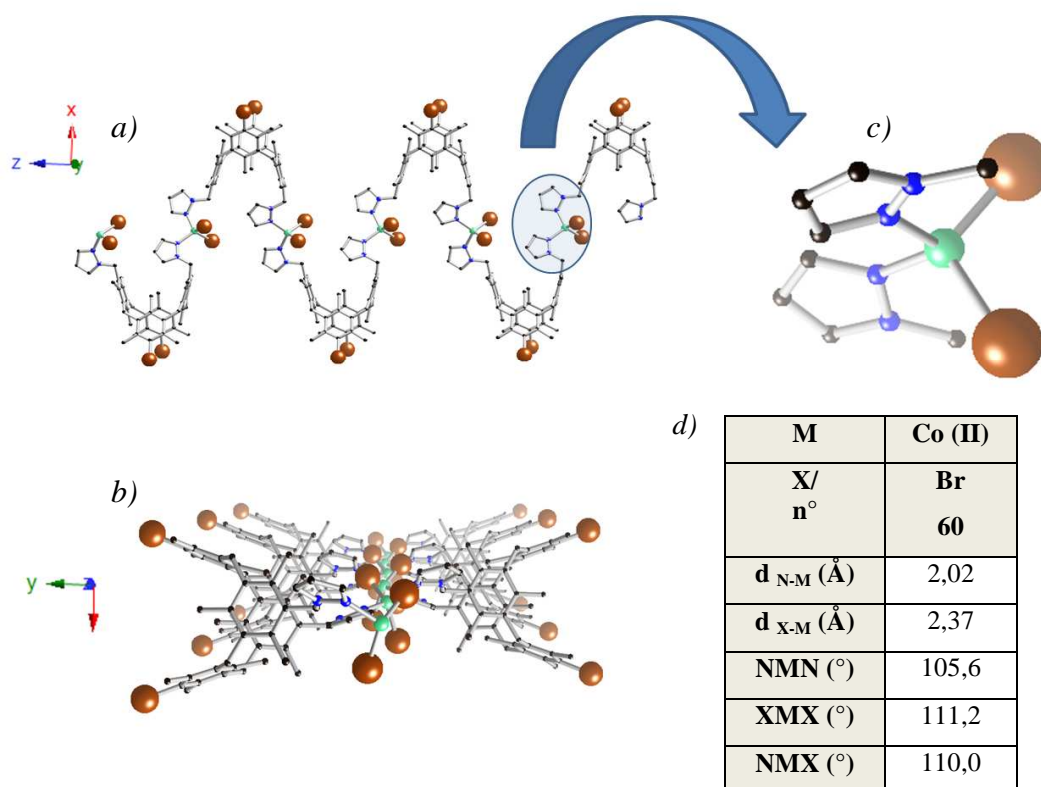
orientation découlant de cette non-centrosymétrie. Nous nous attacherons donc, dans l'étude de cette structure, à identifier l'origine de cette particularité.

Ce réseau est formé, de manière identique aux structures **57-59** précédemment présentées, par l'interconnexion de deux unités pyrazolyle indépendantes avec le sel métallique.

**Figure 4.15.** Représentation schématique du réseau 1-D obtenu (le centre métallique est représenté en rose)



L'unique et fondamentale distinction entre ce réseau et les précédents se révèle être l'orientation entre métacyclophanes successifs le long de l'axe du réseau. En effet, le passage d'un cyclophane à l'autre se fait dans ce cas par une rotation de  $180^\circ$  le long de l'axe du réseau, contrairement aux réseaux **57-59**, où une rotation d'environ  $90^\circ$  dans des sens alternés était nécessaire pour le passage d'un cyclophane à l'autre –figure 4.16 a) b)-.



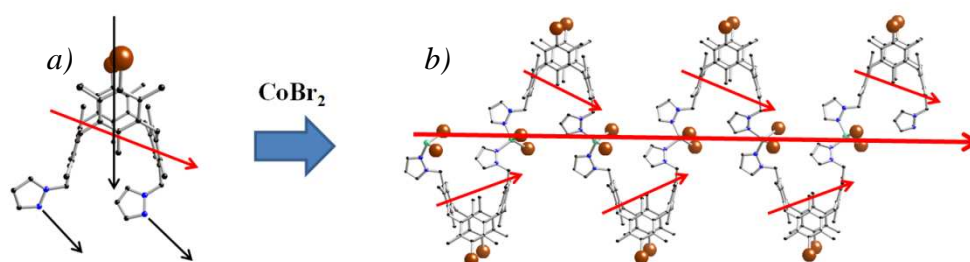
**Figure 4.16.** a) Vue du réseau 1-D (**60**), selon l'axe cristallographique b, b) vue du réseau 1-D le long de son axe, c) zoom sur la sphère de coordination des atomes de cobalt<sup>II</sup>, d) Tableau des angles et distances dans la sphère de coordination du cobalt<sup>II</sup>.

La sphère de coordination du cobalt, qui garde comme à l'accoutumé ses anions bromure à sa proximité, est de géométrie pseudo-tétraédrique –**figure 4.16 c) d)**-. En effet, les angles NMN, XMX et NMX sont très proches du tétraèdre parfait. Il est à noter que ces angles et distances dans ce réseau, et ceux présentés précédemment pour les réseaux à base de  $\text{CoCl}_2$  (**57**),  $\text{ZnCl}_2$  (**58**) et  $\text{ZnBr}_2$  (**59**), sont quasi-équivalents. Néanmoins la géométrie de ce réseau est différente.

Comme constaté, les deux unités pyrazolyle composant les tectons ne sont pas positionnées de la même façon dans cette structure **60** que pour les précédentes **57-59**. En effet, dans ces dernières, les unités pyrazolyle sont localisées toutes deux hors de la cavités du cyclophane, alors que dans ce cas, elles sont localisées, pour l'une, hors de la cavité, et pour l'autre, dans la cavité. C'est en toutes hypothèses cette unique distinction qui contrôle le positionnement relatif des tectons le long de l'axe du réseau 1-D.

Néanmoins, des études en diffraction des rayons X sur l'ensemble des cristaux obtenus avec ce ligand **L26** sont en cours afin d'identifier si plusieurs phases co-existent dans les milieux de cristallisation ayant révélés les structures **57-60**.

Dans un réseau 1-D, nous constatons une orientation dirigée parallèlement à son axe. En effet, les atomes d'azotes coordinants des unités pyrazolyle d'un tecton pointent dans la même direction –**figure 4.17 a)**-. Il en résulte une polarisation au sein même des tectons, résultant à la fois de la différenciation Nord-Sud et de la convergence dans l'orientation des doublets coordinants –**figure 4.17 a)**-.



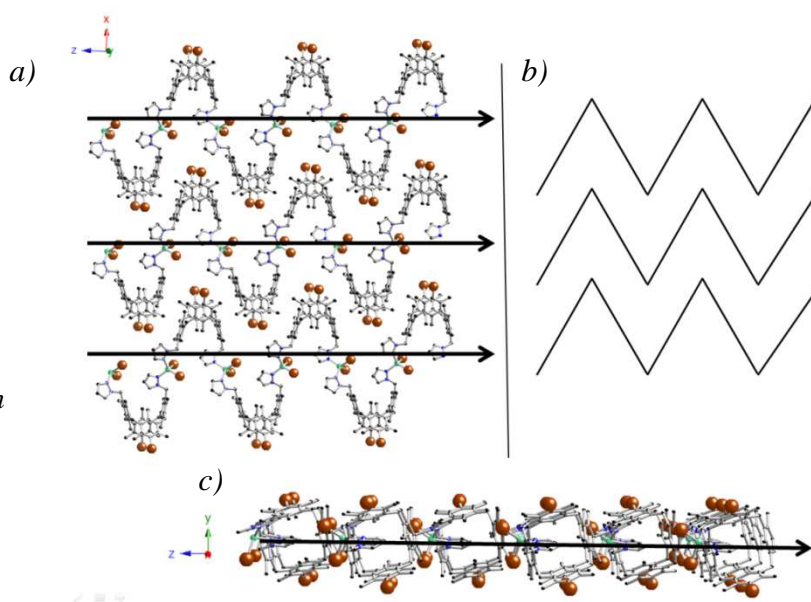
**Figure 4.17.** a) Représentation d'un tecton en phase solide dans le réseau formé, mettant en évidence la polarisation résultante (rouge) de la différenciation Nord-Sud et de l'orientation convergente des doublets coordinants, b) vue du réseau 1-D selon l'axe b, montrant le positionnement entre tectons à l'origine d'une polarité dans le réseau (le sens des flèches a été choisi de manière arbitraire).

Le long du réseau 1-D formé, les tectons intrinsèquement polarisés sont disposés parallèlement et sont orientés dans la même direction le long de l'axe du réseau. Cette

disposition permet l'émergence d'une orientation parallèle à l'axe du réseau de coordination 1-D, qui résulte ainsi uniquement de l'orientation convergente des liaisons N→M le long du réseau –**figure 4.17 b)**-.

L'agencement de ces réseaux 1-D se fait dans une seconde dimension, selon l'axe cristallographique *b*, de manière parallèle et éclipsé, sans interaction particulière inter-réseaux. –**figure 4.18 a) b)**-.

**Figure 4.18.** a) Vue, selon l'axe cristallographique *b*, de l'empilement de trois réseaux successifs selon l'axe *a*, b) représentation schématique de cette empilement, c) vue selon l'axe *a*, de trois réseaux et de leurs orientations dans la même direction.

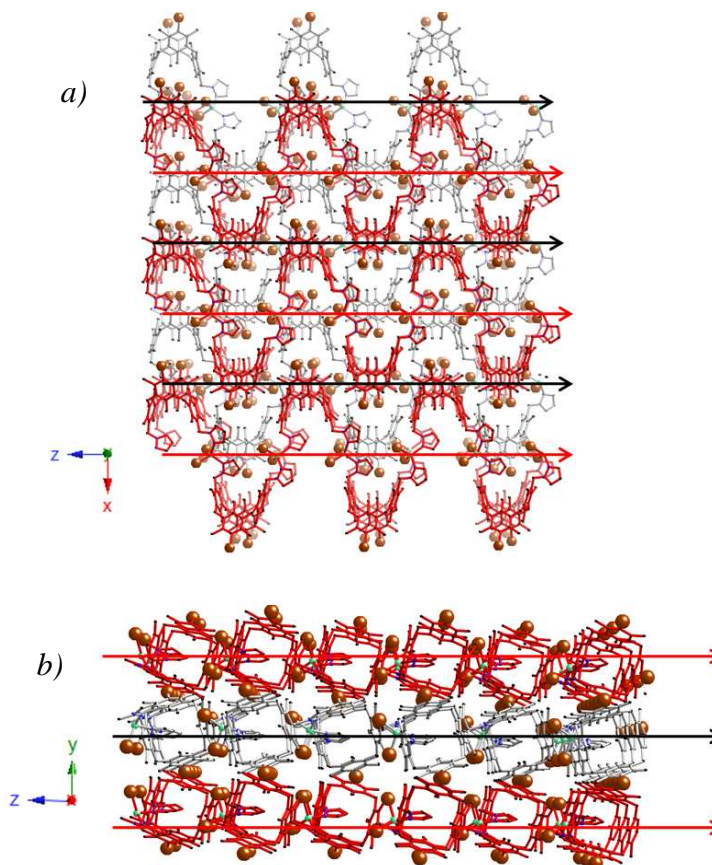


Nous constatons que le mode d'empilement choisi ici par la nature permet l'orientation convergente des réseaux dans le plan *ac*, et ce sans interaction particulière entre eux –**figure 4.18 a) c)**-.

Dans la troisième dimension de l'espace, selon l'axe cristallographique *b*, est observé un empilement décalé, selon un mode ABA, de ces plans 2-D orientés- **Figure 4.19 a) b)**.

Dans cette dimension encore, la disposition des plans 2-D permet la conservation de l'orientation dans la troisième direction de l'espace. Cette orientation, dès lors constatée dans les trois dimensions du cristal, explique ainsi le caractère non-centrosymétrique du cristal analysé.

**Figure 4.19.** a) Vue, selon l'axe cristallographique *b*, de trois plans successifs orientés mettant en évidence le décalage et le mode d'organisation de type ABA, b) vue selon l'axe *c* de l'empilement décalé ABA des plans formés selon les axes *a* et *c* (en rouge et gris)



Il a ainsi été possible, sans encodage particulier au sein des tectons, sans interaction particulière entre réseaux 1-D et sans la présence de centre chiral au sein des tectons, de former un matériau cristallin orienté et non-centrosymétrique.

#### 4.2. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant le tecton L27-L30

Les quatres tectons hétérosites **L27-L30** ont été mis en présence, dans différentes conditions de cristallisation par diffusion lente, principalement avec des sels de métaux de type  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Hg}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) ainsi qu'avec des sels d'argent variés de type  $\text{AgX}$  ( $\text{X} = \text{OTf}, \text{SbF}_6, \text{AsF}_6, \text{NO}_3, \text{BF}_4, \text{OTs}$ ).

Les tectons possédant sur un des pôles les fonctions imidazolyle flexibles (**L27** (*2Pyridine-2Im*) et **L28** (*2PhSMc-2Im*)), n'ont malheureusement permis l'obtention d'aucun cristal quels que soit les concentrations, le ratio M/L ou le système de solvants employés.

Les tectons présentant sur un des pôles les fonctionnalités pyrazolyle flexibles ont permis quant à eux de générer, avec certains de ces métaux, des monocristaux analysables par



diffraction des rayons X. La partie **3.2.1** traite de l'étude structurale des systèmes obtenus avec le tecton **L30** (*2PhSMe-2Pyr*) et la partie **3.2.2** avec le tecton **L29** (*2Pyridine-2Pyr*).

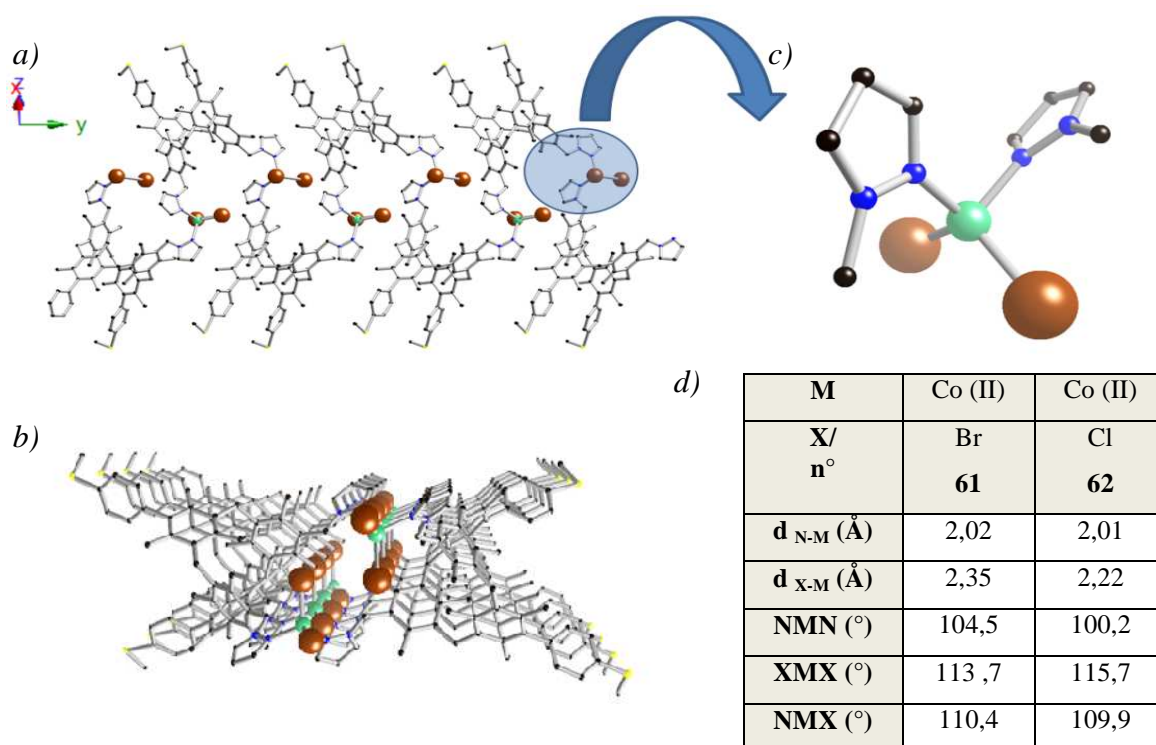
#### **4.2.1. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant le tecton L30 (*2PhSMe-2Pyr*)**

##### **4.2.1.1. Réseaux 1-D de formule $(\text{CoX}_2[\text{L30}])_n$ (X = Br, Cl)**

La mise en présence du tecton **L30**, dans des conditions d'auto-assemblage avec des sels de cobalt de type  $\text{CoX}_2$  (X = Cl, Br), a permis la formation de monocristaux bleus analysables par diffraction des rayons X. L'analyse structurale de ces monocristaux, qui a ultérieurement été traitée avec la fonction « squeeze » du logiciel PLATON, a révélé des réseaux 1-D *isostructuraux*. Ces structures, de formule  $(\text{CoX}_2[\text{L30}])_n$ , notées **61** pour X = Br et **62** pour X = Cl, cristallisent chacune dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/c$ ).

Ces réseaux 1-D résultent de l'itération du processus de reconnaissance ayant lieu entre les cations métalliques et deux groupements coordinants pyrazolyle indépendants – **figure 4.20 a)**-. La sphère de coordination des atomes de cobalt, qui conservent leurs contre-anions halogénures dans leur sphère de coordination, est dès lors pseudo-tétraédrique au regard des angles et distances dans leur sphère de coordination –**figure 20 c) d)** -. La distance observée entre atomes de cobalt le long de ces réseaux est de 9,50 Å pour le réseau (**61**) (X= Br) et de 9,33 Å pour le réseau (**62**) (X = Cl).

Malgré l'emploi des sels métalliques de cobalt en large excès, les groupements coordinants soufrés sont vacants et se positionnent de part et d'autre des réseaux 1-D comme mis en évidence sur la **figure 4.20 b)**.



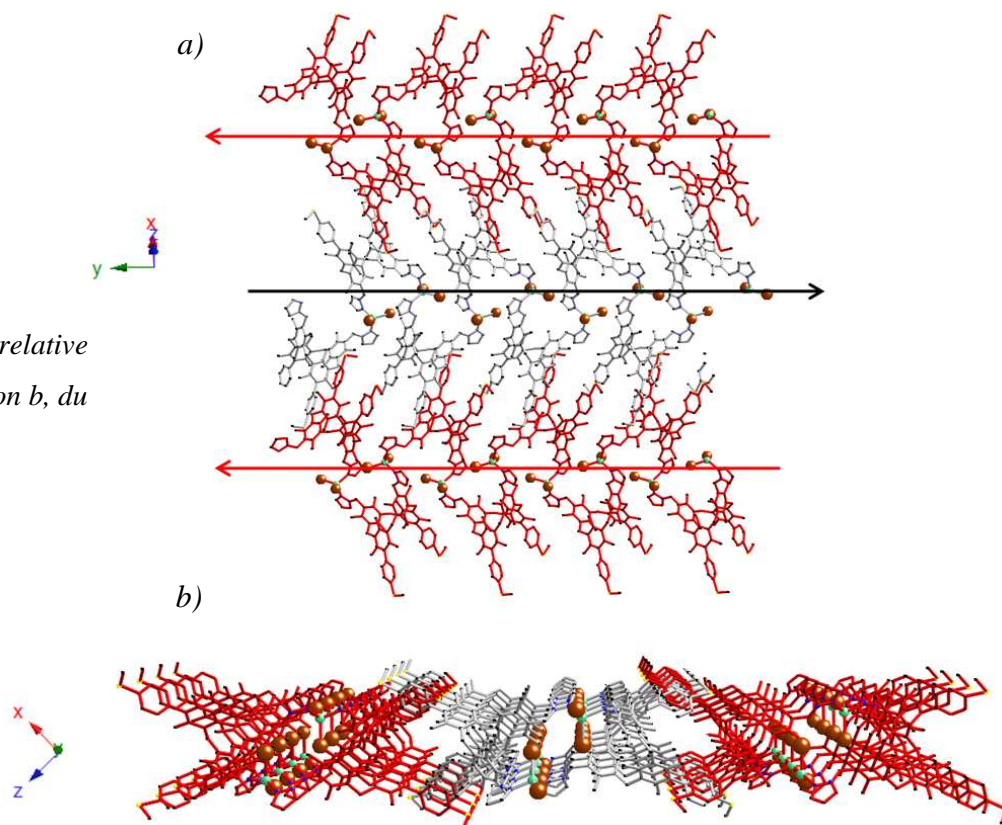
**Figure 4.20.** a) Portion de la structure RX du réseau 1-D (**61**), b) vue parallèle au plan du réseau, c) sphère de coordination du cobalt (représentée avec  $CoBr_2$ ), d) tableau des angles et distances dans la sphère de coordination.

En effet, cette observation, peu surprenante et attendue, est expliquée par la faible propension de ce type de coordinant soufré à interagir avec les métaux de la série 3d.

Les réseaux 1-D présentent de même une orientation, parallèle à l'axe du réseau, due à l'inclinaison entre métacyclophanes successifs et l'orientation convergente des liaisons de coordination  $N \rightarrow Co$ .

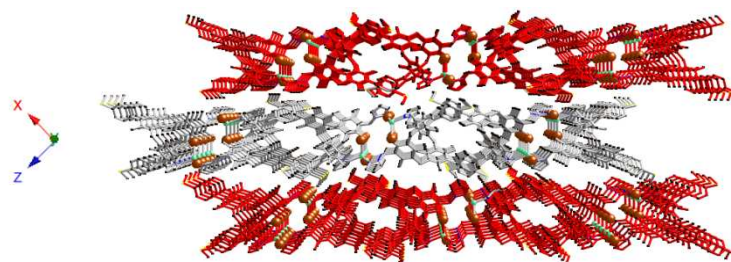
Les réseaux 1-D orientés ainsi formés s'agencent de manière *anti*-parallèle et sont donc orientés de façon divergente dans le plan *ac* –**figure 4.21 a**-. Cette compaction se fait sans interaction particulière entre constituants des réseaux.

**Figure 4.21.** a) Orientation relative des réseaux 1-D, b) vue, selon b, du même motif.



Les plans 2-D formés par l'empilement de réseaux 1-D selon le plan  $(b,ac)$  –**Figure 4.21 b)**- s'empilent dans un mode ABA, dans la troisième direction de l'espace –**figure 4.22**-. Dans cette direction aussi, aucune interaction notable n'est observée entre réseaux.

**Figure 4.22.** Vue de l'empilement ABA des plan de réseaux 1-D.

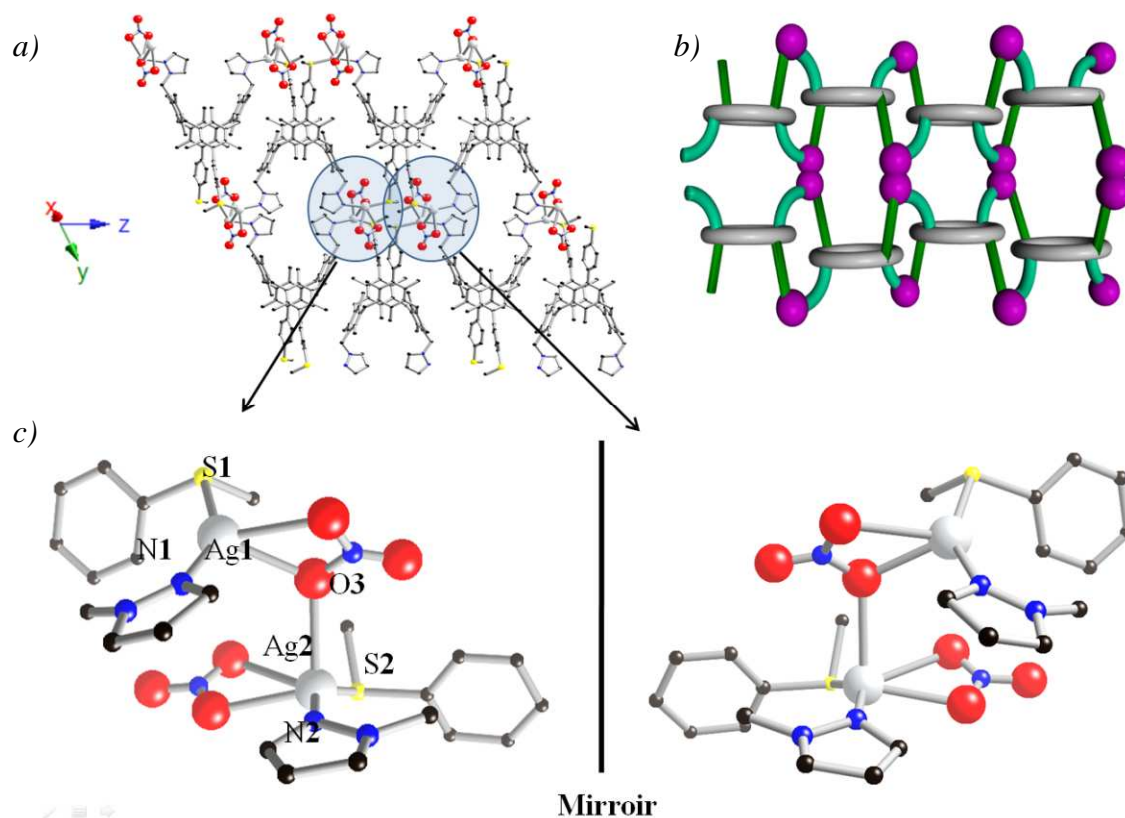


#### 4.2.1.2. Réseau 2-D de formule $(Ag_2(NO_3)_2[L30])_n$

Plusieurs essais de cristallisation mettant en jeu le tecton **L30** avec une large gamme de sels d'argent ont été menés afin d'aboutir à la formation de réseaux de coordination. Finalement, seul l'emploi du nitrate d'argent a permis l'obtention de monocristaux incolores de qualité suffisante pour l'analyse en diffraction des rayons X. Une fois de plus, cette structure, qui originellement présentait une résolution faible, a été traitée par la fonction « squeeze » du logiciel PLATON.

L'analyse radiocristallographique a finalement révélé la présence d'un réseau 2-D de formule  $(Ag_2(NO_3)_2[L30])_n$ , noté produit **63**, cristallisant dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1.

Ce réseau résulte de la connexion, sur un dimère d'argent ( $d_{Ag-Ag} = 4,2 \text{ \AA}$ ), de deux groupements thio(méthyle) et de deux groupements pyrazolyle. Chaque argent du dimère est ainsi connecté avec chacun des deux types de coordinants que présentent les tectons **L30** –**Figure 4.23 c)**- ( $d_{Ag1-S1} = 2,43 \text{ \AA}$ ;  $d_{Ag2-S2} = 2,43 \text{ \AA}$ ;  $d_{Ag1-N1} = 2,21 \text{ \AA}$ ;  $d_{Ag2-N2} = 2,15 \text{ \AA}$ ). Les cations argent conservent dans leur sphère de coordination leurs anions nitrate, dont un seul sur les deux composant le dimère assure le pontage entre les deux métaux par l'intermédiaire d'un de ces atomes d'oxygène (noté O3) ( $d_{Ag1-O3} = 2,42 \text{ \AA}$ ;  $d_{Ag2-O3} = 2,58 \text{ \AA}$ ). Les atomes d'argent d'un dimère sont ainsi différenciés chimiquement et cristallographiquement.



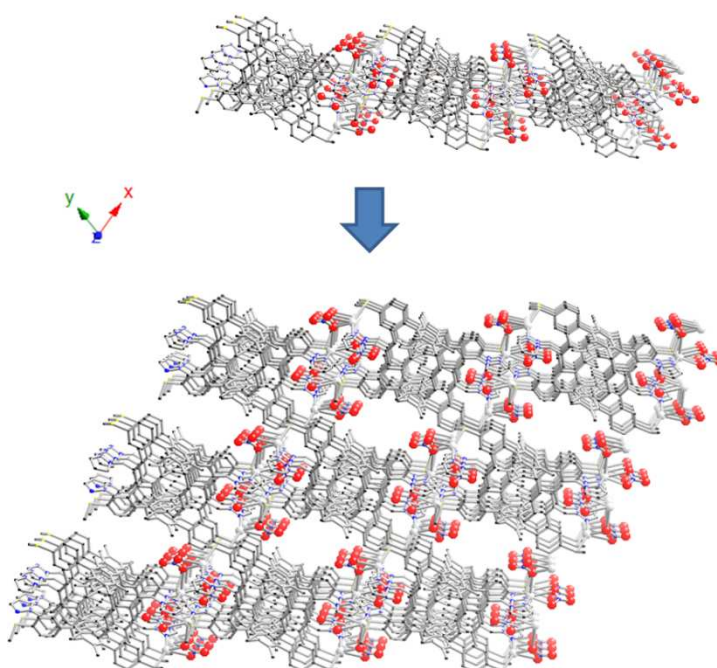
**Figure 4.23.** a) Vue selon l'axe cristallographique *a*, du réseau 2-D **63**, b) représentation schématique du réseau 2-D (les atomes d'argent sont représentés par des sphères roses), c) zoom sur la sphère de coordination du dimère d'argent et mise en évidence de la chiralité des dimères.

L'itération de ce processus de reconnaissance mène à un réseau 2-D dont une portion est présentée sur la **figure 4.23 a)**, et une représentation simplifiée sur la **figure 4.23 b)**.

Il est à remarquer, comme le montre la **figure 4.23 c)** que les centres dimériques sont chiraux, et les deux énantiomères sont présents dans le réseau. De plus, ce réseau ne présente pas d'orientation. En effet, les centres d'inversion, seuls éléments de symétrie de cette structure, sont placés au sein et entre les réseaux 2-D.

Les réseaux de coordination 2-D ainsi formés s'empilent dans la troisième direction (selon l'axe *ab*) de manière décalée –**figure 4.24**–.

**Figure 4.24.** Empilement décalé de trois réseaux 2-D consécutifs



Cet agencement permet, comme constaté sur la **figure 4.23**, la formation de canaux entre les plans. Leur dimension est, dans la largeur, délimitée par le cœur de cyclophanes se faisant face ( $l \approx 6,1 \text{ \AA}$ ) et dans la longueur par les groupements nitrate ( $D_{\text{O-O}} = L = 7,1 \text{ \AA}$ ). En outre, le calcul du volume libre potentiellement accessible, mené avec le logiciel PLATON, indique une valeur remarquable de 41 %.

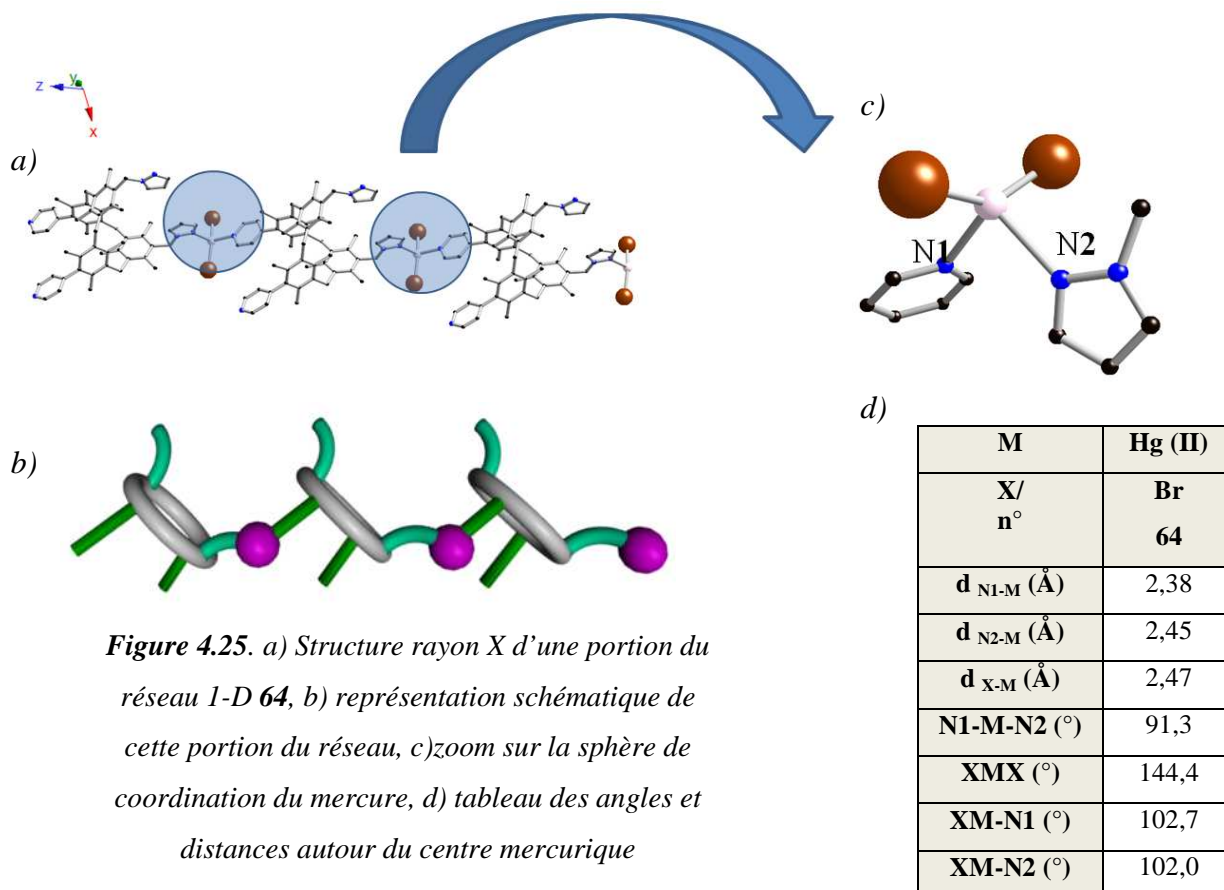
Malheureusement, nous n'avons pas pu obtenir une masse suffisante de ce produit pour analyse ultérieure en ATG. En effet le rendement de la synthèse des ligands de départ n'étant pas élevé, nous avons dû travailler avec de très faibles quantités de tectons organiques.

#### 4.2.2. Conception et étude d'architectures moléculaires impliquant le tecton L29 (2Pyridine-2Pyr).

Les nombreuses tentatives menées afin d'aboutir à la formation de monocristaux par auto-assemblage du tecton L29 avec des sels de métaux a finalement permis d'obtenir des monocristaux analysables par diffraction des rayons X avec les sels de bromure de mercure  $\text{Hg}^{\text{II}}\text{Br}_2$  et de chlorure de zinc  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ . Les parties suivantes traitent de l'analyse de ces structures.

##### 4.2.2.1. Réseau 1-D de formule $(\text{HgBr}_2[\text{L29}])_n$

Des monocristaux incolores de qualité suffisante pour l'analyse en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de DMF contenant  $\text{HgBr}_2$  dans une solution de dichloroéthane contenant le tecton L29. L'analyse a révélé, en plus de molécules de DMF et de dichloroéthane, un réseau de coordination 1-D, noté produit **64**, de formule brute  $(\text{HgBr}_2[\text{L29}])_n$ , cristallisant dans le système triclinique et le groupe d'espace P-1. Une représentation schématique simplifiée de ce réseau est exposée sur la **figure 4.25 b)**.



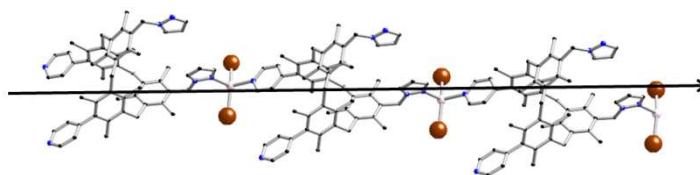
Ce réseau de coordination résulte de la reconnaissance itérative d'une des deux pyridines d'un tecton et d'une des deux unités pyrazolyle d'un autre tecton sur le centre métallique mercurique –**figure 4.25 a)**-.

Il est ainsi surprenant de constater que la moitié des sites de coordination ne se lie pas avec le cation mercurique malgré son emploi en large excès. De plus, les analyses en diffraction des rayons X effectuées sur d'autres monocristaux, obtenus dans d'autres milieux de cristallisation et dans les mêmes conditions, ont étonnement révélé la même structure.

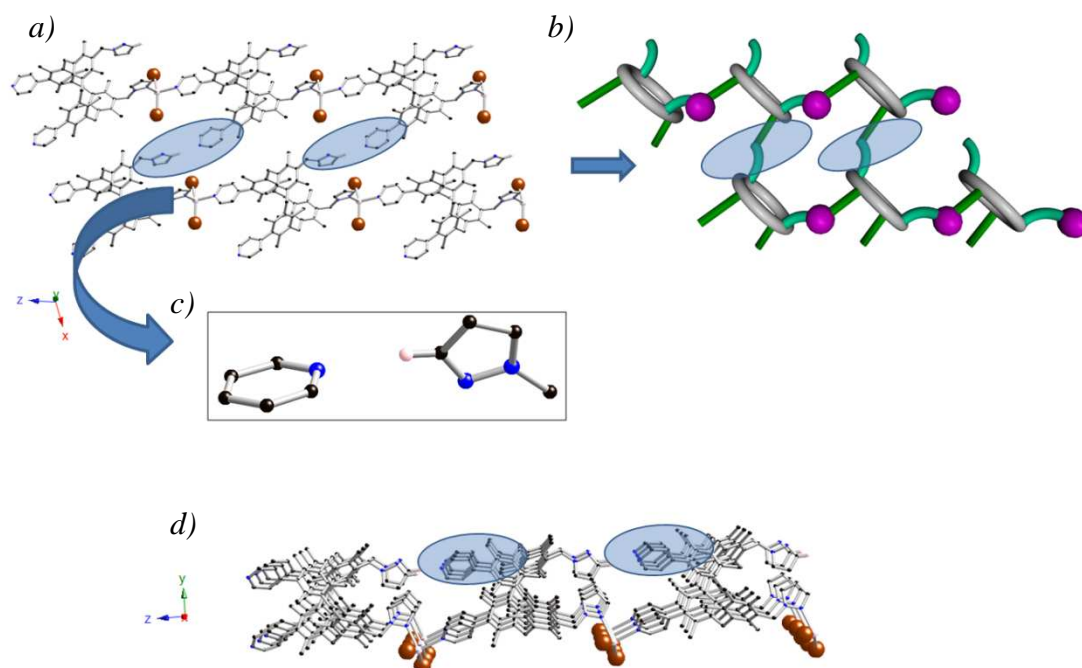
Le centre métallique mercurique, qui conserve ses anions bromure dans sa sphère de coordination est ainsi tétracoordiné et adopte une géométrie pseudo-tétraédrique au regard des angles et distances entre hétéroatomes –**figure 4.25 c) d)**-. Comme escompté, l'interaction dépendante des deux unités de coordination distinctes sur un même centre métallique permet l'émergence d'une orientation le long de l'axe du réseau 1-D –**figure 4.26**-.

**Figure 4.26.** Vue du réseau 1-D selon

*l'axe a, mettant en évidence son orientation le long de son axe (le sens de l'orientation, représenté par la flèche, est choisi arbitrairement).*

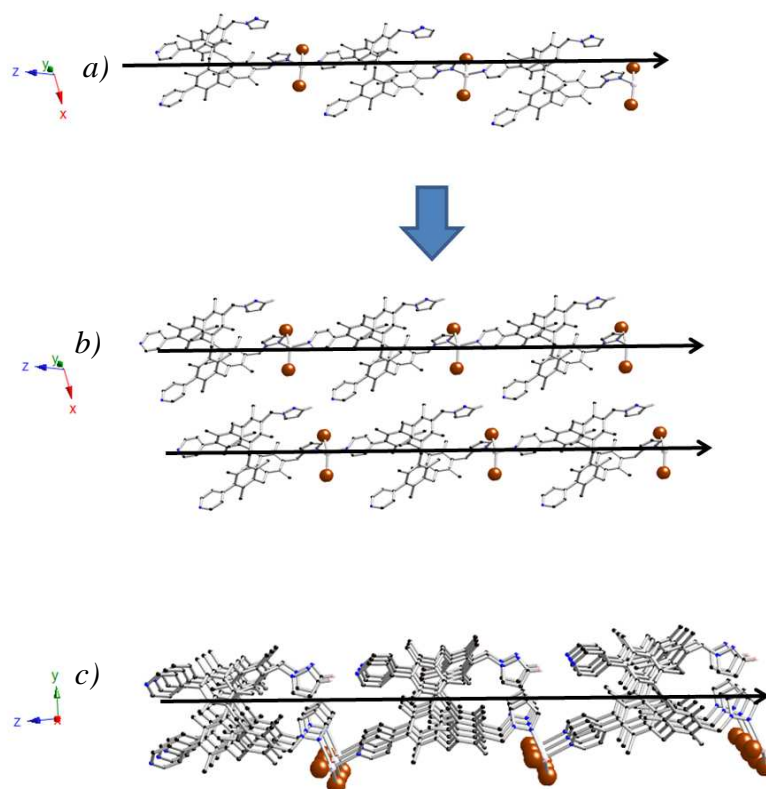


Ces réseaux 1-D interagissent entre eux, selon l'axe cristallographique *a*, par des interactions faibles de type liaison hydrogène. En effet, ces interactions ont lieu entre les atomes d'azote électro-négatifs des pyridines vacantes et les atomes d'hydrogène portés par les carbones situés en *α* des azotes coordina-nts des fonctions pyrazolyle vacantes –**figure 4.27 c)**- ( $d_{C-N} = 3.43 \text{ \AA}$ ;  $d_{H-N} = 2,50 \text{ \AA}$ ). Ainsi, l'interaction de coordination à l'origine du réseau 1-D et l'interaction par liaison hydrogène entre groupements vacants du réseau 1-D mènent à des plans 2-D, selon les axes cristallographiques *a* et *c* –**Figure 4.27 a) b) d)**-.



**Figure 4.27.** a) Vue, selon l'axe  $b$ , présentant les interactions ayant lieu entre unités vacantes des tectons d'un réseau 1-D, b) représentation schématique du plan 2-D formé via l'interaction hydrogène entre réseaux 1-D, c) zoom sur la liaison hydrogène, d) Vue, selon l'axe  $a$ , d'un plan 2-D.

Cette interaction par liaison hydrogène permet, en plus d'assurer la cohésion des réseaux 1-D dans une seconde dimension de l'espace, la convergence des orientations observée au sein des réseaux 1-D. Ils sont ainsi tous orientés dans la même direction dans le plan cristallographique ( $ac$ ) –**figure 4.28**-.

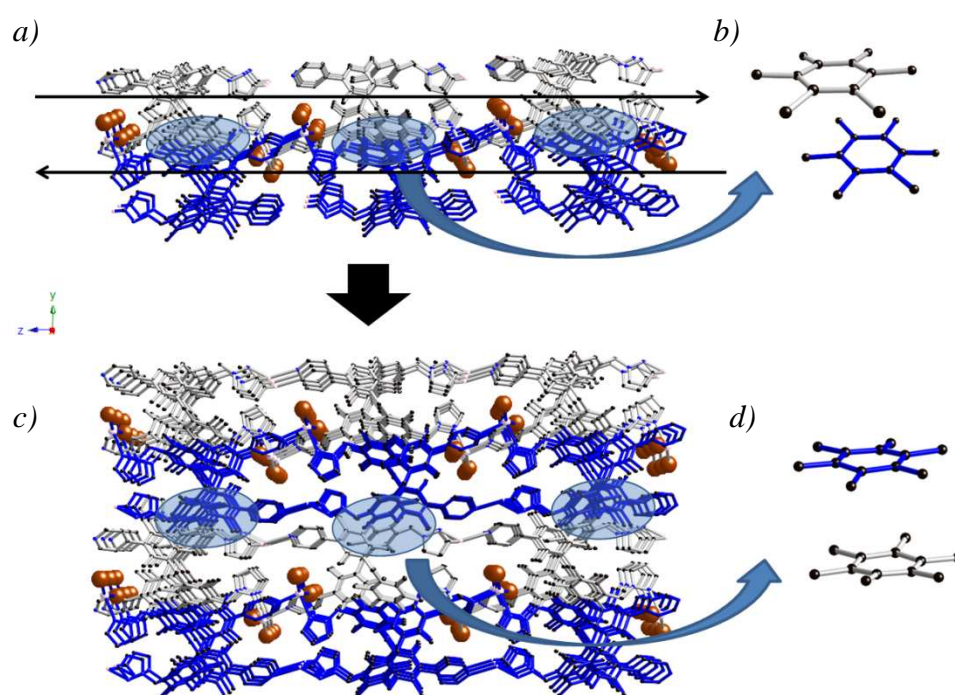


**Figure 4.28** a) Orientation du réseau 1-D (la direction est choisie arbitrairement, b) et c) orientation parallèle de ces réseaux dans le plan cristallographique  $ac$ .



Ces plans 2-D orientés, organisés par le biais des interactions de coordination et hydrogène, sont ensuite empilés un à un de manière *anti*-parallèle –**figure 4.29 a)**-. La cohésion entre deux plans en interaction est assurée par des interactions  $\pi$ -stacking ayant lieu entre un des cycles aromatiques de chaque cyclophane d'un réseau et un des cycles aromatiques de chaque cyclophane de l'autre réseau interagissant. La distance entre les plans formés par les cycles en interaction est de 3,85 Å –**figure 4.29 b)**-.

Dans la troisième dimension du cristal, selon l'axe cristallographique *b*, les plans 2-D non-orientés sont empilés de manière éclipse –**figure 4.29 c)**-. Ce sont aussi des interactions de type  $\pi$ -stacking, ayant lieu entre un des cycles aromatiques de chaque cyclophane des plans interagissant, qui assurent la cohésion entre ces plans apolaires. La distance observée entre les plans des cycles aromatiques interagissant est de 3,55 Å –**figure 4.29 d)**-.

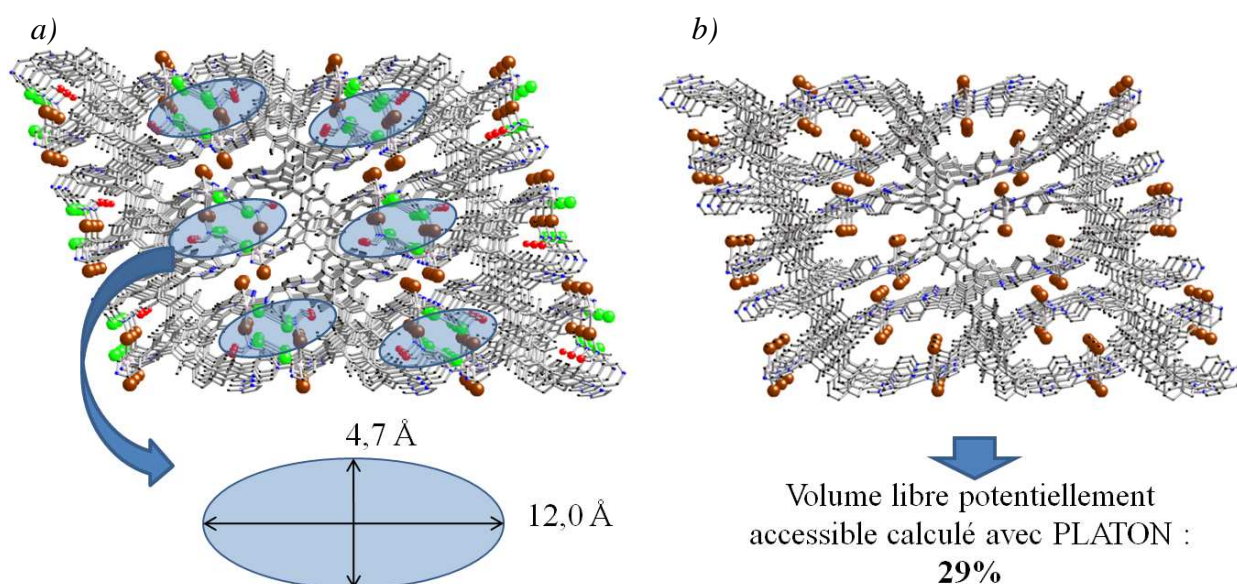


**Figure 4.29.** a) Empilement de deux plans orientés selon l'axe *b*, b) Interaction  $\pi$ -stacking b) Empilement éclipse des plans 2-D non-orientés, d) interaction  $\pi$ -stacking.

Ainsi, cette structure se révèle intéressante sur le plan des interactions faibles inter-tectons, qui sont distinctes dans les trois directions du cristal. Dans une direction, c'est l'interaction de coordination qui guide l'organisation des tectons et qui est à l'origine de la formation du polymère de coordination 1-D. Dans une seconde, ces réseaux de coordination

interagissent par l'intermédiaire des fonctions coordinantes vacantes par le biais de liaisons hydrogènes. Dans la dernière direction, c'est l'interaction de type  $\pi$ -stacking qui assure la cohésion des plans 2-D formés par les interactions précédentes.

Cette structure se révèle en outre être construite autour de larges espaces vacants. En effet, l'observation de cette structure selon l'axe cristallographique  $b$  révèle une architecture moléculaire creusée de canaux –**figure 4.30 a**-). Ces canaux, qui contiennent les molécules de solvants présentes dans la structure (DMF et  $C_2H_4Cl_2$ ), sont délimités en longueur par les groupements  $p$ -méthyle des cyclophanes se faisant face ( $d_{Me-Me} = 12,0 \text{ \AA}$ ) et dans sa largeur par les atomes de carbone placés en  $\alpha$  des azotes des unités pyridine, placés face à face au centre du canal ( $d_{C-C} = 4,7 \text{ \AA}$ ) –**figure 4.30 b**-).

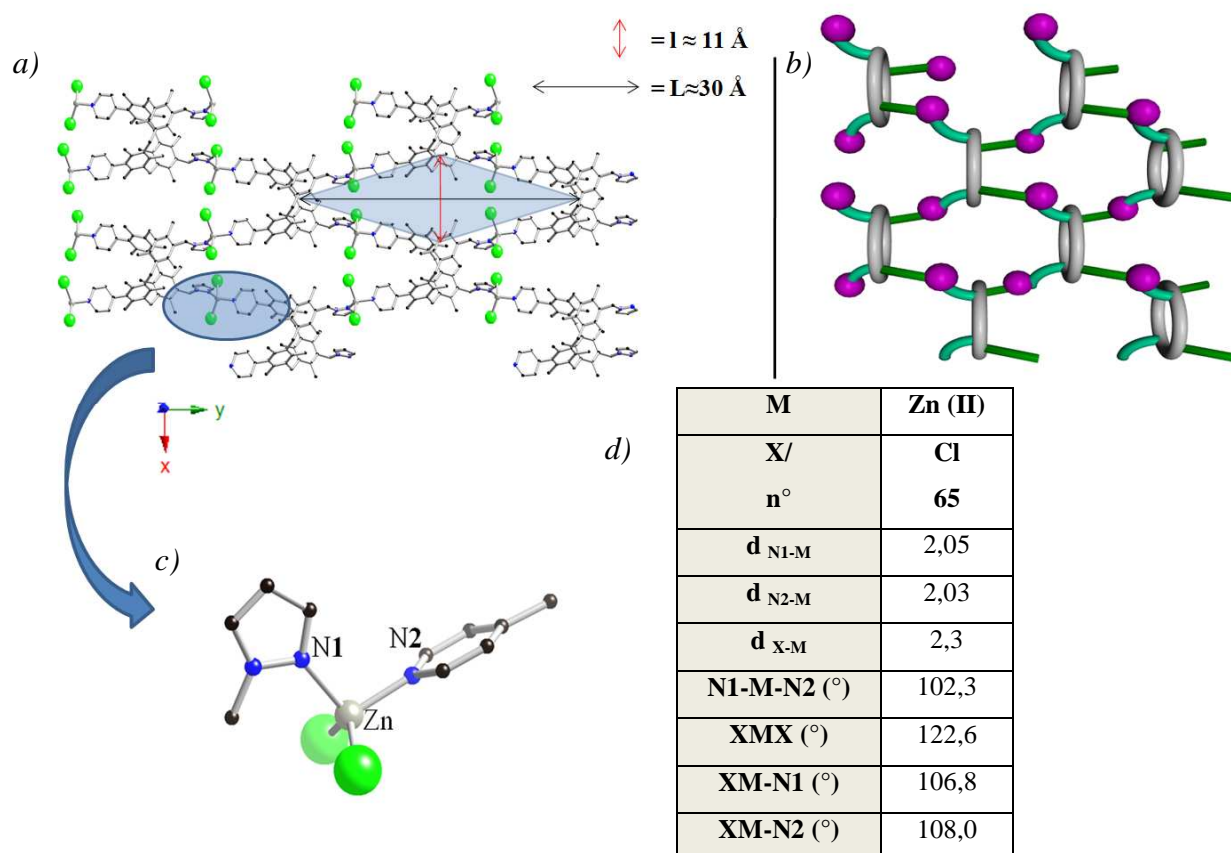


**Figure 4.30.** a) Structure **64** vue selon l'axe  $b$ , mettant en évidence les canaux, leur forme et dimension, ainsi que leur contenu, b) représentation de la même portion sans les molécules de solvant.

Si la structure est représentée sans solvant –**figure 4.30 c**-), ces canaux apparaissent nettement et le volume libre potentiellement accessible de cette structure, calculé avec le logiciel PLATON, y est de **29 %**. Ce résultat certes encourageant ne nous a pas encore permis de réaliser des caractérisations en ATG afin de vérifier la réversibilité du processus de capture de solvants.

#### 4.2.2.2. Réseau 2-D de formule $(\text{Zn}_2\text{Br}_4[\text{L29}])_n$

Des cristaux incolores de qualité suffisante pour l'analyse en diffraction des rayons X ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de DMF contenant du  $\text{ZnBr}_2$  dans une solution de dichloroéthane contenant le tecton **L29**. L'analyse a révélé, en plus de molécules de méthanol et d'eau, un réseau de coordination 2-D, dont une portion est représentée figure **4.31 a)**, et une représentation schématique sur la **figure 4.31 b)**. Ce réseau 2-D, noté produit **65**, de formule  $(\text{Zn}_2\text{Cl}_4[\text{L29}])_n$ , cristallise dans le système monoclinique et le groupe d'espace  $C2/c$ .



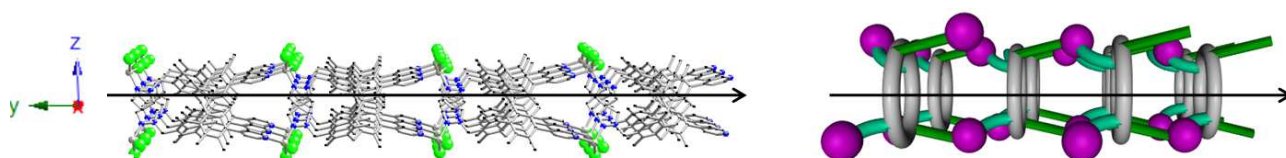
**Figure 4.31.** a) Vue perpendiculaire à l'axe du réseau (**65**), b) représentation schématique du réseau c) Sphère de coordination des atomes de zinc<sup>II</sup>, d) tableau des angles et distances dans la sphère de coordination du zinc.

Ce réseau 2-D résulte de la coordination, sur le centre métallique, de chacune des unités de coordination distinctes composant le tecton **L29**. Le zinc conservant ces anions bromure dans sa sphère de coordination, il en résulte, comme l'attestent les mesures des

angles et distance autour du zinc, une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique –**figure 4.31 c) d)**–.

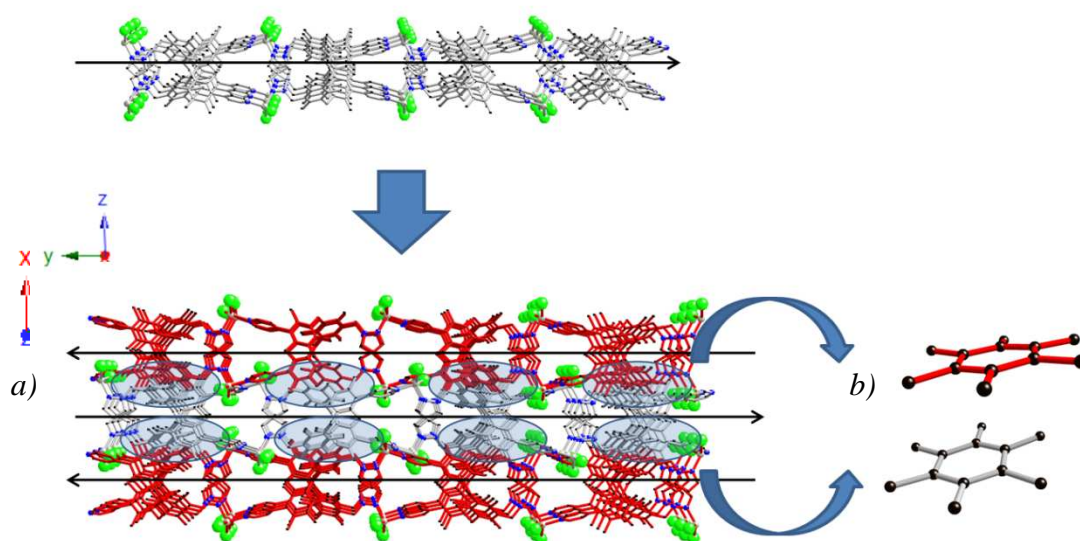
L'itération de ce processus de reconnaissance dans deux directions de l'espace permet la formation de ce réseau 2-D de géométrie de type « losange » –**figure 4.31 a)**–. En effet, les espaces vacants inter-tectons présents au sein d'un réseau sont en forme de losange, dont les dimensions sont imposées, dans la longueur et la largeur, par la distance entre les cœurs moléculaires de cyclophanes se faisant face ( $L \approx 30 \text{ \AA}$  ;  $l \approx 11 \text{ \AA}$ ).

Tout comme dans le réseau précédent, chaque unité distincte des tectons interagit en concert avec un même centre métallique. Il en résulte une orientation selon l'axe cristallographique  $b$  dans le réseau 2-D.



**Figure 4.32.** a) Portion du réseau 2-D 65 mettant en évidence son orientation selon l'axe  $b$  (le sens de la flèche est choisi arbitrairement), b) représentation schématique de la même portion.

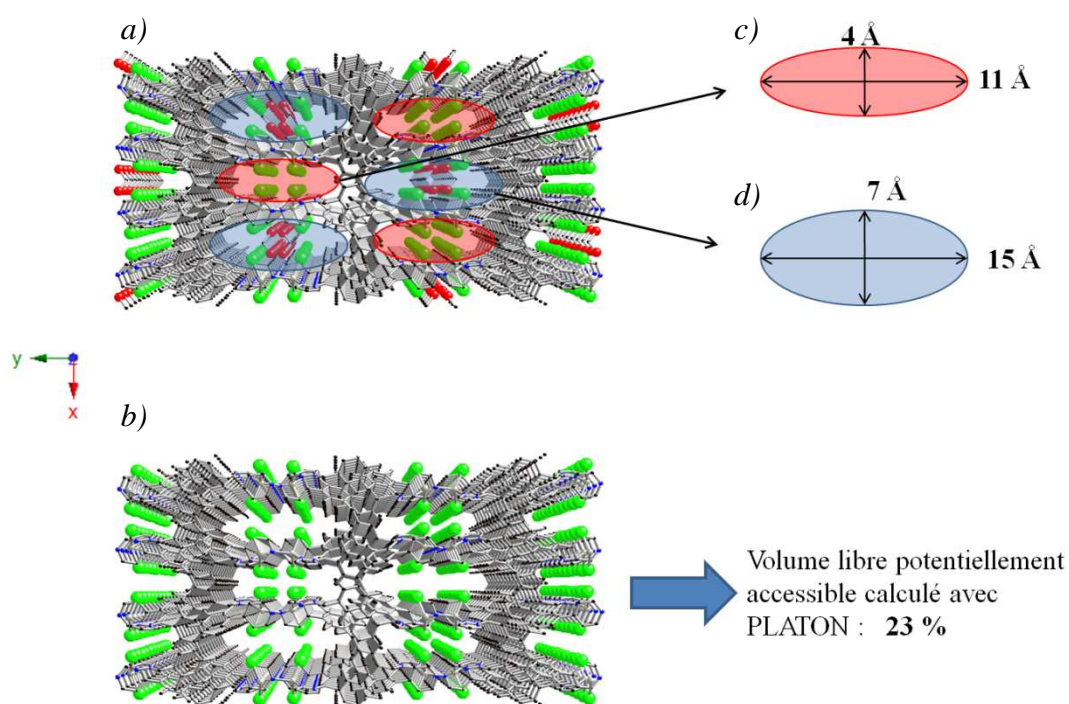
L'empilement de ces réseaux directionnels 2-D dans la troisième dimension se fait selon un mode ABA, de manière *anti*-parallèle, l'orientation des réseaux étant alternée –**Figure 4.33 a)**–. En conséquence, le cristal ne présente pas d'orientation dans son ensemble.



**Figure 4.33** a) Agencement *anti*-parallèle de type ABA des réseaux 2-D orientés, b) interaction  $\pi$ -stacking.

La cohésion entre réseaux 2-D successifs s'empilant dans la direction cristallographique  $c$ , est assurée par des interactions de type  $\pi$ -stacking ayant lieu entre cycles aromatiques des cyclophanes. Chaque tecton d'un réseau interagit par le biais de deux de ces cycles aromatiques avec deux cycles aromatiques indépendants provenant des réseaux inférieurs et supérieurs –**figure 4.33 a)**-. La distance entre les plans des cycles interagissant est de 3,58 Å –**figure 4.33 b)**-.

Tout comme le réseau précédent (**produit 64**) à base de mercure, cette structure révèle des canaux si on l'observe selon l'axe cristallographique  $c$  –**figure 4.34 a)**-. Deux types de canaux sont discernables, leurs formes sont néanmoins identiques. Le plus petit, représenté sur la **figure 4.34 c)**, est délimité en longueur par les groupements  $p$ -méthyle des cyclophanes se faisant front ( $d_{\text{Me-Me}} = 11 \text{ \AA}$ ) et en largeur par la distance entre groupements chlorure se faisant face au centre de la cavité ( $d_{\text{Cl-Cl}} = 4 \text{ \AA}$ ). Le plus grand est lui aussi délimité par les mêmes groupements ( $d_{\text{Me-Me}} = 15 \text{ \AA}$ ;  $d_{\text{Cl-Cl}} = 7 \text{ \AA}$ ) –**Figure 4.34 d)**-.



**Figure 4.34** a) Portion de la structure du produit 65, vue selon l'axe  $c$ , b) vue selon l'axe  $c$ , de la même portion représentée sans les solvants, c) taille et forme du petit canal. d) taille et forme du grand canal.

Nous constatons dans cette structure la présence de solvant méthanol et de molécules d'eau, toutes deux étant présentes uniquement dans le canal le plus grand du réseau. Si la structure est représentée sans solvant **-figure 4.34 b)-**, son volume libre potentiellement accessible, calculé avec PLATON, est de 23 %.

## 5. Interprétation des résultats

Il a été montré, tout au long des travaux exposés dans ce chapitre, qu'il était possible, par l'utilisation de tectons différenciés Nord-Sud, de concevoir des réseaux de coordination orientés et de pouvoir prévoir et contrôler ces caractéristiques par l'emploi de métaux adaptés.

- Les tectons *syn*-substitués **L25** et **L26**, ont ainsi permis, comme escompté, d'obtenir des architectures auto-assemblées, dont les connectivités ont pu être prédites, par la connaissance acquise du mode d'interaction de leurs analogues tétrasubstitués **L6** et **L7**.

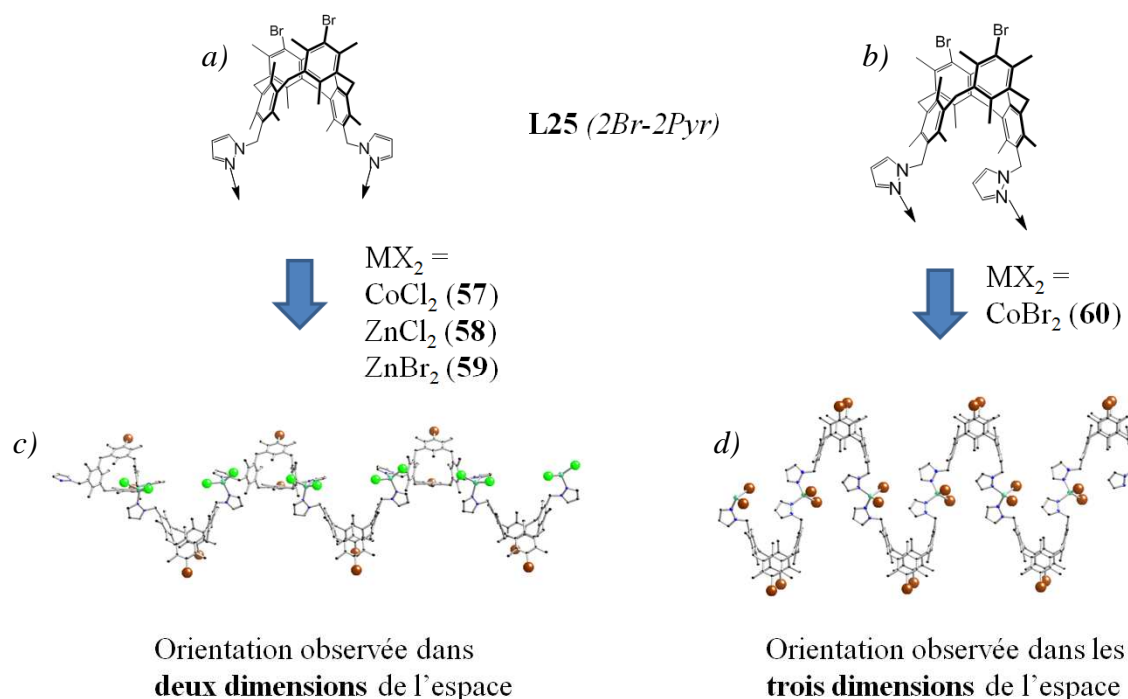
→ L'emploi du tecton **L25** a permis de prévoir la formation **d'entités discrètes métallamacrobicycliques** par sa mise en présence avec des sels de métaux de type  $\text{MX}_2$ .

→ Néanmoins, avec le tecton **L26**, même si la **dimensionnalité** a pu être contrôlée et prédite par l'emploi de sels métalliques adaptés de type  $\text{MX}_2$  ( $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), c'est la géométrie des réseaux, dépendante du positionnement relatif des cyclophanes le long de l'axe des réseaux 1-D, qui n'a pas pu être contrôlée mais simplement constatée.

De plus, sans raison particulière, nous avons obtenu, par l'emploi de tecton **L26** et par sa mise en présence  $\text{CoBr}_2$ , un réseau géométriquement différent de ceux obtenus avec  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , et  $\text{ZnBr}_2$  **-figure 4.35 c) d)-**.

En effet, la position des fonctions pyrazolyloxy composant les tectons est différente dans les deux types de réseau **-figure 4.35 a) b)-**. Cette distinction influence le positionnement des cyclophanes le long du réseau, et ainsi sa géométrie **-figure 4.35 c) d)-**.

Il s'est avéré dans tous les cas que ces réseaux 1-D étaient caractérisés par **une directionnalité** en leur sein. Les réseaux **57**, **58** et **59** présentent une orientation perpendiculaire à leurs axes et le réseau (**60**) une orientation parallèle à son axe.



**Figure 4.35.** a) Positionnement des unités pyrazolyle et orientation des doublets dans les réseaux **57-59**, b) positionnement des unités pyrazolyle et orientation des doublets dans le réseaux **60**, c) réseaux 1-D **57-59** (représenté avec  $\text{CoCl}_2$ ), d) Réseau 1-D **60**.

De manière fort surprenante et inattendue, le réseau (**60**), à base de  $\text{CoBr}_2$ , présente une orientation dans les **trois dimensions** du cristal, qui est dès lors **non-centrosymétrique**, contrairement aux structures **57-59**.

- Les tectons hétérosites **L27** et **L28** n'ont quant à eux pas permis l'obtention de cristaux par leur mise en présence avec des sels de métaux mais uniquement de poudres. Ce résultat peut s'expliquer par la grande diversité et la multitude d'architectures envisageables par leur auto-assemblage avec des connecteurs métalliques. En effet, il faut garder à l'esprit que le pôle fonctionnalisé par la fonction imidazolyle peut être orienté en rotamère (**ii**), comme constaté avec le ligand **L25**, mais rien n'interdit l'orientation en rotamère (**oo**). Ainsi, il est possible que cette variété d'orientations accessibles multiplie encore les possibilités géométriques des tectons et ainsi le nombre d'architectures élaborables.

Or, ces nombreuses possibilités envisageables ne favorisent pas la formation d'architectures polymériques organisées sur de grandes distances, qui nécessite la répétition périodique d'un seul et même motif dans tout l'espace. En effet, l'accroissement des possibilités et la complexification des ligands permettent d'offrir théoriquement dans les systèmes résultants

de leurs auto-assemblages, une multitude de puits de potentiel accessibles au système. L'existence de ces nombreux puits de potentiel thermodynamiques, dont le nombre croît avec la complexité structurale et énergétique des ligands, permet difficilement l'émergence sur une grande distance d'un seul et même motif, correspondant à un unique puits de potentiel.

- Le tecton **L30** (*2PhSMe-2Pyr*) a permis l'obtention de réseaux 1-D *isostructuraux* par auto-assemblage avec des sels de type  $\text{CoX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Dans ce cas aussi, la dimensionnalité revêt un fort caractère prédictif. En effet, les coordinants soufrés étant peu liants *vis-à-vis* des métaux de la série 3d, seules les unités pyrazolyle d'un pôle connectent indépendamment deux positions libres de l'halogénure de cobalt. Dans ce cas aussi on obtient un réseau 1-D orienté, mais ce réseau s'agence de manière *anti*-parallèle dans les autres dimensions du cristal.

De même, l'utilisation de nitrate d'argent avec ce même ligand a permis la caractérisation en diffraction des rayons X d'un réseau 2-D, dans lequel, sans surprise, les deux unités de coordination distinctes agissent de manière dépendante sur le métal argent.

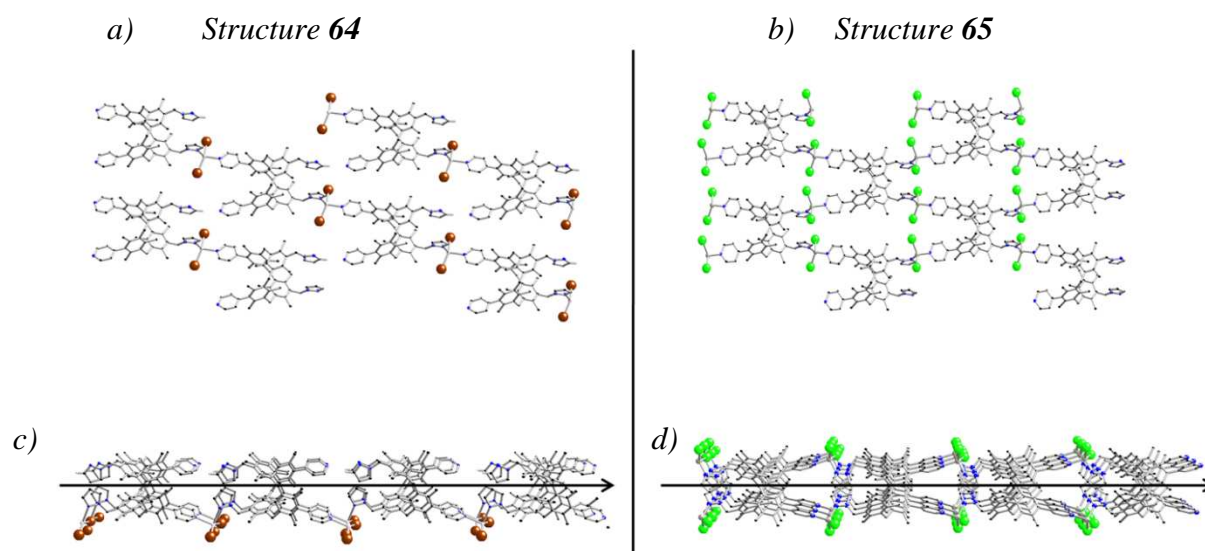
- Le tecton **L29** (*2Pyridine-2Pyr*), possédant deux unités de coordination distinctes mettant en jeu le même type d'hétéroatome coordinant (azote), a permis l'élaboration, avec  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{HgBr}_2$ , de réseaux respectivement 2- et 1-D.

Dans ces deux réseaux, la coordination des deux unités distinctes sur le centre métallique permet l'émergence d'une orientation dans la ou les directions dans lesquelles s'itère l'interaction de coordination.

- Le réseaux 2-D **65** est donc directionnel dans les deux dimension du réseaux.
- Le réseaux **64** est un réseau 1-D directionnel mais l'existence d'interactions latérales de type liaison hydrogène entre unités de coordination vacantes et distinctes permet la conservation de l'orientation dans la dimension dans laquelle est présente cette interaction hydrogène.

Ces réseaux présentent ainsi chacun une orientation dans deux dimensions de l'espace et les plans 2-D orientés présentent la même géométrie de type losange –**figure 4.35 a) b)**–





**Figure 4.36.** Plans 2-D formés à partir de liaisons hydrogène entre fonctions vacantes du réseau de coordination 1-D (**64**), a) vue perpendiculairement au plan 2-D, b) vue parallèlement au plan. c) Réseau 2-D (**65**), vu perpendiculairement à son plan, d) Vue parallèlement à son plan.

Dans la troisième dimension de l'espace, ces plan 2-D orientés sont agencés parallèlement, mais s'orientent dans des directions opposées, ce qui ne permet pas l'obtention de cristaux non-centrosymétriques.

## 6. Conclusion

Après avoir mis au point la synthèse d'une nouvelle famille de tectons différenciés Nord-Sud entièrement caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , analyse élémentaire et point de fusion, nous avons étudié leur capacité à former des architectures supramoléculaires orientées par auto-assemblage avec des métaux de transition.

Comme escompté, tous les réseaux de coordination infinis 1- ou 2-D obtenus et présentés dans ce chapitre présentent cette propriété particulière (excepté le réseau 2-D **63**).

- L'utilisation des tectons *syn*-disubstitués avec des unités flexibles de type pyrazolyle ou imidazolyle a permis, comme prévu, l'obtention d'entités finies avec le tecton **L25** et infinis 1-D avec le tecton **L26** par un choix judicieux des tectons métalliques.

Néanmoins, dans ces réseaux 1-D, qui se sont tous avérés être orientés, la disposition des tectons organiques le long du réseau n'est pas contrôlable car sujet à un certain degré de liberté.

Un de ces réseaux 1-D obtenus présente une orientation dans l'ensemble du cristal et l'empilement de ces réseaux dans les trois dimensions de l'espace forme un cristal non-centrosymétrique.

- L'emploi des tectons hétérosites **L29** et **L30** a, comme escompté, aussi permis de générer des polymères de coordination orientés. Cependant, aucun de ces réseaux orientés ne s'agence dans les dimensions restantes de manière à obtenir des cristaux non-centrosymétriques.

## 7. Références

1. J. Zyss, *Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics, and DeVices*, Academic Press: New York, **1993**.
2. F. Angullo-Lopez, J. M. Cabrera, J. M. Agullo-Rueda, F. *Electrooptics: Phenomena, Materials and Applications*, Academic Press: New York, **1994**.
3. C. Janiak, T. G. Scharmann, P. Albrecht, F. Marlow, Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6307.
4. H. Zhang, X. Wang, B. K. Teo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 11813.
5. R. V. Slone, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 5422.
6. W. Lin, O. R. Evans, R. G. Xiong, Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13272.
7. D. Y. Curtin, I. C. Paul, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 525
8. M. C. Etter and K. S. Huang, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 824.
9. S. R. Marder, J. W. Perry and W. P. Schaefer, *Science*, **1989**, 245, 626.
10. R. Hoss, O. König, V. Kramer-Hoss, U. Berger, P. Rogin, J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1664.
11. J. Hulliger, P. J. Langley, O. König, S. W. Roth, A. Quintel, P. Rechsteiner, *Pure Appl. Opt.*, **1998**, 7, 221.
12. M. S. Wang, C. Bosshard and P. Günter, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 837.
13. B. Jagadish, L. J. Williams, M. D. Carducci, C. Bosshard, E. A. Mash, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 9483.
14. O. R. Evans, W. Lin, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3009.
15. K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science*, **2001**, 294, 1907.
16. S. P. Anthony and T. P. Radhakrishnan, *Chem. Comm.*, **2001**, 931.
17. P. K. Thallapally, G. R. Desiraju, M. Bagieu-Beucher, R. Masse, C. Bourgogne, J. F. Nicoud, *Chem. Commun.*, **2001**, 1052.
18. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Comm.*, **2002**, 1898.
19. A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2000**, 1863.
20. A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, *Chem. Comm.*, **2001**, 1114.
21. W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, J. Fischer, *Chem. Comm.*, **1999**, 2313.
22. C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas-Gruber, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 395.

23. P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, A46, 194.

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé différentes familles de ligands organiques servant de briques élémentaires de construction dans l'élaboration d'entités métallo-organiques de dimension finie ou infinie. Tous ces ligands ont été préparés à partir d'un unique squelette, le [1.1.1.1]métacyclophane, dont la structure est caractérisée par une conformation 1,3-alternée bloquée.

- La première famille est constituée de tectons **flexibles** tétrakis-monodentates et tétrakis-bidentates. Ils ont été conçus dans le but de promouvoir la formation d'architectures métallo-organiques de dimensionnalité variable et pouvant présenter des caractéristiques structurales intéressantes en terme de porosité (présence de cavités, important volume libre, forte surface de contact).

Les tectons **tétrakis-bidentates** n'ont pas permis l'obtention de solides monocristallins caractérisables par diffraction des rayons X. Ces tectons étant anioniques, il est vraisemblable que la trop forte énergie d'interaction entre les sites de coordination anioniques et les cations métalliques ne permet au processus d'auto-assemblage d'être compatible avec ceux de germination et de croissance cristalline nécessaire à l'obtention de monocristaux. On peut également craindre que cette interaction forte contrarie de même les processus d'auto-réparation intervenant dans des conditions réversibles au cours de la croissance cristalline

Cependant, les deux tectons **tétrakis-monodentates** ont permis la conception pour l'un (**L6**), d'entités discrètes analogues de type métallamacrotricyclique, et pour l'autre (**L7**), d'un réseau 1-D et de plusieurs réseaux 2-D *isostructuraux* qui ont tous été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. L'unique distinction de ces deux ligands flexibles tétrakis-monodentates est la position de l'azote coordinant sur l'unité de coordination diazole. Cette distinction, ainsi que la flexibilité des tectons, permet de contrôler la dimensionnalité des architectures finales auto-assemblées. Ainsi, la dimensionnalité des architectures formées est un paramètre que l'on peut choisir à partir des caractéristiques structurales des tectons organiques et inorganiques –**tableau 1**–.

**Tableau 1.** Dimensionnalité des architectures auto-assemblées en fonction des tectons employés

	CoX <sub>2</sub>	ZnX <sub>2</sub>	CuX <sub>2</sub>	HgX <sub>2</sub>
<b>L6 (4-Im)</b>	0-D	0-D	0-D	0-D
<b>L7 (4-Pyr)</b>	2-D	2-D	1-D (X=Br)	

De plus, nous avons constaté que le volume libre potentiellement accessible dans ces structures, calculé avec le logiciel d'analyse structurale PLATON, augmente significativement lorsque la dimensionnalité des architectures augmente, validant notre stratégie d'approche d'élaboration de structures potentiellement intéressantes en terme de porosité –**tableau 2-**. Ainsi, la caractéristique « volume libre potentiellement accessible » dans ces matériaux auto-assemblés est donc dépendante de la dimensionnalité des réseaux et donc des caractéristiques structurales des entités primitives s'assemblant.

**Tableau 2.** Valeurs moyennes du volume libre accessible selon la dimensionnalité des architectures auto-assemblées.

	<b>Volume libre potentiellement accessible (%)</b>
<b>0-D</b>	<b>21,0</b>
<b>1-D</b>	<b>34,5</b>
<b>2-D</b>	<b>50,9</b>

Les réseaux 2-D obtenus, les plus intéressants en terme de volume libre accessible (50,9 % en moyenne), ont été caractérisés en ATG. Ces analyses révèlent que les solvants y étant inclus représentent 30 % de la masse du solide. Malheureusement, l'évacuation de ces solvants, même si elle est effectuée lentement à température ambiante, amène la perte de la cristallinité des solides, qui une fois désolvatés ne peuvent plus accueillir les solvants originels de manière réversible.

- La seconde famille de tectons est constituée de tectons **rigides** obtenus par la fixation directe d'unités de coordination rigides sur les positions extra-annulaires du [1.1.1.1]métacyclophane. Par un choix judicieux des unités greffées ont été conçus des tectons rigides de géométrie pseudo-tétraédrique possédant une liberté conformationnelle minimale. Grâce à ces caractéristiques géométriques prédéterminées nous avons souhaité concevoir de manière contrôlé des réseaux de haute dimensionnalité.

→ Un de ces tectons (**L19** (4-Pyridine)), présentant une liberté conformationnelle très réduite, a en effet permis la génération de réseaux 3-D par auto-assemblage avec divers sels de métaux de transition. La géométrie de type « diamant » d'un de ces réseaux et la dimensionnalité de tous les réseaux obtenus avec ce tecton se sont avérées contrôlables et prédictibles. Le réseau « diamant », qui présente de très larges espaces vacants imposés par la taille des tectons et la géométrie du réseau est interpénétré trois fois. Malgré cette

interpénétration, ce matériau présente un volume libre potentiellement accessible de 49,7%. Les deux autres réseaux 3-D obtenus avec ce même tecton sont quant à eux non-interpénétrés et présentent des volumes libres potentiellement accessibles également importants de 46 % et 57,3 %.

Ainsi, l'utilisation de ce type de tectons de grande taille de géométrie imposée et préprogrammée a permis, conformément à nos objectifs, la génération de structures intéressantes en terme de porosité (présence de cavités, importants volume libre accessible) –**tableau 3**–.

Malheureusement, dans le cas de ces matériaux aussi, leur faible robustesse ne permet de pas de garder l'édifice cristallin indemne après l'évacuation des solvants originellement présents dans le solide et le processus de recapture n'a pas été observé.

→ Un autre tecton rigide (**L18** (*4-Ph-SMe*)), un peu plus libre géométriquement dans l'orientation des doublets de coordination, n'a pas permis la formation de réseaux 3-D mais de deux réseaux 2-D par auto-assemblage avec deux sels d'argent différents. Ces réseaux 2-D ne présentent pas, par le niveau de compaction important pour l'un et la présence de contre-anions volumineux dans les cavités du réseau pour l'autre, de forts volumes libres –**tableau 3**–.

Tecton	Sel métallique, n° produit	dimensionnalité	Volume libre potentiellement accessible (%)
<b>L19</b> ( <i>4-Pyridine</i> )	Cu(OAc) <sub>2</sub>	3-D	49,7
	CoBr <sub>2</sub>	3-D	57,3
	CdBr <sub>2</sub>	3-D	46,0
<b>L18</b> ( <i>4-Ph-SMe</i> )	Ag(Otf)	2-D	3,6
	Ag(SbF <sub>6</sub> )	2-D	15

Tableau 3. Volume potentiellement accessibles des réseaux obtenus avec les tectons **L18** et **L19**.

Ainsi, ces deux tectons rigides, qui se distinguent par leurs prédispositions géométriques et leur liberté conformationnelle, induisent la formation par auto-assemblage, de réseaux de caractéristiques structurales et de dimensionnalités distinctes.

Pour générer des réseaux de dimensionnalité maximum, nous avons ainsi constaté qu'il était nécessaire d'employer des tectons préprogrammés rigides et tridimensionnels, ne laissant aucune liberté au processus de reconnaissance (**L19**).

- La troisième famille de tectons se distingue par une différenciation Nord-Sud. Les tectons de cette famille sont donc caractérisés par la présence sur chacun des deux pôles de groupements chimiques de nature différente. Cette caractéristique permet l'émergence d'une polarité intrinsèque au tecton, permettant éventuellement, par leur auto-assemblage avec un connecteur métallique, l'accès à des réseaux directionnels et éventuellement de cristaux polaires (non centrosymétriques).

Ces tectons ont en effet permis la formation d'architectures moléculaires de dimensionnalité variable et présentant pour tous les réseaux infinis sauf un, la propriété d'orientation dans le réseau de coordination.

→ Deux de ces tectons, *syn*-disubstitués avec des groupements diazole (imidazole (**L25**) ou pyrazole (**L26**)) ont permis la confection pour l'un (**L25**), de métallamacrocycles, et pour l'autre (**L26**), de quatre réseaux 1-D directionnels, et ce de manière prédictible. Une de ces structures, structurellement différente des trois autres, s'avèrent être un cristal polaire. En effet, les réseaux 1-D s'arrangent de manière parallèle et dans la même direction dans les deux autres directions de l'espace.

→ Deux autres tectons de cette famille, de connectivité (2,2), ont de même permis l'obtention de réseaux polaires, mais l'arrangement des réseaux de coordination polaire 1- ou 2-D dans les dimensions restantes se fait de manière *anti*-parallèle, ne permettant pas la formation de cristaux polaires.

Ainsi, au cours de ce travail, nous avons montré comment il était possible d'opérer un contrôle sur la dimensionnalité et parfois la géométrie des espèces auto-assemblées obtenues à partir de briques de construction basées sur un seul et unique squelette élémentaire, le [1.1.1.1]métacyclophane. Nous avons montré que l'assemblage de ce type de tectons fonctionnalisés avec quatre unités de coordination avec des tectons métalliques judicieusement choisis pouvait générer des réseaux moléculaires de différentes dimensionnalités, celles-ci étant dépendantes à la fois de la flexibilité du tecton organique et du type d'unités de coordination dont ils sont pourvus. Nous avons constaté également, que plus la rigidité du tectons était accrue, plus la dimensionnalité des réseaux était élevée et prédictible. En parallèle, les études structurales de ces solides nous ont montré, conformément à nos attentes et objectifs initiaux, que plus la dimensionnalité des réseaux obtenus était élevée, plus le volume libre potentiellement accessible dans les matériaux est grand. Cette dernière caractéristique est donc un paramètre qui est, dans le cadre de ces travaux,



contrôlée par la structure du tecton organique. Il en est de même pour la troisième famille de tectons dont les caractéristiques des tectons initiaux (polarité, absence de centre d'inversion) ont permis, en les connectant par l'intermédiaire de sels de métaux, de former des réseaux directionnels.

Les perspectives de ce travail sont multiples :

- Dans un premier temps, le problème de stabilité des cristaux à l'air ambiant pourrait être résolu en employant des jonctions L-M plus robustes, que l'on pourrait par exemple obtenir par l'emploi d'unités de coordination de type carboxylate. Une autre piste serait finalement de concevoir des tectons de taille moindre afin de générer de moins grandes cavités dans les matériaux auto-assemblés. Il en résulterait ainsi des structures ayant des volumes libres plus faibles, mais qui pourraient s'avérer plus robustes.

- Dans un second temps, il serait très intéressant de trouver une méthode systématique pour produire, à partir des tectons différenciés Nord-Sud, des cristaux polaires. Un des moyens envisageable serait de contraindre les réseaux directionnels à s'arranger de manière parallèle et non pas *anti*-parallèle. Ceci a déjà été abordé au laboratoire pour des ligands dissymétriques en agissant sur les interactions inter-réseaux ou en introduisant des groupements chiraux et énantiomériquement purs sur le tecton organique. Nous pouvons ainsi envisager d'introduire de telles fonctionnalités sur le cyclophane ou sur les unités coordinantes afin d'obtenir à partir de ligands énantiomériquement purs des cristaux non-centrosymétriques.

## 1. Solvants analytiques et solvants anhydres

### 1.2. Solvants analytiques

Acétonitrile (Aldrich-99.5%)	Ethanol (P-99.8%)
Dichlorobenzène (Aldrich-99%)	Méthanol (Carlo Erba-99.8%)
Chloroforme (Fluka-99%)	Nitroéthane (Aldrich-96%)
Dichlorométhane (Fluka-99.5%)	Tétrahydrofuranne (Fluka-99.9%)
Diméthylsulfoxyde (Fluka-99.5%)	1,2-Dichloroéthane (Aldrich-99.5%)
N,N-Diméthylformamide (Aldrich-99,9%)	

### 1.3. Solvants anhydres

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> distillé sur CaH<sub>2</sub>

THF distillé sur Na

DMF séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon

Acétonitrile séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon

Ethanol séché sur tamis moléculaire et conservé sous argon

## 2. Supports chromatographiques

### 2.1. Chromatographies sur colonne

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

### 2.2. Chromatographies sur couche mince (CCM)

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

### 3. Appareils et services

#### 3.1. RMN

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

La référence interne des spectres correspond au pic du solvant non deutéré (en proton- $^1\text{H}$  :  $\text{CDCl}_3$ ; 7.26 ppm. En Carbone  $^{13}\text{C}$  :  $\text{CDCl}_3$ ; 77 ppm.

Les attributions sont données de la façon suivante : déplacement chimique en ppm par rapport à la référence interne, puis entre parenthèses :

- Multiplicité du signal (s : singulet, d : doublet, t : triplet, q : quadruplet, ..., m : multiplet)
- Nombre de protons impliqués
- Constante de couplage, s'il y a lieu.

#### 3.2. Point de fusion

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

#### 3.3. Analyses élémentaires

Les microanalyses ont été réalisées au Service de Microanalyse de Strasbourg.

#### 3.4. Radiocristallographie

##### 3.4.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

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

### 3.4.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Ces analyses ont été effectuées à l'ECPM de Strasbourg sur un diffractomètre Bruker D8 Advance, source Cu K alpha, longueur d'ondes 1.5406 Å

### 3.5. ATG

ATG effectué sur l'appareil Perkin Elmer Pyris 6 TGA.

## 4. Cristallisation

### 4.1. Verrerie

Les tubes de cristallisation utilisés sont des tubes de verre ordinaire d'une longueur d'environ 15 à 20 centimètres et d'un diamètre intérieur de 4 millimètres. La variation de la longueur et du diamètre a permis de moduler la vitesse de diffusion du non solvant dans le solvant. Ils sont scellés à une extrémité et recouverts d'un capuchon en caoutchouc à l'autre extrémité.

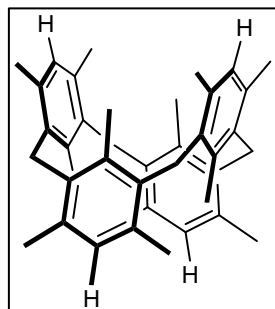
### 4.2. Techniques de cristallisation

Les techniques de cristallisation utilisées sont les suivantes :

- La diffusion lente : une solution contenant l'espèce à cristalliser est placée dans un tube de cristallisation et recouvert d'un non-solvant.
- La diffusion réactive : La solution contenant le ligand est introduite dans le tube de cristallisation, suivie d'un tampon généralement constitué d'un mélange solvant/non solvant en proportion 1/1 puis d'une solution contenant l'espèce métallique dissoute dans un non solvant par rapport au ligand. Les réactions de complexation et de formation de réseaux moléculaires se produisent généralement à l'interface entre le solvant et le non-solvant.

## Les produits organiques :

### Produit 2 : 4,11,18,25-tétrahydro-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.

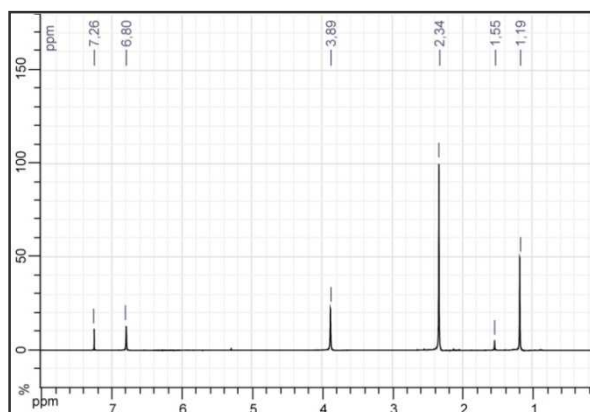


A une solution de 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  composée de 2,4,6-triméthylbenzène **1** (7,5 ml, 54 mmol) et de  $\text{SnCl}_4$  anhydre (6,5 ml, 55,5 mmol), est ajouté, goutte à goutte, à température ambiante et sous argon, du chlorométhyl-méthyléther (4,1 ml, 54 mmol). Le mélange obtenu est agité pendant une nuit à température ambiante avant d'ajouter lentement une solution de 50 ml d'un mélange MeOH/HCl (49/1). Le solide en suspension est alors filtré et lavé plusieurs fois avec du méthanol. 6,05 g du produit **2** (85%) sont ainsi obtenus sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute** :  $\text{C}_{40}\text{H}_{48}$

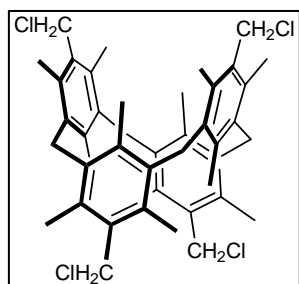
**Masse molaire** :  $528,82 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf**  $>300^\circ\text{C}$



- RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$  1,19 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,34 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 3,89 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 6,80 (s, 4H, H-Ar).
- RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm):  $\delta$  17,9; 21,4; 31,9; 130,3; 133,2; 135,9; 137,8.

**Produit 3 : 4,11,18,25-tétrachlorométhyl-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**

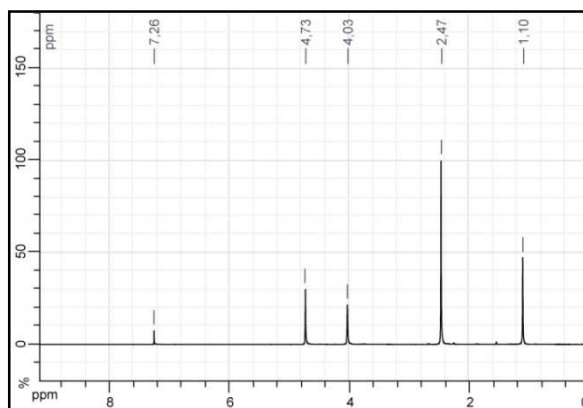


A une solution de 250 ml de  $\text{CHCl}_3$  composée de 5 g de produit **2** (9,45 mmol) et de chlorométhyl-méthyléther (8,7 ml, 113 mmol) et refroidie  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , est ajoutée, goutte à goutte et sous argon, une solution de 4,5 ml  $\text{SnCl}_4$  anhydre (38 mmol) diluée dans 25 ml de  $\text{CHCl}_3$ . Après addition, la solution devenue rose est agitée une heure à  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  puis une nuit à température ambiante. 100 ml d'une solution de HCl à 10% sont ensuite ajoutés lentement dans la solution. La phase organique est séparée, lavée avec 80 ml d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  (5%) et enfin avec 100 ml d'eau avant d'être séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le résidu huileux est alors dissout dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 60 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  sont lentement ajoutés en triturant. Le précipité blanc obtenu est filtré puis lavé avec de l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Ainsi est obtenu 5,5 g (81 %) du composé 4,11,18,25-tétrachlorométhyl-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **3** sous forme de poudre blanche.

**Formule brute :**  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{Cl}_4$

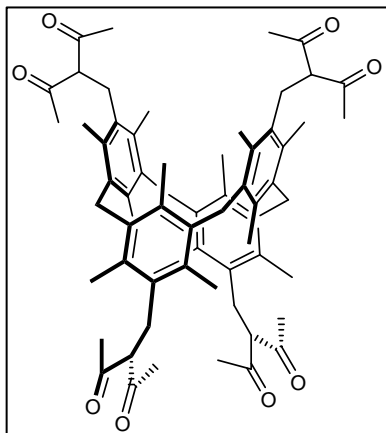
**Masse molaire :**  $722,71\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf**  $>300\text{ }^\circ\text{C}$



• **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , ppm) :  $\delta$  1,10 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,47 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 4,03 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 4,73 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ -Cl).

**Produit L4 : 4,11,18,25-tétra(méthylène)bis(1,3-diméthylpropane-1,3-dione)  
-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**



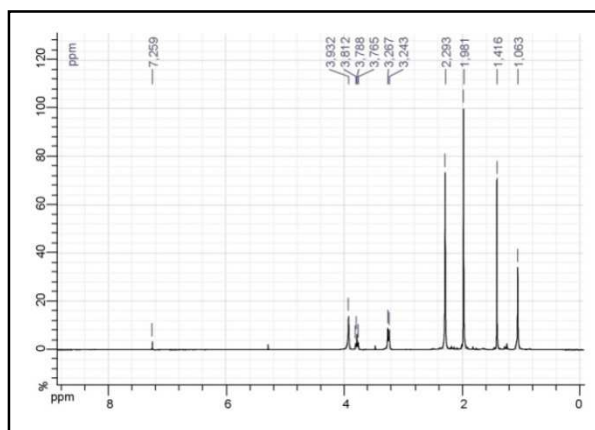
A une suspension d'hydruure de sodium (132 mg, 5,50 mmol) dans 30 ml de DMF, est ajouté, à température ambiante, goutte à goutte et sous argon, de l'acétylacétone (553 mg, 5,53 mmol). Le mélange est alors agité pendant 1 heure avant d'y ajouter le 4,11,18,25-tétrachlorométhyl-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **3** (0,4 g, 0,553 mmol). La solution obtenue est alors chauffée à 95 °C pendant 36 heures. La DMF est évaporée et le résidu solubilisé dans 50 ml

de dichlorométhane pour être lavé avec une fois 50 ml d'eau, une fois avec 50 ml d'une solution de HCl (10%), puis à nouveau avec 50 ml d'eau. La phase organique est alors récupérée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant, la phase organique est évaporée puis le résidu solubilisé dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis purifié par chromatographie sur colonne (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ainsi est obtenu, après évaporation des fractions désirées, 0,29 g (65 %) du produit **L4** sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute :** C<sub>64</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub>

**Masse molaire :** 977,3 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C

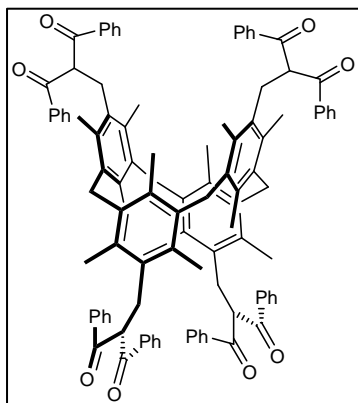


• **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C, ppm) : δ 1,06 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,98 (s, 24H, CH<sub>3</sub>COCHRCOCH<sub>3</sub>); 2,29 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 3,25 (d, J = 7,2 Hz, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH(COMe)<sub>2</sub>); 3,79 (t, J = 7,2 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH(COMe)<sub>2</sub>); 3,93 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar).

• **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm): δ 17,6; 18,5; 29,7; 30,4; 33,3; 67,8; 131,8; 132,7; 134,1; 138,3; 204,2.

• **A.E** : % calculé pour C<sub>64</sub>H<sub>80</sub>O<sub>8</sub> (MW=977,3) : C 78,65; H 8,25; O 13,10 % obtenu : C 78,75; H 8,13; O 13,12.

**Produit L5 : 4,11,18,25-tétra(méthylène)bis(1,3-diphénylpropane-1,3-dione)  
-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**



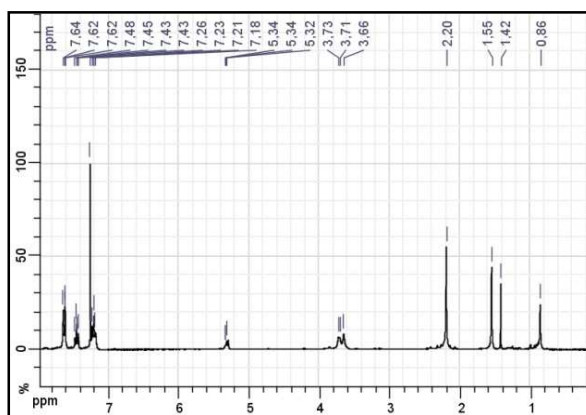
A une suspension d'hydrure de sodium (330 mg, 13,75 mmol) dans 100 ml de DMF est ajouté, à température ambiante, goutte à goutte et sous argon, du 1,3-diphénylpropane-1,3-dione (3,10 g, 13,82 mmol). Le mélange est alors agité pendant 1 heure supplémentaire, avant d'y ajouter le 4,11,18,25-tétrachlorométhyl-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **3** (1 g, 1,38 mmol). La solution obtenue est alors chauffée à 95 °C pendant 36 heures. Le

solvant est ensuite évaporé et le résidu solubilisé dans 50 ml de dichlorométhane pour être lavé avec une fois 50 ml d'eau, une fois avec 50 ml d'une solution de HCl (10%), puis à nouveau avec 50 ml d'eau. La phase organique est alors récupérée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant, la phase organique est évaporée. Le résidu obtenu est alors solubilisé dans 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour être soumis à une colonne de chromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Ainsi est obtenu, après évaporation des fractions désirées, 1,32 g (65 %) du produit **L5** sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute :** C<sub>104</sub>H<sub>96</sub>O<sub>8</sub>

**Masse molaire :** 1473,9 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C



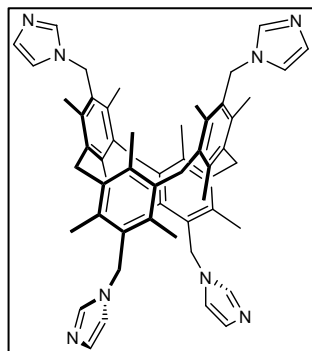
• **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C, ppm) : δ 0,86 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,20 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>), 3,66 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 3,72 (d, J = 6,1 Hz; 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH(COPh)<sub>2</sub>); 5,33 (t, J = 6,1 Hz, 4H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH(COPh)<sub>2</sub>); 7,21 (t, J<sub>1</sub> = 8,4 Hz, 8H, H-Ph); 7,44 (t, J<sub>1</sub> = 7,5 Hz, J<sub>2</sub> = 8,4 Hz, 4H, H-Ph); 7,63 (d, J = 7,5 Hz, 8H, H-Ph).

• **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm): δ 17,7; 18,8; 29,5; 30,6; 34,1; 69,3; 128,2; 129,2; 131,7; 132,7; 132,9; 134,1; 136,8; 138,7; 196,2.

• **A.E** : % calculé pour C<sub>104</sub>H<sub>96</sub>O<sub>8</sub> (MW=1473,9) : C 84,75; H 6,57; O 8,68 % obtenu : C 84,92; H 6,50; O 8,73.



**Produit L6 : 4,11,18,25-tétra(1*H*-imidazole-1-yl(méthyl))-  
3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**

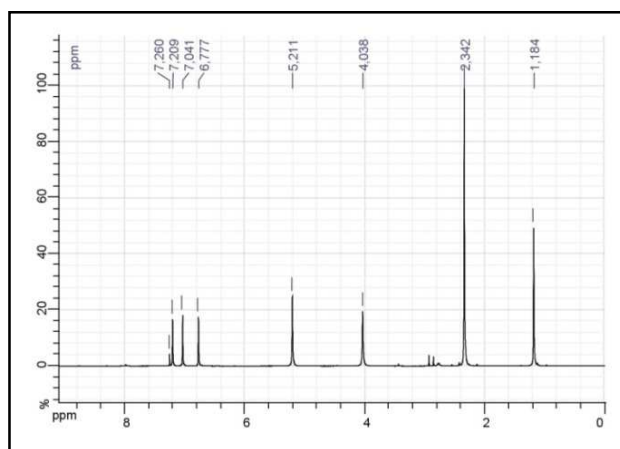


Sous atmosphère inerte et à température ambiante, est ajouté, à 650 mg d'imidazolite de sodium (7,21 mmol) dissout dans 30 ml de DMF anhydre, du 4,11,18,25-tétrachlorométhyl 3,5,7,10,12,14,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane **3** (500 mg, 0,69 mmol) et une spatule de NaI. La solution obtenue est alors chauffée à 95°C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu dissout dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Cette phase organique est alors lavée avec 50 ml d'une solution de NaHCO<sub>3</sub> saturée puis deux fois avec 50 ml d'eau avant d'être séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant, la solution est évaporée à sec puis le résidu jaunâtre obtenu solubilisé dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 2 ml de MeOH. 50 ml d'Et<sub>2</sub>O sont ensuite ajoutés à la solution. Celle-ci est alors refroidie à 0°C pendant 2 heures. Le précipité blanc qui s'est formé est alors filtré puis lavé avec de l'Et<sub>2</sub>O. Ainsi est obtenu 440 mg du produit **L6** pur (75 %).

**Formule brute :** C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>

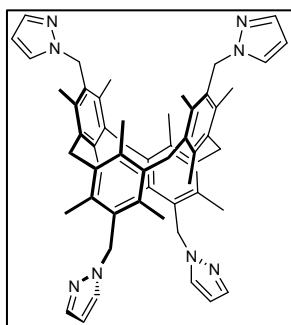
**Masse molaire :** 849,16 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C



- **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,18 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,34 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,04 (s, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph); 5,21 (s, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-Im); 6,78 (bs, 4H, Im-H); 7,04 (bs, 4H, Im-H); 7,21 (bs, 4H, Im-H).
- **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) δ 17,1; 18,4; 33,1; 46,7; 118,5; 128,7; 129,2; 133,5; 136,2; 136,3; 138,1.
- **A.E** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>.H<sub>2</sub>O (MW=867,18) : C 77,56; H 7,67; N 12,92 % obtenu : C 77,65; H 7,66; N 12,88.

**Produit L7 : 4,11,18,25-tétra(*1H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



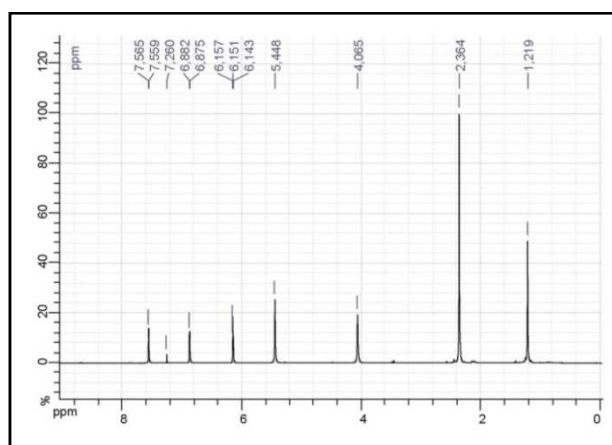
Sous atmosphère inerte et à température ambiante, à une suspension d'hydruure de sodium (60% dans l'huile) (335 mg, 8,3 mmol) dans 50 ml de DMF anhydre, est ajouté du pyrazole (570 mg, 8,37 mmol) par petites portions. La solution est ensuite laissée à température ambiante et sous agitation pendant 90 minutes. Le 4,11,18,25-tétrachlorométhyl-3,5,7,10,12,14,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-

[1.1.1]métacyclophane **3** (500 mg, 0,69 mmol) et une spatule de NaI sont ensuite ajoutés à cette solution, qui est alors chauffée à 95 °C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu dissout dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Cette phase organique est alors lavée avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée de NaHCO<sub>3</sub> puis deux fois avec 50 ml d'eau avant d'être séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant, la solution est évaporée puis le résidu dissout dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 2 ml de MeOH. 50 ml d'Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à cette solution, qui est alors refroidie à 0°C pendant 2 heures. Le précipité blanc qui s'est formé est alors filtré puis lavé avec de l'Et<sub>2</sub>O. Ainsi est obtenu 428 mg du produit **L7** pur (73 %).

**Formule brute :** C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>

**Masse molaire :** 849,16 g.mol<sup>-1</sup>

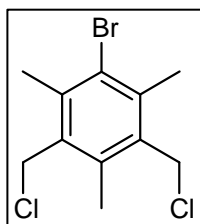
**Pf** >300°C



• **RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm)** δ 1,22 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,36 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,07 (s, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-Ph); 5,45 (s, 8H, Ph-CH<sub>2</sub>-Pyr); 6,15 (t, 4H, Pyr-H, J<sub>1</sub> = 2,1 Hz, J<sub>2</sub> = 1,8 Hz); 6,88 (d, 4H, Pyr-H, J = 2,1 Hz); 7,56 (d, 4H, Pyr-H, J = 1,8 Hz).

• **RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm)** δ 17,1; 18,14; 33,1; 51,6; 104,9; 127,5; 129,4; 133,8; 136,2; 138,2; 139,2.

• **A.E : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>N<sub>8</sub>.0,5 H<sub>2</sub>O (MW= 858,18):** C 78,38; H 7,63; N 13,06 %  
**obtenu** C 78,27; H 7,65; N 12,98.

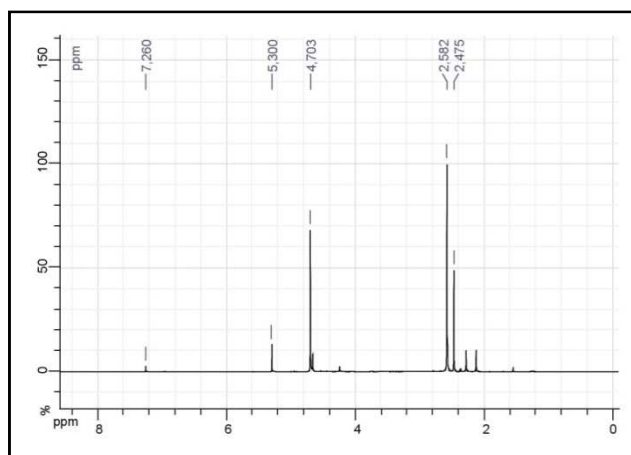
**Produit 9 : 3,5-bis(chlorométhyl)-2,4,6-triméthyl-bromobenzène**

A une solution de 100 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec, composée de 2,4,6-triméthyl-bromobenzène **8** (9,2 ml, 60 mmol) et de chlorométhyl-méthoxy (9,2 ml, 120 mmol), est ajouté, goutte à goutte, à température ambiante et sous argon, du  $\text{SnCl}_4$  anhydre (14 ml, 120 mmol). Après addition complète, le mélange est encore agité une nuit à température ambiante. 50 ml d'une solution d' $\text{HCl}$  2N sont alors lentement ajoutés au milieu et l'agitation est poursuivie pendant 10 minutes. La phase organique est séparée, lavée successivement avec 50 ml d'eau, 50 ml d'une solution aqueuse de  $\text{NaHCO}_3$  (5%) puis à nouveau avec 50 ml d'eau avant d'être séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Le solide jaunâtre obtenu après évaporation du solvant est alors dissout dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 40ml de  $\text{MeOH}$  sont alors ajoutés à la solution en triturant. Le précipité formé est filtré et lavé avec de petites portions de  $\text{MeOH}$ . Sont ainsi obtenus 14.9 g (84 %) de 3,5-bis(chlorométhyl)-2,4,6-triméthyl-bromobenzène **9** sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute :**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrCl}_2$

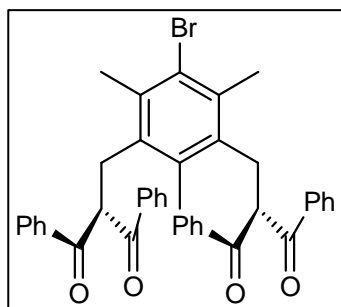
**Masse molaire :**  $296.03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf =**  $130 \text{ }^\circ\text{C}$



- **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$  2,48 (s, 6H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 2,58 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 4,70 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ).
- **RMN- $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$  15,2; 20,9; 42,3; 127,8; 133,9; 136,1; 138,5.

**Produit L10 : 2,2'-(5-bromo-2,4,6-triméthyl-1,3-phénylène)bis(méthylène)bis(1,3-diphénylpropane-1,3-dione)**

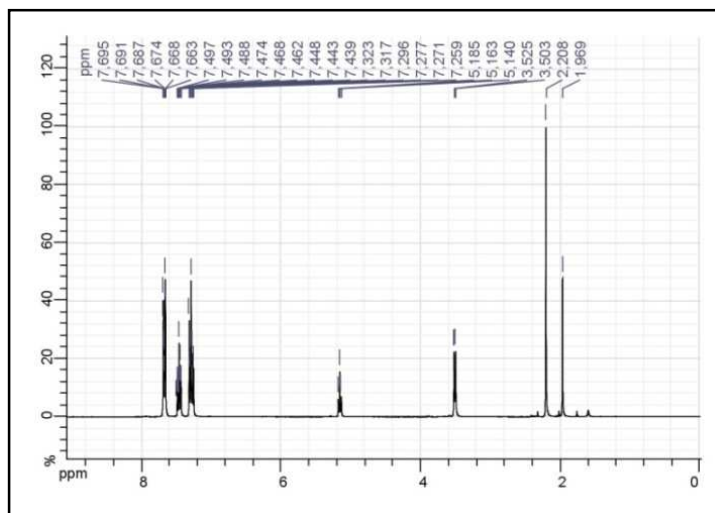


A une suspension d'hydrure de sodium (600 mg, 25 mmol) dans 150 ml de DMF est ajoutée, à température ambiante, goutte à goutte et sous argon, une solution de 1,3-diphényl-1,3-dione (5.67 g, 25.3 mmol). Le mélange est alors agité pendant 1 heure supplémentaire, avant d'y ajouter 1,5 g de 3,5-bis(chlorométhyl)-2,4,6-triméthyl-bromobenzène **9** (5,06 mmol). La solution est alors chauffée à 95 °C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé et le résidu solubilisé dans 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour être lavé avec 100 ml d'eau, avec 100 ml d'une solution de HCl (10%), puis à nouveau avec 100 ml d'eau. La phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant et évaporation du solvant, le résidu est solubilisé dans 15 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis 50 ml de méthanol sont ajoutés en triturant. Le précipité blanc obtenu est alors filtré puis lavé avec du méthanol. 2,38 g de produit **L10** (70 %) sont ainsi obtenus.

**Formule brute :** C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>BrO<sub>4</sub>

**Masse molaire :** 671.62 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf =** 225°C

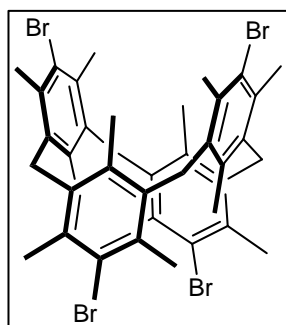


• **RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,97 (s, 3H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,21 (s, 6H, *o*-CH<sub>3</sub>); 3,50 (d, 4H, J = 6,7 Hz, Ph-CH<sub>2</sub>-Dibzac); 5,11 (t, 2H, J = 6,7 Hz, CH<sub>2</sub>-CH(COPh)<sub>2</sub>); 7,24 (m, 8H, H-Ph); 7,41 (m, 4H, H-Ph); 7,63 (m, 8H, H-Ph).

• **RMN- <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) δ 17,0; 21,7; 31,0; 57,0; 128,5; 128,7; 133,5; 134,2; 135,0; 135,6; 135,9; 196,5.

• **A.E : % calculé pour C<sub>41</sub>H<sub>35</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O** (MW= 671,62) : C 71,41; H 5,41; O 11,60; **Obtenu :** 71,29; 5,58; 11,62.

**Produit 11 : 4,11,18,25-tétrabromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**

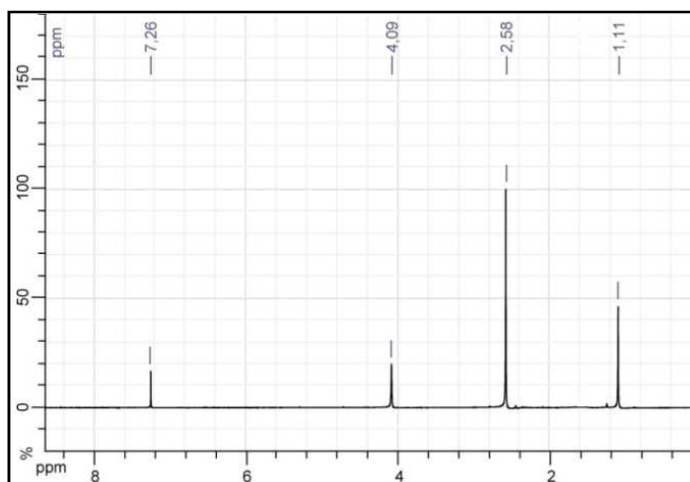


A une solution de 100 ml de EtNO<sub>2</sub> composée de 2,4,6-triméthylbromobenzène **8** (2,7 ml, 17,6 mmol) et de chlorométhyl-méthyléther (2,7 ml, 35,2 mmol), est ajouté, à température ambiante, goutte à goutte et sous argon, du SnCl<sub>4</sub> anhydre (4,5 ml, 38,8 mmol). Le mélange est agité pendant 1 nuit à température ambiante avant d'y ajouter à nouveau du 2,4,6-triméthyl-bromobenzène **8** (2,7 ml, 17,6 mmol). La solution est alors chauffée à 60 °C pendant une nuit supplémentaire. Après être revenue à température ambiante, la solution est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois avec du EtNO<sub>2</sub> froid puis avec quelques portions de MeOH. On obtient alors 4,5 g (60%) de 4,11,18,25-tétrabromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **11** pur sous forme d'une fine poudre blanche.

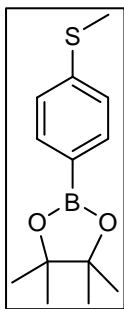
**Formule brute :** C<sub>40</sub>H<sub>44</sub>Br<sub>4</sub>

**Masse molaire :** 844,41 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C



- RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,11 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,58 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,09 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar).
- RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) δ 18,6; 22,5; 35,2; 128,3; 133,6; 134,6; 138,7.

**Produit 12 : 4,4,5,5-tétraméthyl-2-(4-(méthylthio)phényl)-1,3,2-dioxaborolane**

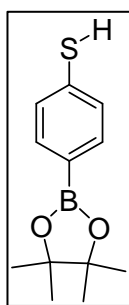
A 1 g d'acide 4-(méthylthio)phénylboronique (1 g, 5,9 mmol) dilué dans 35 ml de THF sec, est ajouté du  $\text{MgSO}_4$  monohydraté ( $\approx 5$  g) ainsi que du pinacol (1,42 g, 12 mmol). La solution est placée dans un réacteur micro-ondes (60W, 70°C) pendant 1 heure puis filtrée directement à chaud après réaction. Le filtrat est évaporé puis le résidu dissout dans un minimum de pentane pour être purifié sur colonne de chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentane). Le produit pur est obtenu après évaporation des fractions désirées. On récupère ainsi 1,17 g (79%) du produit **12** sous forme d'une huile légèrement jaune.

**Formule brute** :  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{B}\text{O}_2\text{S}$

**Masse molaire** :  $250,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf** = 25 °C

• **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  1,33 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 2,49 (s, 3H, S- $\text{CH}_3$ ); 7,24 (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, H-Ph); 7,71 (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, H-Ph).

**Produit 13 : 4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzène-thiol**

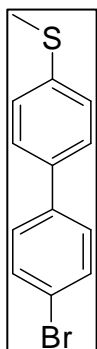
A 1 g d'acide 4-thiophénylboronique (6,5 mmol) dilué dans 35 ml de THF sec, est ajouté du  $\text{MgSO}_4$  monohydraté ( $\approx 5$  g) ainsi que du pinacol (1,53 g, 13 mmol). La solution est alors placée dans un réacteur micro-ondes (60W, 70°C) pendant 1 heure puis filtrée directement à chaud après réaction. Le filtrat est évaporé et le résidu obtenu est dissout dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour être passé sur colonne de chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentane). Le produit pur est obtenu après évaporation des fractions désirées. On récupère ainsi 1 g (65%) du produit **13** sous forme d'un solide blanche

**Formule brute** :  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{B}\text{O}_2\text{S}$

**Masse molaire** :  $236,14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf** = 135 °C

• **RMN- $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  1,31 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ); 7,37 (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, H-Ph); 7,52 (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, H-Ph).

**Produit 14 : (4'-bromobiphényl-4-yl)(méthyl)sulfane**

40 ml d'une solution de DMF composée de 1,4-dibromobenzène (2,82 g, 12 mmol) et de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1,3 g, 4 mmol) sont dégazée 20 minutes à l'argon avant d'y ajouter du  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (231 mg, 0,2 mmol) puis du 4,4,5,5-tétraméthyl-2-(4-(méthylthio)phényl)-1,3,2-dioxaborolane (1g, 4 mmol). La solution obtenue est alors placée dans un réacteur micro-ondes (120 W, 130 °C) pendant 30 minutes avant d'être filtrée à chaud. Le solvant est évaporée et le résidu obtenu est dissout dans 40 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour être lavé avec 30 ml d'une solution de NaOH (1 M) puis deux fois avec de l'eau. La phase organique est récupérée, séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis le solvant évaporé. Le brut de réaction est alors solubilisé dans un minimum de dichlorométhane pour être purifié par chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , pentane). Après évaporation des fractions désirées on obtient 1,87 g du produit **14** (56 %)

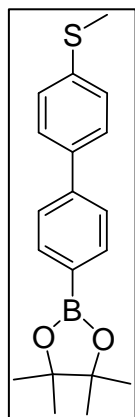
**Formule brute :**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{BrS}$

**Masse molaire :** 279,2  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf =** 95 °C

• **RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C, ppm)**  $\delta$  2,42 (s, 3H, S- $\text{CH}_3$ ); 7,34 (d, 4H,  $J = 8,6$  Hz, H-Ph); 7,43 (d, 4H,  $J = 8,6$  Hz, H-Ph); 7,53 (d, 4H,  $J = 8,6$  Hz, H-Ph); 7,62 (d, 4H,  $J = 8,6$  Hz, H-Ph).

• **RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25°C, ppm)**  $\delta$  14,9; 122,2; 127,3; 130,1; 132,2; 132,9; 135,1; 135,2; 138,5.

**Produit 15 : 4,4,5,5-tétraméthyl-2-(4'-(méthylthio)biphényl-4-yl)-1,3,2-dioxaborolane**

Une solution de 90 ml de dioxane contenant 1 g (3,6 mmol) du produit **14**, du KOAc (1,53 g, 14,4 mmol) et du diborane (1,02 g, 4 mmol) est dégazée 20 minutes en y barbotant de l'argon. 163 mg (0,2 mmol) de  $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$  sont alors ajoutés dans le milieu. La solution est alors placée dans un réacteur micro-ondes (130W, 110 °C) pendant 60 minutes avant d'être filtrée à chaud. Le filtrat est récupéré et le solvant évaporé. Le résidu obtenu est dissout dans un minimum de

pentane pour être purifié par chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , pentane). Après évaporation des fractions désirées, on obtient 378 mg (32 %) du produit **15** sous forme d'un solide blanc.

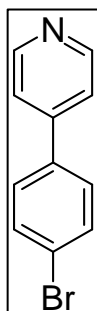
**Formule brute** :  $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{BO}_2\text{S}$

**Masse molaire** :  $326,26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf** =  $150 \text{ }^\circ\text{C}$

- **RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , **300 MHz**,  **$25^\circ\text{C}$** , **ppm**)  $\delta$  1,32 (s, 12H, C- $\text{CH}_3$ ); 2,49 (s, 3H, S- $\text{CH}_3$ ); 7,49 (d, 2H,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , H-Ph); 7,53 (d, 2H,  $J = 8,4 \text{ Hz}$ , H-Ph); 7,77 (d, 2H,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ , H-Ph); 7,81 (d, 2H,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ , H-Ph).
- **RMN-  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , **75 MHz**,  **$25^\circ\text{C}$** , **ppm**)  $\delta$  14,8; 24,7; 126,2; 129,5; 131,3; 132,2; 134,9; 135,4; 135,3; 139,5.

**Produit 16** : 4-(4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phényl)pyridine



Une solution de 40 ml de DMF composée de 1,4-dibromobenzène (2,5 g, 10,6 mmol) et de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (1,15 g, 3,5 mmol) est dégazée 20 minutes à l'argon avant d'y ajouter du  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (231 mg, 0,2 mmol) puis du 4,4,5,5-tétraméthyl-2-(4-(méthylthio)phényl)-1,3,2-dioxaborolane (718 mg, 3,5 mmol). La solution obtenue est alors mise au micro-ondes (120 W,  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ ) pendant 30 minutes avant d'être filtrée à chaud. La DMF est évaporée et le résidu dissout dans un minimum de dichlorométhane pour être soumis à une colonne de chromatographie ( $\text{SiO}_2$ , pentane). Après évaporation des fractions désirées on obtient 508 mg du produit **16** (62 % yield).

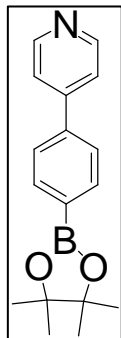
**Formule brute** :  $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{BNO}_2$

**Masse molaire** :  $234,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf** =  $99 \text{ }^\circ\text{C}$

- **RMN-  $^1\text{H}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , **300 MHz**,  **$25^\circ\text{C}$** , **ppm**)  $\delta$  7,47 (dd, 2H,  $J_1 = 4,8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1,5 \text{ Hz}$ , H-Ph); 7,50 (d, 2H,  $J = 8,7 \text{ Hz}$ , H-Ph); 7,62 (d, 2H,  $J = 8,7 \text{ Hz}$ , H-Ph); 8,66 (dd, 4H,  $J_1 = 4,8 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1,5 \text{ Hz}$ , H-Ph).
- **RMN-  $^{13}\text{C}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , **75 MHz**,  **$25^\circ\text{C}$** , **ppm**)  $\delta$  120,1; 123,8; 129,0; 132,4; 137,2; 147,5; 149,8.



**Produit 17 : 4-(4-(4,4,5,5-tétraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phényl)pyridine**

Une solution de 40 ml du dioxane sec contenant 500 mg (2.14 mmol) du produit **16**, du KOAc (834 mg, 8,5 mmol) et du diborane (515 mg, 2,2 mmol) est dégazée 20 minutes en y barbotant de l'argon. 82 mg (0,1 mmol) de Pd(dppf)Cl<sub>2</sub> sont ensuite ajoutés dans le milieu. La solution est alors mise au micro-ondes (130W, 110 °C) pendant 60 minutes avant d'être filtrée à chaud. Le filtrat est alors récupéré et le solvant évaporé. Le résidu obtenu est dissout dans un minimum de pentane pour être purifié par chromatographie (SiO<sub>2</sub>, pentane). Après évaporation des fractions désirées, on obtient 174,5 mg (29 %) du produit **17** sous forme d'un solide blanc.

**Formule brute** : C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>BNO<sub>2</sub>

**Masse molaire** : 281,16 g. mol<sup>-1</sup>

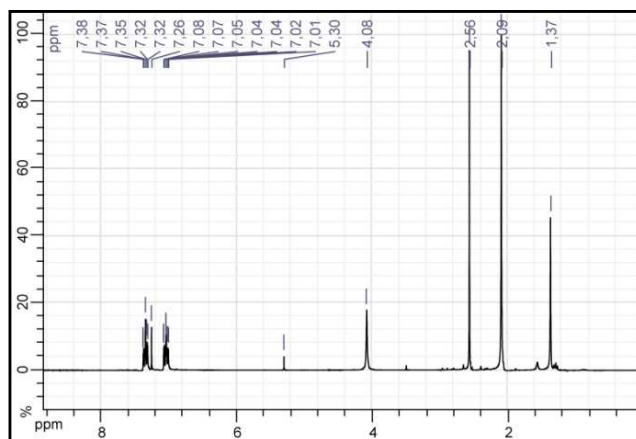
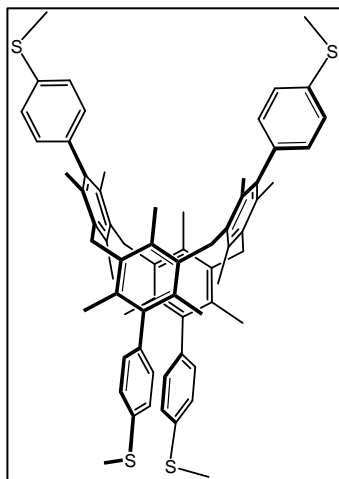
**Pf** = 128 °C

- **RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,36(s, 12H, C-CH<sub>3</sub>); 7,53 (d, 2H, J = 6 Hz, H-Ph); 7,54 (d, 2H, J = 8,2 Hz, H-Ph); 7,92 (d, 2H, J = 8,2 Hz, H-Ph); 8,66 (d, 2H, J = 6 Hz, H-Ph).
- **RMN- <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) δ 21,1; 83,4; 121,7; 129,2; 132,2; 134,9; 135,9; 139,9; 150,4.

**Procédure générale de synthèse des produits 18-21 :**

1 équivalent (eq) de 4,11,18,25-tétrabromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane **11** et 4 eq de Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> anhydre sont dilués dans du DMF anhydre (80 ml/ mmol de produit de départ **11**). Cette solution est dégazée 20 minutes par barbotage d'argon avant d'y ajouter du Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,2 eq) puis le dérivé boré correspondant (6 eq). La solution ainsi obtenue est placée dans un réacteur micro-ondes (120 W, 130 °C) pendant 30 minutes avant d'être filtrée à chaud après la réaction. Le filtrat est évaporé et le résidu est dissout dans du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 ml/ mmol de produit **11**) puis lavé avec une solution de NaOH 1M (100 ml/ mmol de produit **11**), puis deux fois avec de l'eau (100 ml/ mmol de produit **11**). La phase organique est récupérée, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est alors dissout dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et du méthanol est ajouté jusqu'à la formation d'un précipité. La suspension est ensuite refroidie dans un bain de glace pendant 1 heure puis le précipité est filtré. Les produits **L18**, **L19**, **20** et **L21** sont ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 85, 87, 92 et 90 %.

**Produit L18 : 4,11,18,25-tétra(4-(méthylthio)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :** C<sub>68</sub>H<sub>72</sub>S<sub>4</sub>

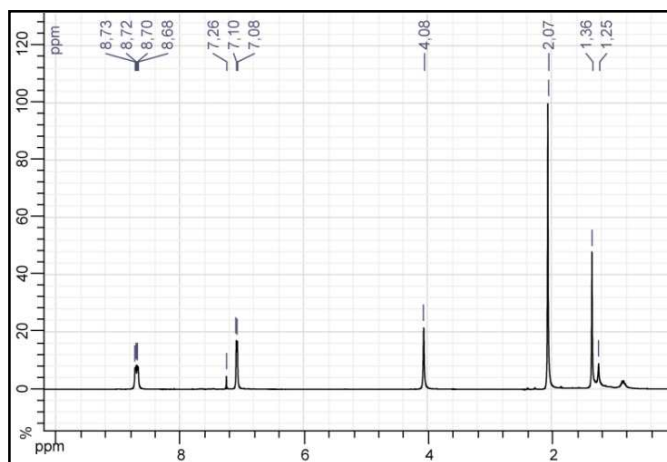
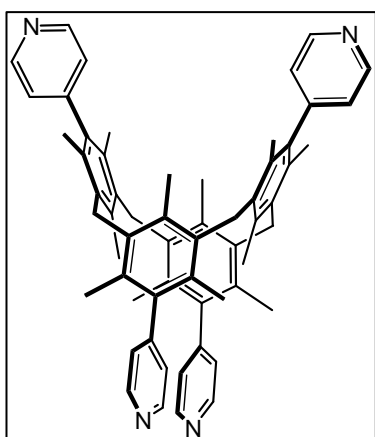
**Masse molaire :** 1017,56 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C

• **RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm)** δ 1,37 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,09 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,56 (s, 12H, S-CH<sub>3</sub>); 4,08 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 7,04 (m, 8H, H-Ph); 7,35 (m, 8H, H-Ph).

- RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  16,0; 18,0; 19,3; 23,9; 33,1; 126,8; 130,0; 130,3; 131,6; 134,9; 136,0; 137,7; 140,2; 140,8.
- A.E : % calculé pour  $\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{S}_4$  (MW= 1017.56): C 80,26; H 7,13; obtenu C 80,13 ; H 7,35.

**Produit L19 : 4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



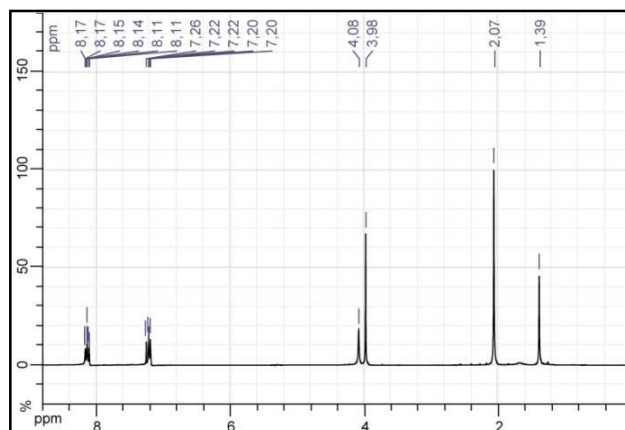
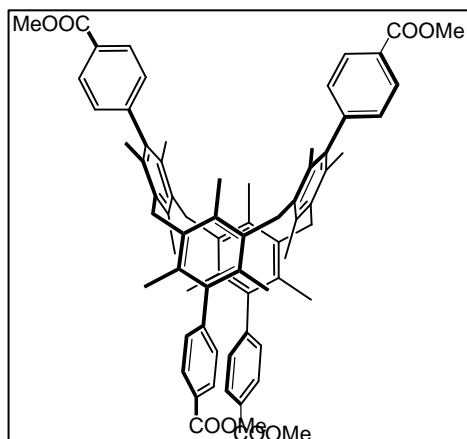
**Formule brute :**  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4$

**Masse molaire :**  $837,15 \text{ g.mol}^{-1}$

**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

- RMN-  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  1,36 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,07 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 4,08 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 7,09 (d,  $J = 5,3 \text{ Hz}$ , 8H, H-Pyridine); 8,69 (d,  $J = 5,3 \text{ Hz}$ , 4H, H-Py); 8,72 (d,  $J = 5,3 \text{ Hz}$ , 4H, H-Pyridine).
- RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  18,1; 19,3; 32,9; 125,0; 125,3; 130,7; 135,5; 137,9; 138,4; 150,1; 150,2; 152,1.
- A.E : % calculé pour  $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4$  (MW= 837,15): C 86,08; H 7,22; N 6,69; obtenu C 86,24; H 6,99; N 6,77

**Produit 20 : 4,11,18,25-tétra(4-(méthoxycarbonyl)phényl)-  
3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :**  $C_{72}H_{72}O_8$

**Masse molaire :**  $1065,34 \text{ g.mol}^{-1}$

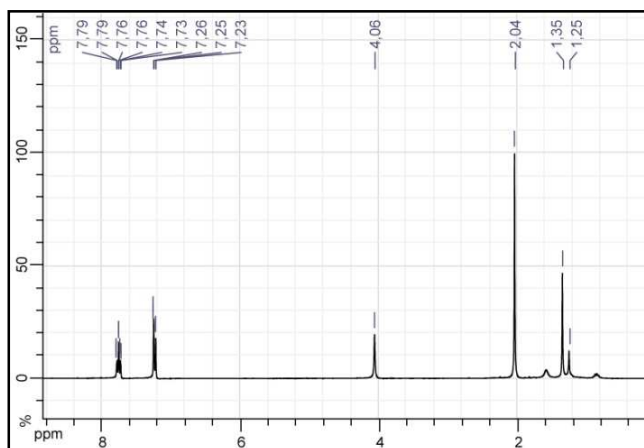
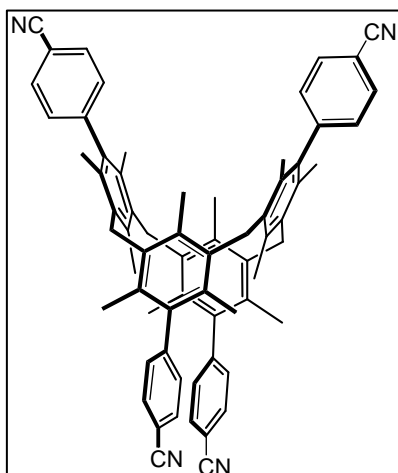
**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

• **RMN-  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  1,39 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,07 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 3,98 (s, 12H,  $\text{COOCH}_3$ ); 4,08 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 7,21 (dd,  $J_1 = 5,4 \text{ Hz}$ ,  $J_2 = 1,8 \text{ Hz}$ , 8H, H-Ph); 8,14 (m, 8H, H-Ph).

• **RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  18,1; 19,3; 32,9; 52,2; 128,4; 129,7; 129,9; 130,0; 131,0; 135,2; 137,8; 140,0; 149,0; 167,2.

• **A.E : % calculé pour** (MW= 1065,34): C 81,17; H 6,81; O 12,01; **obtenu** C 81,32; H 6,99; O 11,69.

**Produit L21 : 4,11,18,25-tétra(4-(cyano)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



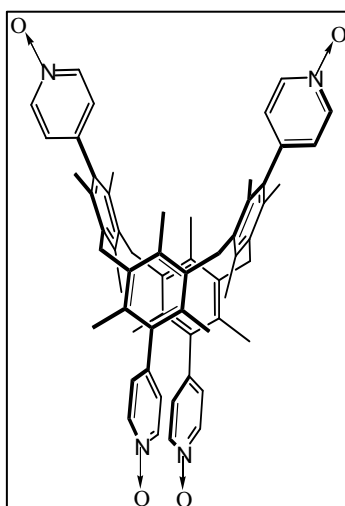
**Formule brute :**  $C_{68}H_{60}N_4$

**Masse molaire :**  $933,23 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

- **RMN- $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  1,35 (s, 12H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,04 (s, 24H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 4,07 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 7,24 (d,  $J = 8,1 \text{ Hz}$ , 8H, H-Ph); 7,76 (m, 8H, H-Ph),
- **RMN- $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  16,1; 19,3; 32,7; 110,1; 119,0; 130,5; 130,7; 130,9; 132,2; 132,5; 135,5; 137,8; 139,2; 148,9.
- **A.E :** % calculé pour  $C_{68}H_{60}N_4 \cdot H_2O$  (MW= 951,25): C 85,86; H 6,57; N 5,89 ; **obtenu** C 86,0; H 6,64; N 5,90.

**Produit L22 : 4,11,18,25-tétra(4-pyridine-N-oxyde)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



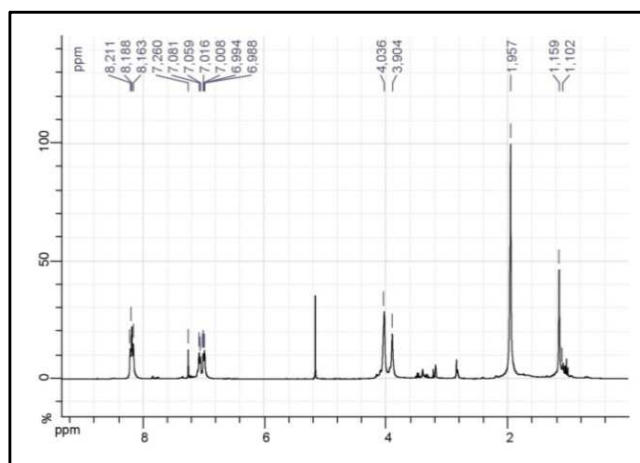
A une solution de 600 mg (0,72 mmol) du produit **L19** dilué dans 40 ml d'un mélange de solvant  $\text{CHCl}_3$ :MeOH 1:1 v:v, sont ajoutés, par petites portions, 2,5 g (14,4 mmol) d'acide métachloroperbenzoïque (*m*-CPBA). La solution obtenue est ensuite placée dans un réacteur micro-ondes (70 W,  $70^\circ\text{C}$ , 60 minutes). Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé puis le résidu dilué dans 30 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour être lavé

deux fois avec 20 ml d'une solution aqueuse de NaOH (1M) puis à nouveau deux fois avec 20 ml d'eau. La phase organique est récupérée puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant et évaporation du solvant, le résidu est solubilisé dans un minimum d'un mélange de solvant CHCl<sub>3</sub> : MeOH 1:1 v : v puis de l'Et<sub>2</sub>O est ajouté. Le précipité qui s'est formé est alors filtré puis lavé avec de petites portions d'éther. On récupère ainsi 454 mg (70 %) du produit **L22** sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute** : C<sub>68</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

**Masse molaire** : 901,14 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C

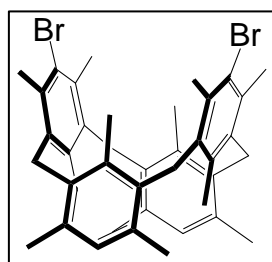


• **RMN- <sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,16 (s, 12H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,96 (s, 24H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,04 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 6,99 (dd, J<sub>1</sub> = 6,6 Hz, J<sub>2</sub> = 1,8 Hz, 4H, H-Ph); 7,07 (dd, J<sub>1</sub> = 6,6 Hz, J<sub>2</sub> = 1,8Hz, 4H, H-Ph); 8,18 (m, 8H, H-Ph).

• **RMN- <sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) 17,6; 20,3; 35,4; 125,8; 127,3; 128,8; 134,3; 135,7; 136,7; 142,1; 142,7; 150,4.

• **A.E** : % calculé pour C<sub>72</sub>H<sub>72</sub>O<sub>8</sub> (MW= 1065,34): C 79,97; H 6,71; N 6,22; O 7,10 obtenu C 80,02; H 6,60; N 6,42; O 6,96.

**Produit 23** :4,18-dihydro-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.



A une solution composée de 3,5-bis(chlorométhyl)-2,4,6-triméthylbromobenzène **9** (5 g, 17 mmol) et de 1,3,5-triméthylbenzène **1** (2.35 ml, 17 mmol) dans du nitroéthane sec (75 ml) est ajouté du SnCl<sub>4</sub> (0.5 ml) à température ambiante et sous argon. Une minute environ après l'addition de SnCl<sub>4</sub>, un copieux précipité blanc apparaît.

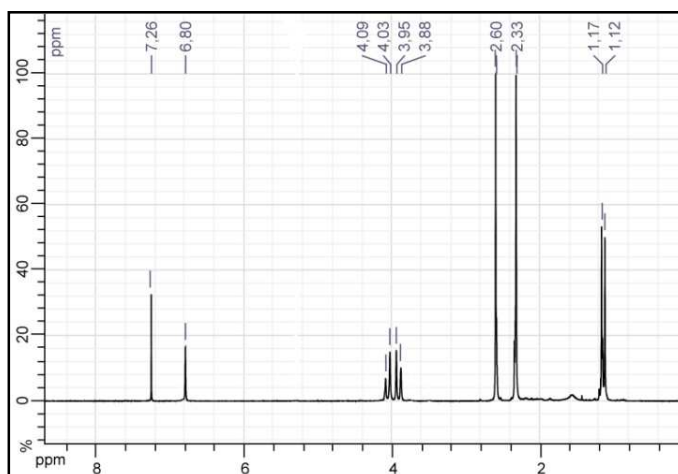
Le mélange résultant est agité à température ambiante pendant 1 nuit sous argon. Après retour à température ambiante, le précipité est filtré, lavé avec de petites fractions de nitroéthane

froid puis abondamment avec du MeOH. Le solide obtenu (environ 5 g) est à ce stade un mélange composé de 4,11,18,25-[(n)-hydro-(4-n)-bromo]-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1] métacyclophane non séparable par chromatographie ou par cristallisation. Ce mélange de produit est mis en suspension dans 75 ml de THF et le tout est porté à reflux pendant 30 minutes. Le solide restant en suspension est filtré à chaud. Cette opération est répétée plusieurs fois ( au moins trois fois). Finalement 3,5 g de produit **23** (30 %) sont ainsi récupérés sous forme d'une poudre blanche très fine.

**Formule brute :**  $C_{40}H_{46}Br_2$

**Masse molaire :** 686,61 g.mol<sup>-1</sup>

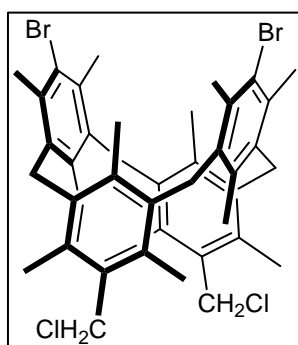
**Pf** >300°C



• **RMN-<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,13 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,18 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,33 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,61 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 3,91 et 4,06 (AB, 8H, J = 18 Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 6,81 (s, 2H, H-Ar).

• **RMN-<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz, 25°C, ppm) δ 18,1; 18,4; 21,3; 22,5; 33,6; 130,4; 130,5; 133,3; 133,4; 134,9; 135,5; 137,3; 138,9.

**Produit 24 : 4,18-dichlorométhyl-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**



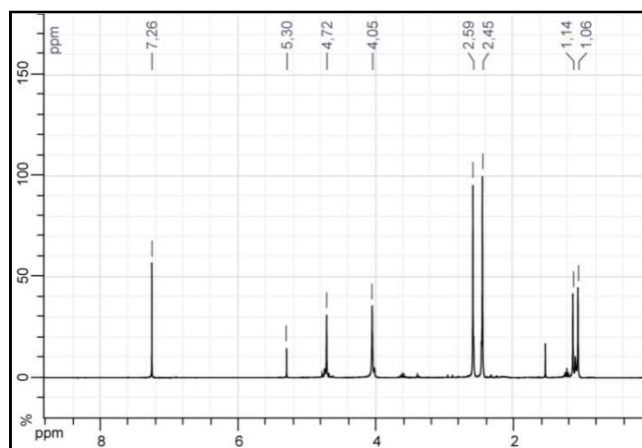
A une solution composée de 4,18-dihydro-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **23** (1,5 g, 2,19 mmol) et de chlorométhyl-méthyléther ( 0,5 ml, 6,55 mmol) dans 35 ml de CHCl<sub>3</sub> refroidit à -10 °C, est ajouté, au goutte à goutte et sous argon, du SnCl<sub>4</sub> anhydre (0,75 ml). Après addition complète, la solution est agitée 1 h de plus à -10 °C puis une nuit à température ambiante. 20 ml d'une solution

de HCl (10%) sont ajoutés lentement au milieu, la phase organique est récupérée, lavée avec 25 ml d'eau, 25 ml d'une solution de NaOH (1M) puis à nouveau avec 25 ml d'eau. La phase organique est alors séchée sur MgSO<sub>4</sub> puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est dissout dans un minimum de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis de l'Et<sub>2</sub>O est ajouté en triturant. Le précipité est filtré et séché pour récupérer 1,49 g (87%) du produit **24** sous forme d'une poudre blanche.

**Formule brute** : C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

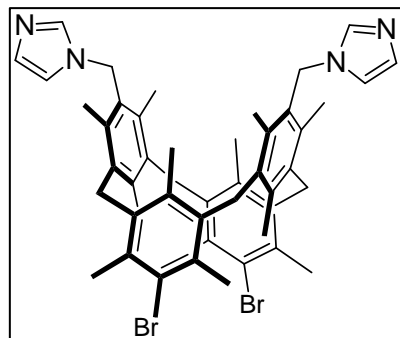
**Masse molaire** : 783,54 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C



- RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm) δ 1,06(s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,14 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,45 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,59 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,05 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 4,72 (s, 4H, CH<sub>2</sub>-Cl).
- RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm) δ 18,2; 18,5; 21,7; 22,2; 34,3; 46,2; 130,8; 131,1; 133,6; 133,9; 134,6; 135,3; 133,3; 139,2.

**Produit L 25** : 4,18-bis(*1H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.



Sous atmosphère inerte et à température ambiante, est ajouté, à une solution d'imidazolate de sodium (234 mg, 2,6 mmol) dissout dans 30 ml de DMF anhydre, du 4,18dichlorométhyl-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane **24** (500 mg, 0,64 mmol) et une spatule de NaI. La solution obtenue est alors chauffée à 95°C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante, le solvant est

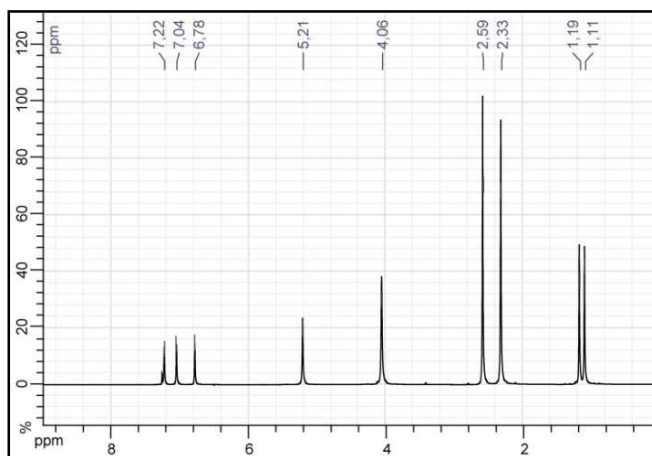


éaporé et le résidu dissout dans 50 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Cette phase organique est alors lavée avec 50 ml d'une solution de  $\text{NaHCO}_3$  saturée et deux fois avec 50 ml d'eau avant d'être séchée sur  $\text{MgSO}_4$ . Après filtration du desséchant, la solution est évaporée à sec puis le résidu jaunâtre obtenu est solubilisé dans 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et 2 ml de MeOH. 50 ml d' $\text{Et}_2\text{O}$  sont ensuite ajoutés à la solution. La solution est alors refroidie à  $0^\circ\text{C}$  pendant 2 heures. Le précipité blanc qui s'est formé est alors filtré puis lavé avec de l' $\text{Et}_2\text{O}$ . Ainsi est obtenu 518 mg du produit **L25** pur (81 %).

**Formule brute :**  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_4$

**Masse molaire :**  $846.78\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

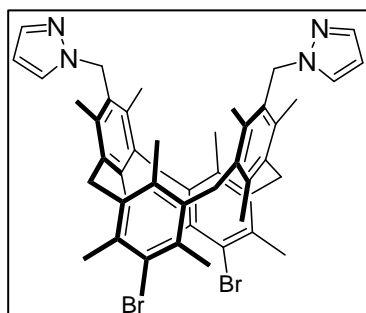


• **RMN-  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$**  1,11(s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 1,19 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ), 2,33 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 2,59 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ), 4,06 (s, 8H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 5,21 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ -Im), 6,78 (bs, 4H, H-Im), 7,05 (bs, 4H, H-Im), 7,22 (bs, 4H, H-Im).

• **RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)  $\delta$**  17,2, 18,0, 19,1, 22,6, 34,2, 46,8, 118,6, 128,3, 128,9, 129,3, 133,5, 133,6, 134,2, 136,4, 136,7, 138,1, 138,8.

• **A.E :** % calculé pour  $\text{C}_{48}\text{H}_{54}\text{Br}_2\text{N}_4$  (MW= 846,78): C 68,08; H 6,43; N 6,62; **obtenu** C 67,92; H 6,21; N 6,76.

**Produit L26 : 4,18-bis(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



Sous atmosphère inerte et à température ambiante, à une solution d'hydrure de sodium (60% dans l'huile) (60 mg, 2,5 mmol) dans 30 ml de DMF anhydre, est ajouté du pyrazole (177 mg, 2,6 mmol) par petites portions. La solution est ensuite laissée à température ambiante et sous agitation pendant 90 minutes. Du

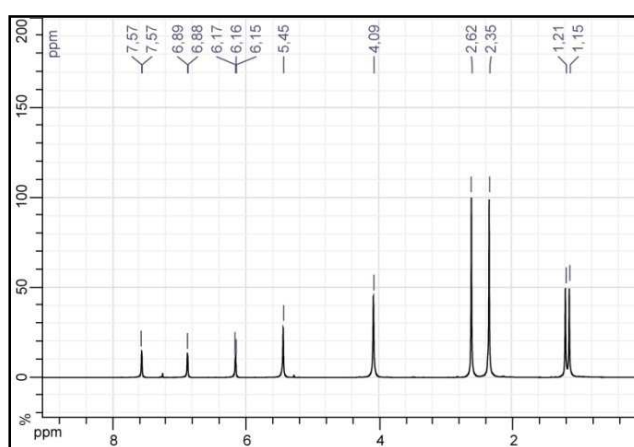
4,18-dichlorométhyl-11,25-dibromo-

3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane **24** (500 mg, 0.64 mmol) et une spatule de NaI sont ensuite ajoutés à cette solution, qui est alors chauffée à 95 °C pendant 24 heures. Après retour à température ambiante la DMF est évaporée et le résidu dissout dans 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Cette phase organique est alors lavée avec 50 ml d'une solution aqueuse saturée d' NaHCO<sub>3</sub> puis deux fois avec 50 ml d'eau avant d'être séchée sur MgSO<sub>4</sub>. Après filtration du desséchant, la solution est évaporée puis le résidu dissout dans 10 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et 2 ml de MeOH. 50 ml d'Et<sub>2</sub>O sont ajoutés à cette solution, qui est alors refroidie à 0°C pendant 2 heures. Le précipité blanc qui s'est formé est alors filtré puis lavé avec de l'Et<sub>2</sub>O. Ainsi est obtenu 428,1 mg du produit **L26** pur (79 %).

**Formule brute** : C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

**Masse molaire** : 846.78g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C



• **RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm)** δ 1,15(s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,21 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,35(s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,62 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 4,09 (s, 8H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5,45 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-Pyr); 6,16 (t, 2H, J<sub>1</sub> =2,0 Hz, J<sub>2</sub> =1,5 Hz, H-Pyr); 6,88 (d, 2H, J = 2 Hz, H-Pyr); 7,57 (d, 2H, J =1,5 Hz, H-Pyr).

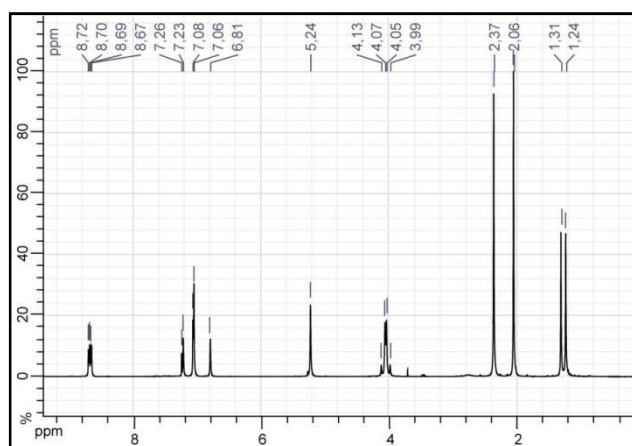
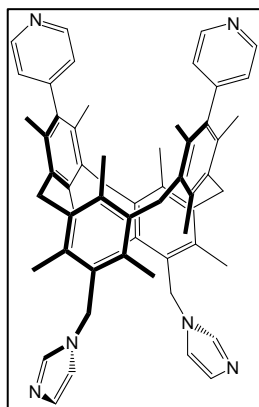
• **RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm)** δ 17,2; 18,1; 19,0; 22,6; 34,2; 51,7; 105,1; 127,6; 128,3; 129,4; 133,6; 133,9; 134,3; 136,5; 138,0; 138,9; 139,4.

• **A.E** : % calculé pour C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub> (MW= 846,78): C 68,08; H 6,43; N 6,62; **obtenu** C 68,10; H 6,46; N 6,80.

### Procédure générale de synthèse des produits L27 à L30

Une solution composée du produit **L25** ou **L26**, (1 eq) et de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  anhydre (2 eq) dans du DMF anhydre (60 ml/ mmol de produit de départ **L25** ou **L26**) est dégazée 20 minutes à l'argon avant d'y ajouter du  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0,1 eq) puis le dérivé boré (3 eq). La solution ainsi obtenue est mise au micro-ondes (120W, 130 °C) pendant 30 minutes avant d'être filtrée à chaud. Le filtrat est évaporé et le résidu est dissout dans du  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 ml/ mmol de produit **11**) puis lavé avec une solution de NaOH 1M (100 ml/ mmol de produit **L25** ou **L26**), puis deux fois avec de l'eau (100 ml/ mmol de produit **L25** ou **L26**). La phase organique est récupérée puis séchée sur  $\text{MgSO}_4$ , filtrée puis le solvant est évaporé. Le résidu obtenu est alors dissout dans un minimum de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pour être soumis à une colonne de chromatographie ( $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Un gradient progressif de concentration en méthanol (de 0 à 5% dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) dans l'éluant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  est conseillé.

**Produit L27 : 4,18-bis(1H-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-bis(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :**  $\text{C}_{58}\text{H}_{62}\text{N}_6$

**Masse molaire :**  $843,11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

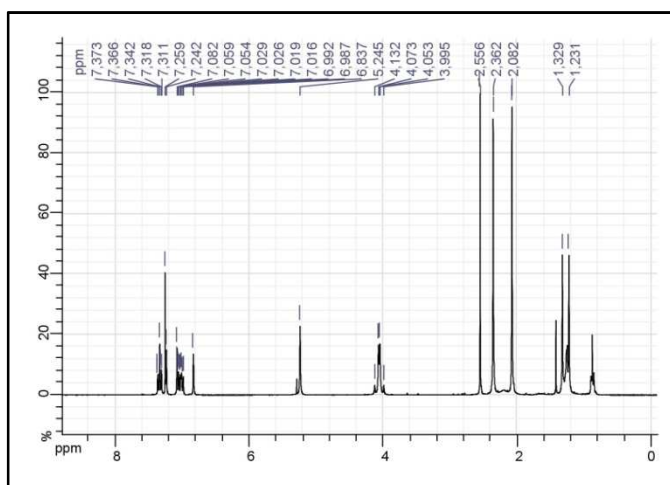
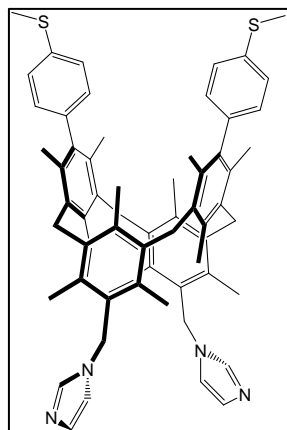
• **RMN-<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, 25°C, ppm)  $\delta$  1,24 (s, 3H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 1,31 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,06 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 2,37 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 4,06 (AB, 8H,  $J=18 \text{ Hz}$ , Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 5,24 (s, 4H,

CH<sub>2</sub>-Im); 6,81 (s, 2H, H-Im); 7,06 (s, 4H, H-Pyridine); 7,08 (s, 2H, H-Im), 8,68 et 8,71 (d, 2H, J= 5,8 Hz, H-Pyridine).

• **RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm)** δ 17,2; 18,2; 18,3; 19,3; 29,7; 33,0; 47,1; 118,8; 124,9; 125,2; 128,6; 128,8; 128,9; 130,7; 133,6; 135,1; 136,2; 136,8; 137,7; 138,4; 138,5; 150,0; 150,1; 151,9.

• **A.E : % calculé pour C<sub>58</sub>H<sub>62</sub>N<sub>6</sub> (MW= 843,15):** C 82,62; H 7,41; N 9,97; **obtenu** C 82,56; H 7,70; N 10,13.

**Produit L28 : 4,18-bis(1*H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-bis(4-(méthylthio(phényl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :** C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Masse molaire :** 933.36 g.mol<sup>-1</sup>

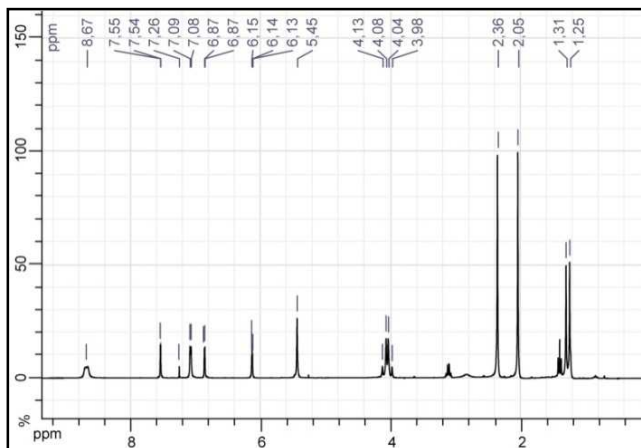
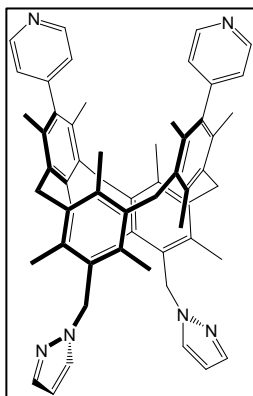
**Pf** >300°C

• **RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm)** δ 1,23(s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,33 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,08 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,36 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,56 (s, 12H, S-CH<sub>3</sub>); 4,02 et 4,10 (AB, 8H, J =18 Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 5,25 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-Pyr); 6,83 (s, 2H, H-Pyr); 7,00 (dd, 2H, J<sub>1</sub>= 8,7 Hz, J<sub>2</sub>= 1,8 Hz, H-Ph); 7,04 (dd, J<sub>1</sub> = 8,7 Hz, J<sub>2</sub>=1,8 Hz, 2H, H-Ph); 7,08 (s, 2H, H-Pyr); 7,24 (s, 2H, H-Pyr); 7,34 (m, 4H, H-Ph).

• **RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm)** δ 17,0; 17,2; 18,1; 18,6; 19,7; 29,9; 32,9; 53,2; 105,7; 127,0; 127,8; 129,3; 130,1; 130,5; 131,7; 134,0; 134,8; 137,2; 136,4; 137,2; 138,8; 139,0; 140,9; 142,8.

**A. E : % Calculé pour  $C_{62}H_{68}N_4S_2$  (MW=933,36): C 79,78; H 7,34; N 6,00; obtenu C 80,13; H 7,12; N 6,03.**

**Produit L29 : 4,18-bis(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-bis(4-Pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :**  $C_{58}H_{62}N_6$

**Masse molaire :**  $843.15 \text{ g.mol}^{-1}$

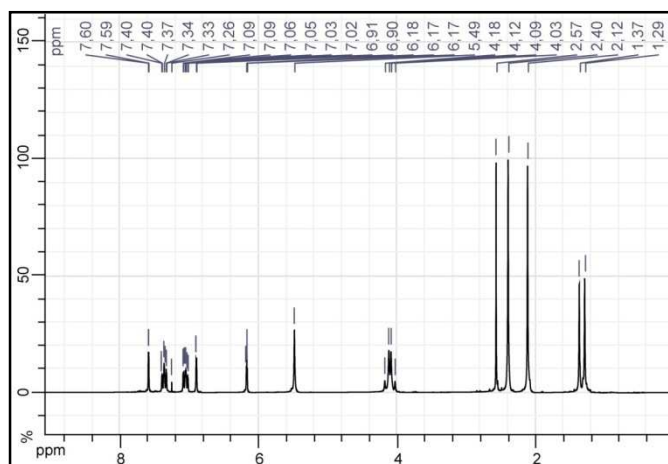
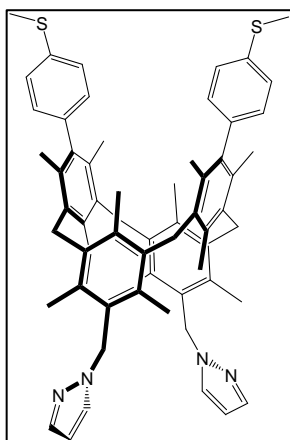
**Pf**  $>300^\circ\text{C}$

• **RMN-  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  1,25(s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 1,31 (s, 6H, *p*- $\text{CH}_3$ ); 2,05(s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 2,36 (s, 12H, *o*- $\text{CH}_3$ ); 3,99 et 4,10 (AB, 8H,  $J=18 \text{ Hz}$ , Ar- $\text{CH}_2$ -Ar); 5,45 (s, 8H,  $\text{CH}_2$ -Pyr); 6,16 (t, 2H,  $J_1=2,0 \text{ Hz}$ ,  $J_2=2,2 \text{ Hz}$ , H-Pyr); 6,87 (d, 2H,  $J=2,2 \text{ Hz}$ , H-Pyr); 7,08 (d, 4H,  $J=5,5 \text{ Hz}$ , H-Pyridine); 7,54 (d, 2H,  $J=2 \text{ Hz}$ , H-Pyr); 8,67 (bs, 4H, H-Pyridine).

• **RMN-  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ , ppm)**  $\delta$  17,2; 18,1; 18,4; 19,3; 29,7; 33,2; 51,8; 105,0; 126,6; 127,6; 129,3; 130,0; 130,2; 131,7; 133,8; 134,4; 136,2; 136,8; 137,5; 138,5; 139,3; 140,3; 140,6.

• **A. E : % Calculé pour  $C_{58}H_{62}N_6$  (MW= 843,15): C 82,62; H 7,41; N 9,97; obtenu C 82,76; H 7,19; N 10,04.**

**Produit L30 : 4,18-bis(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-bis(4-(méthylthio(phényl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**



**Formule brute :** C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>

**Masse molaire :** 933.36 g.mol<sup>-1</sup>

**Pf** >300°C

• **RMN- <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25°C, ppm)** δ 1,29 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 1,37 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2,12 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,40 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2,57 (s, 12H, S-CH<sub>3</sub>) 3,99 et 4,10 (AB, 8H, J = 18 Hz, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar); 5,49 (s, 8H, CH<sub>2</sub>-Pyr); 6,17 (t, 2H, J<sub>1</sub> = 2,0 Hz, J<sub>2</sub> = 2,2 Hz, H-Pyr); 6,90 (d, 2H, J = 2,2 Hz, H-Pyr); 7,05 (m, 8H, H-Ph); 7,37 (m, 8H, H-Ph); 7,6 (d, 2H, J = 2 Hz, H-Pyr).

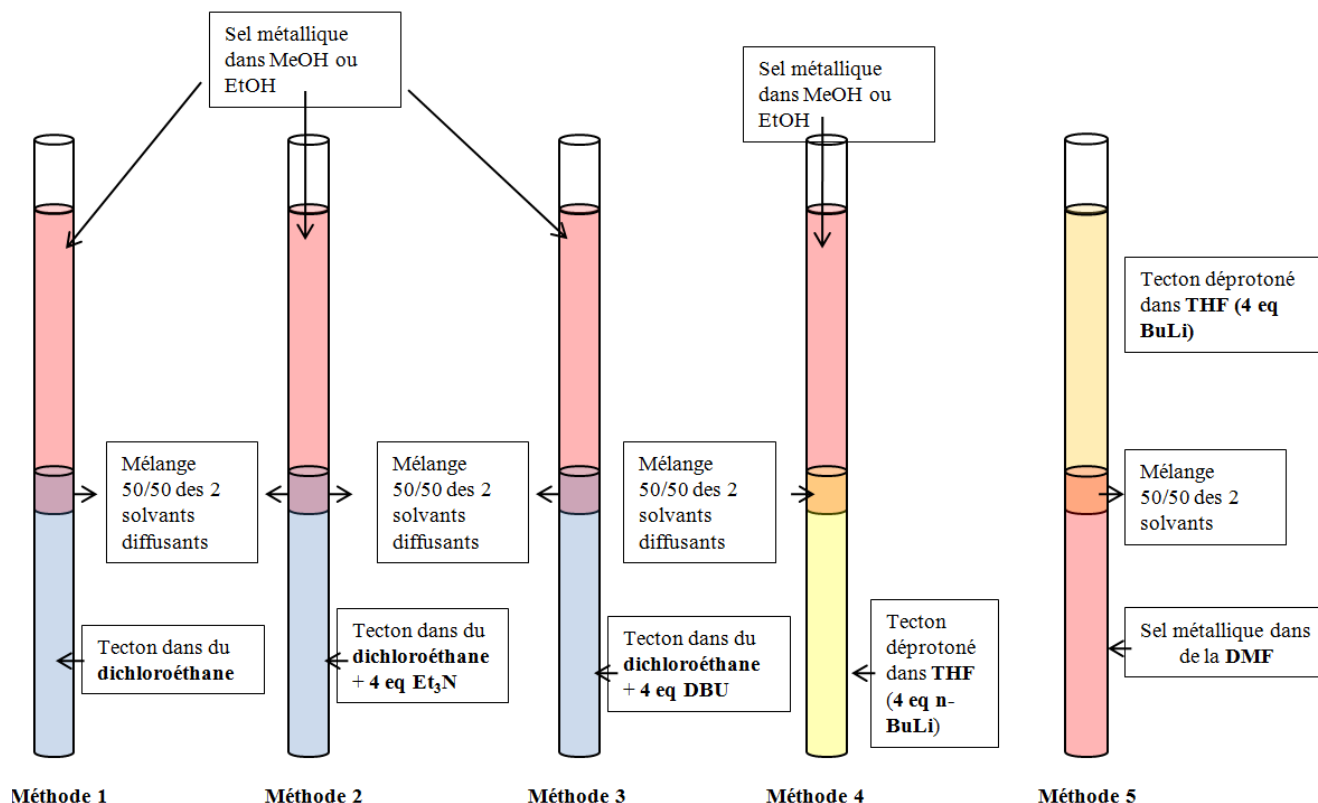
• **RMN- <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25°C, ppm)** δ 16,9; 17,2; 18,1; 18,4; 19,3; 29,7; 33,2; 51,8; 105,0; 126,6; 127,6; 129,3; 130,0; 130,2; 131,7; 133,8; 134,4; 136,2; 136,8; 137,5; 138,5; 139,3; 140,3; 140,6.

• **A. E : % Calculé pour C<sub>62</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> (MW=933,36):** C 79,78; H 7,34; N 6,00; **obtenu** C 80,02; H 7,33; N 6,15.

## Les architectures moléculaires auto-assemblées :

### - Méthodes de cristallisation employées avec les tectons L4 et

#### L5 :



- Solutions du tecton : Concentration : 1 ou 2 mg/ml.

- Solutions métalliques : 2 ou 4 équivalents sont employés.

## Auto-assemblage du tecton L10

### Préparation du tecton L10 déprotoné : Li<sub>2</sub>[L10]

A une solution contenant 0,25 g du composé **L10** ( 0,372 mmol, 1 eq) dans 15 ml de THF sec est ajouté goutte à goutte et sous argon, 0,48 ml de BuLi (1.6 M dans de l'hexane, 0,77 mmol, 2 eq). La solution jaune vive obtenue est alors laissée 10 minutes sous agitation.

**Produit 30 :**

5 ml de la solution de  $\text{Li}_2[\text{L10}]$  (0,122 mmol) , sont prélevés puis ajoutés directement à une solution contenant 49,2 mg (0,122 mmol, 1 eq) de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dilué dans 5 ml de DMF. Après addition, la solution devenue rouge vive est laissée de côté pour évaporation lente. 30 minutes après, de petits cristaux rouges, analysables par diffraction des rayons X , sont obtenus.

**Produit 31 :**

5 ml de la solution de  $\text{Li}_2[\text{L10}]$  (0,122 mmol) , sont prélevés puis ajoutés directement à une solution contenant 49,2 mg (0,122 mmol, 1 eq)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dilué dans 5 ml de méthanol. Après addition, la solution devenue rouge vive est laissée de côté pour évaporation lente. 30 minutes après, de petits cristaux rouges, analysables par diffraction des rayons X sont obtenus.

**Auto-assemblage du tecton L6**

**Produits 33, 34, 38, 37 :** [4,11,18,25-tétra (*1H*-imidazol-1-yl(méthyl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane •  $(\text{MX}_2)_2$ ] ( $\text{MX}_2$  =  $\text{CoBr}_2$  (33),  $\text{ZnCl}_2$  (34),  $\text{HgCl}_2$  (38),  $\text{CuBr}_2$  (37))

Dans un tube de cristallisation ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 0,4$  cm) est introduit le composé **L6** (2 mg,  $2,35 \cdot 10^{-6}$  mol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /MeOH 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composé du  $\text{MX}_2$  (1,5 mg) dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. Quelques jours après, des monocristaux bleus pour  $\text{CoBr}_2$ , incolores pour  $\text{ZnCl}_2$  et  $\text{HgCl}_2$  et bruns pour  $\text{CuBr}_2$ , de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.



**Analyses élémentaires (produit 33, 34, 37, 38) :**

- **Produit 33** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Br_4Co_2N_8$  (MW=1286,64) : C 52,28; H 5,01; N 8,71 %; obtenu C 52,10; H 4,96; N 8,83.
- **Produit 34** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Cl_4N_8Zn_2$  (MW=1121,75): C 59,96; H 5,75; N 9,99; obtenu C 60,02; H 5,78; N 9,82.
- **Produit 37** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Br_4Cu_2N_8$  (MW=1295,87) : C 51,90; H 4,98; N 8,65; obtenu C 52,02; H 5,11; N 8,54. • **Produit 34** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Cl_4N_8Zn_2$  (MW=1121,75): C 59,96; H 5,75; N 9,99; obtenu C 60,02; H 5,78; N 9,82.
- **Produit 38** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Cl_4Hg_2N_8 \cdot H_2O$  (MW=1410,17): C 47,70; H 4,72; N 7,95; obtenu C 47,81; H 5,90; N 7,81.

**Produits 35, 36, 32 : [4,11,18,25-tétra (*IH*-imidazol-1-yl(méthyl))-**

**3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (MX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (MX<sub>2</sub> = ZnBr<sub>2</sub> (35), CuCl<sub>2</sub> (36), CoCl<sub>2</sub> (32))**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L6** (2 mg,  $2,35 \cdot 10^{-6}$  mol) dilué dans 0.5 ml de chloroforme. 0.3 ml d'une solution tampon (chloroforme /MeOH 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée du sel métallique MX<sub>2</sub> (1 mg) dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. Quelques jours après, des monocristaux bleus pour CoCl<sub>2</sub>, incolores pour ZnBr<sub>2</sub> et verts pour CuCl<sub>2</sub>, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Analyses élémentaires (produit 32, 35, 36) :**

- **Produit 32** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Cl_4Co_2N_8 \cdot 2H_2O$  (MW=1126,85): C 58,75; H 5,99; N 9,79; obtenu C 58,90; H 6,01; N 9,76.
- **Produit 35** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Br_4N_8Zn_2 \cdot CHCl_3$  (MW=1418,93): C 48,25; H 4,62; N 7,90 obtenu C 48,37; H 4,51; N 8,00
- **Produit 36** : % calculé pour  $C_{56}H_{64}Cl_4Cu_2N_8 \cdot H_2O$  (MW=1136,08): C 59,20; H 5,86; N 9,86; obtenu C 59,04; H 5,87; N 9,99.

**Produit 39 : [4,11,18,25-tétraméthyl(*IH*-imidazol-1-yl(méthyl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (HgBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L6** (2 mg,  $2,35 \cdot 10^{-6}$  mol) dilué dans 0.5 ml de tétrachloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-tétrachloroéthane/MeOH 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée du HgBr<sub>2</sub> (2mg) dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. Quelques jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Analyse élémentaire :**

• **Produit 39** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>4</sub>Hg<sub>2</sub>N<sub>8</sub> (MW=1569,96): C 42,84; H 4,11; N 7,14; obtenu C 42,67; H 4,25; N 7,22.

## **Auto-assemblage du tecton L7**

**Produits 40, 41 : [4,11,18,25-tétraméthyl(*IH*-pyrazol-1-yl(méthyl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (MX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (MX<sub>2</sub> = CoBr<sub>2</sub> (41), CoCl<sub>2</sub> (40))**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L7** (2 mg,  $2,35 \cdot 10^{-6}$  mol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /éthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 1 mg de CoX<sub>2</sub> dissout dans 1 ml d'éthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 2 jours après, des monocristaux de couleur bleu, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produits 42,43 : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-**

**3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (MX<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (MX<sub>2</sub> = ZnCl<sub>2</sub> (42), ZnBr<sub>2</sub> (43))**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L7** (2 mg, 2,35.10<sup>-6</sup> mol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 1 mg de MX<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 2 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 44 : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-**

**3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (CuBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L7** (2 mg, 2,35.10<sup>-6</sup> mol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon composé (1,2-dichloroéthane/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 1,5 mg CuBr<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 24 heures après, des monocristaux de couleur brunâtre, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Auto-assemblage du tecton L19**

**Produit 45 : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (Cu<sub>2</sub>(OAc)<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> :**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L19** (2 mg, 2,39.10<sup>-6</sup> mol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 2 mg Cu(OAc)<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 2 jours après, des monocristaux de couleur

vert-turquoise, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 46 : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CoBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L19** (2 mg,  $2.39 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement déposé sur la phase organique, suivie d'une solution composée de 2 mg CoBr<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux de couleur rose, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 47 : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CdBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L19** (2 mg,  $2.39 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 2 mg de CdBr<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. quelques jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 48 : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CdBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>**

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L19** (2 mg,  $2.39 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 2 mg de CdBr<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. quelques jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 49** : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (AH)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> AH = C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L19** (4 mg, 4.38.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /DMF 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 1 mg d'acide téréphtalique dissout dans 1 ml de DMF. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 6 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

### Auto-assemblage du tecton L18

**Produit 50** : [4,11,18,25-tétra(4-(thiométhyl)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (AgOtf)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L18** (2 mg, 1,96.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composé de 2 mg de triflate d'argent (I) dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 51** : [4,11,18,25-tétra(4-(thiométhyl)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (Ag<sup>I</sup>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>2n+</sup> · 2n (SbF<sub>6</sub>)<sup>2n-</sup>

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L18** (2 mg, 1,96.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane /méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composé de 2 mg d'hexafluoroantimonate d'argent (I) dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

## Auto-assemblage du tecton L25

**Produits 52-56** : [4,18-bis(1*H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane •MX<sub>2</sub>]  
 MX<sub>2</sub> = CoCl<sub>2</sub> (52), CoBr<sub>2</sub> (53), ZnBr<sub>2</sub> (54), CuBr<sub>2</sub> (55), HgBr<sub>2</sub> (56).

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L25** (2 mg,  $2.36 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de chloroforme. 0.3 ml d'une solution tampon (chloroforme/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg du sel métallique MX<sub>2</sub> dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores pour les ceux à base de mercure, bleus pour ceux à base de cobalt et verts pour ceux à base cuivre, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

### Analyses élémentaires (produit 52-56) :

- **Produit 52** : % calculé pour C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>CoN<sub>4</sub> (MW=976,62) : C 59,03; H 5,57; N 5,74;  
 obtenu C 58,83; H 5,76; N 6,00.
- **Produit 53** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>6</sub>CoN<sub>8</sub> (MW=1065,52) : C 54,40; H 5,11; N 5,26;  
 obtenu C 54,56; H 5,02; N 5,55.
- **Produit 54** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>6</sub>N<sub>8</sub>Zn (MW= 1072,00) : C 53,78; H 5,08; N 6,10;  
 obtenu C 54,01; H 5,15; N 5,88.
- **Produit 55** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>6</sub>CuN<sub>8</sub> (MW= 1070,13) : C 53,87; H 5,09; N 5,24;  
 obtenu C 53,78; H 5,11; N 5,54.
- **Produit 56** : % calculé pour C<sub>56</sub>H<sub>64</sub>Br<sub>6</sub>HgN<sub>8</sub> (MW=1207,18) : C 47,76; H 4,51; N 4,64;  
 obtenu C 47,79; H 4,63; N 4,90.

## Auto-assemblage du tecton L26

**Produits 57-60 :** [4,18-bis(*1H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane•MX<sub>2</sub>]<sub>n</sub> MX<sub>2</sub> = CoCl<sub>2</sub> (57), ZnCl<sub>2</sub> (58), ZnBr<sub>2</sub> (59), CoBr<sub>2</sub> (60).

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L26** (2 mg,  $2.36 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de chloroforme. 0.3 ml d'une solution tampon (chloroforme/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg du sel métallique dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores pour ceux à base de zinc, et bleus pour ceux à base de cobalt, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

## Auto-assemblage du tecton L30.

**Produits 61,62 :** [4,18-bis(*1H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-(méthylthio)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane •CoX<sub>2</sub>] ( X= Br (61), X= Cl (62)).

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L30** (2 mg,  $2.37 \cdot 10^{-6}$  mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg du sel métallique dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux bleus, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 63 :** [4,18-bis(*IH*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-(méthylthio)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane •Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L30** (2 mg, 2.37.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg de nitrate d'argent dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

### Auto-assemblage du tecton L29.

**Produit 64 :** 4,18-bis(*IH*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-Pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•HgBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L29** (2 mg, 2.14.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane/DMF 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg de bromure de mercure dissout dans 1 ml de DMF. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X, sont obtenus.

**Produit 65 :** 4,18-bis(*IH*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-Pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•Zn<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sub>n</sub>.

Dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) est introduit le composé **L29** (2 mg, 2.14.10<sup>-6</sup> mmol) dilué dans 0.5 ml de 1,2-dichloroéthane. 0.3 ml d'une solution tampon (1,2-dichloroéthane/méthanol 1/1 v/v) est lentement ajoutée sur la phase précédente, suivie d'une solution composée de 3 mg de bromure de mercure dissout dans 1 ml de méthanol. Le tube ainsi préparé est laissé au repos à température ambiante. 3 jours après, des

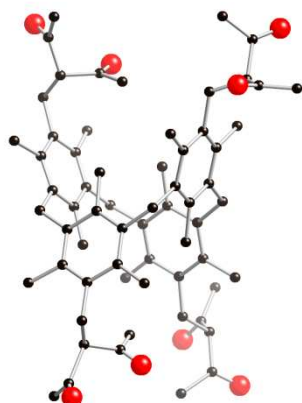


monocristaux incolores, de qualité suffisante pour être analysés par diffraction des rayons X sont obtenus.

## Les Tectons

### **Produit L4 : 4,11,18,25-tétra(méthylène)bis(1,3-diphénylpropane-1,3-dione)**

**-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**

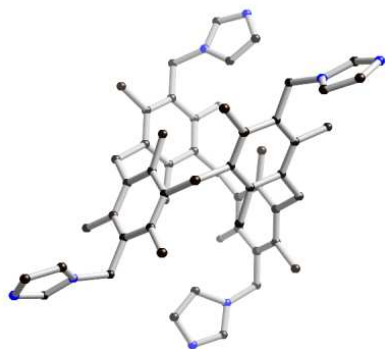


Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 4 mg du produit **L4** dilué dans 1 ml de dichlorobenzène.



Empirical formula	$C_{146} H_{172} Cl_6 O_{16} \cdot 2(C_6 H_8 O_8), 3(C_6 H_4 Cl_2)$
Formula weight	2395.54
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Pc
Unit cell dimensions	a = 22.1384(9) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 24.0583(10) Å $\beta = 96.479(2)^\circ$ c = 11.7746(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	6231.2(4) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.277 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.205 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2556
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.85 to 27.68°.
Index ranges	-28<=h<=28, -31<=k<=31, -15<=l<=14
Reflections collected	68484
Independent reflections	28281 [R(int) = 0.0434]
Completeness to theta = 27.68°	99.0 %
Max. and min. transmission	0.9838 and 0.9602
Data / restraints / parameters	28281 / 12 / 1502
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.028
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0947, wR2 = 0.2540
R indices (all data)	R1 = 0.1320, wR2 = 0.2880
Absolute structure parameter	0.06(8)
Largest diff. peak and hole	1.216 and -1.145 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit L6 : 4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane.**

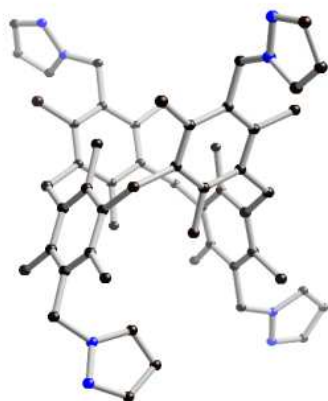


Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 4 mg du produit L6 dilué dans 1 ml de dichloroéthane.



Empirical formula	C <sub>59</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub> = 'C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> , 1.5(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ), 3(H <sub>2</sub> O)'	
Formula weight	1051.63	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.8093(4) Å	α = 102.773(3)°.
	b = 14.6475(6) Å	β = 94.242(3)°.
	c = 16.0027(7) Å	γ = 94.968(3)°.
Volume	2677.07(18) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.305 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.225 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1122	
Crystal size	0.16 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.31 to 27.00°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	24992	
Independent reflections	11183 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to theta = 27.00°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9778 and 0.9649	
Data / restraints / parameters	11183 / 1 / 671	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0979, wR2 = 0.2643	
R indices (all data)	R1 = 0.1951, wR2 = 0.3438	
Extinction coefficient	0.0060(19)	
Largest diff. peak and hole	0.863 and -0.672 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit L7 : 4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane.**

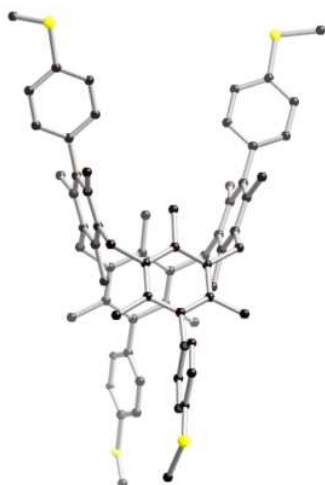


Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 4 mg du produit L7 dilué dans 1 ml de chloroforme.



Empirical formula	C <sub>112.50</sub> H <sub>128.50</sub> Cl <sub>1.50</sub> N <sub>16</sub> = '2(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> N <sub>8</sub> ), 0.50(CHCl <sub>3</sub> )'	
Formula weight	1757.99	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.6861(10) Å	α = 88.348(2)°
	b = 12.9999(11) Å	β = 88.849(1)°
	c = 17.5540(15) Å	γ = 78.015(2)°
Volume	2384.2(4) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.224 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.113 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	941.0	
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.95 to 27.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	17623	
Independent reflections	9998 [R(int) = 0.0286]	
Completeness to theta = 27.00°	98.5 %	
Max. and min. transmission	0.9809 and 0.9783	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9998 / 3 / 600	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0920, wR2 = 0.2594	
R indices (all data)	R1 = 0.1473, wR2 = 0.3126	
Largest diff. peak and hole	1.092 and -0.833 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit L18** : [4,11,18,25-tétra(4-(méthylthio)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane

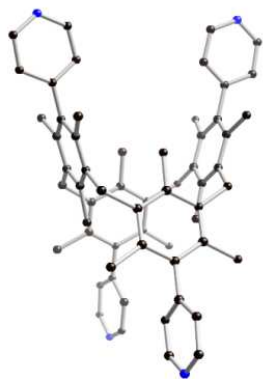


Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 6 mg du produit **L18** dilué dans 1 ml de dichloroéthane.



Empirical formula	C <sub>72</sub> H <sub>80</sub> Cl <sub>4</sub> S <sub>4</sub> = C <sub>68</sub> H <sub>72</sub> S <sub>4</sub> , 2(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	
Formula weight	1215.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.9745(3) Å	α = 90°.
	b = 28.3505(7) Å	β = 95.0090(10)°.
	c = 18.9538(5) Å	γ = 90°.
Volume	6409.9(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.259 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.357 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2576	
Crystal size	0.20 x 0.13 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.30 to 27.56°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 13, -36 ≤ k ≤ 36, -24 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	52828	
Independent reflections	14750 [R(int) = 0.0698]	
Completeness to theta = 27.56°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9652 and 0.9321	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	14750 / 4 / 775	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0760, wR2 = 0.1871	
R indices (all data)	R1 = 0.1311, wR2 = 0.2301	
Largest diff. peak and hole	0.834 and -0.926 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit L19 : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane**

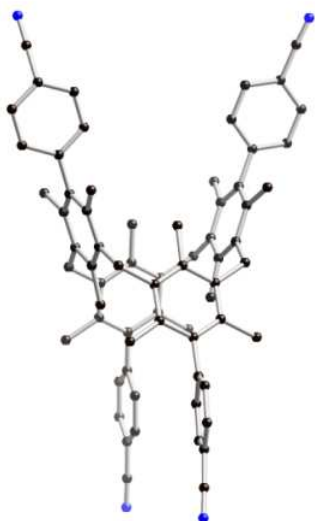


Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation (L = 15 cm, Ø = 0,4 cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 6 mg du produit **L19** dilué dans 1 ml de chloroforme

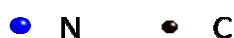


Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>62</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>4</sub> = C <sub>60</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> , 2(C H Cl <sub>3</sub> )'	
Formula weight	1075.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P-42(1)c	
Unit cell dimensions	a = 15.5413(9) Å	α = 90°.
	b = 15.5413(9) Å	β = 90°.
	c = 11.3689(10) Å	γ = 90°.
Volume	2746.0(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.301 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.357 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1128	
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.85 to 27.50°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 19, -14 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	11257	
Independent reflections	3113 [R(int) = 0.0433]	
Completeness to theta = 27.50°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9789 and 0.9518	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3113 / 0 / 175	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1230	
R indices (all data)	R1 = 0.0746, wR2 = 0.1352	
Absolute structure parameter	-0.02(12)	
Largest diff. peak and hole	0.440 and -0.497 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit L21** : [4,11,18,25-tétra(4-cyanophényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane



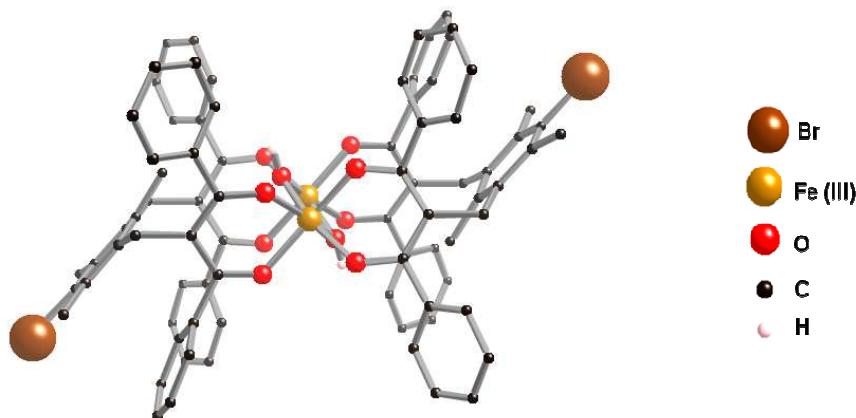
Des monocristaux incolores sont obtenus dans un tube de cristallisation ( $L = 15$  cm,  $\varnothing = 0,4$  cm) par diffusion lente de cyclohexane (5ml) dans une solution contenant 4 mg du produit **L21** dilué dans 1 ml de dichloroéthane.



Empirical formula	$C_{71} H_{68} N_4 O$	
Formula weight	993.29	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$C2/c$	
Unit cell dimensions	$a = 29.394(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 12.2227(13)$ Å	$\beta = 114.995(5)^\circ$ .
	$c = 18.1057(19)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	$5895.6(12)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	$1.119$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	$0.066$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2120	
Crystal size	$0.12 \times 0.10 \times 0.06$ mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	$1.53$ to $27.52^\circ$ .	
Index ranges	$-38 \leq h \leq 32$ , $-15 \leq k \leq 15$ , $-22 \leq l \leq 23$	
Reflections collected	31092	
Independent reflections	6757 [R(int) = 0.0322]	
Completeness to theta = $27.52^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9961 and 0.9921	
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$	
Data / restraints / parameters	6757 / 4 / 356	
Goodness-of-fit on $F^2$	1.095	
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1032$ , $wR2 = 0.2952$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1824$ , $wR2 = 0.3434$	
Largest diff. peak and hole	$0.400$ and $-0.325$ e.Å <sup>-3</sup>	

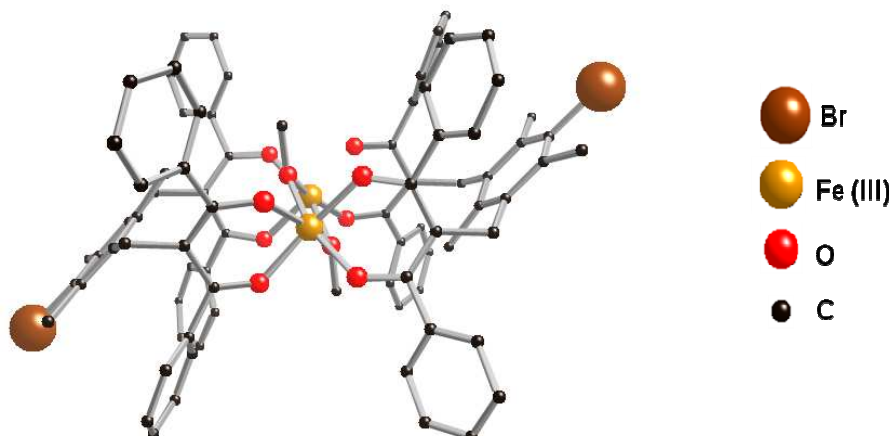
# Les architectures moléculaires auto-assemblées

## Produit 30 :



Empirical formula	$C_{88} H_{82} Br_2 Fe_2 N_2 O_{12} = C_{82} H_{68} Br_2 Fe_2 O_{10}, 2(C_3 H_7 N O)$
Formula weight	1631.08
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 16.3662(5) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.3994(5) Å $\beta = 106.4610(10)^\circ$ c = 16.7927(4) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	3795.2(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.427 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.500 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1684
Crystal size	0.14 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.49 to 27.61°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -18 ≤ k ≤ 18, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	45789
Independent reflections	8742 [R(int) = 0.0596]
Completeness to theta = 27.61°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9424 and 0.8174
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	8742 / 1 / 487
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0915
R indices (all data)	R1 = 0.0787, wR2 = 0.1045
Largest diff. peak and hole	0.378 and -0.545 e.Å <sup>-3</sup>



**Produit 31 :**

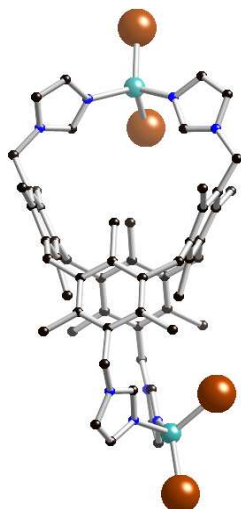
Empirical formula	C <sub>89</sub> H <sub>84</sub> Br <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub> = (C <sub>84</sub> H <sub>72</sub> Br <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> , C H <sub>4</sub> O)	
Formula weight	1621.11	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.2918(10) Å	α = 112.761(5)°
	b = 13.4268(13) Å	β = 99.631(5)°
	c = 14.696(2) Å	γ = 106.066(4)°
Volume	2043.6(4) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.317 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.392 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	840	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.58 to 27.20°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 16, -17 ≤ k ≤ 15, -12 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	12886	
Independent reflections	8932 [R(int) = 0.0539]	
Completeness to theta = 27.20°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9464 and 0.9211	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8932 / 6 / 431	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1122, wR2 = 0.2701	
R indices (all data)	R1 = 0.2631, wR2 = 0.3499	
Largest diff. peak and hole	1.780 and -1.553 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 32** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



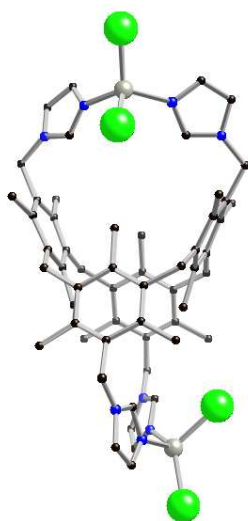
Empirical formula	C <sub>117</sub> H <sub>143</sub> Cl <sub>23</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>5</sub> = 2(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ), 5(C H Cl <sub>3</sub> ), 5(H <sub>2</sub> O)	
Formula weight	2904.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 17.2495(7) Å	α = 90°.
	b = 16.7771(7) Å	β = 90.02(3)°.
	c = 26.0051(9) Å	γ = 90°.
Volume	7525.8(5) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.282 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.891 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2992	
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.42 to 26.57°.	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 21, -30 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	70441	
Independent reflections	15298 [R(int) = 0.0931]	
Completeness to theta = 26.57°	97.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9485 and 0.9161	
Data / restraints / parameters	15298 / 9 / 734	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.184	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1487, wR2 = 0.3953	
R indices (all data)	R1 = 0.2699, wR2 = 0.4410	
Largest diff. peak and hole	1.611 and -1.435 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 33** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CoBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



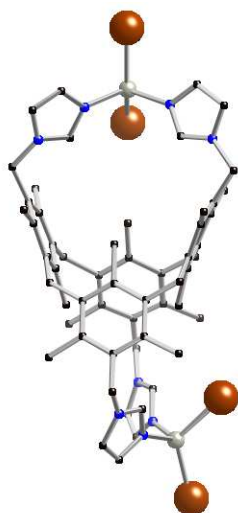
Empirical formula	C <sub>122</sub> H <sub>154</sub> Br <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>3</sub> = '2(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ), C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O, 3(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ), 2(H <sub>2</sub> O)'	
Formula weight	2980.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 22.889(4) Å	α = 90°.
	b = 20.144(4) Å	β = 101.642(6)°.
	c = 15.492(2) Å	γ = 90°.
Volume	6996(2) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.415 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.916 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3024	
Crystal size	0.26 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.36 to 27.62°.	
Index ranges	-29<=h<=29, -25<=k<=26, -17<=l<=20	
Reflections collected	67749	
Independent reflections	16152 [R(int) = 0.1082]	
Completeness to theta = 27.62°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7793 and 0.5177	
Data / restraints / parameters	16152 / 17 / 741	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1215, wR2 = 0.2943	
R indices (all data)	R1 = 0.1847, wR2 = 0.3545	
Largest diff. peak and hole	1.948 and -1.733 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 34** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



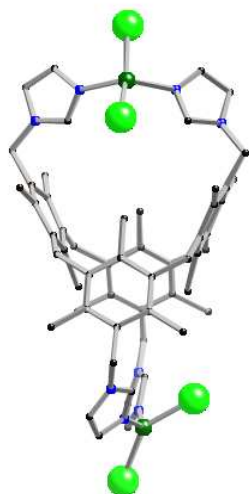
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub>	
Formula weight	1121.69	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 22.797(2) Å	α = 90°.
	b = 20.070(2) Å	β = 101.144(4)°.
	c = 15.0139(14) Å	γ = 90°.
Volume	6739.7(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.105 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.906 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2336	
Crystal size	0.26 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.22 to 27.56°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 29, 0 ≤ k ≤ 26, 0 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	98420	
Independent reflections	15289 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.56°	97.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9229 and 0.7985	
Data / restraints / parameters	15279 / 0 / 631	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.103	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0990, wR2 = 0.2666	
R indices (all data)	R1 = 0.1445, wR2 = 0.2846	
Largest diff. peak and hole	1.433 and -1.763 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 35** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (ZnBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



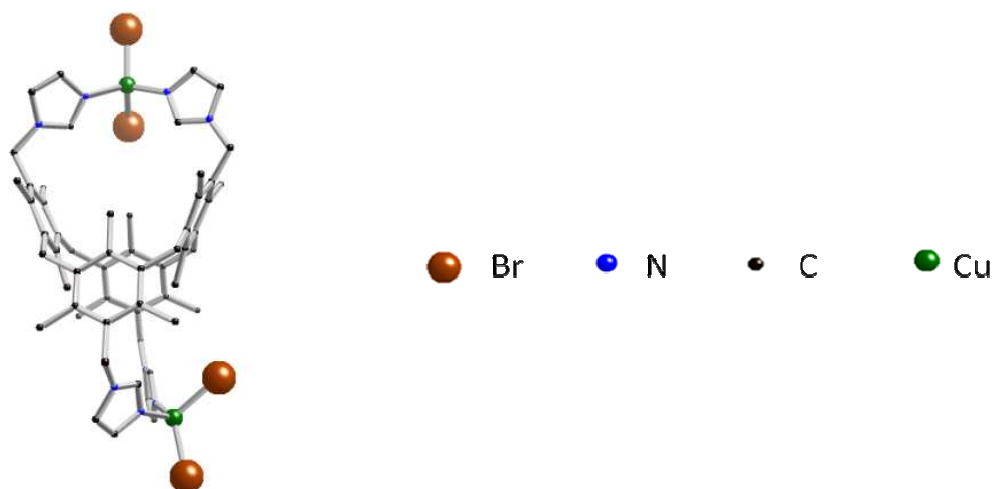
Empirical formula	C <sub>117</sub> H <sub>133</sub> Br <sub>8</sub> Cl <sub>15</sub> N <sub>16</sub> Zn <sub>4</sub> = '2(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> ), 5(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> )'	
Formula weight	3195.90'2	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 23.051(3) Å	α = 90°.
	b = 20.621(3) Å	β = 103.778(3)°.
	c = 15.319(2) Å	γ = 90°.
Volume	7072.4(16) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.501 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.262 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3204	
Crystal size	0.10 x 0.03 x 0.02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.34 to 27.27°.	
Index ranges	-30<=h<=29, -24<=k<=25, -19<=l<=19	
Reflections collected	64341	
Independent reflections	15818 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to theta = 27.27°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.9376 and 0.7362	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15818 / 9 / 764	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1019, wR2 = 0.2789	
R indices (all data)	R1 = 0.2470, wR2 = 0.3630	
Largest diff. peak and hole	1.638 and -1.543 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 36** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (CuCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



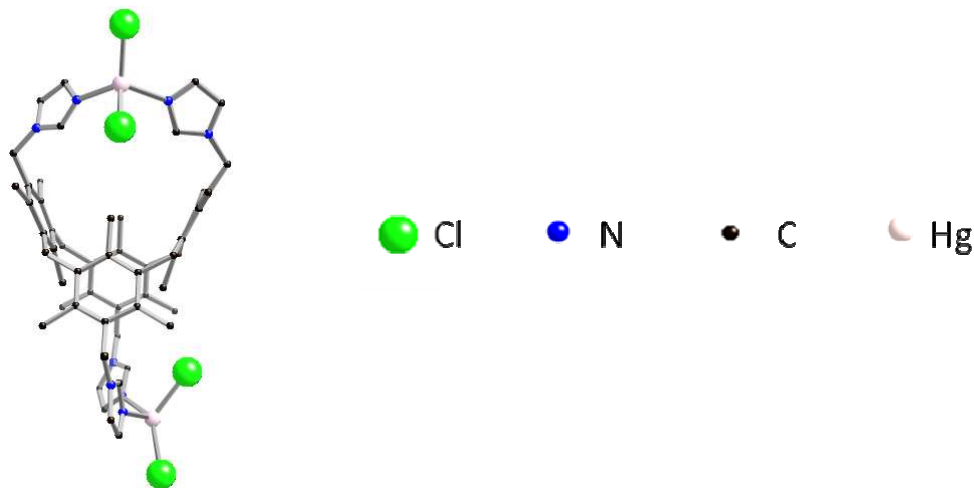
Empirical formula	C <sub>233</sub> H <sub>285</sub> Cl <sub>43</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>32</sub> O <sub>10</sub> = '4(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ), 9(C H Cl <sub>3</sub> ), 10(H <sub>2</sub> O)'	
Formula weight	5726.60	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 16.9105(11) Å	α = 90°.
	b = 17.1432(13) Å	β = 91.011(4)°.
	c = 25.9620(19) Å	γ = 90°.
Volume	7525.2(9) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.264 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.989 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2950	
Crystal size	0.16 x 0.14 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.42 to 27.56°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 21, -21 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	48792	
Independent reflections	15935 [R(int) = 0.0875]	
Completeness to theta = 27.56°	91.6 %	
Max. and min. transmission	0.9076 and 0.8578	
Data / restraints / parameters	15935 / 7 / 772	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.099	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1534, wR2 = 0.3893	
R indices (all data)	R1 = 0.3804, wR2 = 0.4897	
Largest diff. peak and hole	1.935 and -0.762 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 37** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CuBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



Empirical formula	C <sub>246</sub> H <sub>300</sub> Br <sub>16</sub> Cl <sub>22</sub> Cu <sub>8</sub> N <sub>32</sub> = '4(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ), 11(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )'	
Formula weight	6271.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 23.0787(6) Å	α = 90°.
	b = 20.2256(5) Å	β = 102.1210(10)°.
	c = 15.4533(3) Å	γ = 90°.
Volume	7052.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.477 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.119 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3166	
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.35 to 27.62°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 25, -25 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	52348	
Independent reflections	15745 [R(int) = 0.0510]	
Completeness to theta = 27.62°	96.1 %	
Max. and min. transmission	0.7456 and 0.6692	
Data / restraints / parameters	15745 / 14 / 735	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0856, wR2 = 0.2549	
R indices (all data)	R1 = 0.1468, wR2 = 0.3014	
Largest diff. peak and hole	1.786 and -1.510 e.Å <sup>-3</sup>	

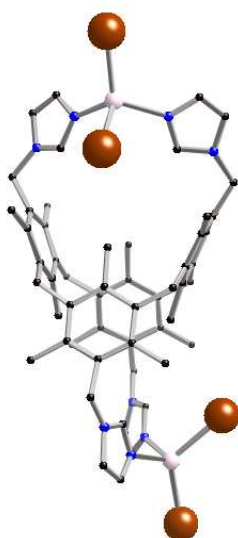
**Produit 38** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (HgCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



Empirical formula	C <sub>115</sub> H <sub>148</sub> Cl <sub>10</sub> Hg <sub>4</sub> N <sub>16</sub> O <sub>7</sub> = 2(C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Cl <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> N <sub>8</sub> ), C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> , C H <sub>3</sub> OH, 6(H <sub>2</sub> O)	
Formula weight	3023.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 23.0451(6) Å	α = 90°.
	b = 20.3100(5) Å	β = 101.1480(10)°.
	c = 14.8872(4) Å	γ = 90°.
Volume	6836.4(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.469 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.726 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2992	
Crystal size	0.26 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.35 to 27.59°.	
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 28, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	118316	
Independent reflections	15815 [R(int) = 0.0825]	
Completeness to theta = 27.59°	99.8 %	
Max. and min. transmission	0.6757 and 0.3729	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15815 / 5 / 688	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.138	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1158, wR2 = 0.2859	
R indices (all data)	R1 = 0.1461, wR2 = 0.3051	
Largest diff. peak and hole	1.669 and -1.462 e.Å <sup>-3</sup>	

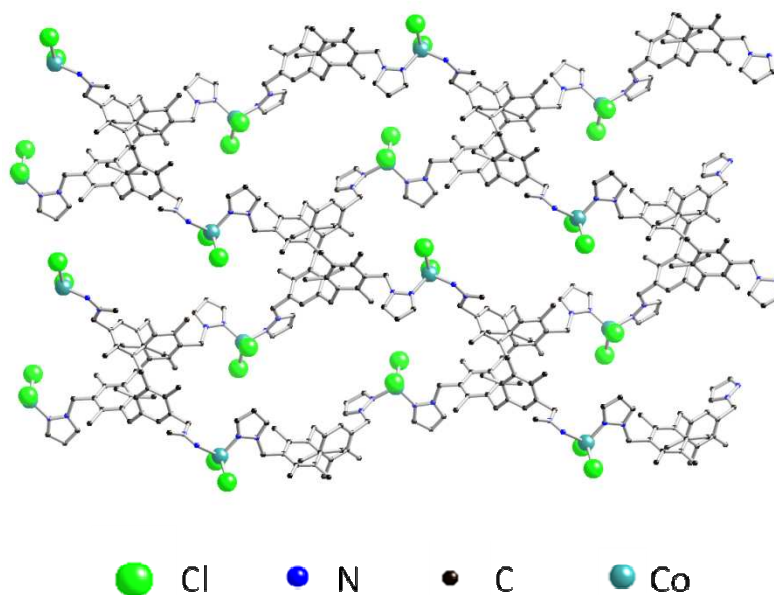


**Produit 39** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-imidazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (HgBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]



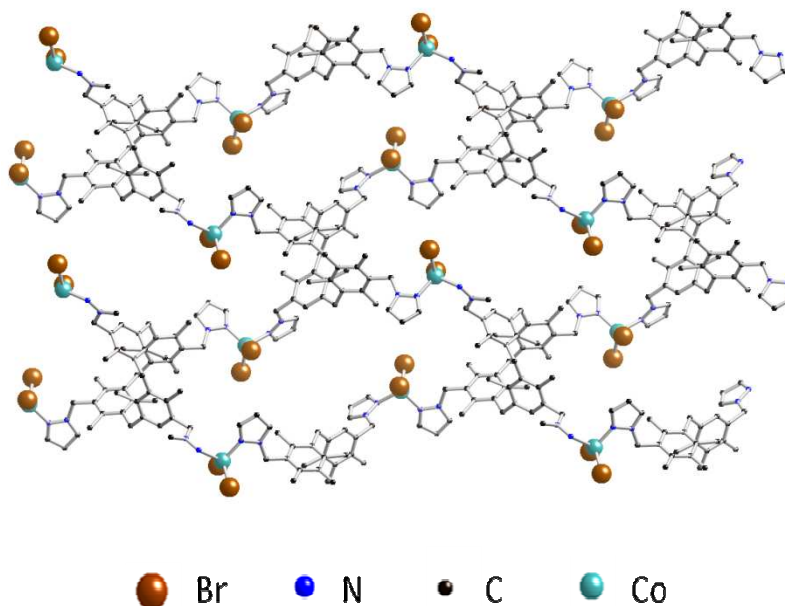
Empirical formula	C <sub>66</sub> H <sub>74</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>20</sub> Hg <sub>2</sub> N <sub>8</sub> = 'C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub> N <sub>8</sub> , 5(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )'	
Formula weight	2409.15	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 17.8054(16) Å	α = 90°.
	b = 18.6149(16) Å	β = 90°.
	c = 27.751(2) Å	γ = 90°.
Volume	9197.9(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.740 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.694 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4664	
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.47 to 27.53°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 23, -24 ≤ k ≤ 19, -36 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	83112	
Independent reflections	10575 [R(int) = 0.0823]	
Completeness to theta = 27.53°	99.7 %	
Max. and min. transmission	0.5028 and 0.4272	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10575 / 44 / 455	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.154	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1340, wR2 = 0.3065	
R indices (all data)	R1 = 0.2310, wR2 = 0.3722	
Largest diff. peak and hole	2.148 and -1.107 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 40:** [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CoCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

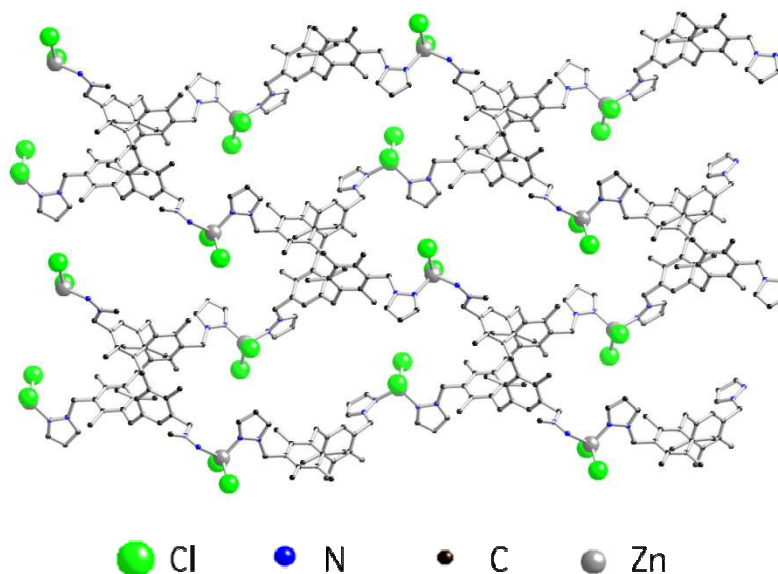
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub>	
Formula weight	554.41	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 26.3351(17) Å	α = 90°.
	b = 20.7619(17) Å	β = 90°.
	c = 16.0893(13) Å	γ = 90°.
Volume	8797.1(12) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.837 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.526 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2312	
Crystal size	0.23 x 0.22 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.25 to 25.78°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 32, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	45247	
Independent reflections	8420 [R(int) = 0.0844]	
Completeness to theta = 25.78°	99.6 %	
Max. and min. transmission	0.9300 and 0.8885	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	8420 / 0 / 323	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0638, wR2 = 0.1247	
R indices (all data)	R1 = 0.1489, wR2 = 0.1323	
Largest diff. peak and hole	0.346 and -0.397 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 41** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CoBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub>	
Formula weight	643.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 26.3921(8) Å	α = 90°.
	b = 20.8329(7) Å	β = 90°.
	c = 16.2704(5) Å	γ = 90°.
Volume	8945.9(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.955 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.185 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2600	
Crystal size	0.20 x 0.17 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.96 to 27.56°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 34, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	65983	
Independent reflections	10294 [R(int) = 0.0400]	
Completeness to theta = 27.56°	99.5 %	
Max. and min. transmission	0.7352 and 0.6691	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10294 / 0 / 317	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1439	
R indices (all data)	R1 = 0.1618, wR2 = 0.1558	
Largest diff. peak and hole	0.552 and -0.657 e.Å <sup>-3</sup>	

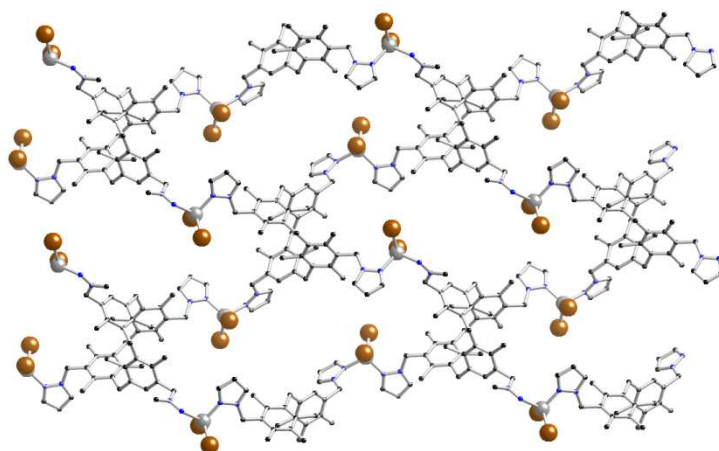
**Produit 42** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



*SQUEEZE*

Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	560.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 26.4215(19) Å	α = 90°.
	b = 20.6802(16) Å	β = 90°.
	c = 16.0503(12) Å	γ = 90°.
Volume	8769.9(11) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.850 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.697 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2336	
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.97 to 27.59°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 34, 0 ≤ k ≤ 26, 0 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	54882	
Independent reflections	10108 [R(int) = 0.0946]	
Completeness to theta = 27.59°	99.4 %	
Max. and min. transmission	0.9088 and 0.8732	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10108 / 0 / 323	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0647, wR2 = 0.1690	
R indices (all data)	R1 = 0.1205, wR2 = 0.1813	
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.617 e.Å <sup>-3</sup>	

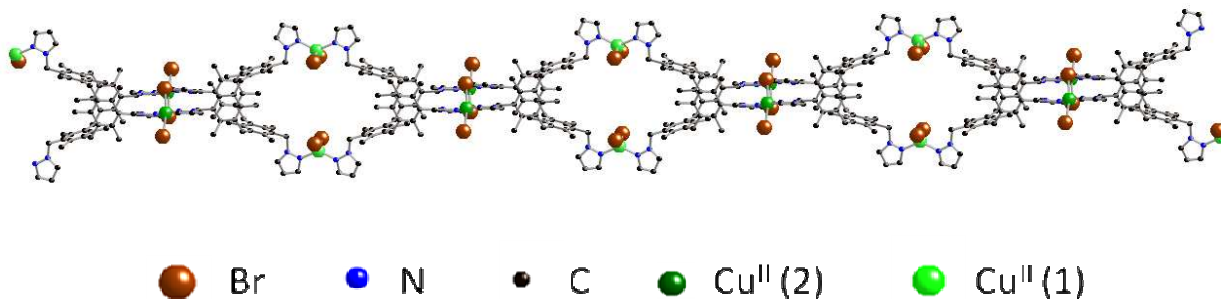
**Produit 43** : [4,11,18,25-tétraméthyl(1*H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (ZnBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



*SQUEEZE*

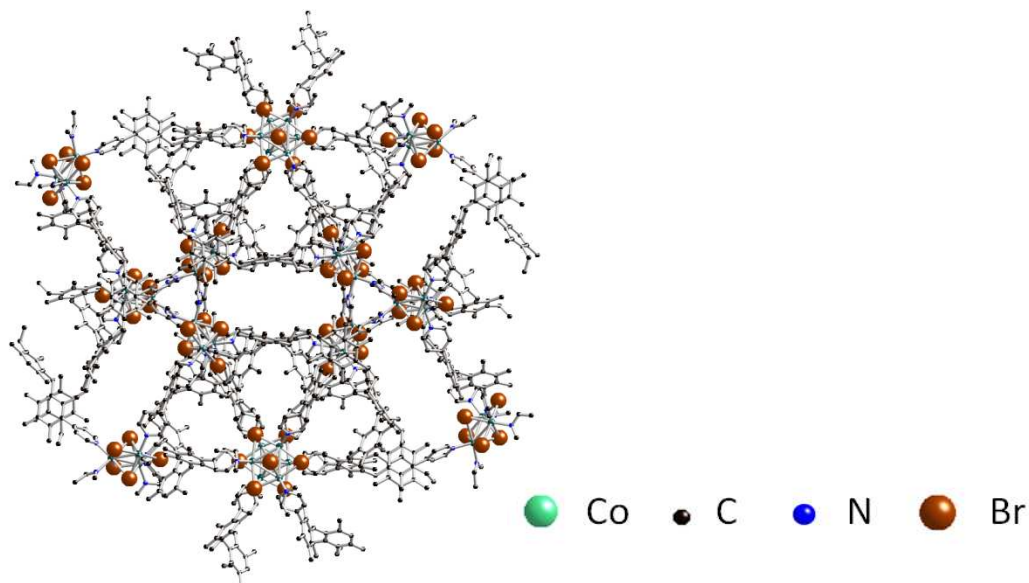
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>32</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	649.77	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 26.3680(10) Å	α = 90°.
	b = 20.8457(8) Å	β = 90°.
	c = 16.2776(7) Å	γ = 90°.
Volume	8947.1(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.965 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.350 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2624	
Crystal size	0.20 x 0.16 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.95 to 27.57°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 34, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	66838	
Independent reflections	10294 [R(int) = 0.0971]	
Completeness to theta = 27.57°	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7344 and 0.6508	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10294 / 0 / 323	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.018	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0642, wR2 = 0.1429	
R indices (all data)	R1 = 0.1441, wR2 = 0.1554	
Largest diff. peak and hole	0.657 and -0.868 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 44** : [4,11,18,25-tétraméthyl(*1H*-pyrazole)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • (CuBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

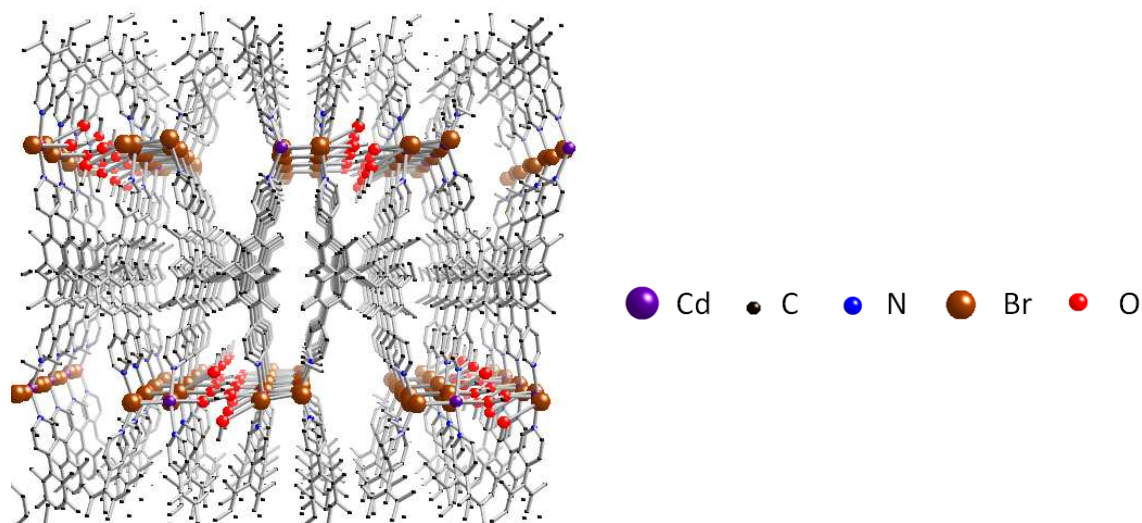
Empirical formula	C <sub>56</sub> H <sub>64</sub> Br <sub>4</sub> Cu <sub>2</sub> N <sub>8</sub>	
Formula weight	1295.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 21.815(2) Å	α = 90°.
	b = 14.8140(17) Å	β = 97.717(7)°.
	c = 22.496(3) Å	γ = 90°.
Volume	7204.1(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.195 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.843 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2616	
Crystal size	0.19 x 0.05 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.67 to 27.75°.	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 27, 0 ≤ k ≤ 19, 0 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	51944	
Independent reflections	15895 [R(int) = 0.0900]	
Completeness to theta = 27.75°	93.6 %	
Max. and min. transmission	0.9196 and 0.6142	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15895 / 0 / 494	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1509, wR2 = 0.3734	
R indices (all data)	R1 = 0.2414, wR2 = 0.4162	
Extinction coefficient	0.00035(4)	
Largest diff. peak and hole	2.597 and -1.103 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 47** : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-  
[1.1.1.1]métacyclophane • (CoBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

Empirical formula	C <sub>90</sub> H <sub>90</sub> Br <sub>5</sub> Co <sub>3</sub> N <sub>6</sub>	
Formula weight	1832.02	
Temperature	395(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Cubic	
Space group	Ia-3d	
Unit cell dimensions	a = 38.76(3) Å	α = 90°.
	b = 38.76(3) Å	β = 90°.
	c = 38.76(3) Å	γ = 90°.
Volume	58230(78) Å <sup>3</sup>	
Z	16	
Density (calculated)	0.836 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.738 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	14848	
Crystal size	0.13 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.97 to 28.43°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 29, 0 ≤ k ≤ 36, 3 ≤ l ≤ 51	
Reflections collected	308036	
Independent reflections	6113 [R(int) = 0.0458]	
Completeness to theta = 28.43°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8593 and 0.8056	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6113 / 0 / 161	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.680	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1318, wR2 = 0.3734	
R indices (all data)	R1 = 0.1400, wR2 = 0.3812	
Largest diff. peak and hole	1.820 and -1.101 e.Å <sup>-3</sup>	

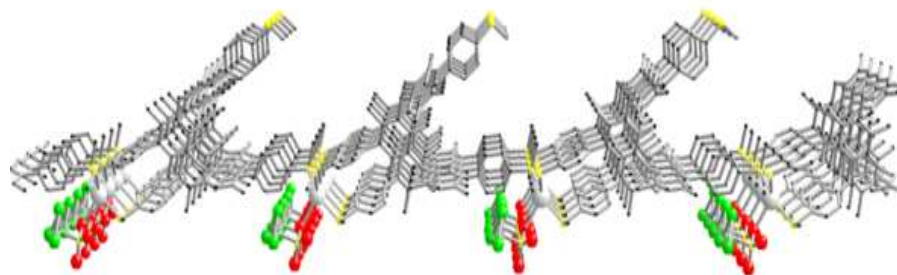
**Produit 48** : [4,11,18,25-tétra(4-pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-  
[1.1.1.1]métacyclophane • (CdBr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



Empirical formula	C <sub>73</sub> H <sub>89</sub> Br <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> Cl <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> = C <sub>61</sub> H <sub>63</sub> Br <sub>4</sub> Cd <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O, 5.5(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ), C H <sub>4</sub> O'	
Formula weight	1988.87	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 20.4063(18) Å	α = 90°.
	b = 11.7444(12) Å	β = 91.613(4)°.
	c = 36.738(4) Å	γ = 90°.
Volume	8801.2(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.501 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.675 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	3976	
Crystal size	0.20 x 0.18 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.26 to 27.51°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 26, -13 ≤ k ≤ 14, -47 ≤ l ≤ 46	
Reflections collected	35820	
Independent reflections	19316 [R(int) = 0.0307]	
Completeness to theta = 27.51°	95.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6742 and 0.6168	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	19316 / 10 / 886	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0839, wR2 = 0.2483	
R indices (all data)	R1 = 0.1220, wR2 = 0.2783	
Largest diff. peak and hole	1.815 and -1.579 e.Å <sup>-3</sup>	

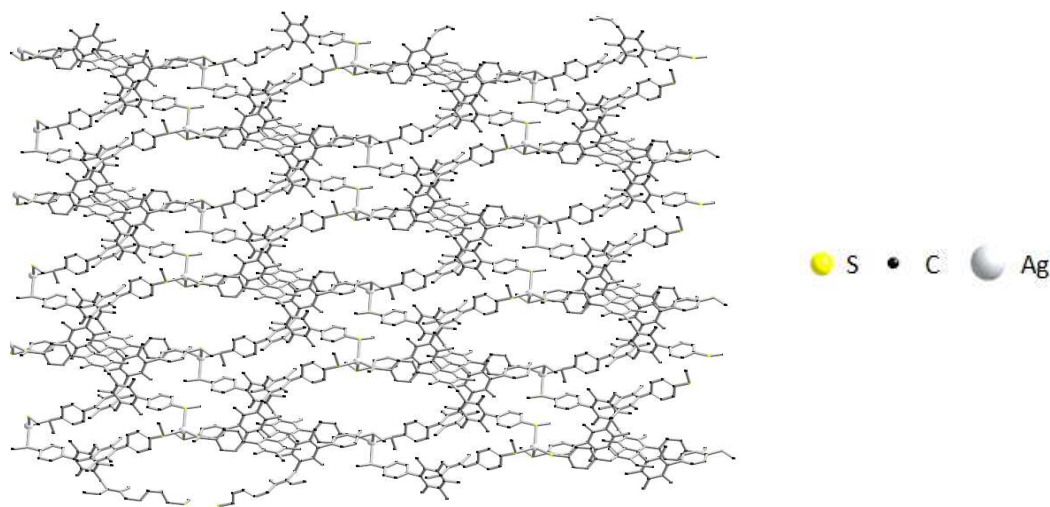


**Produit 50** : [4,11,18,25-tétra(4-(thiométhyl)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (AgOtf)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



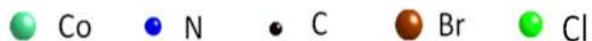
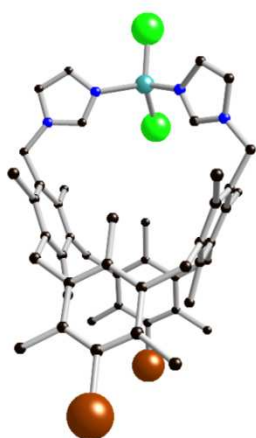
Empirical formula	C <sub>69</sub> H <sub>72</sub> Ag <sub>F3</sub> O <sub>3</sub> S <sub>5</sub>
Formula weight	1274.44
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.3844(3) Å      α = 106.5621(9)° b = 15.3798(3) Å      β = 95.1811(8)° c = 18.0213(6) Å      γ = 107.9380(10)°
Volume	3069.89(14) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.379 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.554 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1328
Crystal size	0.16 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.76 to 27.58°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23
Reflections collected	61976
Independent reflections	14008 [R(int) = 0.0478]
Completeness to theta = 27.58°	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9466 and 0.9165
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	14008 / 0 / 746
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.174
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0725, wR2 = 0.1683
R indices (all data)	R1 = 0.0883, wR2 = 0.1787
Largest diff. peak and hole	0.878 and -0.651 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit 51** : [4,11,18,25-tétra(4-(thiométhyl)phényl)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • (Ag<sup>I</sup>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub><sup>2n+</sup> • 2n (SbF<sub>6</sub>)<sup>2n-</sup>



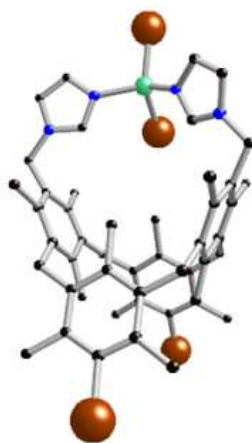
Empirical formula	C <sub>143</sub> H <sub>168</sub> Ag <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>12</sub> O <sub>5</sub> S <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub>
Formula weight	3052.29
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 12.8797(11) Å      α = 64.181(3)° b = 17.9720(11) Å      β = 82.319(3)° c = 18.8619(11) Å      γ = 79.353(3)°
Volume	3855.5(5) Å <sup>3</sup>
Z	1
Density (calculated)	1.315 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.837 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1566
Crystal size	0.15 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.27 to 27.64°
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -23 ≤ l ≤ 24
Reflections collected	54887
Independent reflections	17267 [R(int) = 0.1063]
Completeness to theta = 27.64°	96.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9210 and 0.8848
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	17267 / 43 / 716
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.210
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.2242, wR2 = 0.4808
R indices (all data)	R1 = 0.3026, wR2 = 0.5274
Largest diff. peak and hole	1.670 and -1.562 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit 52 : [4,18-bis(1*H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•CoCl<sub>2</sub>]**



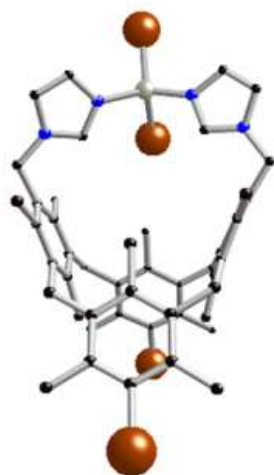
Empirical formula	C <sub>96</sub> H <sub>118</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> = 2(C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> ), 5(H <sub>2</sub> O)'	
Formula weight	2043.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.8253(9) Å	α = 92.834(4)°.
	b = 14.3000(11) Å	β = 99.430(3)°.
	c = 15.6345(12) Å	γ = 107.919(4)°.
Volume	2467.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.375 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.117 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1052	
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.33 to 27.50°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	33489	
Independent reflections	10866 [R(int) = 0.0485]	
Completeness to theta = 27.50°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8162 and 0.7560	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	10866 / 0 / 538	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0820, wR2 = 0.2357	
R indices (all data)	R1 = 0.1285, wR2 = 0.2717	
Largest diff. peak and hole	1.139 and -0.652 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 53** : [4,18-bis(*1H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane•CoBr<sub>2</sub>]



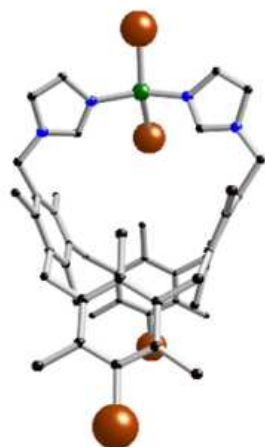
Empirical formula	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> Co N <sub>4</sub> = 'C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>4</sub> Co N <sub>4</sub> , C H Cl <sub>3</sub> '	
Formula weight	1184.89	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.5480(2) Å	α = 92.5061(9)°.
	b = 14.7042(3) Å	β = 92.9050(8)°.
	c = 15.2422(3) Å	γ = 110.0702(10)°.
Volume	2422.73(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.624 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.857 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1190	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.95 to 27.55°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	38997	
Independent reflections	11105 [R(int) = 0.0399]	
Completeness to theta = 27.55°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7478 and 0.6547	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	11105 / 0 / 556	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1209	
R indices (all data)	R1 = 0.0854, wR2 = 0.1349	
Largest diff. peak and hole	2.104 and -2.228 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 54** : [4,18-bis(*1H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•ZnBr<sub>2</sub>]



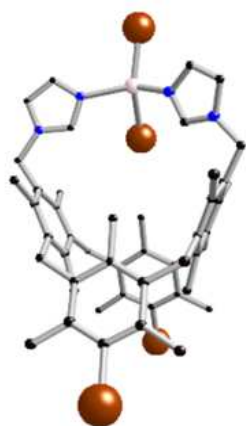
Empirical formula	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Zn=C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Zn, C H Cl <sub>3</sub>
Formula weight	1191.33
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.5652(2) Å      α = 92.5000(10)° b = 14.7038(4) Å      β = 92.9650(10)° c = 15.2283(4) Å      γ = 110.0270(10)°
Volume	2424.56(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.632 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	4.007 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1196
Crystal size	0.19 x 0.14 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.34 to 27.71°
Index ranges	-15<=h<=14, -19<=k<=19, -19<=l<=19
Reflections collected	48230
Independent reflections	10879 [R(int) = 0.0450]
Completeness to theta = 27.71°	95.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6901 and 0.5165
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	10879 / 0 / 556
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1422
R indices (all data)	R1 = 0.0861, wR2 = 0.1594
Largest diff. peak and hole	1.900 and -1.870 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit 55** : [4,18-bis(1*H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•CuBr<sub>2</sub>]



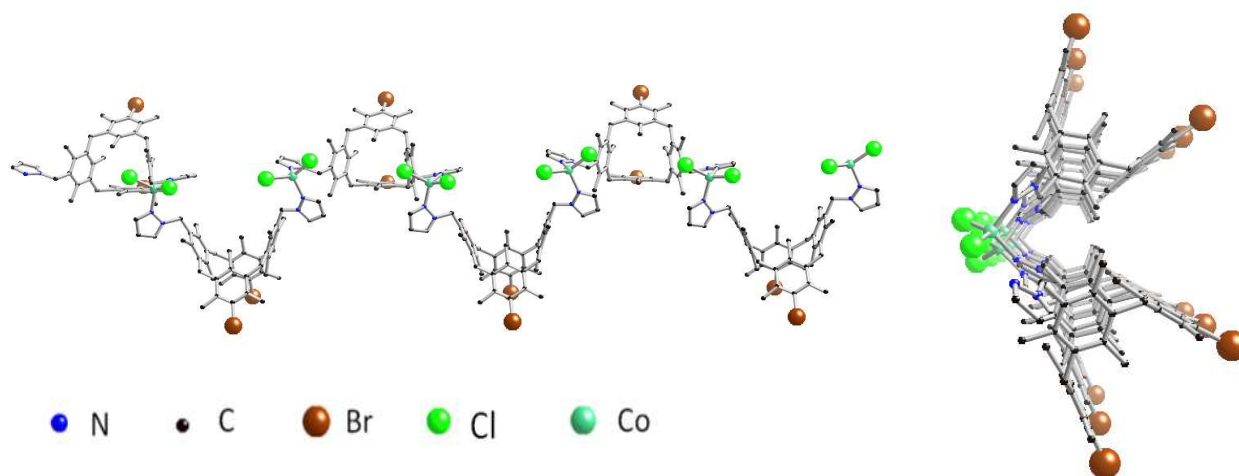
Empirical formula	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> Cu N <sub>4</sub> = C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>4</sub> Cu N <sub>4</sub> , C H Cl <sub>3</sub>
Formula weight	1189.50
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.4322(3) Å      α = 91.8790(10)° b = 14.6136(3) Å      β = 93.1620(10)° c = 15.3801(4) Å      γ = 109.7170(10)°
Volume	2411.54(10) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.638 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	3.972 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1194
Crystal size	0.17 x 0.12 x 0.09 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.48 to 27.55°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	35032
Independent reflections	11055 [R(int) = 0.0453]
Completeness to theta = 27.55°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7163 and 0.5516
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11055 / 0 / 556
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0539, wR2 = 0.1131
R indices (all data)	R1 = 0.0868, wR2 = 0.1300
Largest diff. peak and hole	1.585 and -1.991 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit 56** : [4,18-bis(*1H*-Imidazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane•HgBr<sub>2</sub>]



Empirical formula	C <sub>49</sub> H <sub>55</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> HgN <sub>4</sub> ·C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>4</sub> HgN <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> '
Formula weight	1326.55
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.4429(6) Å      α = 92.715(2)° b = 14.9630(9) Å      β = 90.510(2)° c = 15.3162(11) Å     γ = 110.905(2)°
Volume	2446.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.801 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	6.615 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1296
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.46 to 27.50°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	45948
Independent reflections	11001 [R(int) = 0.0604]
Completeness to theta = 27.50°	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6197 and 0.5575
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	11001 / 0 / 556
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.009
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1317
R indices (all data)	R1 = 0.0935, wR2 = 0.1576
Largest diff. peak and hole	1.527 and -0.945 e.Å <sup>-3</sup>

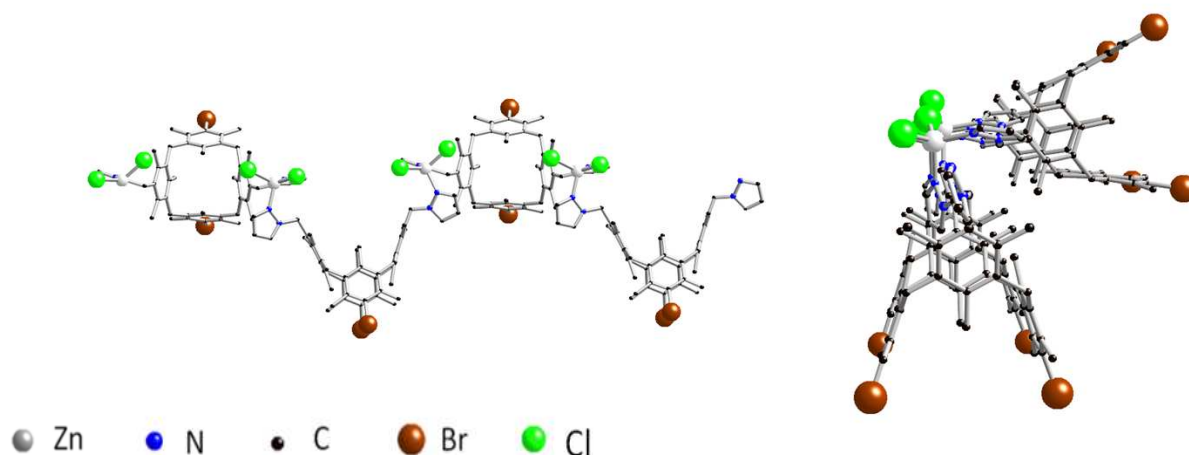
**Produit 57** : [4,18-bis(1*H*-Pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•CoCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



Empirical formula	C <sub>99</sub> H <sub>111</sub> Br <sub>4</sub> Cl <sub>13</sub> Co <sub>2</sub> N <sub>8</sub> =2(C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CoN <sub>4</sub> ), 3(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )'	
Formula weight	2311.31	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 13.0585(9) Å	α = 90°.
	b = 26.0298(18) Å	β = 101.517(2)°.
	c = 16.2349(11) Å	γ = 90°.
Volume	5407.3(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.420 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.153 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2352	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.50 to 27.57°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 16, -30 ≤ k ≤ 33, -21 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	42104	
Independent reflections	12431 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to theta = 27.57°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9000 and 0.8378	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	12431 / 12 / 626	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.110	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1017, wR2 = 0.2510	
R indices (all data)	R1 = 0.1510, wR2 = 0.3033	
Largest diff. peak and hole	1.248 and -1.099 e.Å <sup>-3</sup>	

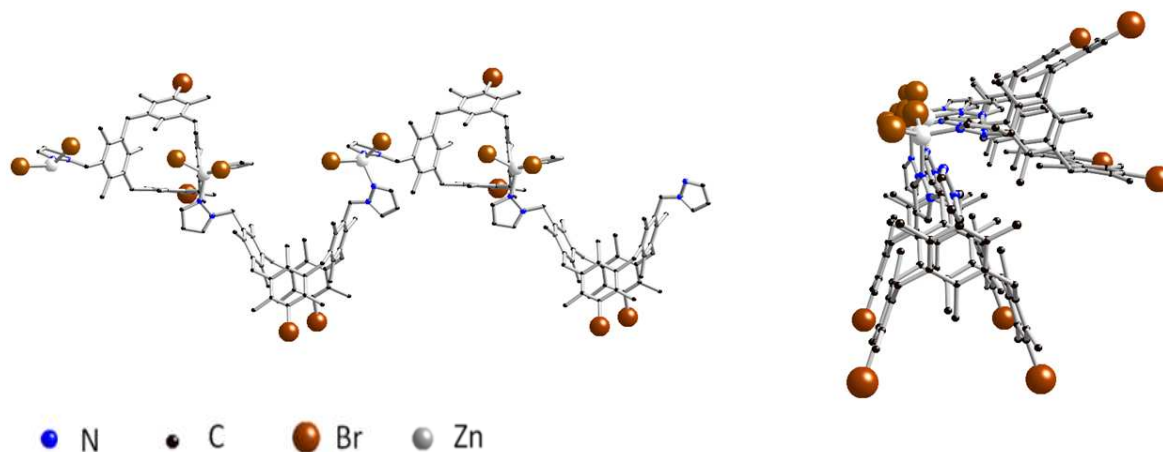


**Produit 58** : [4,18-bis(*1H*-Pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•ZnCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

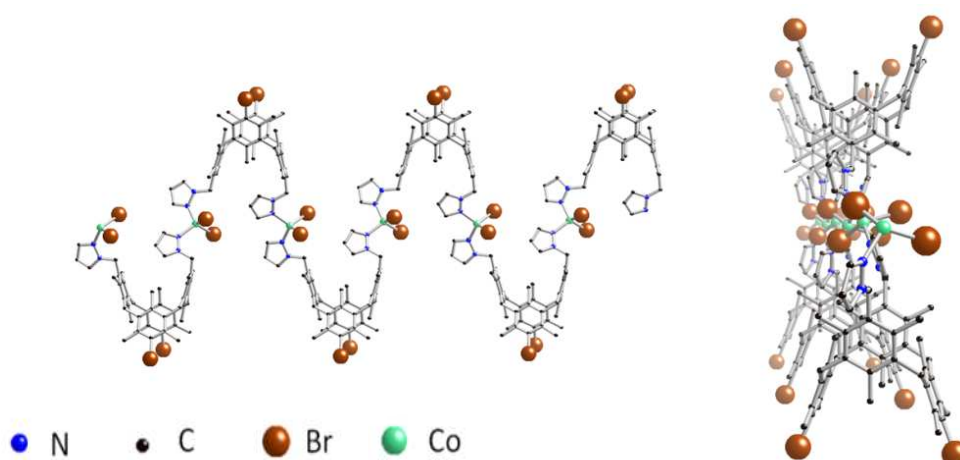
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	983.04	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 21.629(2) Å	α = 90°.
	b = 18.9786(18) Å	β = 90°.
	c = 34.265(3) Å	γ = 90°.
Volume	14065(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	0.928 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.586 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4032	
Crystal size	0.17 x 0.15 x 0.13 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.86 to 27.57°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 26, -16 ≤ k ≤ 24, -44 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	70819	
Independent reflections	15804 [R(int) = 0.1083]	
Completeness to theta = 27.57°	97.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8393 and 0.7743	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	15804 / 0 / 425	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1077, wR2 = 0.2648	
R indices (all data)	R1 = 0.2206, wR2 = 0.2901	
Extinction coefficient	0.00046(10)	
Largest diff. peak and hole	1.240 and -1.327 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 59** : [4,18-bis(1*H*-Pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•ZnBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

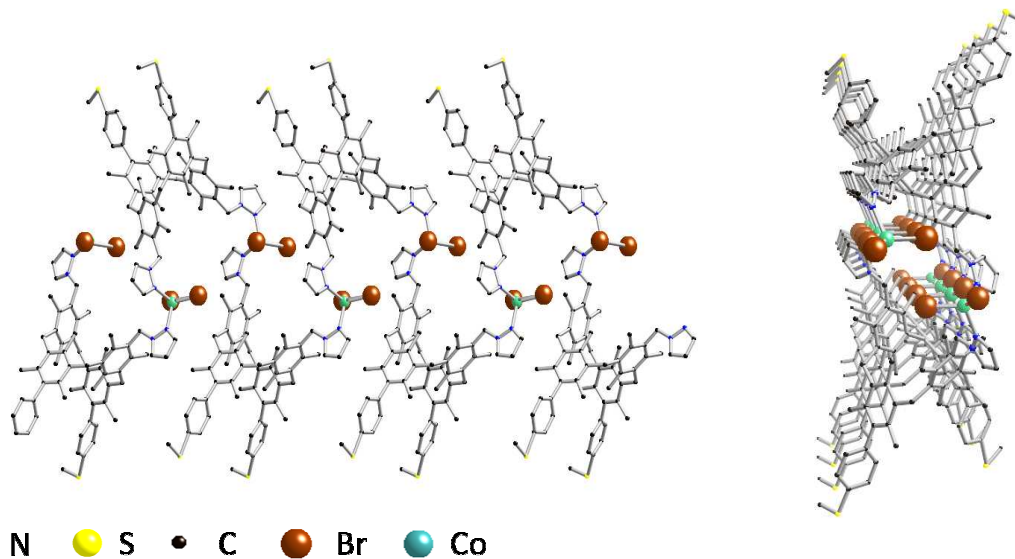
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Zn	
Formula weight	1071.96	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 21.8030(10) Å	α = 90°.
	b = 19.3128(9) Å	β = 90°.
	c = 33.4302(14) Å	γ = 90°.
Volume	14076.7(11) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.012 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.644 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	4320	
Crystal size	0.13 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.22 to 27.59°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 28, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	130795	
Independent reflections	16242 [R(int) = 0.0845]	
Completeness to theta = 27.59°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7779 and 0.7250	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	16242 / 0 / 502	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0867, wR2 = 0.1729	
R indices (all data)	R1 = 0.2001, wR2 = 0.1911	
Largest diff. peak and hole	0.662 and -0.533 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 60** : [4,18-bis(*1H*-Pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-dibromo-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane•CoBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>54</sub> Br <sub>4</sub> CoN <sub>4</sub>	
Formula weight	1065.52	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2(1)	
Unit cell dimensions	a = 18.3656(4) Å	α = 90°.
	b = 16.0416(4) Å	β = 90°.
	c = 17.5199(6) Å	γ = 90°.
Volume	5161.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.371 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.462 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2148	
Crystal size	0.12 x 0.09 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.05 to 27.54°.	
Index ranges	0 ≤ h ≤ 23, 0 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	23482	
Independent reflections	9338 [R(int) = 0.0540]	
Completeness to theta = 27.54°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7458 and 0.6814	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	9338 / 1 / 517	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.256	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0951, wR2 = 0.2445	
R indices (all data)	R1 = 0.1267, wR2 = 0.2672	
Absolute structure parameter	0.03(2)	
Largest diff. peak and hole	2.106 and -1.343 e.Å <sup>-3</sup>	

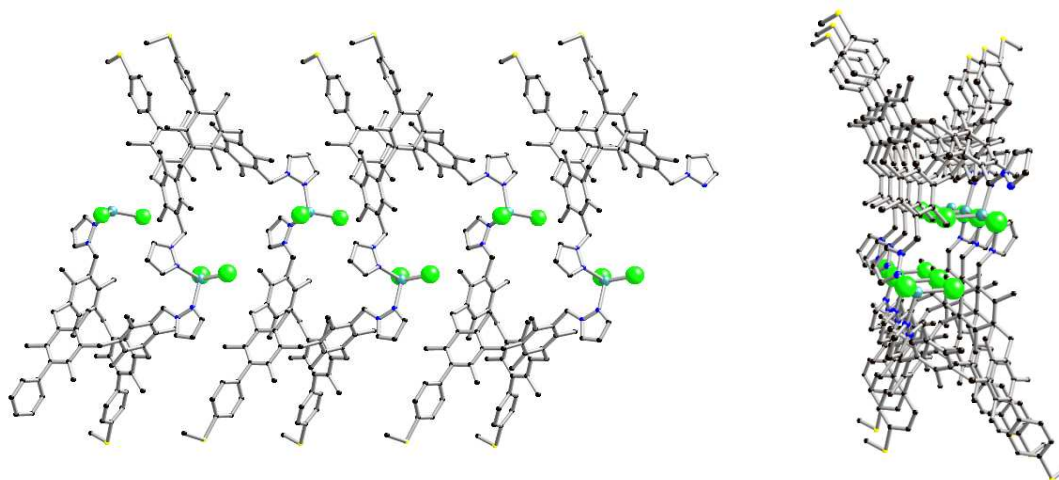
**Produit 61** : [4,18-bis(1*H*-Pyrazolyl-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-(méthylthio(phényl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane• CoBr<sub>2</sub>)<sub>n</sub>



*SQUEEZE*

Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>68</sub> Br <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	1152.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 16.0135(18) Å	α = 90°.
	b = 14.0197(13) Å	β = 92.339(3)°.
	c = 32.858(4) Å	γ = 90°.
Volume	7370.7(13) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.038 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.406 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2388	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.81 to 27.58°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 42	
Reflections collected	58445	
Independent reflections	17006 [R(int) = 0.0685]	
Completeness to theta = 27.58°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9459 and 0.9204	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	17006 / 3 / 600	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.068	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0970, wR2 = 0.2566	
R indices (all data)	R1 = 0.1446, wR2 = 0.2766	
Largest diff. peak and hole	1.305 and -1.295 e.Å <sup>-3</sup>	

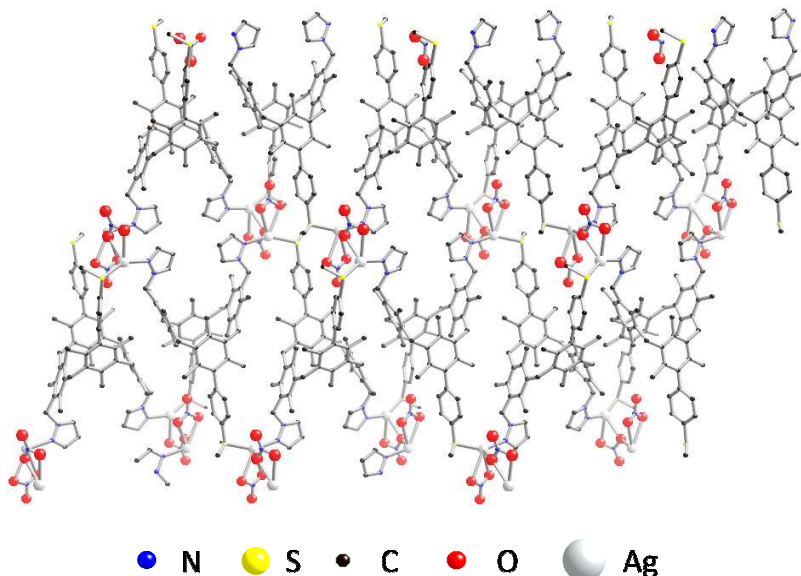
**Produit 62** : [4,18-bis(1*H*-Pyrazolyl-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-(méthylthio(phényl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • CoCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>



*SQUEEZE*

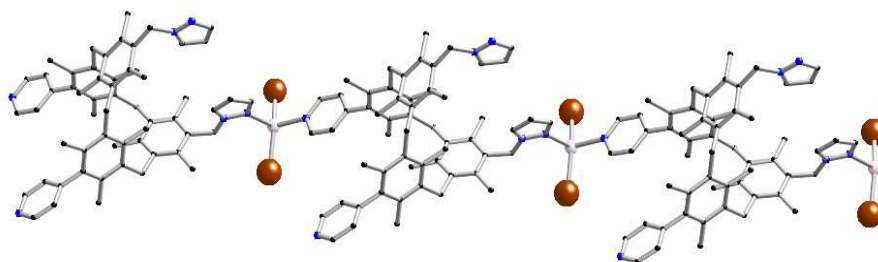
Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>68</sub> Cl <sub>2</sub> Co N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	1063.15
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 15.8582(6) Å      α = 90°. b = 13.8304(6) Å      β = 91.618(2)°. c = 32.7069(12) Å     γ = 90°.
Volume	7170.6(5) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	0.985 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.405 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2244
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	1.25 to 27.57°.
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, 0 ≤ k ≤ 18, 0 ≤ l ≤ 42
Reflections collected	45269
Independent reflections	16440 [R(int) = 0.0439]
Completeness to theta = 27.57°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9840 and 0.9761
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	16440 / 3 / 630
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.263
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1026, wR2 = 0.3039
R indices (all data)	R1 = 0.1480, wR2 = 0.340
Largest diff. peak and hole	1.572 and -1.987 e.Å <sup>-3</sup>

**Produit 63** : [4,18-bis(1*H*-Pyrazolyl-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-(méthylthio(phényl))-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1]métacyclophane • Ag<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

*SQUEEZE*

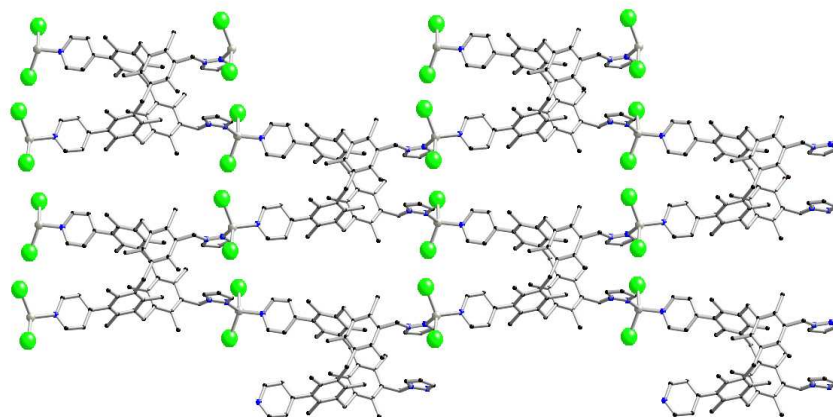
Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>68</sub> Ag <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	1273.08	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 14.6261(18) Å	α = 60.934(4)°
	b = 18.634(2) Å	β = 82.968(4)°
	c = 18.996(2) Å	γ = 69.263(4)°
Volume	4224.2(8) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.001 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.552 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Crystal size	0.05 x 0.03 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.63 to 27.78°	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -20 ≤ k ≤ 24, 0 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	43508	
Independent reflections	18818 [R(int) = 0.1145]	
Completeness to theta = 27.78°	94.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9836 and 0.9729	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	18818 / 0 / 717	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.056	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0822, wR2 = 0.1580	
R indices (all data)	R1 = 0.1943, wR2 = 0.1713	
Largest diff. peak and hole	1.242 and -0.795 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 64** : [4,18-bis(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-Pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • HgBr<sub>2</sub>]<sub>n</sub>



Empirical formula	C <sub>62</sub> H <sub>71</sub> Br <sub>2</sub> Cl Hg N <sub>7</sub> O=C <sub>58</sub> H <sub>62</sub> Br <sub>2</sub> Hg N <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> N	
O, 0.5(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )'		
Formula weight	1326.12	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.4806(3) Å	α = 90.3400(10)°
	b = 14.2019(3) Å	β = 109.8460(10)°
	c = 17.7821(4) Å	γ = 97.9940(10)°
Volume	2931.06(11) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.503 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.081 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1334	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.75 to 27.62°	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	77300	
Independent reflections	13420 [R(int) = 0.0335]	
Completeness to theta = 27.62°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7918 and 0.6857	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13420 / 4 / 699	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.1047	
R indices (all data)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.1102	
Largest diff. peak and hole	1.601 and -0.647 e.Å <sup>-3</sup>	

**Produit 65** : [4,18-bis(1*H*-pyrazol-1-yl(méthyl))-11,25-di(4-Pyridine)-3,5,7,10,12,14,17,19,21,24,26,28-dodécaméthyl-[1.1.1.1]métacyclophane • Zn<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>]<sub>n</sub>



Empirical formula	C <sub>234</sub> H <sub>260</sub> Cl <sub>16</sub> N <sub>24</sub> O <sub>4</sub> Zn <sub>8</sub> = '8(C <sub>29</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Zn), 2(C	
H <sub>4</sub> O), 2(H <sub>2</sub> O)'		
Formula weight	4562.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 12.6081(13) Å	α = 90°.
	b = 32.110(4) Å	β = 94.815(4)°.
	c = 13.8506(15) Å	γ = 90°.
Volume	5587.6(11) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.356 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.095 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2376	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.09 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.74 to 27.71°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -41 ≤ k ≤ 41, -14 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	42137	
Independent reflections	6425 [R(int) = 0.0471]	
Completeness to theta = 27.71°	97.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9079 and 0.8798	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6425 / 0 / 336	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.254	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0910, wR2 = 0.3180	
R indices (all data)	R1 = 0.1311, wR2 = 0.2921	
Largest diff. peak and hole	1.473 and -0.635 e.Å <sup>-3</sup>	





## **Publications :**

- 1.** "Synthesis and structural studies of metallamacrotricycles based on a *metacyclophane* in 1,3-alternate conformation bearing four imidazolyl units", *Dalton trans.*, **2009**, 2552.
- 2.** "Molecular tectonics: generation and structural studies on 1- and 2-D coordination networks based on a *metacyclophane* in 1,3-alternate conformation bearing four pyrazolyl units and cobalt, zinc and Copper cations", *Dalton trans.*, **2009**, (accepté)