



HAL
open science

Synthèse, structure et dynamique de rotors moléculaires cristallins

Guillaume Bastien

► **To cite this version:**

Guillaume Bastien. Synthèse, structure et dynamique de rotors moléculaires cristallins. Chimie organique. Université d'Angers, 2013. Français. NNT: . tel-01064323

HAL Id: tel-01064323

<https://theses.hal.science/tel-01064323>

Submitted on 16 Sep 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Guillaume BASTIEN

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Matière, Matériaux et Molécules en Pays de la Loire

Discipline : Chimie Organique, minérale, industrielle

Spécialité : Chimie Organique

Unité de recherche : Laboratoire MOLTECH-Anjou (UMR 6200)

Soutenu le 11/12/2013

Thèse N° : 1353

Synthèse, structure et dynamique de rotors moléculaires cristallins

JURY

Rapporteurs : **M. Miguel GARCIA-GARIBAY**, Professeur, Université de Californie, Los Angeles
M. Gwénaél RAPENNE, Professeur, Université Paul Sabatier

Examineurs : **M. Pierrick HUDHOMME**, Professeur, Université d'Angers
M. Nicolas MERCIER, Professeur, Université d'Angers
M. Pawel WZIETEK, Maître de Conférences, Université Paris-Sud

Directeur de Thèse : **Patrick BATAIL**, Directeur de recherche, Laboratoire MOLTECH-Anjou









Sommaire

Introduction générale.....	14
Chapitre 1 : Les Machines Moléculaires	18
I – Définition et exemples de machines moléculaires	22
1 – Les systèmes résonnants	23
2 – Les systèmes non résonnants	29
II – Les rotors moléculaires	30
1 – L’axe de rotation	32
2 – La partie mobile	33
3 – Les stators	41
4 – Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane	43
Chapitre 2 : Synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane	46
I – Tour d’horizon des voies de synthèse existantes	48
II – Synthèse adoptée au laboratoire.....	51
III – Les analogues à base de cyclohexane.....	61
1 – Pourquoi faire des systèmes à base de cyclohexane ?	61
2 – Synthèse du 1,4-diéthynylcyclohexane.....	62
IV – Conclusion.....	64
Chapitre 3 : Matériaux incorporants le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane	66
I - Résolution des structures cristallines incorporant le motif 1,4- diéthynylbicyclo[2.2.2]octane	68
II – Synthèse et caractérisation de structures cristallines incorporant le 1,4- diéthynylbicyclo[2.2.2]octane	74
1 – Le 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BIBCO).....	75
2 – Cas d’un polyrotor de bicyclo[2.2.2]octane.....	83
3 – Rotor modifié par une pyridine fonctionnelle.....	95
4 – Systèmes à base d’un diacide étendu	102
5 – Rotor fonctionnalisé par quatre acides carboxyliques	121

6 – Vers des architectures finies	128
7 – Synthèse d'un acide aminé.....	138
III – Vers d'autres voies de mise en forme : les surfaces.	155
1 – Films à base de molécules discrètes.....	156
2 - Stratégie de synthèse d'un polymère	160
V – Conclusion	167
Chapitre 4 : Propriétés dynamiques des rotors cristallins	168
I-RMN du solide	170
1 – Temps de relaxation spin-réseau (T_1).....	170
2 – Cas du BIBCO	177
3 – Cas du DbBCOpy	179
4 – MOF de Cuivre	191
5 – MOF de zinc	196
6 – RMN du polymère	197
II- Non-linéarité optique de monocristaux de rotors	198
1-L'optique non linéaire	199
2-Montage expérimental	201
3-Contre-preuves et explications	203
4 – Modulation de la réponse de seconde harmonique dans le DbBCOpy.....	212
5 – Optique du système à base de cuivre	217
6 – Optique du système à base de zinc	217
7 – Propriétés optiques des films cristallins.....	223
8 – Propriétés optiques du polymère.....	224
III – Conclusion	226
Conclusion générale	228
Annexes.....	232
Appareillages utilisés.....	234

Partie Expérimentale.....	236
Données cristallographiques.....	282
Références bibliographiques.....	328



Liste des abréviations

ACN	Acétonitrile
AcOEt	Acétate d'éthyle
BCO	Bicyclo[2.2.2]octane
BEDT-TTF	Bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène
CCM	Chromatographie sur couche mince
DCM	Dichlorométhane
DME	1,2-diméthoxyéthane
DMF	N,N-Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
E_a	Energie d'activation
EDT-TTF	Ethylènedithio-tétrathiafulvalène
Et₃N	Triéthylamine
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HRMS	High resolution mass spectroscopy
λ	Longueur d'onde
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MALDI-TOF	Matrix-assisted laser desorption ionization – Time of flight
MOF	Metal organic framework
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NIS	N-iodosuccinimide
ONL	Optique non-linéaire
PdCl₂(PPh₃)₂	chlorure de bis(triphénylphosphine)palladium (II)
Pd(PPh₃)₄	Tétrakis(triphénylphosphine)palladium(0)
Ph	Phényle
Py	Pyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire

RMN CP/MAS	RMN cross polarization at magic angle spinning
RX	Rayons X
SHG	Second harmonic generation
TBAOH	Hydroxyde de tétrabutylammonium
TD-DFT	Time dependant – Density functional theory
TCNQ	Tétracyanoquinodiméthane
THF	Tétrahydrofurane
TIPS	Triisopropylesilyle
TMS	Triméthylsilyle
TTF	Tétrathiafulvalène





Introduction générale

Le développement des nanotechnologies est au cœur des évolutions scientifiques de ces cinquante dernières années. Cette quête de la manipulation de l'infiniment petit (aussi bien dans sa mise en forme que son étude) a permis la création d'une multitude de nano-objets aux applications diverses dans des domaines très variés comme les matériaux, la médecine, l'énergie,...

Des interrupteurs moléculaires aux nanovoitures¹, en passant par les rotaxanes², caténanes³, rotors, et autres machines moléculaires, le nombre de ces objets dynamiques est considérable. Tous sont capables d'effectuer des tâches qui leur sont propres. Ces nano-objets sont très souvent inspirés du monde qui nous entoure : l'un cherchant à se déplacer sur une surface, l'autre à mimer le fonctionnement d'un muscle⁴, ou encore un autre capable de communiquer un mouvement tel un engrenage⁵...

Dans ce contexte, le travail concerne l'étude de matériaux cristallins incorporant des rotors moléculaires. Au cours des dernières années, nous nous sommes intéressés à concevoir des systèmes dynamiques élaborés à partir du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Des systèmes cristallins à base de ce rotor moléculaire ont déjà fait l'objet d'études notamment par les groupes de M. A. Garcia-Garibay⁶, ou M. A. Ratner et M. R. Wasielewski⁷. Ici, nous cherchons à fonctionnaliser ce motif en vue de son intégration dans des matériaux multifonctionnels et à en étudier les propriétés dynamiques.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente un rapide tour d'horizon des systèmes dynamiques développés au cours des dernières années que l'on peut recenser dans la littérature. Un accent particulier est mis sur le cas des rotors moléculaires en général, afin d'en expliciter les principes de fonctionnement et il s'achèvera sur le cas du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane ;

¹ C. Joachim, G. Rapenne, *Acs Nano* **2013**, *7*, 11-14.

² A. C. Fahrenbach, Z. X. Zhu, D. Cao, W. G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 16275-16288.

³ J. P. Sauvage, D. B. Amabilino, *Beauty in Chemistry: Artistry in the Creation of New Molecules* **2012**, *323*, 107-125.

⁴ G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 12672-12676.

⁵ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.

⁶ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107*, 14973-14977.

⁷ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7659-7669.

- Le second chapitre traite de la synthèse en neuf étapes du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane ainsi que les évolutions apportées au cours des trois dernières années pour permettre l'obtention de ce composé à l'échelle de plusieurs grammes ;
- L'objectif du troisième chapitre est d'explicitier les différentes stratégies de fonctionnalisation qui ont été adoptées afin d'incorporer ce rotor moléculaire au sein de solides dynamiques, ainsi que la caractérisation des systèmes obtenus ;
- Le dernier chapitre, plus orienté sur l'étude de la physique des matériaux obtenus, se divise en deux sous-parties. Une qui concerne les mesures de RMN du solide en fonction de la température, corrélées à des calculs d'énergie d'interactions intermoléculaires, destinés à comprendre la dynamique au sein des solides. Dans la seconde partie, des expériences d'optique non-linéaire y sont mises en œuvre et proposent une autre approche de l'étude de la dynamique des solides incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Chapitre 1 : Les Machines Moléculaires

Dans ce chapitre, nous abordons les enjeux du développement des nanotechnologies et plus particulièrement des machines moléculaires, afin d'explicitier le contexte de ce travail de thèse. La description de systèmes dynamiques caractéristiques dans ce domaine sera aussi l'occasion d'aborder les différentes techniques permettant la mise en évidence du mouvement au sein de ces objets. Pour finir, cette partie s'attardera plus en détail sur le cas des rotors moléculaires : de la conception à la caractérisation du mouvement en passant par les différents facteurs qui influencent leur dynamique.

L'électronique a connu un fort développement à la fin des années 1940 (avec l'arrivée des premiers ordinateurs) qui est à l'origine d'un véritable engouement de la communauté scientifique pour la miniaturisation des composants. Durant longtemps, cette recherche s'est effectuée suivant une approche dite « top-down », qui consiste à mettre en forme un matériau à des dimensions toujours plus faibles. Mais cette approche a des limites et c'est ce qu'avait pressenti Richard Feynman (Prix Nobel de Physique en 1965 avec Sin-Itiro Tomonaga et Julian Schwinger pour leurs travaux sur l'électrodynamique quantique) lorsqu'il lança le défi à la communauté scientifique de créer de nouveaux objets fonctionnels à l'échelle du nanomètre construits à l'aide de molécules⁸.

Ambitieux, ce projet aura mis une dizaine d'années avant de commencer à se développer, notamment grâce aux avancées dans le domaine de la chimie supramoléculaire. En 1970, Jean-Marie Lehn (Prix Nobel de Chimie en 1987 avec Donald J. Cram et Charles J. Pedersen pour leurs travaux) décrit le principe de l'approche « bottom-up » qui vise, contrairement à l'approche « top-down » (miniaturisation) exclusivement utilisée jusqu'alors, à manipuler des briques élémentaires telles que des molécules voire même des atomes pour les assembler et les façonner dans le but d'obtenir un objet de taille nanométrique présentant une ou plusieurs propriétés contrôlées. On assiste alors aux prémises des nanotechnologies. Mais il faudra attendre 1974 pour que le terme nanotechnologie soit employé pour la première fois par Norio Taniguchi (Professeur à l'Université de Tokyo). Il définit les nanotechnologies comme l'ensemble des techniques ayant pour but de concevoir et d'utiliser des structures à l'échelle du nanomètre.

En 1986, Eric Drexler publie « Engines of Creation », popularise les nanotechnologies et met en avant l'intérêt qu'il y a dans leur développement, annonçant que des challenges physiques insurmontables à l'époque allaient devenir réalisables grâce aux avancées dans ce domaine.

⁸ Richard Feynman, "*There's plenty of room at the bottom*", le **29 décembre 1959**, Conférence donnée à Caltech, USA, Californie

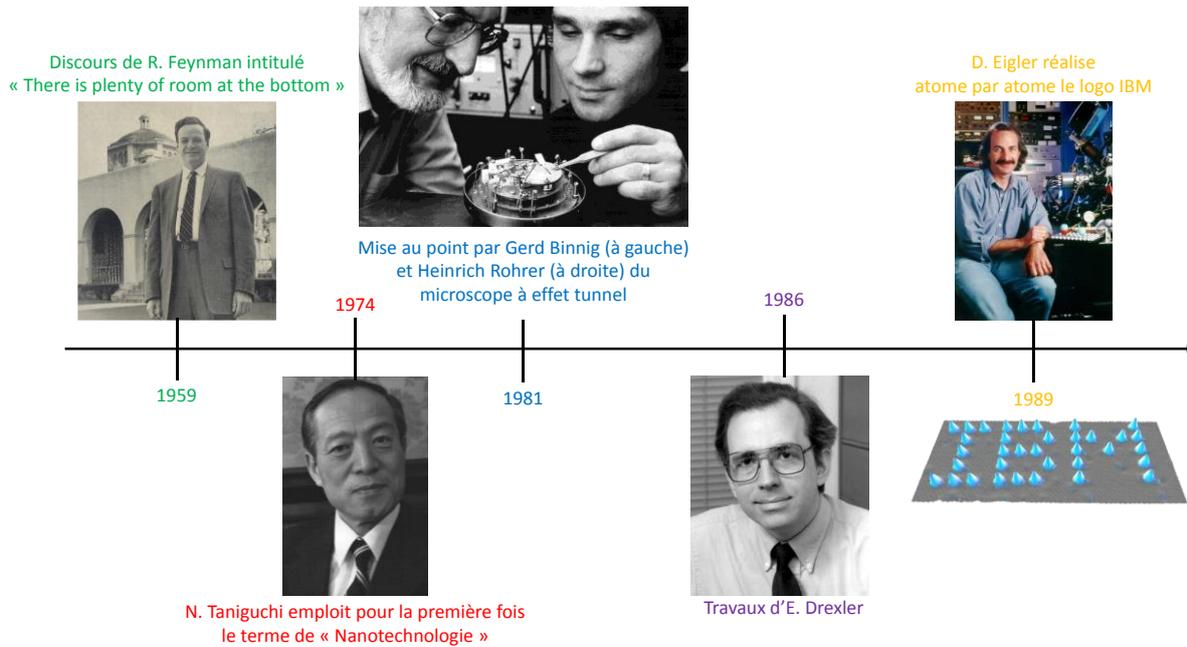


Figure 1 : Développements majeurs dans le domaine des nanotechnologies.

Cette volonté énoncée de créer des objets de taille nanométrique possédant des applications pratiques s'est traduite par de nombreuses avancées dans les techniques d'analyses et dans la manipulation d'objets de plus en plus petits. Ce sont notamment les techniques de microscopies qui ont permis de franchir de nouvelles étapes dans la manipulation de l'infiniment petit. En 1981, Heinrich Rohrer et Gerd Binnig au laboratoire IBM à Zurich, mirent au point le microscope à effet tunnel, ce qui leur a valu le Prix Nobel de Physique en 1986. Et ce n'est que trois ans plus tard, en novembre 1989, que Donald M. Eigler, lui aussi chercheur chez IBM, réalise la prouesse de manipuler un à un trente-cinq atomes de xénon pour écrire sur une surface de nickel les initiales « IBM » à l'aide d'un microscope à effet tunnel.

Manipuler des objets de taille nanométrique n'est qu'une étape, la suivante étant de contrôler des objets de plus en plus complexes capables d'effectuer des actions voulues. C'est pour cela qu'en parallèle de cette recherche incessante pour manipuler des objets de plus en plus petits et de manière plus précise, on assiste aussi à la création de systèmes moléculaires plus élaborés capables de fournir un travail, d'effectuer un mouvement, de transporter des informations,...

C'est dans ce cadre que ces trente dernières années ont pu voir apparaître des systèmes de plus en plus complexes tels que des rotaxanes, caténanes, freins, fils et interrupteurs

moléculaires, engrenages, gyroscopes et autres rotors ainsi que tous ces autres systèmes dynamiques qui définissent le domaine des machines moléculaires. Tous ces composés permettent de mimer à l'échelle nanométrique notre monde et amèneront demain l'obtention de systèmes miniatures aux propriétés inouïes.

I – Définition et exemples de machines moléculaires

Tous les composés de taille nanométriques ne peuvent bien entendu pas appartenir à la grande famille des machines moléculaires. Un tel objet peut se définir comme l'assemblage d'un nombre fini de composants capables sous l'action d'une stimulation extérieure appropriée d'effectuer un mouvement mécanique. Pour cela, il faut remplir un certain nombre de critères qui permettent de définir différentes sous catégories de machines moléculaires. Ils furent notamment explicités en 2001 par Roberto Ballardini⁹ :

- Le type de mouvement ;
- La nature de l'énergie de fonctionnement (*i.e.* le stimulus extérieur) ;
- La façon avec laquelle le mouvement peut être contrôlé et suivi ;
- La répétabilité du mouvement ;
- L'échelle de temps nécessaire à réaliser l'opération ;
- La fonction du mouvement créé.

On peut distinguer deux grandes catégories de systèmes dynamiques : les systèmes dits résonnants, et les non-résonnants. Les systèmes résonnants concernent un très grand nombre de machines puisqu'ils regroupent toutes celles pour lesquelles un premier *stimulus* engendre le mouvement, et un second différent permet le retour à la position initiale. Cela définit le cycle de fonctionnement des machines. En revanche, les systèmes non résonnants nécessitent un apport continu d'une énergie unique. Elle permet de passer par une succession de positions A, B, C,..., de revenir à la position A et de recommencer un cycle. Ce cas concerne plus particulièrement les rotors moléculaires.

⁹ R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Accounts Chem Res* **2001**, 34, 445-455.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux systèmes résonnants, afin d'expliciter différents exemples de *stimulus*, et les méthodes qui permettent de mettre en évidence le mouvement engendré.

1 – Les systèmes résonnants

Les systèmes résonnants regroupent notamment les rotaxanes, caténanes, les photo-isomérisations.

a – Rotaxanes et caténanes

Les rotaxanes et caténanes sont apparus au début des années 1990, et consiste en l'assemblage supramoléculaire d'au moins deux entités. Bon nombre de ses systèmes ont été décrit par J. F. Stoddart¹⁰, J. P. Sauvage¹¹, V. Balzani¹², D. B. Amabilino¹³. Dans le cas des rotaxanes, il s'agit d'un cycle à l'intérieur duquel s'est insérée une chaîne fonctionnalisée à ces extrémités par des bouchons (Figure 2). Cette chaîne est généralement fonctionnalisée par des groupements qui peuvent induire une modification de la position du cycle par rapport à la chaîne suite à une modification du pH du milieu, du degré d'oxydation d'une espèce, ou encore de la complexation d'un cation.

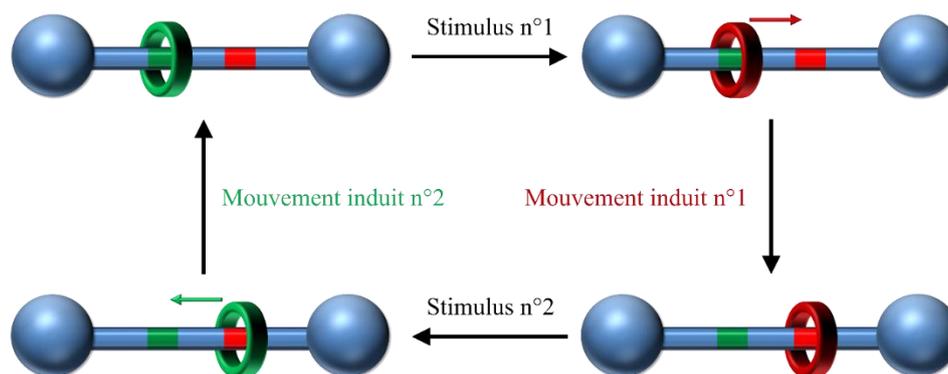


Figure 2 : Schéma du fonctionnement d'un rotaxane (cas lors duquel l'anneau subit une modification qui engendre un déplacement; le cas où l'axe rigide est modifié est aussi connu).

¹⁰ H. Li, Z. Zhu, A. C. Fahrenbach, B. M. Savoie, C. Ke, J. C. Barnes, J. Lei, Y.-L. Zhao, L. M. Lilley, T. J. Marks, M. A. Ratner, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *135*, 456-467.

¹¹ M. Mohankumar, M. Holler, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *Chem-Eur J* **2012**, *18*, 12192-12195.

¹² V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, M. Venturi, *Chem Soc Rev* **2006**, *35*, 1135-1149.

¹³ D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Frechet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 12012-12020.

Un mouvement engendré par une variation de pH est illustré ci-dessous. Acidifier le milieu va provoquer la protonation d'un groupement de la molécule (Figure 3), et le mouvement de la plateforme. Ce cas de figure est présent dans bon nombre d'exemples de systèmes développés notamment par les groupes de J. F. Stoddart, et de V. Balzani¹⁴.

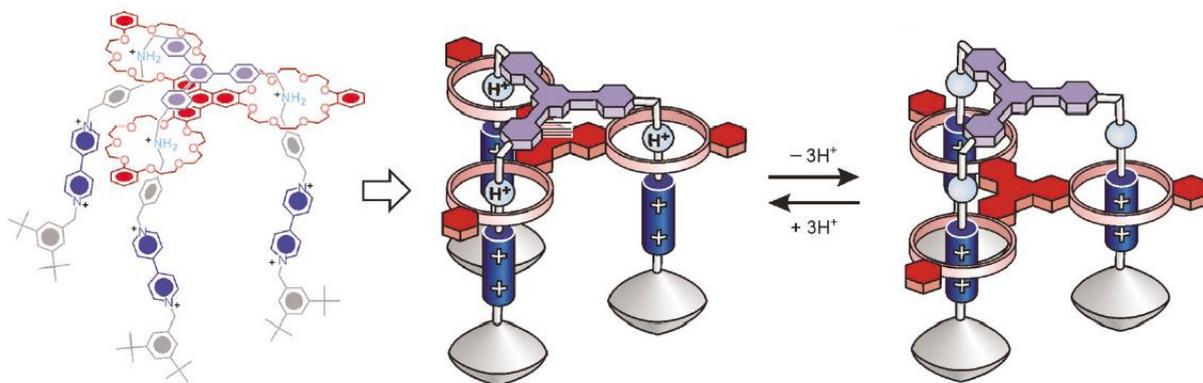


Figure 3 : Système développé par le groupe de V. Balzani fonctionnant sur le modèle d'un ascenseur grâce à une modulation du pH du milieu.¹⁴

La présence de motifs redox peut induire des répulsions ou des attractions électrostatiques à l'origine d'un mouvement au sein de la machine moléculaire. Par exemple, le système illustré ci-dessous développé par le groupe de F. Stoddart¹⁵ dans lequel l'unité électroactive tétrathiafulvalène (TTF) peut être oxydée de manière réversible jusqu'à son état de dication. La présence de ces charges positives provoque la répulsion du motif cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) du fait des répulsions électrostatiques (Figure 4).

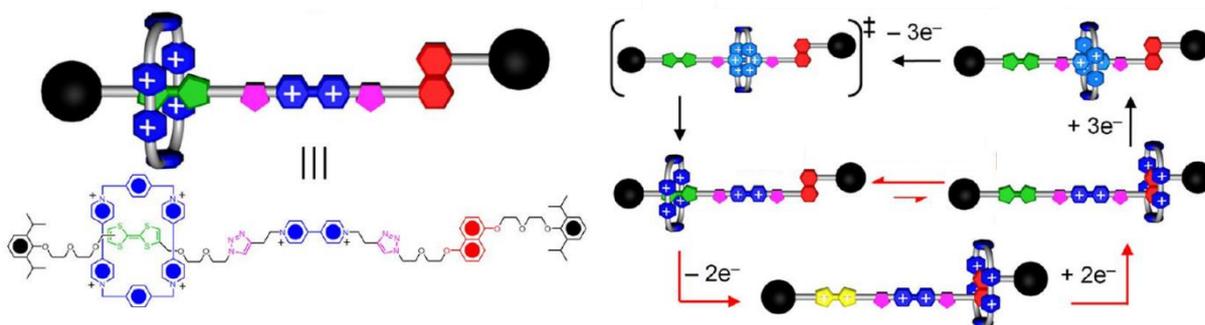


Figure 4 : Rotaxane développé par le groupe de F. Stoddart dans lequel une modification du degré d'oxydation du motif tétrathiafulvalène (en vert) engendre le mouvement de l'unité cyclique cyclobis(paraquat-*p*-phénylène) le long de la chaîne.¹⁵

¹⁴ J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 1489-1499.

¹⁵ A. C. Fahrenbach, Z. X. Zhu, D. Cao, W. G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 16275-16288.

Ces deux premiers exemples voient leurs mouvements engendrés par des répulsions électrostatiques (soit par protonation en acidifiant le milieu, soit par oxydation d'un groupement), mais il est aussi possible d'observer un mouvement suite à une complexation. C'est le cas dans le système décrit par le groupe de P. D. Beer en 2011¹⁶ (Figure 5). Ce composé est un rotaxane capable à la fois de complexer divers anions (AcO^- , H_2PO_4^- , Br^- , Cl^-) grâce à son macrocycle à base d'isophtalamides donneurs de liaisons hydrogènes, mais aussi de capter des cations (NH_4^+ , K^+ , Na^+) avec son motif calix[4]diquinone éther. Cette capacité à complexer aussi bien les espèces anioniques que cationiques permet aux deux molécules constituant ce rotaxane de bouger l'une par rapport à l'autre (Figure 6).

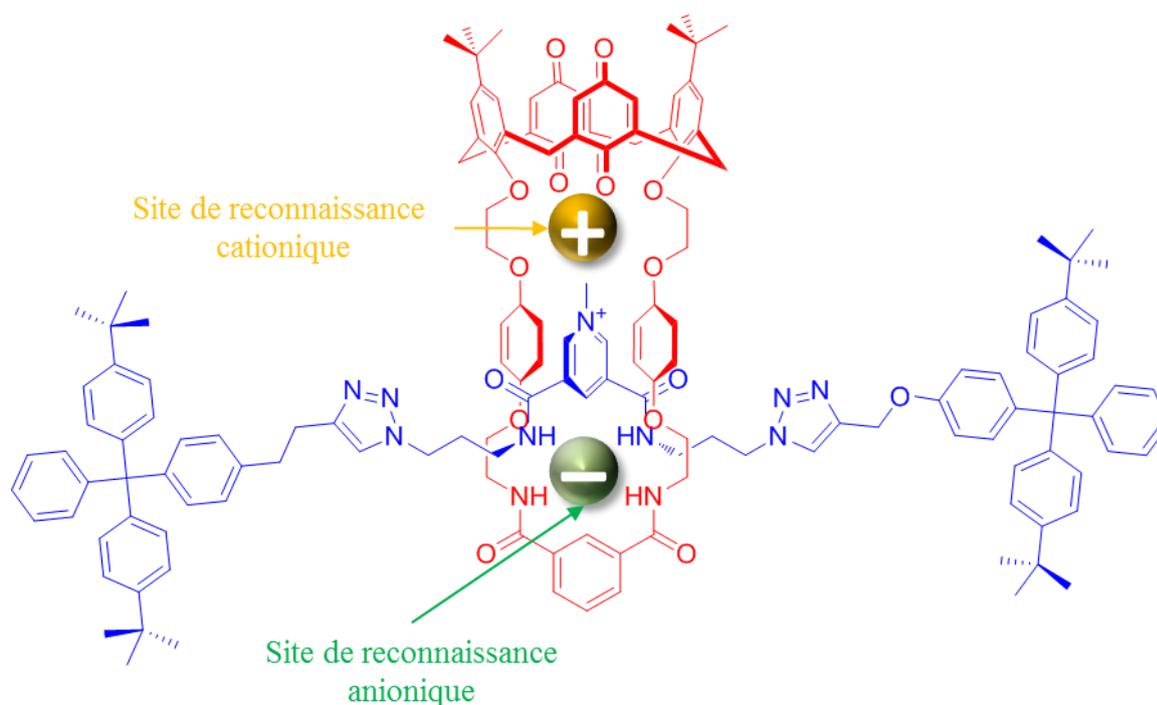


Figure 5 : Rotaxane développé par le groupe de Beer dans lequel la complexation d'un cation ou d'un anion engendre un mouvement des deux parties du rotaxane l'une par rapport à l'autre.

¹⁶ A. V. Leontiev, C. A. Jemmett, P. D. Beer, *Chem-Eur J* **2011**, *17*, 816-825.

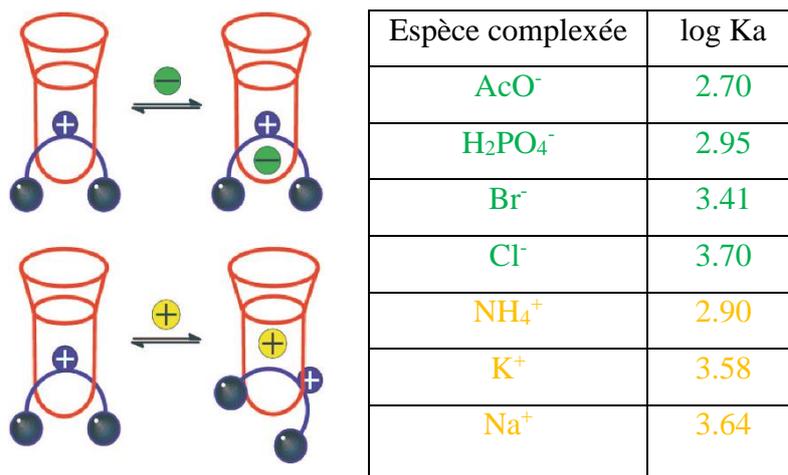


Figure 6 : Fonctionnement du rotaxane décrit par Beer et constantes d'association (K_a) avec les différents anions et cations testés (la différence dans les K_a peut s'expliquer par la taille plus ou moins adaptée de l'espèce invitée par rapport à la cavité).

On peut aussi citer cet exemple (Figure 7) développé par le groupe de N. Giuseppone⁴ en 2012, qui s'apparente à un muscle à l'échelle moléculaire capable de se contracter et de se détendre suite à une variation de pH. Cet assemblage supramoléculaire est un polymère de coordination constitué de dérivés de rotaxanes qui couissent les uns dans les autres, ce qui occasionne la formation d'un macromouvement (Figure 8).

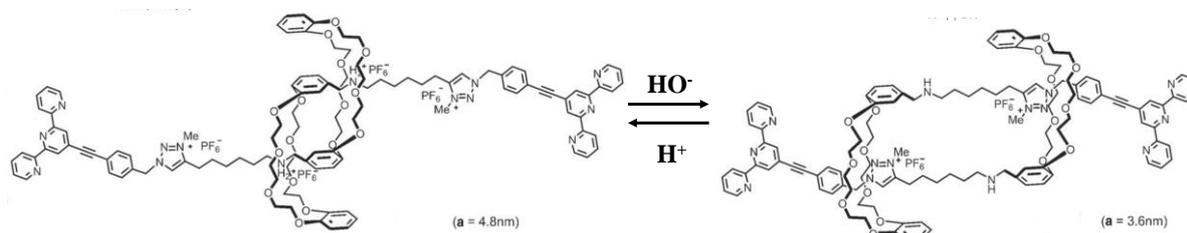


Figure 7 : Molécule développée par le groupe de N. Giuseppone, le pH joue sur la protonation d'une amine qui engendre le mouvement.

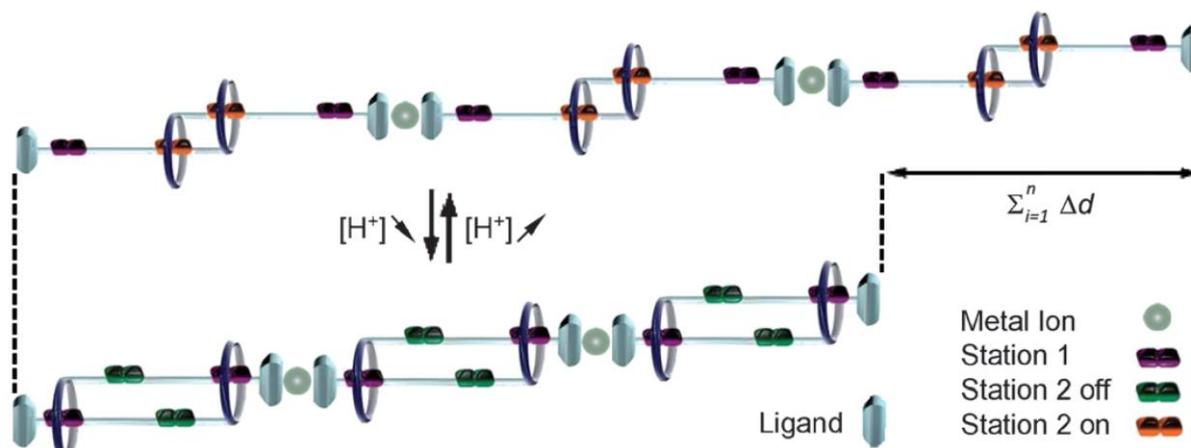


Figure 8 : Muscle moléculaire développé par le groupe de N. Giuseppone.

En ce qui concerne les caténanes, ce sont deux macrocycles (ou plus) qui s'enchevêtrent. Ici encore, V. Balzani a beaucoup contribué à leur développement. On peut citer par exemple le cas du [2]caténane illustré Figure 9. Sous l'effet d'une réaction d'oxydoréduction du cuivre, le mouvement d'un cycle par rapport à l'autre est déclenché afin que la géométrie adoptée par le cuivre soit optimale.

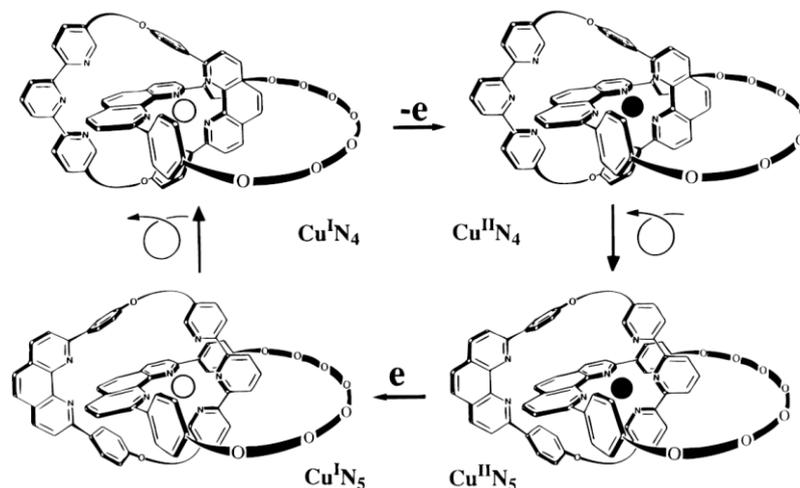


Figure 9 : Système étudié par V. Balzani et son groupe dans lequel l'oxydation et la réduction du cuivre est responsable du mouvement.

Dans ces cas, ce sont souvent les études de RMN-¹H et RMN-¹³C en solution, la spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission en solution qui permettent de caractériser le mouvement d'une entité par rapport à une autre¹⁷.

b - La photo-isomérisation

La photo-isomérisation concerne beaucoup de systèmes décrits par Feringa^{18, 19}(Figure 10) où une excitation lumineuse à une longueur d'onde λ_1 va induire un mouvement dans le composé, mais pour lequel il faut une excitation à une longueur d'onde λ_2 différente pour revenir à l'état initial. Ici, ce sont principalement la spectroscopie UV-visible et le dichroïsme circulaire qui sont employés pour caractériser la formation de l'un ou l'autre des énantiomères.

¹⁷ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. GomezLopez, S. E. Lawrence, M. V. MartinezDiaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J Am Chem Soc* **1997**, *119*, 10641-10651.

¹⁸ B. L. Feringa, *Accounts Chem Res* **2001**, *34*, 504-513.

¹⁹ G. Caroli, M. G. Kwit, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5956-5962.

2 – Les systèmes non résonnants

Comme nous l'avons dit plus haut, les systèmes non résonnants regroupent principalement le cas des rotors moléculaire. Généralement, le mouvement dans ces systèmes peut être induit soit par un champ électrique externe, comme c'est le cas dans l'exemple qui suit, soit par un apport énergétique provenant de la chaleur comme c'est le cas dans les systèmes développés par M. Garcia-Garibay.

Le premier cas a été développé par le groupe de Josef Michl.²² Une molécule fluorée est greffée sur une surface d'or et le mouvement est étudié par un microscope à effet tunnel (Figure 12). Ici, le champ électrique oscillant de la pointe est à l'origine du mouvement. Pour cela, il est néanmoins nécessaire que la machine moléculaire possède un moment dipolaire. Son mouvement suit alors les variations du champ électrique auxquelles elle est soumise.

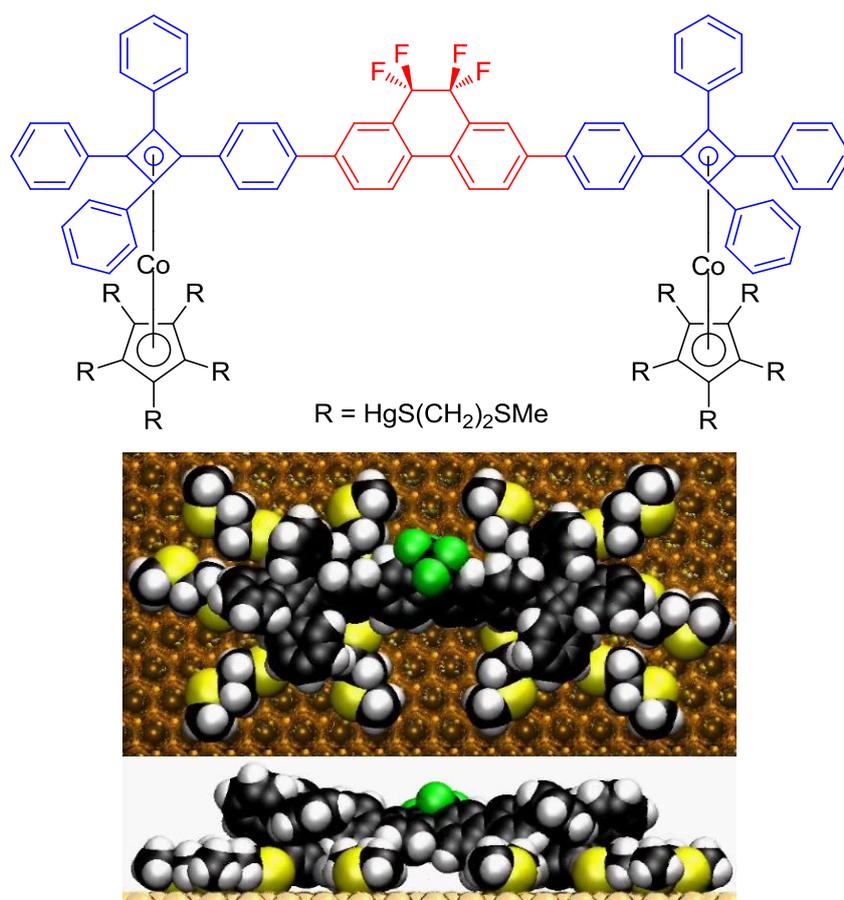


Figure 12 : Système décrit par le groupe de Josef Michl en 2004. La molécule est déposée sur une surface d'or (111) et étudiée par microscopie STM. En dessous, se trouve la modélisation du système qui montre que seule la partie rouge de la molécule tourne sous l'action du champ électrique de la pointe STM.

²² X. L. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J Am Chem Soc* **2004**, 126, 4540-4542.

La source énergétique peut aussi être d'origine thermique, comme c'est le cas dans les systèmes cristallins développés par le groupe de M. Garcia-Garibay incorporant des rotors moléculaires qui ne nécessitent que quelques kcal.mol⁻¹ pour permettre la rotation⁶. Ce type de rotor est développé plus explicitement dans la partie suivante.

II – Les rotors moléculaires

Les rotors moléculaires sont des entités discrètes capables d'effectuer un mouvement Brownien de rotation unidirectionnel comparable à celui d'une roue autour de son axe, d'un engrenage ou de la rotation d'une hélice d'éolienne. Pour permettre la caractérisation des propriétés de rotation des rotors moléculaires, il est nécessaire de les mettre sous forme de monocristaux. Afin de comprendre les processus de rotation, une connaissance précise de l'organisation des rotors au sein du solide est primordiale. C'est pour cela qu'en 2005, M. Garcia-Garibay a défini le terme de « solide amphidynamique » pour caractériser les phases solides au sein desquelles se trouvent des entités dynamiques.²³

Pour appartenir à cette catégorie, un matériau doit remplir un cahier des charges assez strict (Figure 13). Tout d'abord, il doit s'agir d'une phase solide, ce qui exclut de cette catégorie l'ensemble des liquides (qui présentent un grand désordre avec une distribution aléatoire des molécules, ou alors, dans le cas des cristaux liquides, une organisation périodique avec une possible réorientation et translation des motifs périodiques). Mais être une phase solide ne suffit pas, ce dernier doit présenter une organisation à grande échelle ce qui exclut donc de cette catégorie les verres (matériaux inorganisés). Un solide amphidynamique est donc un cas particulier de système cristallin au sens traditionnel du terme dans lequel un motif se répète de manière infinie. Néanmoins, être un cristal au sens commun du terme ne suffit pas. Car typiquement, dans un cristal, les degrés de liberté sont restreints et ne permettent pas la rotation d'un rotor par exemple. Il faut en plus que l'organisation permette la présence d'un volume libre autour des unités que l'on souhaite dynamiques afin que même au sein du solide, le mouvement soit possible.

²³ M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2005**, *102*, 10771-10776.

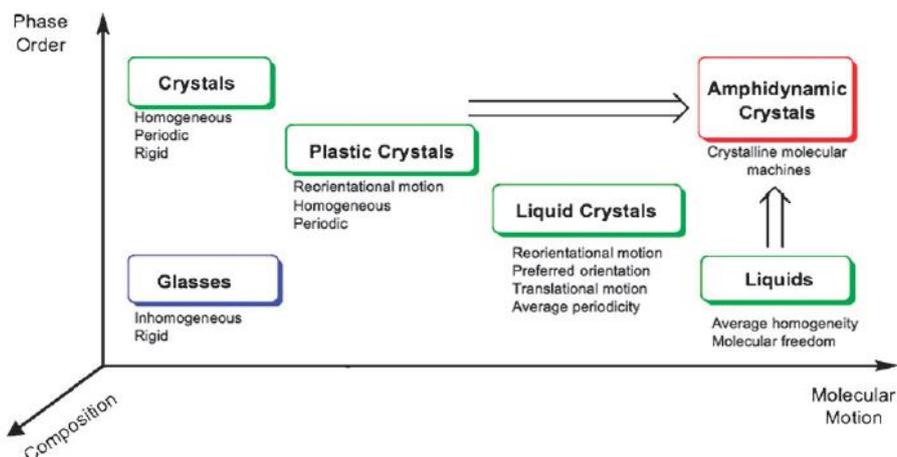


Figure 13 : Positionnement des cristaux amphidynamiques par rapport aux autres types de matériaux.

Ces structures amphidynamiques sont un compromis entre l'architecture compacte, rigide et organisée d'un cristal et la liberté que les phases liquides permettent aux molécules dans leurs mouvements tout cela en restant une phase solide et non un cristal liquide.

Dans un système cristallin incorporant un motif dynamique tel qu'un rotor, le désordre est important. Mais en règle générale, ce désordre est confiné au niveau du rotor. L'armature reste quant à elle bien rigide et organisée, ce qui permet de conserver les propriétés de diffraction dans ces cristaux. Ces matériaux solides appartiennent donc bien à la catégorie des systèmes amphidynamiques tels que le définit M. Garcia-Garibay.

En clarifiant tous les critères que vont devoir remplir les matériaux obtenus pour permettre le mouvement des rotors au sein du solide, on peut aisément imaginer que la conception du rotor est primordiale afin qu'il puisse conserver toutes ses propriétés dynamiques au sein du solide.

Pour pouvoir être incorporé et organisé dans un cristal amphidynamique, un rotor moléculaire doit donc être composé de trois éléments essentiels (Figure 14) :

- la partie mobile qui est le cœur du rotor ;
- l'axe de rotation rigide autour duquel vont s'effectuer les processus de rotation ;
- les stators à chaque extrémité qui désignent les groupements organisants qui vont agir comme un bouclier destiné à permettre la présence d'un volume libre autour de la partie mobile pour en faciliter la rotation.

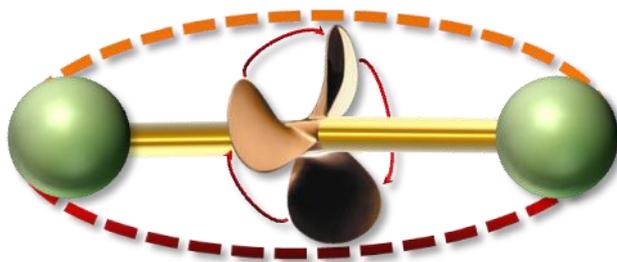


Figure 14 : Schéma général des éléments indispensables à un rotor moléculaire (avec au milieu la partie mobile, en jaune de part et d'autre l'axe de rotation rigide, et en vert les stators qui assurent le volume libre en pointillé orange).

1 – L'axe de rotation

Concentrons-nous tout d'abord sur l'axe de rotation, qui, même s'il n'est pas le point central du rotor moléculaire, va jouer un rôle important dans la dynamique du système et ne doit pas être choisi de manière innocente. En effet, l'axe de rotation est le lien entre la partie mobile et les stators. Il doit permettre, à la fois de greffer les stators sur le rotor, mais aussi de ne pas pénaliser la rotation de la partie mobile. Pour le choisir, il faut s'intéresser à l'énergie que requiert la rotation autour des liaisons covalentes C–C en fonction de l'hybridation des carbones. Le cas idéal est d'utiliser un axe rigide afin de ne pas donner à l'axe de rotation trop de degrés de liberté et ainsi permettre de limiter le nombre de mouvements « parasites » pour n'avoir que le véritable processus de rotation du rotor.

Les premières études sur la rotation autour de la liaison C–C remonte à 1936, époque à laquelle K. S. Pitzer²⁴ évalue la barrière de rotation dans la molécule d'éthane à 3 kcal.mol⁻¹. Cette faible valeur indique qu'à température ambiante, la rotation est permanente. Mais il est possible de faciliter cette rotation en modifiant l'état d'hybridation des carbones. C'est en 1999, que J. R. Durig *et al.*²⁵ ont publié des résultats de spectroscopies IR et Raman et des calculs théoriques qui montrent que la rotation autour de la liaison Me_{(C(sp³))}–(C_(sp)≡C_(sp)) est presque libre et ne nécessite de franchir qu'une barrière de rotation quasi nulle.

²⁴ J. D. Kemp et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 749.

²⁵ S. Bell, G. A. Guirgis, S. W. Hur, J. R. Durig, *Spectrochim Acta A* **1999**, 55, 2361-2374.

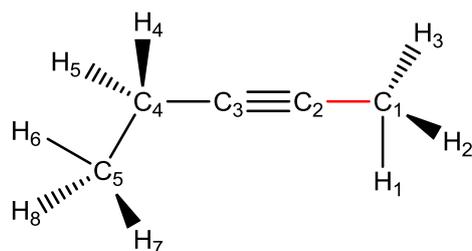


Figure 15 : Système étudié (le pent-2-yne) par J. R. Durig *et al.* en 1999.

C'est pour cela que la partie mobile des rotors développés dans la suite est fonctionnalisée de part et d'autre par des triples liaisons, ce qui permet d'avoir une barrière de rotation autour de la liaison C(sp)–C(sp³)_{rotor} la plus faible possible tout en assurant la rigidité du système.

2 – La partie mobile

Attardons-nous maintenant plus en détail sur le cœur du rotor moléculaire à savoir, la partie mobile. Le meilleur moyen de comprendre comment doit être conçu le rotor est de s'intéresser à son mode de fonctionnement.

Le processus de rotation d'un rotor moléculaire peut être défini comme une succession de sauts stochastiques d'une position d'équilibre à une autre. L'énergie nécessaire pour effectuer ces sauts aléatoires est fournie par un stimulus extérieur qui se trouve généralement être de la chaleur.

Quand le système absorbe cette énergie, il va pouvoir franchir la barrière de rotation E_a (Figure 16) et délivrer un second état métastable qui, en absorbant à nouveau de l'énergie, va de nouveau engendrer un processus de rotation. Cette seconde rotation peut conduire à deux cas de figure, soit elle donne lieu à l'obtention d'une nouvelle configuration, soit le système revient à son état initial.

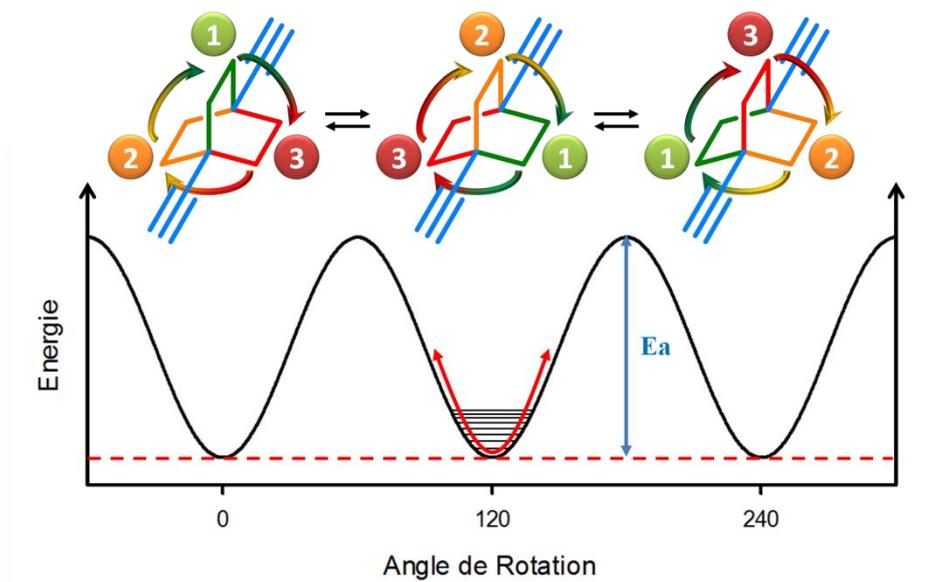


Figure 16 : Diagramme énergétique expliquant le processus de rotation par sauts successifs.

Typiquement, dans un environnement donné, plus le degré de symétrie d'un rotor est grand, plus sa rotation est aisée. En d'autres termes, plus la partie mobile ressemble à un cylindre, meilleure est la rotation. Pour le comprendre, considérons deux rotors : un benzène de symétrie C_2 d'une part et un rotor de symétrie C_n (avec $n > 2$) d'autre part. Dans le cas du benzène, on aura alors un mouvement par sauts successifs de 180° qui demandera une certaine énergie (dépendante en grande partie de l'environnement proche du rotor). Alors que dans le cas d'un rotor de symétrie C_n , un saut tous les $\frac{2\pi}{n}$ radians pourra être réalisé. Dans le cas du rotor de symétrie C_n , le saut étant plus petit à réaliser, on peut aisément concevoir que l'énergie requise pour la rotation sera inférieure par rapport au le cas du benzène (en considérant que les deux rotors soient dans des environnements équivalents). Si l'on extrapole à un rotor de symétrie infinie C_∞ , assimilable à un cylindre, les sauts à réaliser seront infiniment petits ($\frac{2\pi}{\infty}$ radians) et donc l'énergie requise pour les permettre sera infiniment faible (Figure 17).

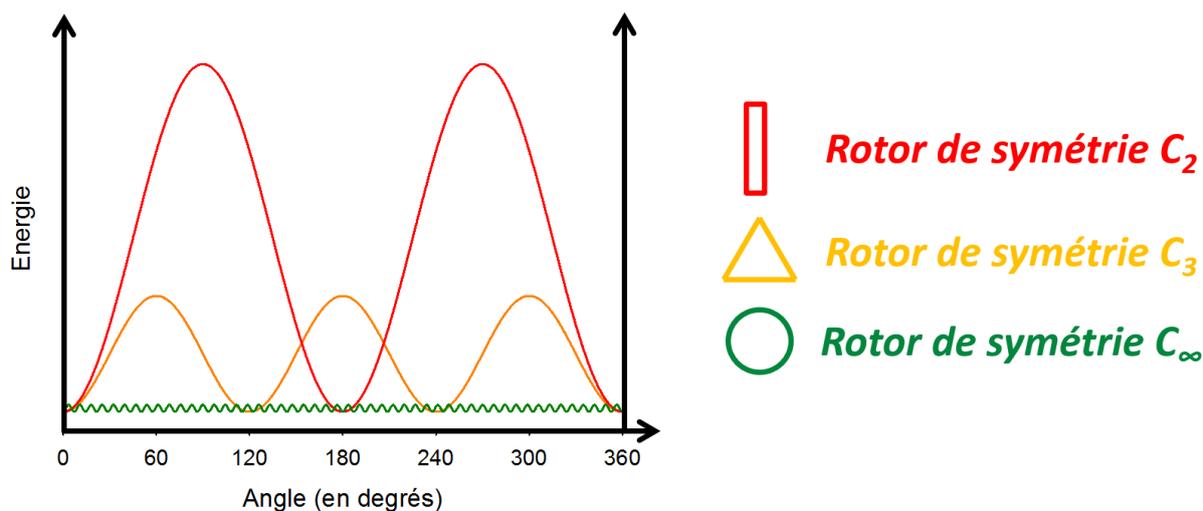


Figure 17 : Profil énergétique de différents rotors en fonction de leur degré de symétrie.

Cette idée selon laquelle un cylindre va donc plus facilement tourner qu'un rotor de symétrie C_2 est liée à un autre concept : la conservation de volume. Il faut bien être conscient que l'espace voisin du rotor est d'une très grande influence sur sa rotation. Typiquement, on peut y trouver un important volume libre qui va faciliter le mouvement du rotor, d'autres atomes (molécules de solvant, complexes métalliques,...) qui peuvent avoir un effet de frein, ou bien encore d'autres rotors qui vont influencer la rotation du composé et pourquoi pas permettre l'observation de mouvements corrélés comme dans des engrenages.

Pour expliquer ce concept de conservation de volume, considérons le cas du *p*-phénylène (Figure 18). Soit un benzène dans un état 1 qui occupe un volume fini avec une forme donnée. Pour atteindre l'état de plus basse énergie suivant 3, il va falloir que le benzène tourne jusqu'à occuper un volume comparable et superposable à celui de son état initial afin qu'il y ait le moins de perturbations possibles du système. Le phényle va alors passer par une série d'orientations intermédiaires instables lors de son processus de rotation (comme par exemple l'état 2 de la Figure 18) dans lesquels, l'enveloppe spatiale occupée par le rotor ne coïncide plus avec celle de l'état initial considéré. Et ce n'est qu'une fois que l'espace occupé par le rotor coïncidera avec celui de son état initial qu'il se trouvera dans un nouveau puits de potentiel (état 3 Figure 18, Figure 19). Cela implique donc qu'une rotation de 180° est nécessaire pour que le benzène se retrouve dans un minimum énergétique.



Figure 18 : Processus de rotation du *p*-phénylène.

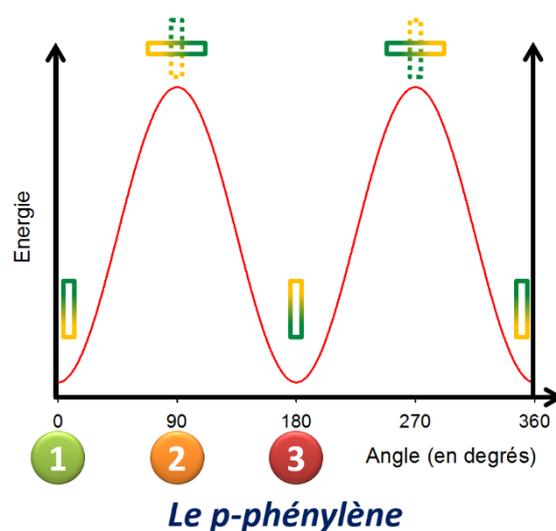


Figure 19 : Profil énergétique dans le cas du *p*-phénylène.

En revanche, dans le cas d'un rotor de symétrie C_3 , comme le bicyclo[2.2.2]octane, le volume occupé par le rotor dans son état 1 peut être assimilé à un prisme (Figure 20). Pour que le mouvement de rotation permette de retrouver une orientation comparable à celle de l'état 1, il va falloir que le bicyclo[2.2.2]octane réalise une rotation de seulement 120° et non plus 180° comme pour le benzène. Le saut à effectuer étant plus petit, l'énergie nécessaire est par conséquent plus faible.

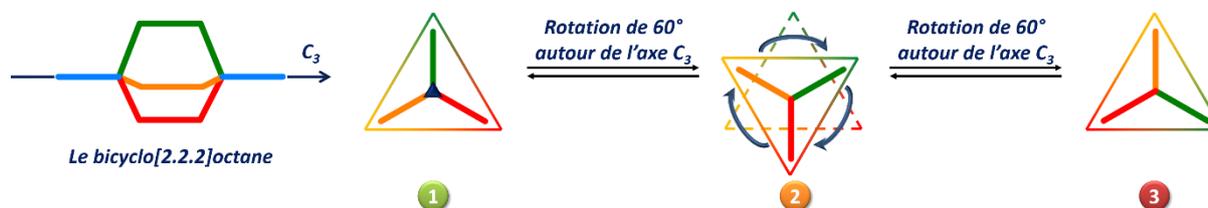


Figure 20 : Processus de rotation dans le cas du bicyclo[2.2.2]octane.

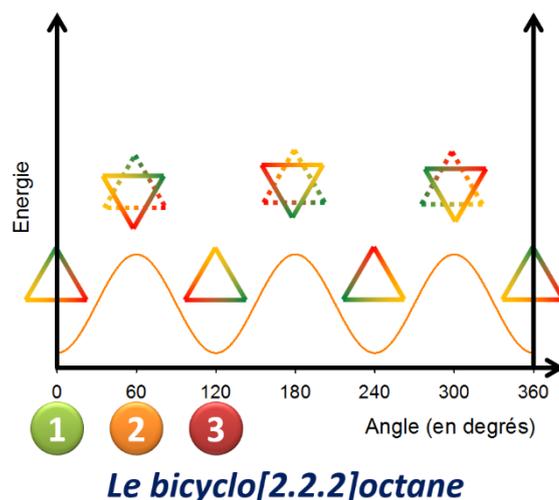
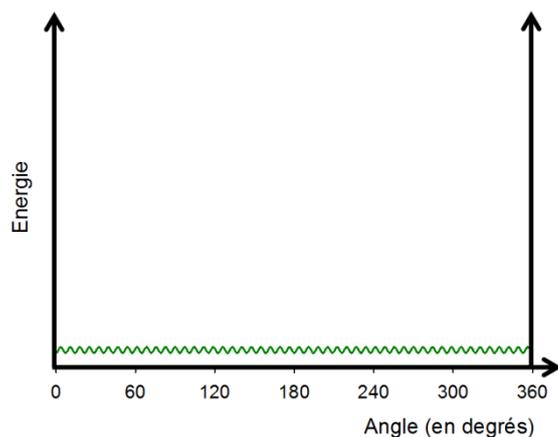


Figure 21 : Profil énergétique dans le cas de la rotation du bicyclo[2.2.2]octane.

Si on extrapole cette observation, plus la symétrie du rotor va être grande, plus le polygone qui définit le volume occupé par le rotor va compter un nombre important de faces, et cela jusqu'au cas extrême où le polygone possède un nombre infini de faces, c'est à dire un cylindre (Figure 22, Figure 23). Dans ce cas limite, le saut à effectuer par le rotor pour occuper le même volume que dans son état précédent va tendre vers 0° , ce qui ne requiert quasiment pas d'énergie (Figure 23). On parlera dans ce cas de « libre rotation du système ».



Figure 22 : Cas limite du cylindre.



Le cylindre

Figure 23 : Profil énergétique dans le cas limite du cylindre.

Ce concept de conservation de volume permet de comprendre pourquoi il n'est pas judicieux de vouloir fonctionnaliser une pale d'un rotor moléculaire. En effet, la présence du moindre groupement sur la pale mène à une diminution de la symétrie du rotor. Cela conduit à un cas plus défavorable à la rotation dans lequel la partie mobile se verrait contrainte d'effectuer un mouvement de 360° pour occuper un volume identique à celui de son état initial. L'énergie requise à ce mouvement serait donc bien plus importante (Figure 24).

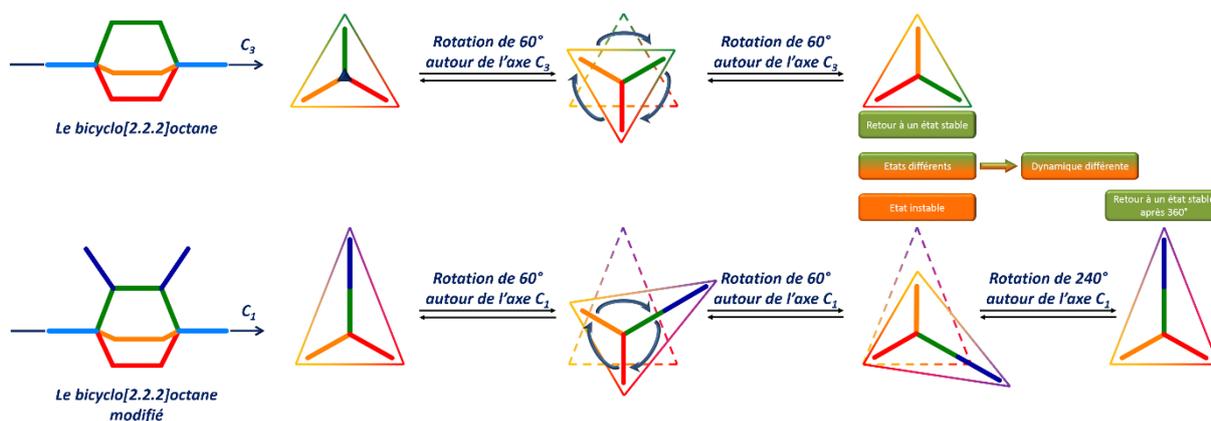


Figure 24 : La modification d'une pale entraîne la modification de la dynamique.

Néanmoins, la fonctionnalisation du rotor n'est pas inexploitée. En 2008, le groupe de Wasielewski a décrit la synthèse de différents motifs à base de 1,4-

diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisés sur leurs pales par des benzènes.²⁶ Mais l'objectif n'était pas d'étudier la dynamique du rotors dans ces systèmes, mais plutôt le transfert de charge entre un donneur (le 4-pyrrolidin-1-yle)phényle) et un accepteur (le 10-cyanoanthracen-9-yle) liés par un système saturé rigide. Ces quatre composés mettent en avant la contribution du transfert électronique à travers l'espace et par les liaisons entre le donneur et l'accepteur (Figure 25).

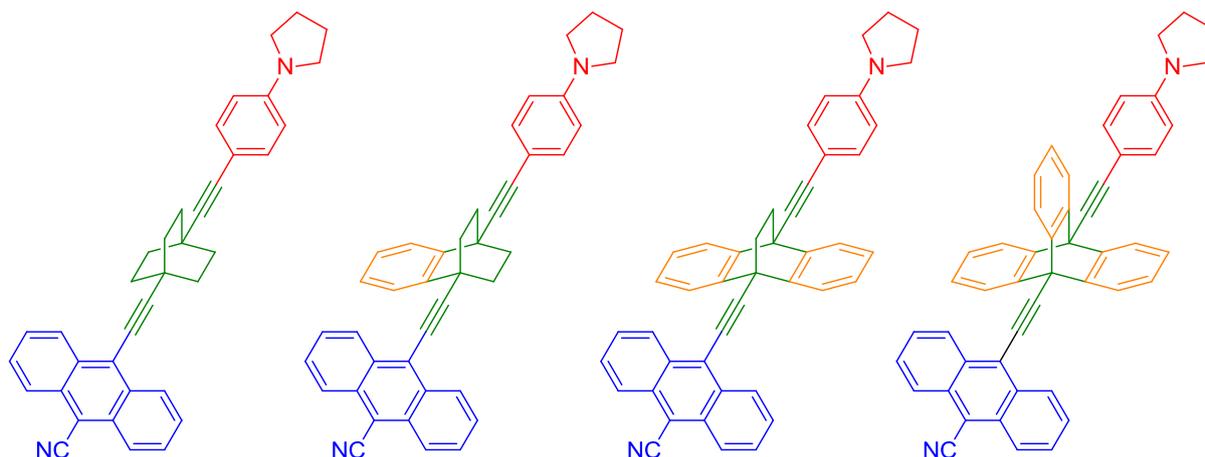


Figure 25 : Systèmes à base de 1.4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane modifié par Wasielewski.

En considérant qu'une modification de la partie mobile dans sa forme va impacter de manière négative la vitesse de rotation du rotor, le meilleur moyen d'envisager sa modification sans en affecter la rotation serait donc de l'enrichir en ^{13}C ou en ^2H . Mais cela est difficilement envisageable car la seule étape durant laquelle une modification d'une pale du rotor est possible est celle du greffage de la troisième pale (*cf.* Chapitre 2). Or cette réaction fait intervenir un très large excès de 1,2-dibromoéthane. Pour obtenir à terme 2 g de 1.4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, il faut utiliser environ 700ml (soit environ 1500g) de dérivé halogéné. S'il fallait utiliser un tel volume de dérivé enrichi, cela rendrait la réaction véritablement hors de prix. Pour information, dans sa version deutérée, le dérivé dihalogéné vaut chez Sigma-Aldrich® 249.50 € les 25 g, ce qui reviendrait pour une seule réaction à 14 970 €. Pour la version ^{13}C , avec 490.50 € pour 1g de dérivé dihalogéné, il faut compter 735 750 € pour une seule réaction. On comprend alors clairement pourquoi une fonctionnalisation ou un enrichissement du rotor, qui pourrait être intéressant du point de vue analytique, n'est pas accessible du point de vue de sa synthèse la faute soit à une modification

²⁶ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7659-7669.

considérable des propriétés dynamiques dans un cas, soit au prix déraisonnable de la réaction dans l'autre.

Cette influence du degré de symétrie se vérifie notamment dans l'exemple ci-dessous (Tableau 1). Dans cet article²⁷, le groupe de M. Garcia-Garibay étudie les propriétés dynamiques de différents systèmes cristallins incorporant des rotors de symétrie différentes. Les auteurs montrent ainsi qu'à environnement équivalent, plus le degré de symétrie du rotor est grand, plus sa barrière de rotation est faible ce qui lui permet donc d'augmenter sa vitesse de rotation.

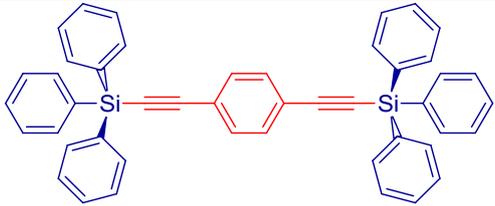
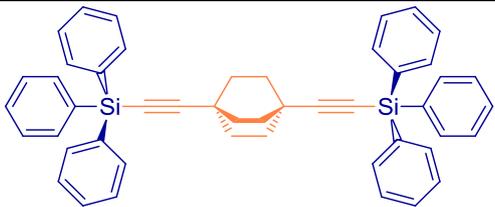
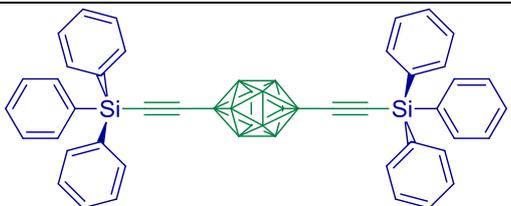
Degré de symétrie	Composé étudié	Fréquence de rotation à 300K	Barrière de rotation
C ₂		9.0 MHz	8.5±2.5 kcal.mol ⁻¹
C ₃		105 MHz	3.5±0.2 kcal.mol ⁻¹
C ₅		446 MHz	3.0±0.1 kcal.mol ⁻¹

Tableau 1 : Influence du degré de symétrie du rotor sur sa vitesse de rotation et son énergie d'activation.

Mais cet exemple met en évidence un autre facteur important pour la dynamique du rotor : le volume libre engendré par la présence du troisième et dernier composant des rotors moléculaires : les stators.

²⁷ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, 107, 14973-14977.

3 – Les stators

Pour assurer ce volume libre autour du rotor, un bon moyen réside dans la fonctionnalisation de ses extrémités, c'est à dire le greffage de stators. Ils doivent être présents pour deux grandes raisons. D'une part, un stator va jouer le rôle de bouclier et protéger le rotor d'interactions avec son environnement extérieur, ce qui protège le volume libre nécessaire à la rotation du rotor et aide ainsi à conserver une bonne rotation du système. D'autre part, les stators sont nécessaires pour favoriser l'organisation du matériau final incorporant les rotors. C'est pourquoi le choix du stator ne doit pas se faire au hasard car c'est lui qui va diriger l'assemblage des rotors au sein du solide.

La variété de stators qu'il est possible d'incorporer sur un rotor ne connaît de limites que celles de l'imagination de l'Homme et des règles de chimie organique. Tenter d'en faire une liste détaillée est une tâche quasi impossible. On peut néanmoins essayer de les classer en diverses catégories.

Les deux grandes premières catégories que l'on peut faire portent sur la taille de ces groupements. En principe, on peut se dire que plus gros sera le stator, meilleure sera la protection du rotor, mais cela peut se faire au détriment de l'organisation du matériau à l'état solide. C'est pourquoi on peut trouver dans la littérature des groupements encombrants qui ne s'avèrent pas favorables à une organisation contrôlée des rotors. On peut citer l'exemple des trytils^{28, 29, 30, 31} employés dans des travaux décrits par le groupe de M. Garcia-Garibay. Ce cas permet de mettre en avant que plus les stators sont encombrants plus ils protègent le rotor de son environnement et influent positivement sur sa rotation.

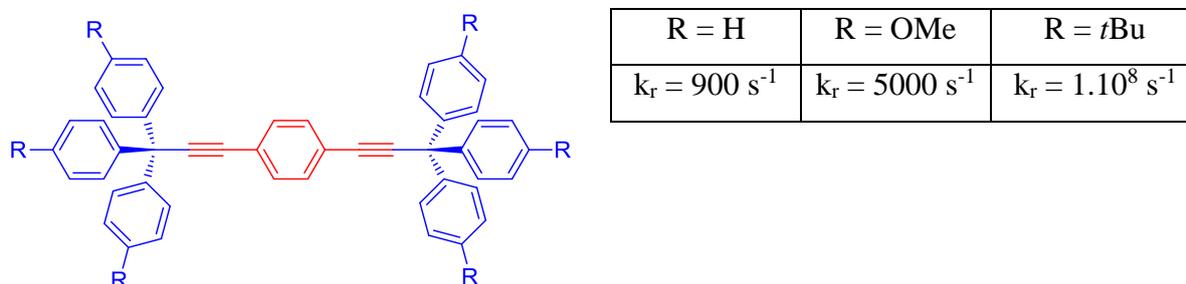


Figure 26 : Mise en évidence de l'influence de l'encombrement du stator sur la rotation.

²⁸ Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 7719-7727.

²⁹ T. A. V. Khuong, H. Dang, P. D. Jarowski, E. F. Maverick, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 839-845.

³⁰ S. D. Karlen, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Org Lett* **2006**, *8*, 3417-3420.

³¹ S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 6554-6555.

Mais il existe aussi des systèmes pour lesquels le rotor est encapsulé par ses stators liés les uns aux autres par un lien covalent³² (Figure 27).

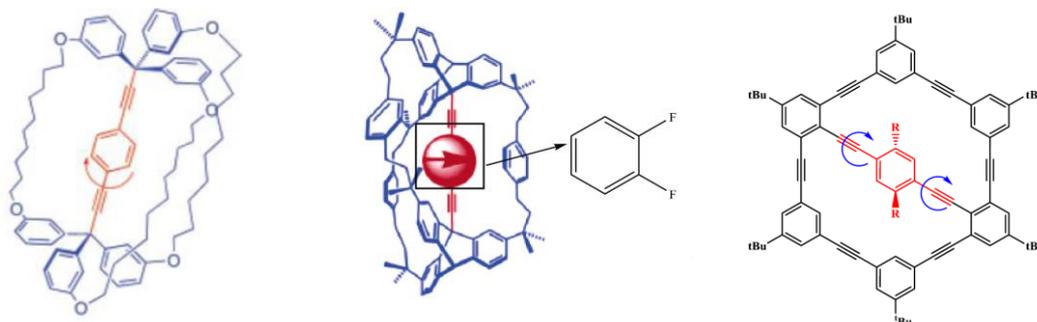


Figure 27 : Exemple de trois systèmes dans lesquels le rotor est complètement encapsulé^{32, 33, 34}.

En conclusion, en ce qui concerne les stators encombrants, ils assurent une bonne protection du rotor vis-à-vis de son environnement extérieur, mais ne permettent pas son organisation de manière contrôlée au sein d'un cristal amphidynamique.

Ce qui nous amène à la seconde grande catégorie de stators : les groupements organisants. En ce qui les concerne, on peut dire que ce n'est pas leur taille qui importe, mais plutôt les propriétés que l'on souhaite accorder au composé final, puis au matériau (organisation suivant des directions particulières, propriétés de conduction, de transition de spin,...). Dans cette catégorie, on peut trouver l'ensemble des fonctions qui vont permettre la création d'interactions de type van der Waals, liaisons hydrogène, recouvrement π - π , ou encore la coordination de métaux, ce qui en fait une catégorie particulièrement riche et variée.

Pour résumer cette partie sur les éléments importants à prendre en considération lors de la conception d'un rotor moléculaire, nous avons pu voir que le degré de symétrie du rotor est d'une importance capitale pour permettre au processus de rotation par sauts stochastiques successifs de se dérouler de la manière la plus facile possible. C'est pourquoi dans la suite de ce travail, nous nous sommes intéressés au motif bicyclo[2.2.2]octane (groupement chiral de symétrie C_3). Mais comme nous l'avons vu, il est nécessaire d'inclure ce motif au milieu d'un axe de rotation rigide. Les études précédentes nous montrent que la rotation autour d'une liaison $C(sp)-C(sp^3)$ _{partie mobile} ne demande qu'une infime quantité d'énergie. C'est pourquoi il

³² J. E. Nunez, A. Natarajan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Org Lett* **2007**, 9, 3559-3561.

³³ T. C. Bedard, J. S. Moore, *J Am Chem Soc* **1995**, 117, 10662-10671.

³⁴ Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2002**, 124, 2398-2399.

est apparu nécessaire de greffer de part et d'autre du bicyclo[2.2.2]octane des triples liaisons. Ainsi est née notre volonté de s'intéresser au 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dont la fonctionnalisation par des stators divers et variés allait permettre l'obtention de matériaux amphidynamiques multifonctionnels.

4 – Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

La suite de ce travail porte principalement sur l'étude des propriétés dynamiques de systèmes incorporant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé (Figure 28). La chiralité hélicoïdale de ce rotor lui confère la particularité de posséder deux degrés de libertés moléculaires (Figure 29) qui vont, chacun à leur niveau, s'avérer cruciaux pour l'étude des propriétés des matériaux obtenus.

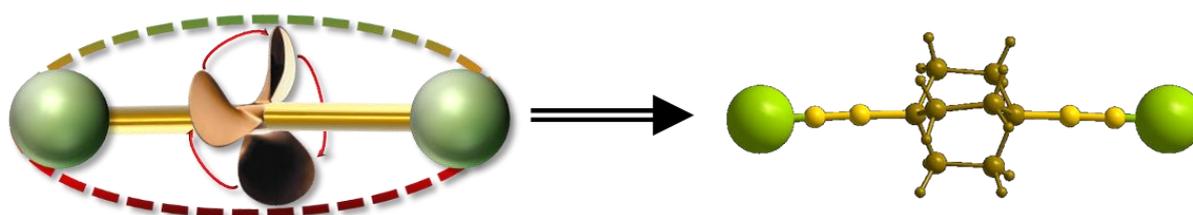


Figure 28 : Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Afin de minimiser les interactions $H \cdots H$ occasionnées par la gêne stérique des protons des CH_2 de chaque pale éthyle du rotor, il est nécessaire que les CH_2 se décalent l'un par rapport à l'autre, comme le montrent les simulations réalisées en 1970 par le groupe de Morino Yonezo³⁵, avec un angle dièdre théorique de 13.8° . C'est cette inclinaison qui est à l'origine de l'hélicité observable dans ce bicyclo[2.2.2]octane. Néanmoins, il est impossible d'isoler sélectivement un échantillon de bicyclo[2.2.2]octanes comportant un énantiomère pur d'hélicité soit gauche, soit droite, car cette chiralité est dynamique. En effet la barrière énergétique qui permet de passer d'un énantiomère à l'autre n'a été estimée qu'à $0.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, soit une énergie très faible en comparaison avec celle nécessaire au véritable processus de rotation du rotor qui est de l'ordre de plusieurs kcal.mol^{-1} .

³⁵ A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, 43, 2017-2026.

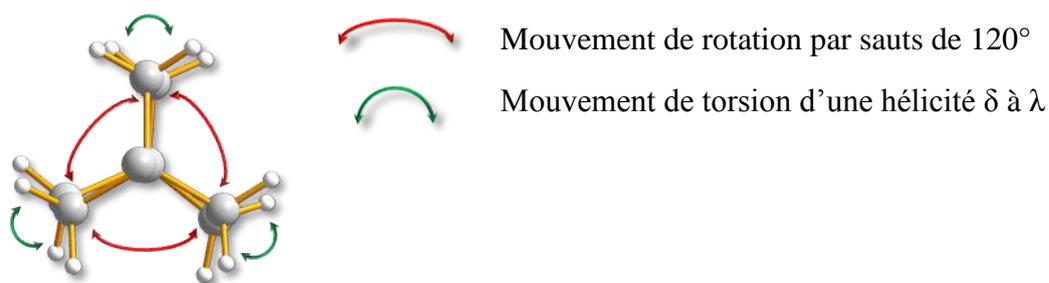


Figure 29 : Les différents degrés de liberté moléculaire du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

En ce qui concerne le mouvement de rotation, comme il s'agit d'un rotor de symétrie C_3 , il s'effectue par sauts successifs de 120° , il est intéressant de remarquer qu'il ne donne lieu à aucune dissipation d'énergie, car, comme le montre les calculs théoriques réalisés par Thomas Cauchy (Calculs DFT : PBE0 / 6-311+G(2df,2p)) (Figure 30), le niveau HOMO doublement dégénéré présente, modulo 120° , la même conjugaison entre le système π et la composante σ du pont éthane. En d'autres termes, quel que soit le minimum énergétique considéré (tous les 120°), ils se trouvent tous au même niveau énergétique.

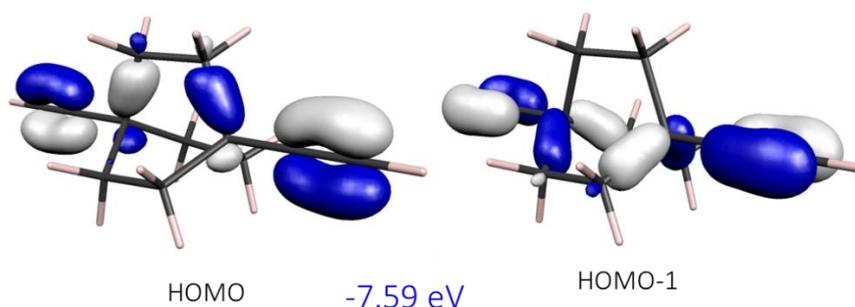


Figure 30 : Orbitale moléculaires dégénérées du niveau HOMO dans le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane est donc devenu la clé de voute de tous les projets développés et en développement dans notre groupe. Mais pour envisager la construction de nouveaux objets moléculaires à partir de ce composé, il a tout d'abord fallu mettre en place une synthèse efficace de ce rotor qui n'a cessé d'évoluer pour combler le besoin exponentiel de ce dernier.

Chapitre 2 : Synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

Il existe différentes voies de synthèse pour former le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Ce chapitre vise à les analyser afin de comprendre les choix qui ont été faits au laboratoire pour mettre en place la synthèse de cette molécule au cœur de tous les projets. Nous aborderons aussi les nombreuses évolutions apportées à cette synthèse au cours des trois dernières années, non pas dans la conception et la séquence réactionnelle qui restent inchangées, mais plutôt dans la mise en œuvre des réactions et le traitement des différents intermédiaires réactionnels afin d'augmenter les quantités synthétisées et d'optimiser les rendements. Cette partie sera aussi l'occasion d'aborder la synthèse des analogues à base de cyclohexane qui aideront à la compréhension des propriétés physiques des systèmes incorporants le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

I – Tour d’horizon des voies de synthèse existantes

La synthèse de dérivés substitués de bicyclo[2.2.2]octanes en position 1 et 4 est connue depuis les travaux de H.D. Holtz et L. M. Stock en 1964³⁶. Ils ont notamment décrit l’obtention de bicyclo[2.2.2]octanes dont les hydrogènes en position 1 et 4 ont été substitués par différents groupements tels que des halogènes (brome et chlore), alcools, acides carboxyliques, méthyles, phényles, nitriles. Mais ce n’est qu’en 2008 que le groupe de M. A. Ratner et M. R. Wasielewski décrit une première synthèse totale du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane³⁷ (Schéma 1).

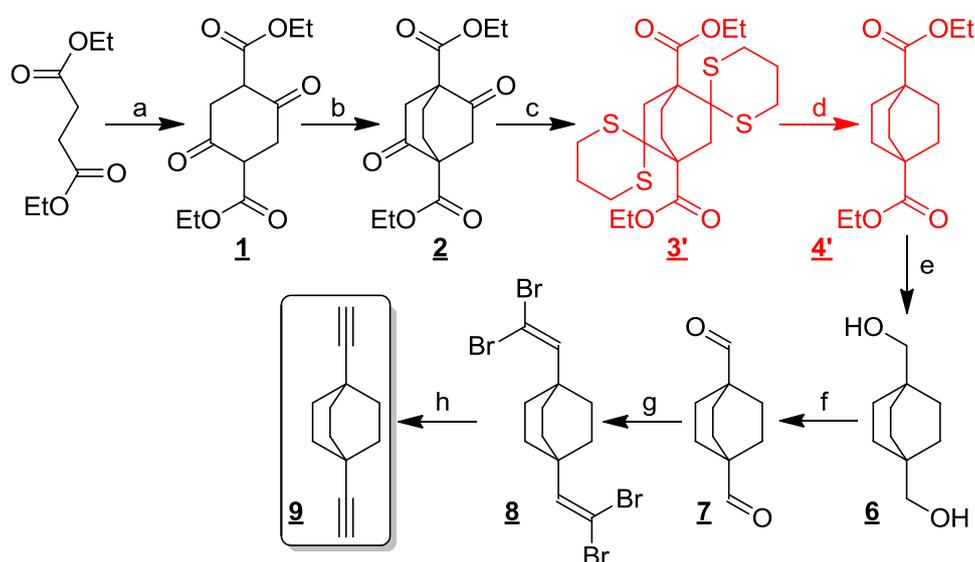


Schéma 1 : Synthèse n°1 du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane décrite par M. A. Ratner et M. R. Wasielewski. ((a) KOC_2H_5 , EtOH, 55%; (b) (1) NaH, DME, (2) $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, 71%; (c) $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CHCl_3 , 80%; (d) Ni Raney, EtOH, 98%; (e) LiAlH_4 , EtOH, 89%; (f) Chlorure d’oxalyle, DMSO, CH_2Cl_2 , quant.; (g) CBr_4 , PPh_3 , Zn, CH_2Cl_2 , hexane, 53%; (h) $n\text{-BuLi}$, THF, 76%)

Cette synthèse fait appel à une réaction de Wolff pour permettre l’obtention du diol **6**, cependant ce n’est pas la seule méthode permettant de conduire à ce composé. En effet, dans leur article de 1964, H. D. Holtz et L. M. Stock font appel à une réduction de Wolff-

³⁶ H. D. Holtz, L. M. Stock, *J Am Chem Soc* **1964**, 86, 5183-5188.

³⁷ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 7659-7669.

Kishner pour permettre la réduction des cétones³⁶. Cela conduit à une seconde voie de synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**³⁸ (Schéma 2).

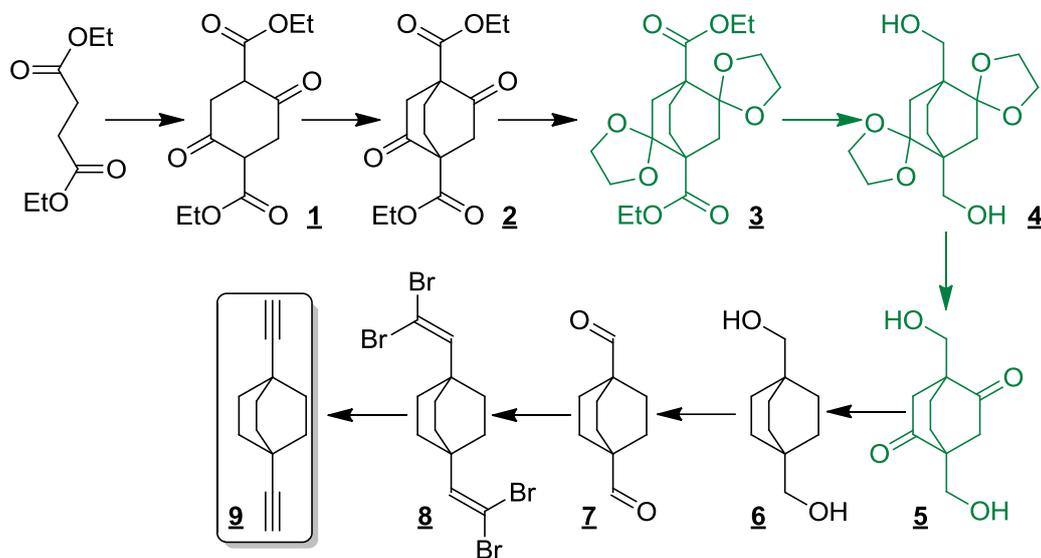


Schéma 2 : Voie de synthèse n°2 reconstruite à partir de la littérature par mon prédécesseur C. Lemouchi.

Cette seconde voie se fait avec une étape supplémentaire et fait intervenir la protection des cétones par des acétals (contre des thioacétals dans la première voie). Cela permet de réduire les deux esters éthyliques sans dégrader les cétones. Après avoir obtenu le diol **6**, les acétals sont déprotégés pour permettre la réduction des cétones par une réaction de Wolff-Kishner.

A ce jour, seul ces deux voies de synthèse, décrites dans la littérature, permettent d'obtenir le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**. Comparons-les afin de justifier le choix de la voie développée au laboratoire.

Elles commencent par deux étapes communes. La première consiste en la formation d'un premier motif cyclohexane **1** à partir de la condensation de Dieckmann de deux molécules de succinate de diéthyle. La seconde est l'introduction de la troisième pale du rotor par réaction en milieu basique du diester avec du 1,2-dibromoéthane.

³⁸ C. Lemouchi, C. S. Vogelsberg, L. Zorina, S. Simonov, P. Batail, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2011**, 133, 6371-6379.

A partir de là, les deux voies diffèrent quelque peu (Schéma 3), même si l'idée globale de la réaction reste la même. La synthèse consiste en une protection des fonctions cétones (par des thioacétals pour la voie 1, par des acétals pour la voie 2).

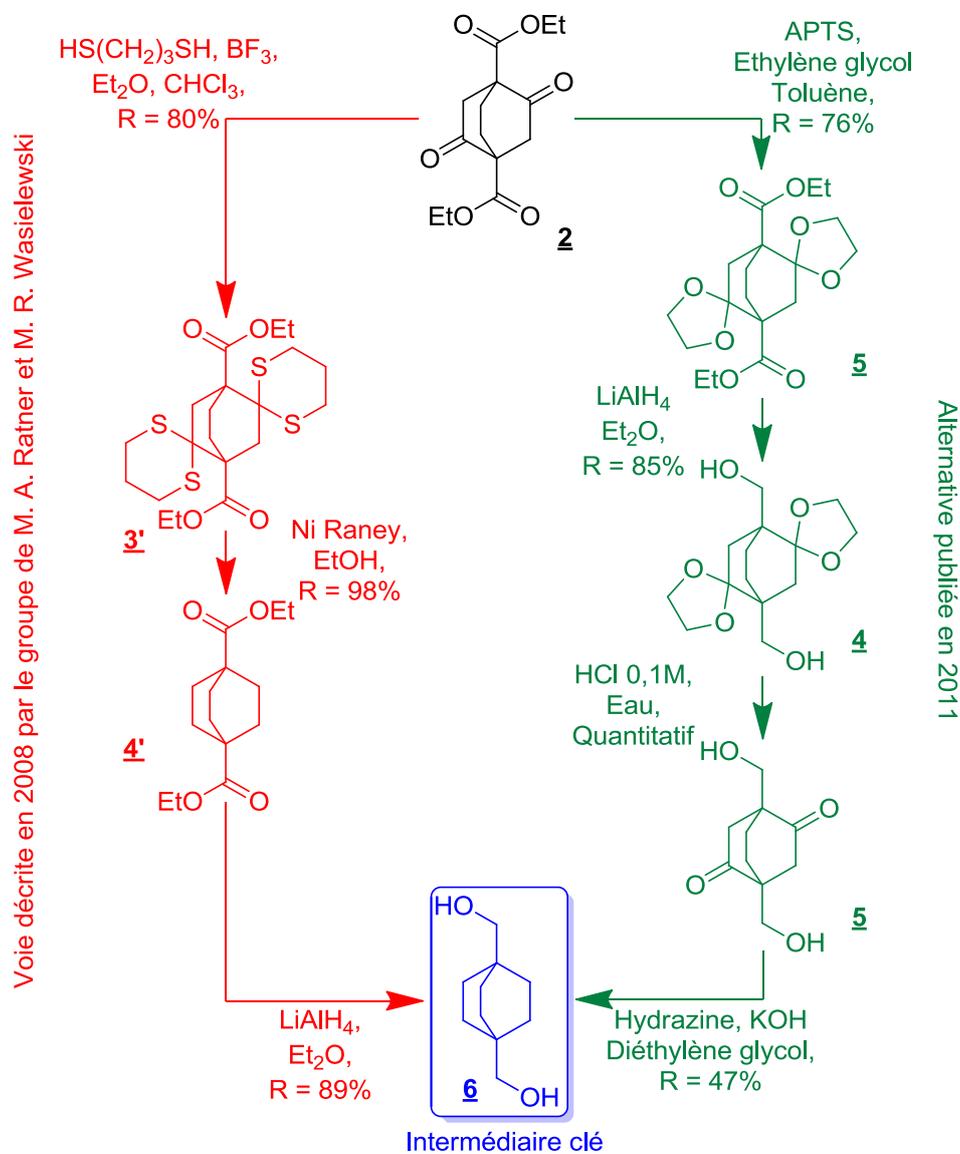


Schéma 3 : Différences entre les deux voies de synthèse dans l'obtention du diol.

Lors de la réalisation selon la voie 1, le dithioacétal **3'** est engagé dans une réaction de Wolff-Kelch afin d'éliminer les deux cétones. Cette réaction fait intervenir du Nickel de Raney qui demande beaucoup de précautions pour permettre son utilisation (du fait de ses propriétés pyrophoriques). Puis le diester **4'** obtenu est réduit par action de l'hydrure d'aluminium et de lithium pour conduire au diol **6**, commun aux deux voies de synthèse.

La voie 2, quant à elle, fait intervenir la réduction des esters avant celle des cétones, car les conditions réactionnelles ne permettent pas de réaliser la réduction des cétones en présence des fonctions ester éthylique. C'est pourquoi les esters sont d'abord réduits par réaction avec de l'hydrure d'aluminium et de lithium. Le diacétal **4** obtenu est ensuite déprotégé en milieu acide pour libérer les deux fonctions cétones. Le dérivé dicarbonylé **5** est alors engagé dans une réaction de Wolf-Kishner pour obtenir le diol **6**.

Une fois le diol **6** obtenu, les deux voies de synthèse se rejoignent. Le dérivé cible est ensuite obtenu par un enchainement de deux réactions : une oxydation de Swern pour conduire au dialdéhyde **7**, suivie d'une réaction de Corey-Fuchs pour former les deux alcynes (cela passe par la formation d'un dérivé tétrabromé **8** par réaction avec de la triphénylphosphine et du tétrabromure de carbone puis l'élimination des bromes par action de *n*-butyllithium) (Schéma 2).

Ces deux méthodes de synthèse ne diffèrent donc que dans la méthode de réduction des cétones : soit une réaction de Wolfrom, soit de Wolf-Kishner. L'ensemble des projets décrits dans ce manuscrit nécessitent l'utilisation du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**. Par conséquent, il est nécessaire de pouvoir le synthétiser en grande quantité, de la manière la plus efficace possible. La réaction de Wolfrom nécessite du Ni Raney, qui est un catalyseur dangereux et onéreux. La synthèse de quantités importantes de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** engendrerait la manipulation et la consommation d'une quantité conséquente de ce catalyseur. Le coût et la dangerosité de la manipulation d'un tel catalyseur dans une réaction à grande échelle ont convaincu d'opter pour la stratégie faisant intervenir la réduction de Wolff-Kishner, qui, bien que comportant un nombre plus important d'étapes, permet d'obtenir le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** dans des conditions moins dangereuses et moins onéreuses.

II – Synthèse adoptée au laboratoire

Cette voie de synthèse mise au point durant les travaux de thèse de Cyprien Lemouchi est réalisée suivant l'enchainement réactionnel décrit ci-dessous (Schéma 4). Bien que le schéma réactionnel n'ait pas été modifié, les conditions expérimentales ont été largement optimisées, ce qui a permis d'améliorer significativement les rendements tout en augmentant

de manière importante les quantités traitées. Comme nous l'avons vu plus haut, cette synthèse consiste en une séquence de neuf étapes qui permet l'obtention de plusieurs grammes de produit.

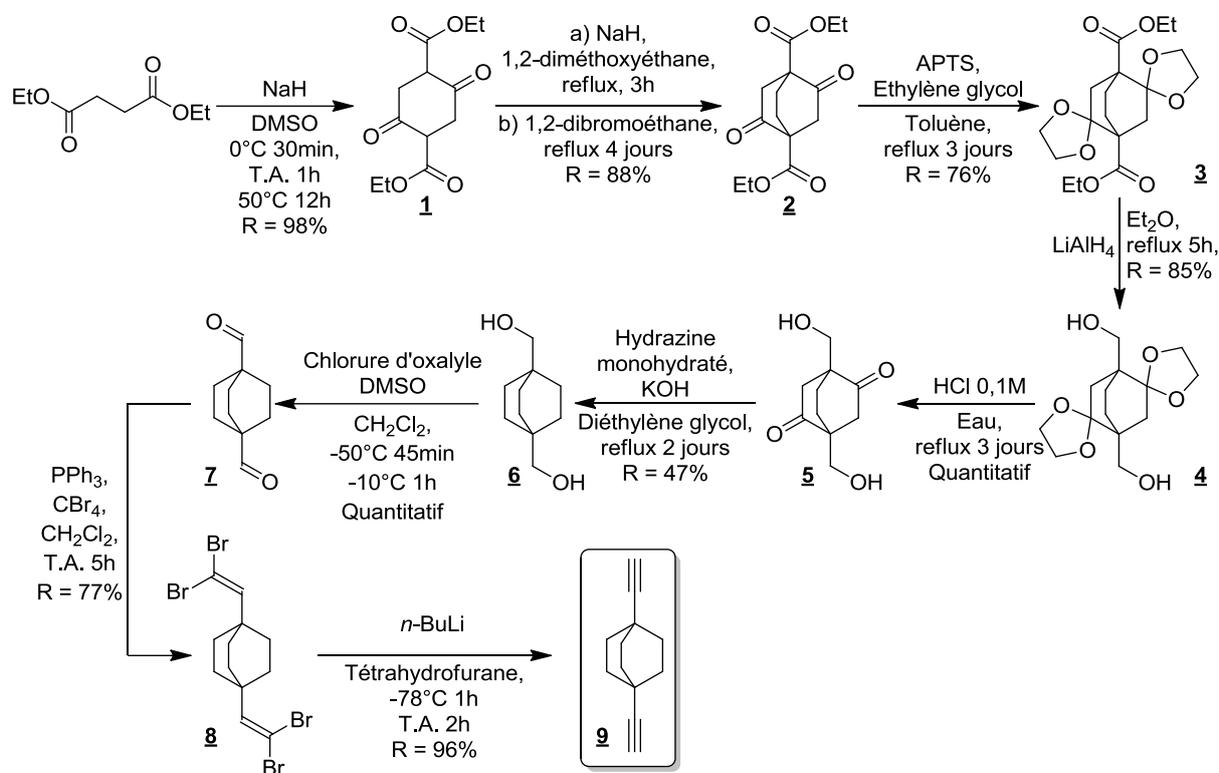


Schéma 4 : Vue d'ensemble de la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** mise au point au laboratoire.

Concernant la première étape, il s'agit d'une condensation de Dieckmann (Schéma 5). A l'origine la procédure expérimentale utilisée faisait appel à du 1,2-diméthoxyéthane (DME) (solvant plus toxique que le DMSO). Ce protocole a été remplacé en faveur d'un autre, inspiré d'un article de 2007 dans lequel le DMSO est utilisé comme solvant de synthèse.³⁹ La voie employée par Y. W. Zhang et J. Christoffers a néanmoins été optimisée (chauffage allongé à une durée de 12h contre 1h30 à l'origine) pour permettre le traitement de quantités plus importantes de succinate de diéthyle, tout en maximisant le rendement. Ainsi, nous obtenons **1** avec un rendement accru de 78 % à 98 % après recristallisation tout en éliminant le DME de la manipulation.

³⁹ Y. W. Zhang, J. Christoffers, *Synthesis-Stuttgart* **2007**, 3061-3067.

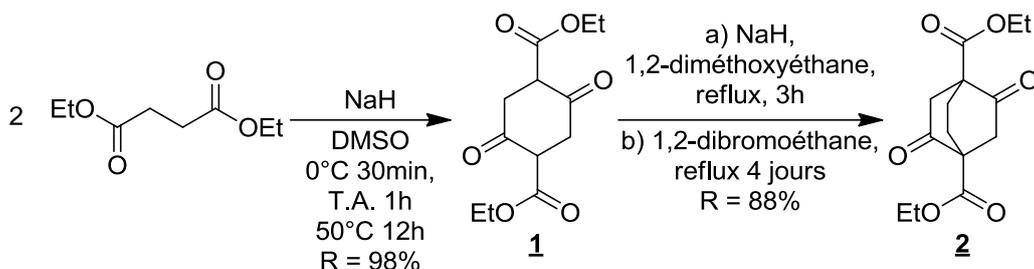


Schéma 5 : Condensation de Dieckmann et greffage de la troisième pale menant à la formation du motif bicyclo[2.2.2]octane.

La seconde étape de cette synthèse consiste à former le motif bicyclo[2.2.2]octane en faisant réagir le composé **1** avec le 1,2-dibromoéthane (Schéma 5). Pour ce faire, le dérivé **1** réagit tout d'abord avec de l'hydrure de sodium pour former le di-anion qui réagira ensuite avec le 1,2-dibromoéthane. Cette manipulation nécessite l'utilisation d'un large excès de 1,2-dibromoéthane (30 équivalents) dans la mesure où les rendements diminuent lors de l'utilisation de quantités raisonnables du dérivé halogéné. Néanmoins, le 1,2-dibromoéthane en excès peut être recyclé / réutilisé lors d'une manipulation ultérieure. Il est à noter qu'aucune amélioration du rendement de cette étape n'a pas observé (de 85 % à 88 %), en revanche, la quantité traitée a été largement augmentée. En effet, la quantité engagée dans une réaction s'est vue multipliée par 3, passant de 32 g à 94 g mis en réaction, permettant d'obtenir presque 91 g de produit pur **2**.

Les trois réactions suivantes font intervenir une stratégie de protection / déprotection des cétones par des acétals permettant la réduction sélective des deux esters éthyliques en leurs alcools correspondants (Schéma 6).

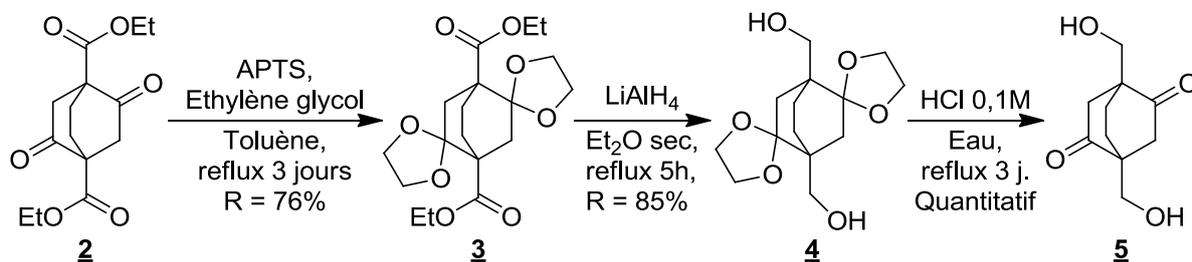


Schéma 6 : Stratégie de protection / déprotection des cétones par des acétals en vue de la réduction des deux esters éthyliques en leurs alcools méthyliques correspondants.

Tout d'abord, les deux cétones sont protégées par des acétals grâce à une réaction avec de l'éthylène glycol en présence d'une quantité catalytique d'acide *para*-toluène sulfonique (Schéma 6). On obtient ainsi une huile jaune claire **3** qui cristallise après plusieurs jours sous pression réduite (vide primaire). Cette étape est relativement capricieuse et nécessite parfois d'être relancée afin de maximiser le rendement. L'équilibre de la réaction est favorisé dans le sens de la formation des acétals par l'utilisation d'un Dean Stark afin d'éliminer l'eau formée au cours de la réaction. Au bilan, la pratique répétée de cette réaction permet d'atteindre un rendement de 77 %. En traitant 55 g de produit **2** (contre 49 g initialement) on peut ainsi isoler 55 g de diacétal **3**.

Le produit **3** est ensuite engagé dans une réaction de réduction en présence de LiAlH_4 dans l'éther diéthylique anhydre (Schéma 6). L'hydrure d'aluminium et de lithium est particulièrement dangereux à manipuler et s'enflamme violemment au contact de traces d'eau. Il est disponible sous forme de sachets de 25 g de fine poudre grise. Afin d'éviter le stockage de sachets entamés, la quantité de diester **3** a été adaptée pour consommer entièrement les 25 g de LiAlH_4 . Cela nécessite donc d'engager pas moins de 110 g de diester. Même si, la réaction fonctionne plutôt bien, le traitement du brut réactionnel s'avère plus difficile. En effet, la molécule obtenue présente une très bonne affinité avec l'eau, donc l'extraction n'est pas aisée. De plus, la formation d'hydroxyde de lithium et d'hydroxyde d'aluminium au cours de la réaction engendre la formation d'un précipité laiteux qui ne peut être éliminé que par ajout d'acide. Mais l'ajout d'acide chlorhydrique pose un autre problème : celui de la déprotection des cétones qui s'effectue elle aussi dans un milieu acide. A l'origine, pour récupérer le maximum de produit la phase aqueuse était intégralement évaporée sous pression réduite, et le diol restant dans le résidu solide obtenu était extrait à l'aide d'un soxlet. Le professeur Jérôme Lacour avait fait remarquer lors de la soutenance de thèse de Cyprien Lemouchi, qu'évaporer à sec cette phase aqueuse pouvait se révéler particulièrement dangereux, c'est pourquoi nous avons cherché une alternative à ce traitement. Dorénavant, la phase aqueuse est extraite environ 5 fois par de l'acétate d'éthyle. Le mélange hétérogène étant chauffé à reflux et agité à l'aide d'un moteur afin d'aider à l'extraction d'un maximum de produit. Le rendement de cette réaction, passant de 93 % à 85 % s'est donc vu légèrement diminué par rapport aux anciennes méthodes de traitement employée au profit d'un protocole garantissant plus de sécurité. Ainsi, les 110 g de diester **3** permettent l'obtention de 85 g de diol diacétal **4**.

L'étape suivante est la déprotection des deux cétones (Schéma 6). Elle s'effectue dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 0.1 mol.L⁻¹ chauffée à reflux durant 3 jours. Réalisée à l'échelle de 10 g de diacétal **4**, elle peut désormais l'être sur des quantités bien supérieures (jusqu'à une cinquantaine de grammes). Afin de s'assurer d'atteindre un rendement maximal, il est préférable de laisser le chauffage sur une durée plus longue pour que la totalité de produit soit déprotégé lors de cette manipulation. D'autant que le chauffage à reflux prolongé n'a pas donné de signe d'une dégradation du produit. Cela permet donc d'obtenir environ 40 g d'une huile jaune claire du diol déprotégé **5** avec un rendement quantitatif.

L'étape suivante est une réduction de Wolff-Kishner qui a pour but d'éliminer les deux cétones (Schéma 7). Elle est inspirée d'une procédure succinctement décrite en 1964.⁴⁰

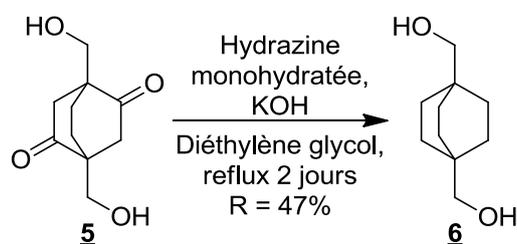


Schéma 7 : Réduction des deux cétones par une réaction de Wolff-Kishner.

Cette réaction ne fonctionne pas forcément très bien et peut être considérée comme la réaction limitante de la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. La réaction demandant une grande énergie d'activation, du diéthylène glycol ($T_{eb} = 245^{\circ}\text{C}$) est utilisé comme solvant.⁴¹ Le milieu réactionnel est chauffé à reflux durant 48h. De plus, afin de maximiser le rendement, la moitié de la quantité initialement introduite d'hydrazine et d'hydroxyde de potassium est ajoutée au milieu réactionnel après les premières 24 heures de chauffage. La récupération du produit désiré lors du traitement est délicate. Le diol **6** obtenu étant particulièrement soluble dans l'eau, il faut donc veiller à ne pas en utiliser de trop grandes quantités lors de l'extraction et des lavages. Le produit **6** peut être purifié par deux méthodes différentes : soit une recristallisation dans l'eau (environ 50ml pour une vingtaine de grammes de diol à recristalliser), soit par chromatographie sur gel de silice (qui s'apparente ici plus à une filtration sur silice). Ici encore, les quantités engagées se sont vues particulièrement

⁴⁰ H. D. Holtz, L. M. Stock, *J Am Chem Soc* **1964**, 86, 5183-5188.

⁴¹ L. J. Durham, D. J. Mc Leod, J. Cason, *Org. Synth.*, **1963**, 4, p510.

augmentées, passant de 6 g à 52 g de produit **5**, sans porter préjudice au rendement, amélioré de 6 % pour atteindre les 47% de produit recristallisé **6**. Cette légère augmentation du rendement peut s'expliquer notamment par l'ajout de réactifs après 24 heures de chauffage (ce qui n'était pas le cas auparavant) qui favorise la réaction.

Une fois le diol **6** obtenu, les deux réactions suivantes, à savoir l'oxydation de Swern et la première étape de la réaction de Corey-Fuchs, vont permettre l'obtention du dérivé tétrabromé **8** stable (Schéma 8). Ces deux étapes doivent être réalisées l'une après l'autre sans délai car le dialdéhyde intermédiaire **7** n'est pas stable à l'air et ne peut pas être conservé.

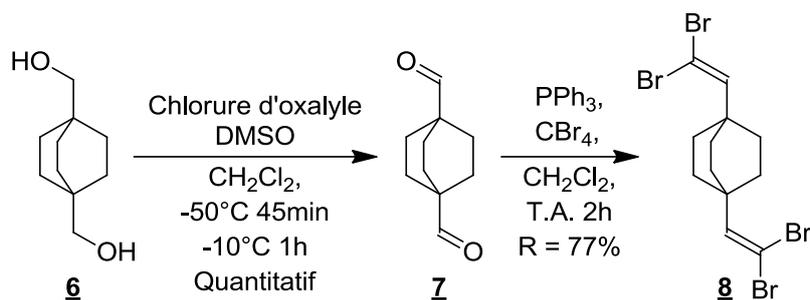


Schéma 8 : Oxydation de Swern et première partie de la réaction de Corey-Fuchs.

Tout d'abord, il est nécessaire d'oxyder le diol **6** en dialdéhyde **7** correspondant. Pour obtenir ce produit, on fait appel à une oxydation de Swern. En effet, cette réaction permet de conduire uniquement au dialdéhyde, ce qui la rend particulièrement intéressante dans notre cas. Néanmoins, ce n'est pas la seule technique qui permet d'oxyder un alcool jusqu'à l'aldéhyde. On peut aussi citer l'utilisation de différents dérivés à base de chrome comme le réactif de Collins (CrO_3 , Pyridine), le Chlorochromate de Pyridinium (CrO_3 , Pyridine, HCl), le Pyridinium de Dichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 2 Pyridine, 2H^+). Cette oxydation consiste tout d'abord en l'activation du diméthylsulfoxyde par le chlorure d'oxalyle, puis en la mise en réaction du réactif formé sur le diol **6**. Il est important de travailler dans des conditions anhydres car la moindre trace d'eau risque d'hydrolyser le chlorure d'oxalyle, le rendant par là-même inefficace (cela se traduit par la formation d'un précipité blanc d'acide oxalique lors de la mise en solution du chlorure d'oxalyle dans le dichlorométhane). Notre intérêt principal dans l'oxydation de Swern réside dans le fait qu'elle ne libère que du diméthylsulfure facilement éliminé car très volatil ($T_{\text{eb}} = 37.3^\circ\text{C}$), du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone. Cela permet donc de limiter le nombre de produits secondaires présents dans le brut réactionnel en fin de réaction. La purification minutieuse du dialdéhyde **7** obtenu n'étant pas

possible à cause de sa grande instabilité, la réaction est considérée comme quantitative. Le produit se présente sous la forme d'une l'huile jaune claire après extractions au dichlorométhane et lavages et doit être engagé directement dans l'étape suivante de synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Les conditions expérimentales de cette oxydation de Swern ont elles aussi évoluées : la quantité de diol **6** engagée est multipliée par deux pour atteindre 6 g. Il est à noter qu'à l'échelle du laboratoire, les quantités mises en jeu ne peuvent être augmentées d'avantage, car le produit formé doit être directement consommé dans l'étape suivante qui nécessite des quantités importantes de matériel (aussi bien en termes de verrerie que de solvants).

La réaction suivante de Corey-Fuchs abordée maintenant nécessite la formation d'un intermédiaire tétrabromé par réaction d'un ylure de phosphore avec l'aldéhyde (Schéma 8). Tout d'abord, il est nécessaire de former l'ylure qui va réagir avec l'aldéhyde **7**. Pour ce faire, ce sont 64 g de tétrabromure de carbone qui sont dissous dans environ 600 ml de dichlorométhane. Plusieurs qualités de tétrabromure de carbone étant disponibles commercialement, il est nécessaire d'en utiliser un de bonne qualité exempt d'eau. Lors de la préparation de l'ylure, cette eau peut engendrer une réaction exothermique violente. Ensuite, la triphénylphosphine finement broyée est ajoutée au milieu réactionnel. Il est important que l'ylure ne précipite pas et que le milieu réactionnel reste limpide car, dans le cas contraire, il a été observé que la réaction ne fonctionnait pas. C'est pour cela qu'une si grande quantité de dichlorométhane doit être employée.

En ce qui concerne les quantités de tétrabromure de carbone et de triphénylphosphine utilisées pour cette réaction, elles sont calculées en considérant l'oxydation de Swern comme totale. Néanmoins, il est quand même nécessaire d'utiliser 2.7 équivalents par aldéhyde de tétrabromure de carbone et 5.7 équivalents par aldéhyde de triphénylphosphine. Ces excès sont nécessaires afin d'augmenter la vitesse de la réaction qui peut ainsi être achevée en 1h et limiter la dégradation du dialdéhyde **7**. Cet excès de réactif présente aussi un point négatif : la purification du dérivé tétrabromé **8**. En effet, après avoir extrait le produit avec du dichlorométhane, il est nécessaire de chromatographier le résidu visqueux obtenu. Cette colonne doit être réalisée avec un fritté d'une vingtaine de centimètre de diamètre contenant une dizaine de centimètre de silice. Il n'est pas judicieux de vouloir utiliser une colonne « conventionnelle », car la triphénylphosphine précipite, ce qui bouche la colonne. Eluer la totalité du produit nécessite environ 10 L d'hexane pur. Il n'est pas possible d'utiliser un

mélange plus polaire comme l'éluant car la triphénylphosphine restante migre avec le produit voulu.

Après cette journée de 15 heures, le produit **8** pur et stable peut être conservé au congélateur. Ce sont notamment les quantités de solvant, la durée de réaction et les méthodes de purification qui se sont vues optimisées dans cette étape permettant d'améliorer le rendement de 65 % à 77 % tout en augmentant la quantité de produit final.

La deuxième partie de la réaction de Corey-Fuchs (et dernière étape avant l'obtention du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**) consiste en l'élimination des bromes du produit **8** par action du *n*-butyllithium dans du tétrahydrofurane distillé et refroidi à -78°C (Schéma 9). Ici encore, les quantités engagées ont été augmentées passant de 6 g à 12 g tout en gardant un très bon rendement de 96%.

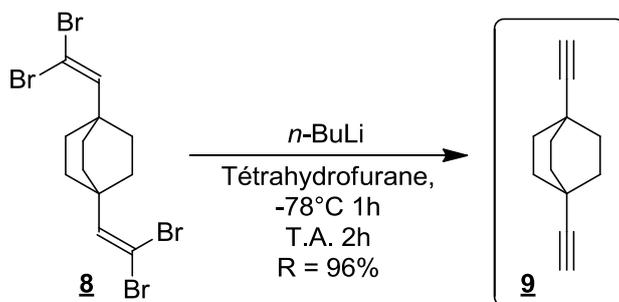
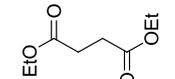
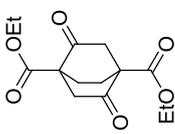
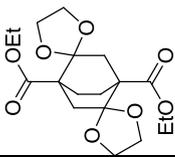
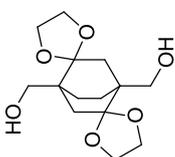
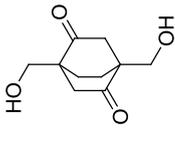
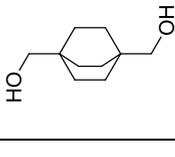
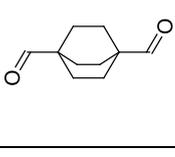
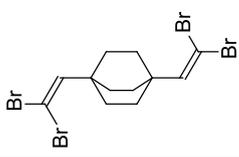
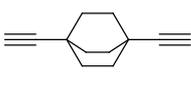


Schéma 9 : Dernière étape de la réaction de Corey-Fuchs menant au 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**.

Ces trois dernières réactions (l'oxydation de Swern et les deux réactions du Corey-Fuchs) présentent des rendements reproductibles. En règle générale, on peut faire l'approximation qu'en partant de 6 g de diol **6**, il est alors possible d'obtenir environ 12 g de dérivé tétrabromé **8** qui fourniront à terme 3 à 4 g de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** propre.

Cette synthèse en neuf étapes aura évolué ces trois dernières années (Tableau 2) permettant l'obtention de quantités plus importantes de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane afin d'en satisfaire la demande croissante. Au bilan, ces évolutions se traduisent notamment par une augmentation importante du rendement global de ces neuf étapes de synthèse qui passe ainsi de 11.1% à 19.4%. Il est important d'être conscient que ce dérivé clé est à la base de tous les projets.

Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane n'est cependant pas le seul dérivé diacétylénique qu'il nous est apparu nécessaire de synthétiser. En effet pour aider à la compréhension du comportement physique de nos systèmes, la synthèse de dérivés à base de cyclohexane s'est révélée cruciale.

	Etape 1	Etape 2	Etape 3	Etape 4	Etape 5	Etape 6	Etape 7	Etape 8	Etape 9						
															
	200 g 350 g	143.9 g (98%) 200 g (78%)	94 g 32 g	90.8 g (88%) 29 g (85%)	55 g (76%) 84 g (71%)	110 g 39 g	72.3 g (85%) 28 g (93%)	52 g 10 g	41 g (Quantitative) 8.5 g (Quantitative)	52 g 6 g	21 g (47%) 2.1 g (41%)	6 g 3 g	13 g (77%) 9.3 g (65%)	12 g 6 g	3.8 g (96%) 1.9 g (95%)

Rendement Global sur les 9 étapes :

19.4 %
11.1 %

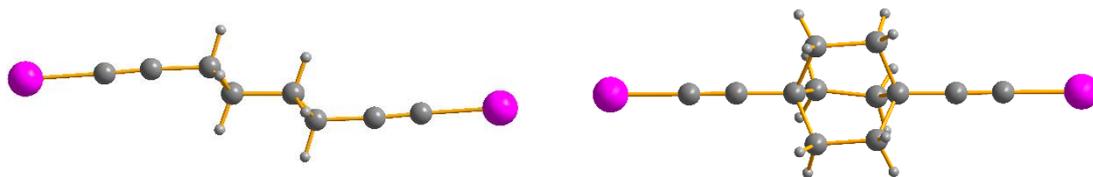
Tableau 2 : Récapitulatif des modifications dans la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (en rouge les travaux antérieurs, en vert les dernières évolutions).

III – Les analogues à base de cyclohexane

1 – Pourquoi faire des systèmes à base de cyclohexane ?

L'utilisation du cyclohexane présente un triple intérêt :

- Tout d'abord, la réactivité des dérivés du cyclohexane et celle des dérivés du bicyclo[2.2.2]octane sont très proches. Le 1,4-diéthynylcyclohexane **12** étant obtenu en trois étapes (contre neuf pour le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**), son utilisation pour la réalisation de manipulations tests et l'optimisation des conditions expérimentales est d'un grand intérêt. Les pouvoirs d'élution des composés à base de cyclohexane et de bicyclo[2.2.2]octane sont les mêmes, ce qui facilite la reconnaissance du produit désiré lors de la transposition d'une réaction du cyclohexane au bicyclo[2.2.2]octane. En revanche, même s'il est relativement aisé d'en obtenir 3 g lors de chaque séquence de synthèse, tout comme pour le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**, il est impossible d'en synthétiser plus à chaque fois, en raison des réactions de Swern et de Corey-Fuchs qui demandent de très grandes quantités de solvants et de matériels.
- Le second intérêt est l'absence de conjugaison au sein de la molécule, ce qui va permettre d'écarter une éventuelle influence de cette dernière sur l'émission d'une réponse en optique non-linéaire. Contrairement au cas des dérivés benzéniques qui, de surcroît, présentent une réactivité légèrement différente de celle du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**.
- Enfin le dernier intérêt et non des moindres, est l'absence d'axe de rotation au sein du 1,4-diéthynylcyclohexane **12** (Figure 31). Ce qui en d'autres termes signifie que les dérivés à base de cyclohexane ne sont pas des rotors. Donc, dans les différents matériaux étudiés, il n'y aura pas de phénomène de rotation possible. On va ainsi pouvoir déterminer l'importance des phénomènes de rotation au sein de nos systèmes dans l'obtention d'une signature optique de second ordre (*cf.* Chapitre 4).



1,4-Bis(iodoéthynyl)cyclohexane

13 (BICHE)

1,4-Bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane

14 (BIBCO)

Figure 31 : La configuration chaise du cyclohexane (à gauche) engendre l'existence d'une marche entre les deux ponts éthynyles, ce qui ne permet pas la présence de l'axe de rotation, contrairement aux dérivés de bicyclo[2.2.2]octanes parfaitement linéaires (à droite).

2 – Synthèse du 1,4-diéthynylcyclohexane

Le dérivé à base de cyclohexane **12** est obtenu par une voie similaire à celle employée pour le dérivé 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** (Schéma 10).

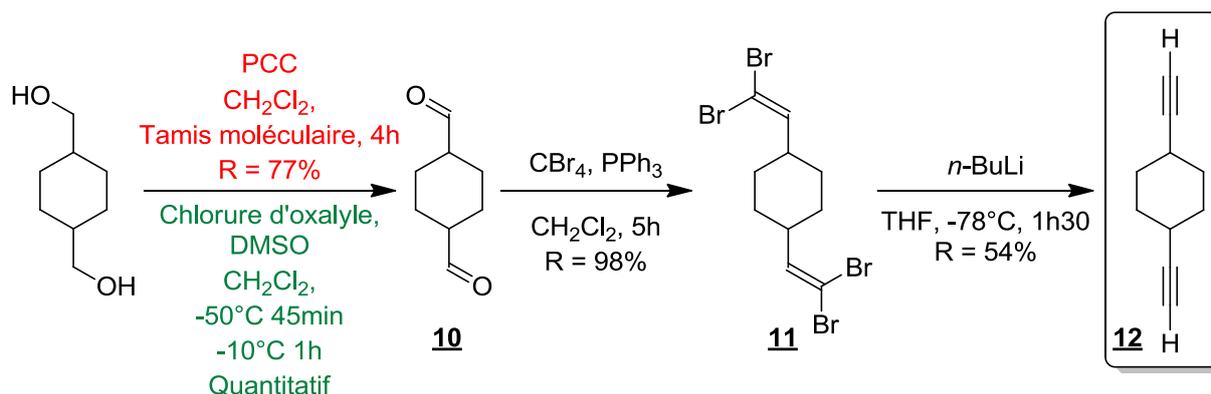


Schéma 10 : Synthèse du 1,4-diéthynylcyclohexane **12**.

A partir du 1,4-diméthanolcyclohexane, une oxydation est réalisée pour conduire au dialdéhyde **10**. Le diol à base de cyclohexane étant commercial et peu onéreux, une tentative de modification des conditions d'oxydations du diol a été menée afin de remplacer l'oxydation de Swern par une oxydation au pyridinium chlorochromate (connu pour permettre d'obtenir des aldéhydes de manière relativement aisée). Néanmoins, bien que la réaction permette d'obtenir le composé cible, ce dernier, tout comme le dérivé à base de bicyclo[2.2.2]octane, n'est pas stable. Or, le traitement de la réaction nécessite une filtration

sur gel de silice afin d'éliminer le dérivé de chrome(IV) qui se forme lors de la réaction. Cette filtration se révèle être relativement difficile à réaliser lorsque l'on cherche à travailler sur plusieurs grammes de réactifs, ce qui occasionne une chute du rendement de la réaction. C'est pourquoi, par la suite, il a été préférable d'utiliser l'oxydation de Swern pour former le dialdéhyde **10**.

Le mode opératoire est exactement le même que celui employé dans le cas du bicyclo[2.2.2]octane. La réaction est considérée comme totale et le produit formé n'est purifié que par une série d'extraction et de lavages, sans subir de chromatographie afin d'éviter la dégradation du produit. Une fois récupéré sous la forme d'une huile légèrement jaune, le dialdéhyde **10** est engagé dans la réaction de Corey-Fuchs. L'ylure de phosphore nécessaire à la réaction est aussi préparé dans un grand volume de dichlorométhane, car l'apparition d'un précipité va conduire à l'échec de la réaction. Lorsque la réaction d'oléfination est achevée, une purification sur gel de silice permet d'obtenir le dérivé tétrabromé **11** avec un rendement de 98 % (quand le dialdéhyde **10** est obtenu par oxydation au PCC, et purifié sur colonne). Lors de l'oxydation du diol par oxydation de Swern, le rendement de la réaction d'oléfination est comparable (R = 75%) à celui obtenu dans le cas du bicyclo[2.2.2]octane (R = 77%). Ce dérivé tétrabromé **11** est lui aussi obtenu sous forme d'une poudre cristalline blanche stable.

La dernière étape, qui consiste en l'élimination des bromes par réaction avec du *n*-BuLi, se réalise dans du tétrahydrofurane fraîchement distillé et permet d'obtenir le dérivé diacétylénique **12** voulu à l'échelle de plusieurs grammes. Néanmoins, il est plus volatile que son analogue bicyclo[2.2.2]octane, et il faut être particulièrement vigilant lors du séchage du produit. Par exemple, il ne faut pas le laisser sous vide au dessiccateur, mais plutôt procéder à une évaporation lente des traces de solvants. De plus dans cette dernière étape, il ne faut surtout pas employer d'heptane lors de la purification, car il sera extrêmement difficile à éliminer sans provoquer la perte importante de produit.

IV – Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit l'optimisation de la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**. Ainsi, le rendement global de cette synthèse en neuf étapes a été doublé au cours des trois dernières années pour atteindre 19.4%. Cela a été possible en optimisant les conditions expérimentales, ce qui a autorisé l'augmentation des quantités engagées. Cette synthèse est néanmoins très lourde à mettre en place et doit perpétuellement être relancée afin de fournir en matière première les différents projets.

Cette partie fut aussi l'occasion d'aborder la synthèse des analogues à base de cyclohexane qui vont s'avérer cruciaux pour la compréhension des propriétés singulières conférées aux matériaux par la présence du bicyclo[2.2.2]octane. Ce dérivé étant plus facilement accessible (du fait du nombre réduit de réactions permettant son obtention), il a aussi été utilisé comme réactif test pour optimiser les conditions réactionnelles afin de les transposer ensuite sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Les deux prochains chapitres vont viser d'une part à expliciter les différents choix qui ont été faits dans la fonctionnalisation du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** (Chapitre 3), et d'autre part à expliquer comment ont été caractérisés les différents matériaux obtenus (Chapitre 4).

Chapitre 3 : Matériaux incorporants le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

Pour envisager d'étudier les propriétés dynamiques des matériaux incorporants le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, il sera nécessaire de le fonctionnaliser. Ce chapitre portera donc sur les différents choix de fonctionnalisation qui ont été faits dans le but d'obtenir des architectures dynamiques mettant en jeu le rotor. La majorité des matériaux étant caractérisé en premier lieu par diffraction des rayons X, cette partie présente comment un système désordonné par la présence du rotor peut être étudié par cette technique.

I - Résolution des structures cristallines incorporant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

La résolution des structures cristallines de phases amphidynamiques est en soi assez particulière et mérite que l'on s'y attarde un petit peu. La grande majorité des enregistrements de structure est réalisé à basse température. Cela n'est pas uniquement dans le but d'améliorer la résolution de la structure en allant chercher des réflexions de Bragg mieux définies à des θ plus grands, mais sert principalement à "figer" le système car la présence du rotor engendre beaucoup de désordre dans la structure dont l'ordre à longue distance – et l'état cristallin - sont cependant préservés.

Lorsque nous cherchons à analyser un système cristallin grâce à la diffraction des rayons X sur monocristal, un enregistrement à température ambiante, bien qu'aisé à mettre en place, n'est pas forcément judicieux pour avoir une bonne résolution lors de l'affinement de la structure cristalline notamment autour du cœur bicyclo[2.2.2]octane. Le désordre occasionné par la présence du rotor dans une architecture cristalline dynamique provoque une perte d'informations au niveau de la position des atomes du rotor. Lors de l'acquisition de données sur le diffractomètre, chaque orientation du monocristal est exposée durant un laps de temps bien défini au cours duquel le capteur (la caméra CCD du diffractomètre) enregistre l'intensité diffractée. Cette intensité est reliée au type et à la position des atomes dans la maille. Or, durant le temps d'exposition, le rotor continue de bouger au sein du cristal. Cela a un impact direct sur les tâches de diffraction, car le détecteur enregistre donc une part d'intensité qui est issue du mouvement de rotation du rotor.

Ainsi, les Qpics qui permettent d'assigner les atomes ne définissent plus la position exacte des atomes au sein du cristal, mais celles où ils ont passé le plus de temps durant l'acquisition. On ne peut donc obtenir qu'une cartographie de probabilité de présence des atomes. Or, dans la majorité des cas, les rotors ne présentent pas une position d'équilibre particulière, et on obtient donc un grand nombre de Qpics caractéristiques de toutes les positions occupées par les pales du rotor lors de l'enregistrement. Il est alors nécessaire de prendre en compte toutes ces positions d'équilibre lors de l'affinement en optimisant les taux d'occupation de chaque site.

Pour une meilleure compréhension, prenons l'exemple de la résolution de la structure du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Ce cas est un peu particulier, car il présente un très grand désordre, qui engendre, même à 200 K, une résolution difficile de la structure. Lors de l'ouverture des fichiers de résolution à l'aide de l'interface Wingx, on obtient les différents Qpics caractéristiques de la présence de densité électronique, donc d'atomes. Or, comme on peut le voir sur la Figure 32, on devine aisément la présence d'une demi-molécule de BCO, mais six Qpics d'intensité non négligeable sont présents au lieu des trois attendus normalement. Leur présence empêche donc de déterminer avec certitude la position réelle des carbones du motif bicyclo[2.2.2]octane. C'est pour cela que dans ce cas, nous avons considéré que tous les Qpics correspondaient à des carbones et qu'aucun ne devaient être ignorés (Figure 32).

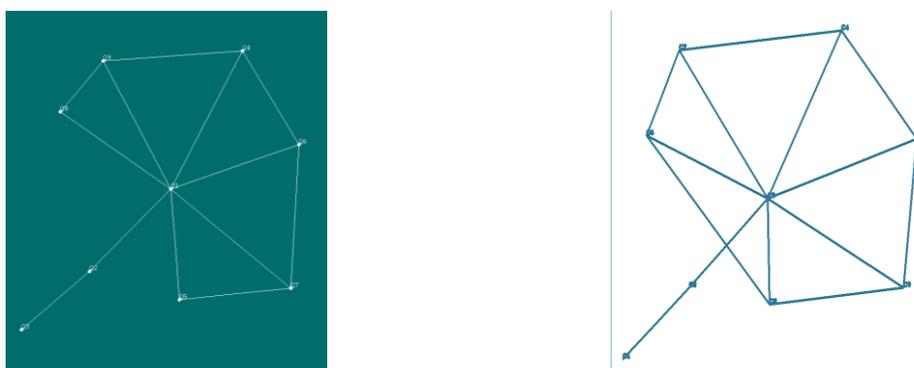


Figure 32 : Début de la résolution de la structure cristalline du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (à gauche), et indexation de tous les Qpics observés en carbones (à droite).

En reconstituant le motif, on obtient ainsi la molécule complète de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane avec deux positions d'équilibre mises en évidence (Figure 33).

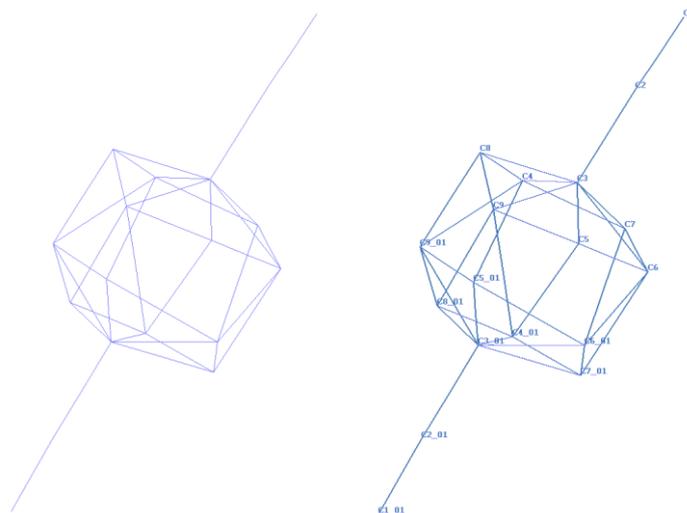


Figure 33 : Molécule de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane reconstituée.

Le second point important à noter lors de la résolution d'une structure cristalline incorporant le motif bicyclo[2.2.2]octane est la chiralité de ce rotor moléculaire. En effet, il possède une hélicité qui permet de stabiliser la molécule en diminuant les répulsions entre les protons des CH₂ d'un même pont éthane (Figure 34). Mais tout comme le processus de rotation par saut de 120°, cette chiralité est dynamique et se traduit par le passage incessant d'une hélicité gauche à une hélicité droite. Cette agitation a un impact direct sur la position des atomes déterminée par diffraction des rayons X. Ainsi, le mouvement de torsion du rotor modifie la valeur de l'angle de torsion qui peut être mesurée grâce à la diffraction des rayons X. Cette valeur n'est donc pas la valeur réelle maximale existante, il s'agit en fait d'une valeur moyenne qui prend en compte le temps que chaque atome passe en une position. Lors de cet équilibre dynamique le rotor réalise un mouvement de torsion entre une hélicité gauche et une hélicité droite, tel un pendule (Figure 34), la probabilité de présence de l'atome se trouvera donc plus vers une position médiane que vers une position maximum réelle. Il est à noter que la valeur de l'angle relevée dans la structure n'est pas nulle car la gêne stérique des protons du pont éthane force la torsion.

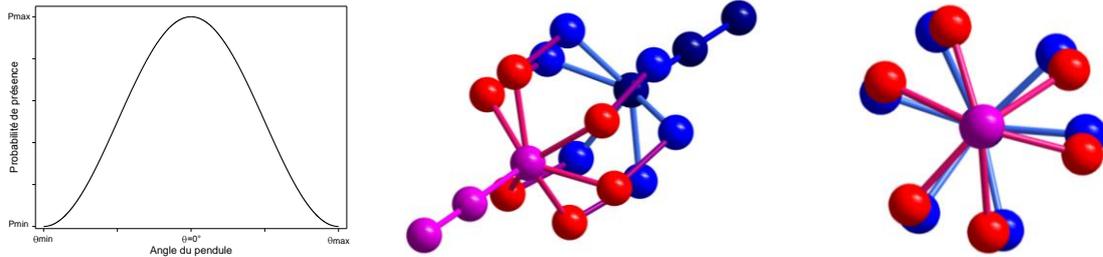


Figure 34 : Probabilité de présence d'un pendule simple lors de son mouvement perpétuel (à gauche), représentation de l'hélicité observable dans la structure du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (au milieu et à droite).

Ainsi, comme chacun des carbones d'une pale est lié à un autre d'une pale voisine par un axe 2 (Figure 35), on obtient trois valeurs d'angles de torsion (Tableau 3 - Figure 37) calculables en mesurant l'angle formé par les différents plans formés par les atomes C_0 , C_1 et chacun des carbones des ponts éthanes (Figure 36).

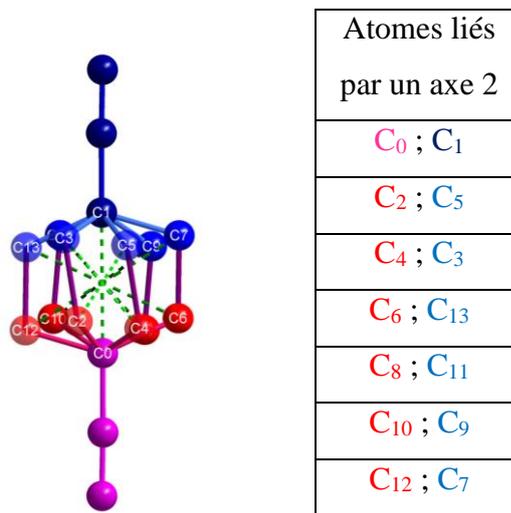


Figure 35 : Représentation de l'axe 2 au sein du motif bicyclo[2.2.2]octane à gauche et inventaire des atomes liés par un axe 2 (à droite).

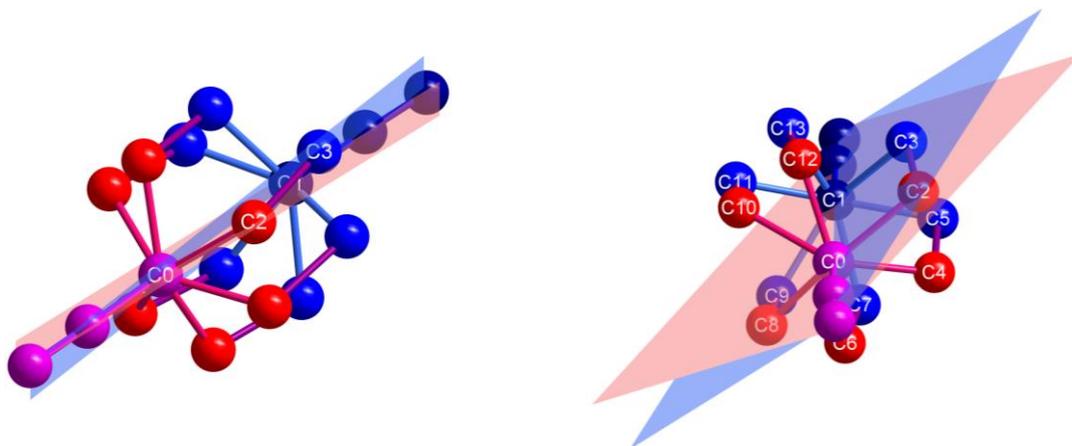


Figure 36: Plans considérés pour la mesure de l'angle de torsion du motif bicyclo[2.2.2]octane.

Plans considérés	(C ₀ C ₁ C ₂)	(C ₀ C ₁ C ₄)	(C ₀ C ₁ C ₆)	(C ₀ C ₁ C ₈)	(C ₀ C ₁ C ₁₀)	(C ₀ C ₁ C ₁₂)
	(C ₀ C ₁ C ₃)	(C ₀ C ₁ C ₅)	(C ₀ C ₁ C ₇)	(C ₀ C ₁ C ₉)	(C ₀ C ₁ C ₁₁)	(C ₀ C ₁ C ₁₃)
Angle de torsion	10.318°	10.318°	7.991°	6.954°	6.954°	7.991°

Tableau 3 : Valeurs des angles de torsion au sein de la structure du BCO.

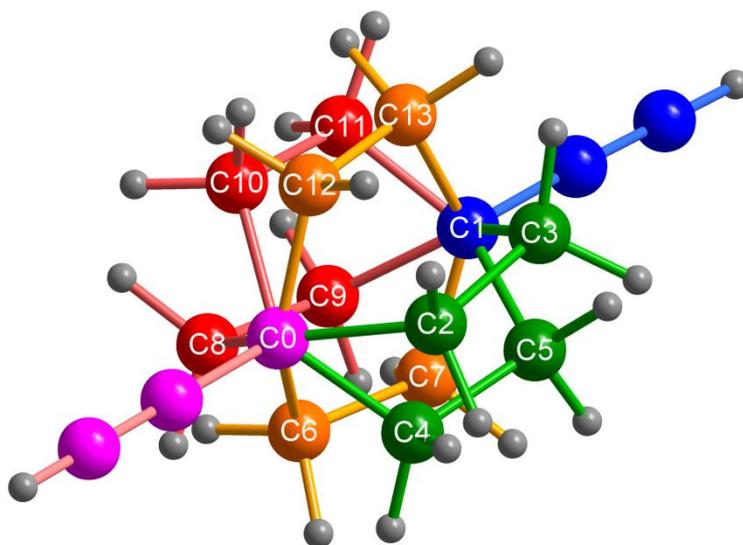


Figure 37 : Représentation des angles de torsion mesurés (vert = 10.318°, orange = 7.991°, rouge = 6.954°).

Le plus grand angle mesuré est celui entre les plans (C₀C₁C₂) et (C₀C₁C₃) avec une valeur de 10.318°, or d'après les calculs réalisés en 1970 par Yokozeki et son équipe⁴², cette valeur est tout de même loin de la valeur d'angle réelle calculée en phase gaz pour une molécule isolée et évaluée à 13.8°. Ce résultat confirme donc l'influence de l'agitation sur la mesure de l'angle de torsion de ce bicyclic chiral.

Si l'on s'attarde maintenant plus en détail sur l'organisation générale de la structure, le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** cristallise dans le groupe d'espace *P4*₁*2*₁*2* et s'organise sous la forme de quatre couches liées entre elles par une interaction entre le proton acétylénique du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** et l'orbitale π de l'alcyne d'un rotor voisin symbolisée en pointillés rouges (Figure 38). Cette interaction se fait à une distance de 3.276(5) Å. Cette proximité rend le proton acétylénique particulièrement réactif et provoque une dégradation rapide des cristaux obtenus (Figure 39).

⁴² A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, 43, 2017-2026.

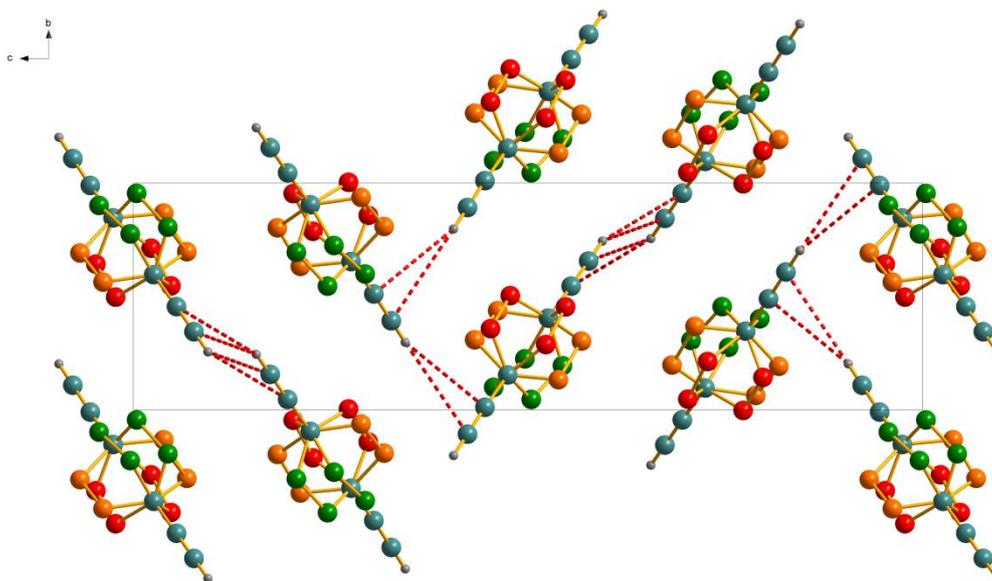


Figure 38 : Vue suivant l'axe a de la structure du BCO.



Après 10 min

Après 24h

Figure 39 : Mise en évidence de la dégradation des cristaux de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**.

Cette dégradation empêche donc la caractérisation des propriétés dynamiques du rotor dans ce système aussi bien en RMN du solide qu'en optique non linéaire. C'est pour cela qu'il est nécessaire de fonctionnaliser les alcynes avec des groupements apportant une stabilité aux matériaux. Si en plus de stabiliser les systèmes cristallins, ces groupements peuvent permettre un contrôle dans l'organisation des rotors à l'état solide, alors il sera possible de créer des matériaux dynamiques à l'architecture orientée selon nos besoins, ce qui permettra d'envisager un champ d'applications plus large de ces rotors.

II – Synthèse et caractérisation de structures cristallines incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

Afin d'étudier la dynamique d'un système incorporant un rotor, il est nécessaire de mettre en forme un matériau solide. Les méthodes pour créer un tel matériau sont extrêmement variées. Du cristal au film de polymère, ce sont plusieurs voies qui ont été explorées pour organiser ces systèmes dynamiques. Mais chaque technique nécessite en amont la conception de la molécule cible pour qu'elle soit la plus adaptée au mode de mise en forme envisagée et aux propriétés souhaitées. En effet, dans la plupart des cas, nous essayerons de combiner la propriété dynamique du rotor à une autre propriété potentielle (propriétés ONL, conductrices,...).

L'étude de systèmes cristallins permet d'envisager l'obtention de matériaux de dimensionnalité contrôlée et aux propriétés physiques modulables grâce à la création de nouvelles molécules fonctionnalisées de manière appropriée.

De nombreuses fonctions organisantes peuvent-être envisagées afin de diriger l'organisation de systèmes cristallins. Cependant, l'organisation à l'état cristallin repose toujours sur des interactions supramoléculaires qui permettent la cohérence d'un système, et l'obtention d'une architecture thermodynamiquement stable. La conception de la fonctionnalisation du rotor doit donc se faire en prévision du type d'interaction que l'on souhaite voir engager dans le matériau final. Que ce soit des liaisons halogènes, hydrogènes, interactions avec des orbitales π , interactions métal-ligand, elles nécessitent toutes la synthèse d'un composé adapté. A titre d'exemples, quelques molécules cibles élaborées précédemment au laboratoire sont illustrées ici (Schéma 11).

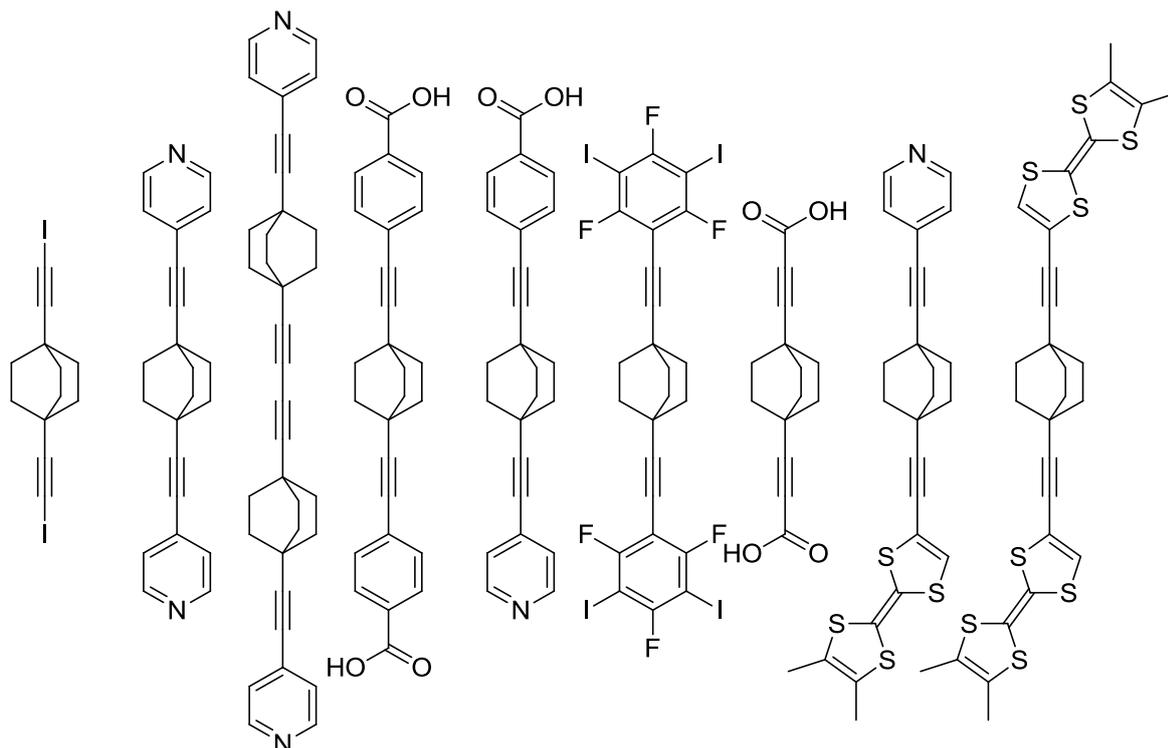


Schéma 11 : Systèmes développés et exploités à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Le premier cas que nous aborderons servira de base pour expliquer les différentes études physiques réalisées sur nos matériaux amphidynamiques.

1 – Le 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BIBCO)

a - Rappel sur la liaison halogène

La liaison halogène fait partie de la catégorie des interactions faibles. Elle désigne une interaction entre un halogène X (qui peut être soit sous la forme d'un halogénure X^- soit lié de manière covalente noté Y-X où Y peut être un carbone, un autre halogène ou encore un autre type d'atome) avec une base de Lewis anionique ou neutre notée B. Pour considérer que l'interaction existe, il faut que la distance $X \cdots B$ ou $Y-X \cdots B$ soit inférieure à la somme des rayons de van-der-Waals. Cette interaction présente le grand intérêt d'être directionnelle. En effet, la distribution de densité électronique autour de l'atome d'halogène (lié de manière covalente) est anisotrope (Figure 40). C'est pour cela que le rayon atomique de l'atome

d'halogène est plus court suivant l'axe de la liaison C-X que suivant sa direction perpendiculaire.

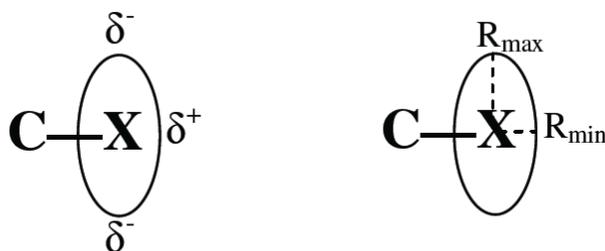


Figure 40 : Distribution anisotrope de la densité électronique autour de l'halogène.

Cette déformation du nuage électronique est due à l'engagement dans la liaison C-X de l'orbitale *p* coaxiale à la liaison C-X. Cela engendre la formation d'une région de potentiel positif le long de la liaison covalente communément appelée « σ -hole ». Ce potentiel augmente avec la polarisabilité de l'halogène suivant cet ordre : F < Cl < Br < I et rend la liaison halogène directionnelle.

L'idée première était d'incorporer des espaces dynamiques dans le ternaire obtenu par Anne-Lise Barrès dans le cadre de ses travaux de thèse soutenue fin 2009 (Figure 41). La phase ternaire en question est un système cristallin à base d'éthylènedithiotetrathiafulvalène (EDT-TTF) (une entité électroactive donneuse d'électrons particulièrement étudiée dans la conception de matériaux conducteurs organiques), d'un cluster de rhénium et de sélénium dont la synthèse a été mise au point par Anne-Lise Barrès au laboratoire et du 1,4-bis(iodoéthynyl)benzène (*p*-BIB). La volonté était de remplacer le *p*-BIB par des analogues dynamiques incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

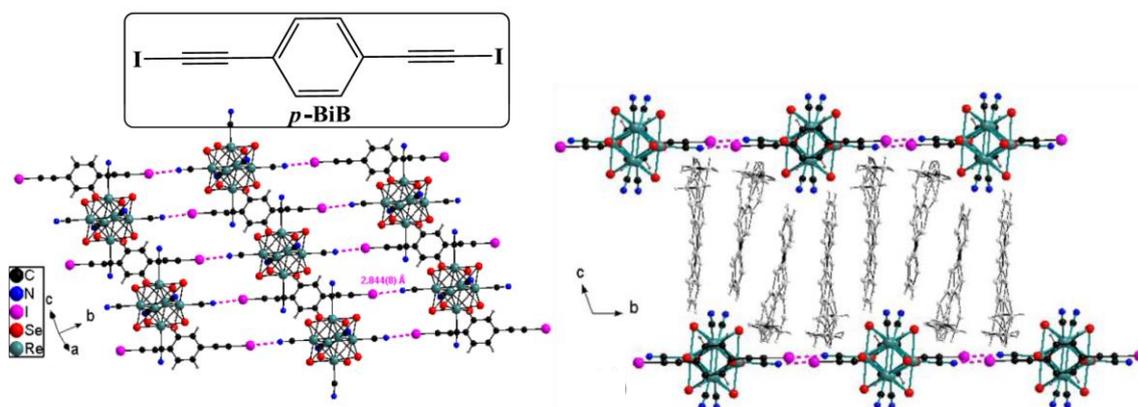


Figure 41 : Réseau de liaisons halogènes dans le sel de [EDT-TTF]₅[*p*-BIB][Re₆Se₈(CN)₆] dans lequel on peut noter une ségrégation de plans de donneurs par les couches hybrides de cluster de rhénium et de *p*-BIB.

C'est pour cela que le premier dérivé à avoir vu le jour au laboratoire est l'analogue en version bicyclo[2.2.2]octane du *p*-BIB : le 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane **14** (BIBCO).

b- Synthèse de systèmes iodés

Décrivons à cette occasion deux dérivés iodés : l'un comportant le motif dynamique bicyclo[2.2.2]octane (BIBCO), l'autre, son analogue en version cyclohexane (BICHE), qui va s'organiser sous la forme d'une architecture cristalline figée.

Cette synthèse est directement inspirée du mode opératoire décrit par M. V. Russo en 2001 concernant l'iodation de l'alcyne du phénylacétylène.⁴³ Cette réaction est réalisée dans le méthanol en présence d'une base alcaline, ici de l'hydroxyde de potassium, et de N-iodosuccinimide comme agent iodant, et permet l'obtention avec des rendements corrects des dérivés dihalogénés **13** et **14** (Schéma 12).

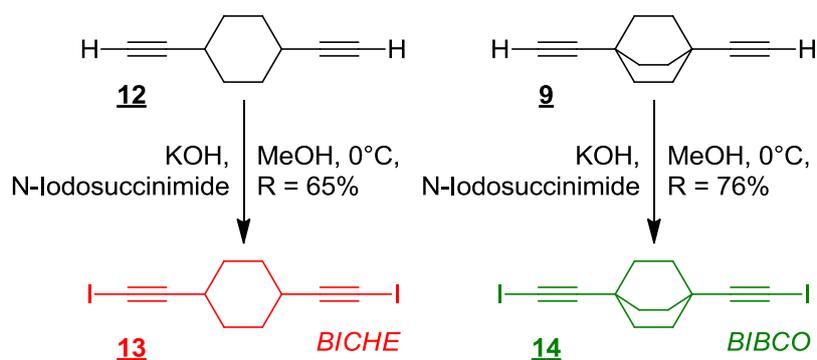


Schéma 12 : Synthèse du 1,4-bis(iodoéthynyl)cyclohexane **13** (BICHE à gauche) et du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane **14** (BIBCO à droite).

⁴³ M. V. Russo, C. Lo Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini, A. Furlani, *J Organomet Chem* **2001**, 619, 49-61.

c - Description des structures cristallines de ces composés

Chacune des deux poudres blanches obtenues peut être cristallisée dans le chloroforme pour donner lieu à la formation de cristaux en formes de losanges incolores qu'il faut conserver à l'abri de la lumière sous peine de dégradation. La résolution de la structure par diffraction des rayons X révèle qu'il s'agit de deux structures extrêmement proches. En effet, les deux composés s'organisent en couches *via* un réseau d'interactions de type halogène- π entre l'iode d'une molécule et une orbitale π de la triple liaison d'une molécule voisine et de liaisons halogènes entre les iodures de deux molécules.

α - Cas du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BIBCO)

Le BIBCO **14** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C_2^2 , qui est un groupe centrosymétrique. On peut noter la présence de deux types de couches de molécules que nous appellerons **Couche A** et **Couche B** (Figure 42).

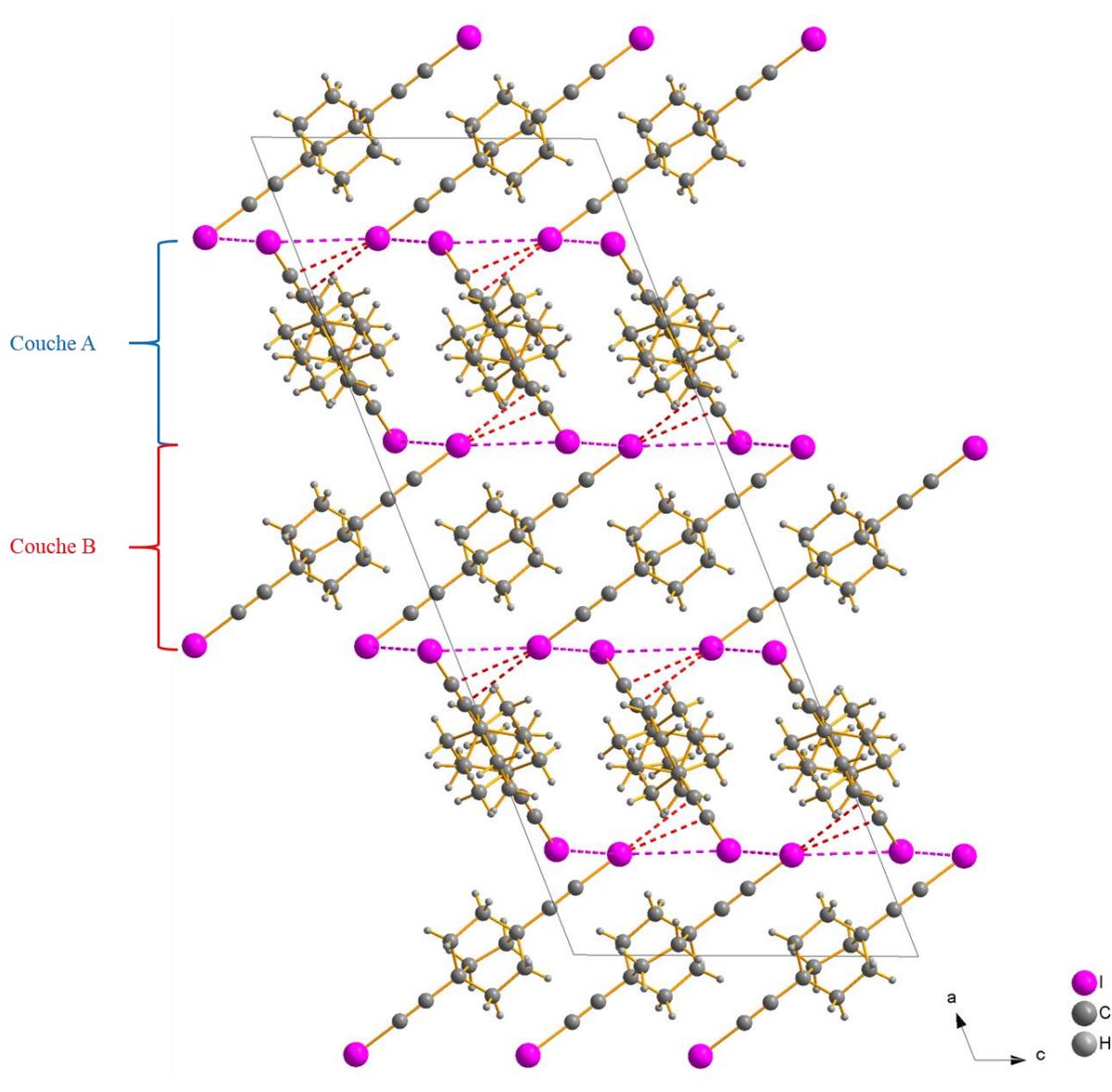


Figure 42 : Structure du 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane 14 (BIBCO) à température ambiante.

Ces deux couches sont liées l'une à l'autre par deux types d'interactions : d'une part un réseau d'interaction C–I...I–C (trois distances sont à noter : 4.4364(6) Å, 4.0049(5) Å, 4.0622(5) Å), et d'autre part, des interactions entre l'iode d'une molécule et l'orbitale π de la triple liaison d'une molécule voisine à une distance de 3.4273(45) Å et 3.5826(42) Å. Dans la couche A toutes les molécules sont dans le même plan, tandis que dans la couche B, les molécules sont perpendiculaires deux à deux (Figure 43).

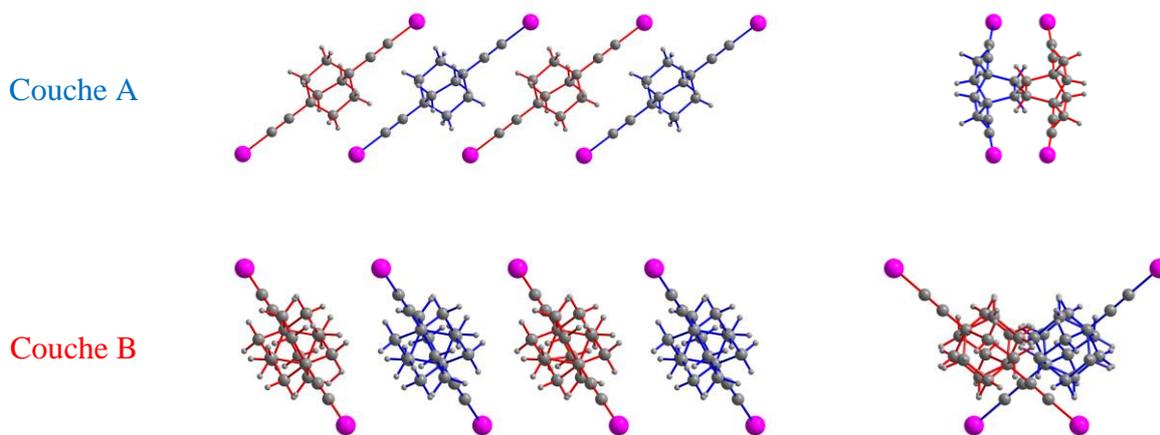


Figure 43 : Vue de chacune des couches de la structure du BIBCO 14 (suivant l'axe b à gauche et l'axe c à droite).

Il est aussi important de noter que chaque molécule est liée à sa voisine par un centre de symétrie. Cela implique que dans la structure, on observe la présence du racémique avec autant de molécules présentant une hélicité δ qu'une hélicité λ . (Figure 44)

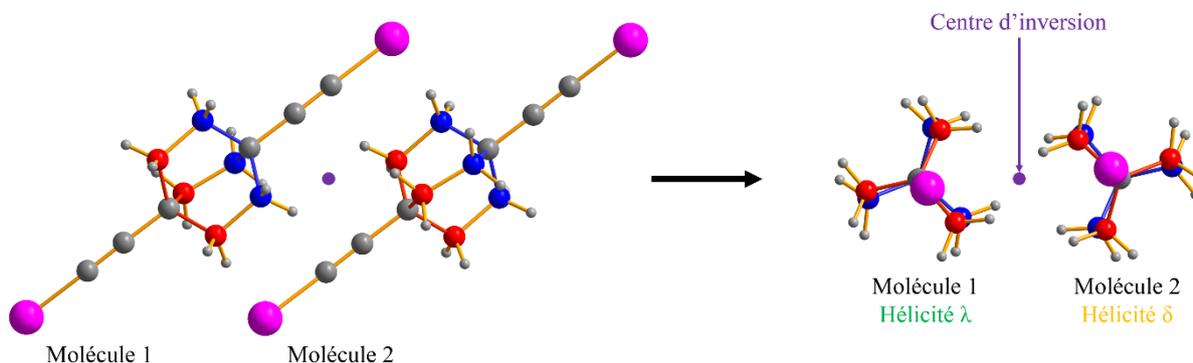


Figure 44 : Présence de la forme racémique au sein de la structure du BIBCO 14.

Maintenant que nous avons vu comment s'organisent l'ensemble de cette structure cristalline, attardons nous plus en détail sur chacune des deux couches. Il est à noter que les rotors de la couche A ne présentent qu'une seule position d'équilibre, contrairement à la couche B dans laquelle les rotors présentent deux positions d'équilibre à température ambiante. Ce désordre est signe d'une grande agitation au niveau des rotors dans la couche B, c'est-à-dire d'une rotation plus aisée. Cette structure cristalline est donc intéressante pour aborder un point important dans la compréhension de la dynamique des rotors : l'étude des interactions entre le rotor et son environnement proche.

Dans la couche A, tous les rotors sont alignés dans un même plan et ne présentent qu'une seule position d'équilibre. Cela s'explique par le fait qu'il existe une interaction stabilisante entre l'iode d'une molécule de BIBCO **14** et les protons du bicyclo[2.2.2]octane d'une molécule voisine ($H \cdots I$ entre 3.29 Å et 3.44 Å). Cette interaction entre molécules va agir comme un frein rendant la rotation de la partie mobile plus difficile. C'est pourquoi la diffraction des rayons X, ne donne qu'une seule position d'équilibre correspondant à la position des atomes dans laquelle l'interaction inter-molécules est dominante.

En revanche, dans la couche B, qui est désordonnée, les rotors sont orthogonaux deux à deux. Cette disposition occasionne une forte diminution des interactions $H \cdots I$, même s'il en reste quelques-unes entre 3.01 Å et 3.47 Å. Ce qui rend la rotation beaucoup plus aisée dans cette couche et explique donc la présence de deux positions d'équilibre, signe d'une rotation plus rapide.

Ces interactions inter-rotors vont donc avoir un impact direct sur la dynamique de la partie mobile au sein de la structure comme le laisse déjà présager l'analyse de la structure cristalline. Cette supposition sera développée ultérieurement lors de l'étude RMN du solide.

β - Cas du 1,4-bis-iodoéthynyl)cyclohexane (BICHE)

Le dérivé contenant le cyclohexane **13** cristallise dans le groupe d'espace P_c^2 . De même que le composé à base de bicyclo[2.2.2]octane, il s'organise à l'état solide par un réseau de liaisons $C-I \cdots \pi$ et $C-I \cdots I-C$. La résolution de la structure cristalline enregistrée à température ambiante indique que ces interactions se font à des distances comparables à celle relevées dans la structure du BIBCO **14**. En ce qui concerne les interactions de type $C-I \cdots \pi$, elles ont lieu à une distance de 3.4806(1) Å et 3.6638(2) Å (contre 3.4273(45) Å et 3.5826(42) Å pour le BIBCO). Pour les interactions $C-I \cdots I-C$, elles existent ici à une distance de 3.9966(1) Å, ce qui est encore une fois très proche des distances relevées dans le BIBCO (4.0049(5) Å, 4.0622 Å et 4.4364 Å).

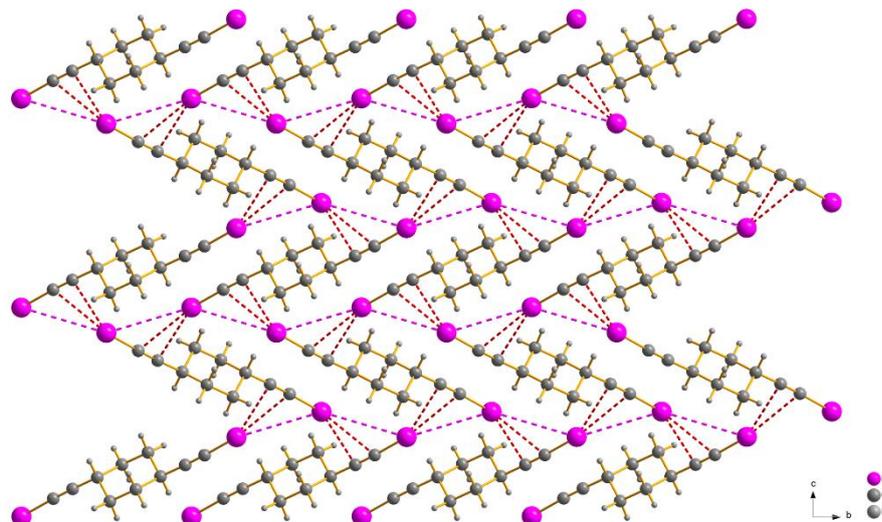


Figure 45 : Structure du 1,4-bis(iodoéthynyl)cyclohexane **13** (BICHE) enregistrée à température ambiante.

Comme attendu, cette structure est donc formée de couches très semblables à celles du BIBCO **14** à la différence près qu'aucune agitation dû à un processus de rotation n'est observable. Cela est dû au fait que le 1,4-diéthynylcyclohexane ne possède pas d'axe de rotation, donc la structure est complètement figée. Il est à noter que la structure comporte uniquement des isomères de conformation *trans* et qu'aucune autre phase cristalline incorporant la conformation *cis* n'a pu être observée.

Au regard de la forme d'une molécule au sein de la structure, on peut aisément comprendre pourquoi le cyclohexane ne donne pas lieu à la formation d'une architecture cristalline amphidynamique : le cyclohexane forme une « marche » (d'environ 1.35 Å) qui empêche la présence d'un axe rigide primordial au mouvement de rotation (Figure 46).

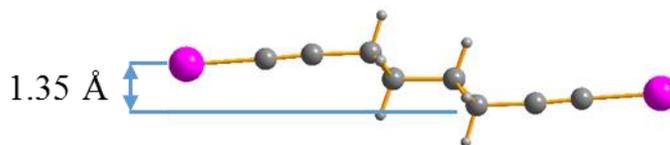


Figure 46 : Présence d'une marche qui empêche le cyclohexane de donner lieu à la formation de matériaux amphidynamiques.

2 – Cas d'un polyrotor de bicyclo[2.2.2]octane

L'étude de systèmes incorporants plusieurs rotors au sein de la même molécule s'est révélée d'un grand intérêt. Le premier système obtenu par C. Lemouchi est un diyne dont les rotors sont fonctionnalisés à leurs extrémités par des pyridines : le 1,4-bis(4-(pyridine-4-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yl)buta-1,3-diyne (le DbBCOpy **19**). Ce composé est obtenu en quatre étapes à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**. Deux polymorphes ont été obtenus en jouant sur la vitesse de cristallisation. Le premier polymorphe, obtenu sera nommé « Phase cinétique » car il est obtenu par recristallisation rapide de la molécule. Une recristallisation lente est nécessaire pour obtenir le second polymorphe appelé « Phase thermodynamique ». Pour clarifier l'étude comparative des propriétés dynamiques de ces structures, l'explication commencera par la synthèse du composé, suivi de la description des deux structures cristallines. La caractérisation des propriétés dynamiques de ces deux phases sera abordée plus en détails dans le chapitre 4.

a – Synthèse du DbBCOpy

Pour former ce composé, deux grandes voies de synthèse ont été envisagées (Schéma 13). La première possibilité est de former un diyne de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dont les deux alcynes seront ensuite fonctionnalisés par des pyridines. La seconde consiste en la formation d'un dérivé dissymétrique de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** portant d'une part une pyridine et d'autre part l'alcyne vrai qui, en réalisant ensuite une réaction d'homocouplage, doit permettre de former le diyne souhaité.

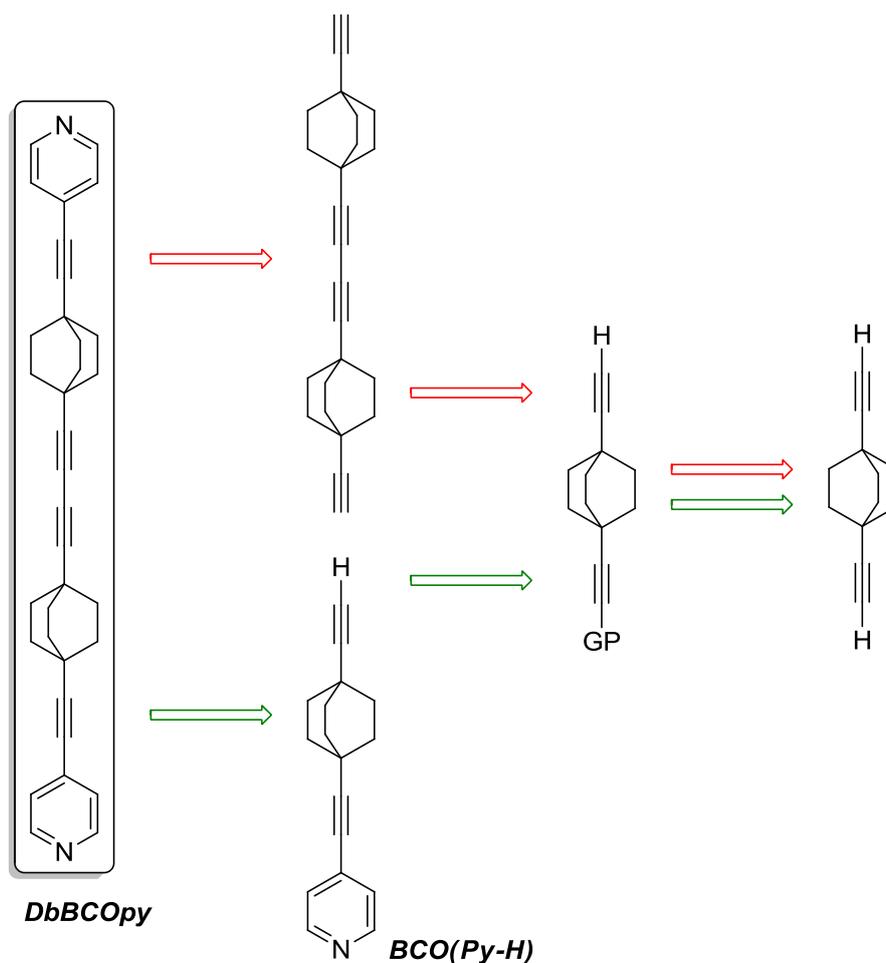


Schéma 13 : Rétrosynthèse du DbBCOpy (seuls les intermédiaires clés sont représentés) (voie 1 en rouge, voie 2 en vert).

Quelle que soit la stratégie adoptée, il est nécessaire d'apporter une dissymétrie sur le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. La voie 1 induit l'utilisation forcée d'un groupement protecteur, afin de former le diyne puis de l'engager dans une double réaction de Sonogashira soit un total de treize étapes de synthèse pour obtenir le produit. En ce qui concerne la voie 2, il y a deux façons de considérer la situation. On peut envisager le greffage de la pyridine de manière statistique (ce qui n'apportera pas un grand contrôle sur la sélectivité de la réaction), ou alors utiliser un groupement protecteur, ce qui nécessitera aussi treize étapes de synthèse.

La première voie (flèches rouges du Schéma 13) n'a jamais été développée pour la simple raison que les dérivés dissymétriques à base de pyridine se sont révélés très importants dans de nombreux projets, et donc que la deuxième voie de synthèse (flèches vertes du Schéma 13) présente un champ d'applications plus varié que la première.

Cette seconde voie de synthèse fait donc intervenir un dérivé dissymétrique du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane avec d'un côté une pyridine et de l'autre l'alcyne vrai. Pour obtenir ce dérivé, il est possible d'envisager la réaction entre 1 équivalent de 4-iodopyridine et le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Cela conduira à l'obtention d'un mélange de trois produits : le produit qui n'aura pas réagi, le dérivé dissymétrique voulu et le dérivé disubstitué qui, une fois formé ne peut pas être recyclé. Un rotor substitué par deux pyridines n'est pas inintéressant, mais n'est pas la cible principale de ce travail. C'est pourquoi il est préférable d'induire la dissymétrie sur le composé avant d'introduire la pyridine en faisant appel à un groupement protecteur. Ce groupement permettra d'envisager à la fois de synthétiser sélectivement le BCO(Py-H) mais aussi le recyclage des produits secondaires issus de la réaction de dissymétrisation qui sera inévitablement une réaction statistique. (Schéma 14)

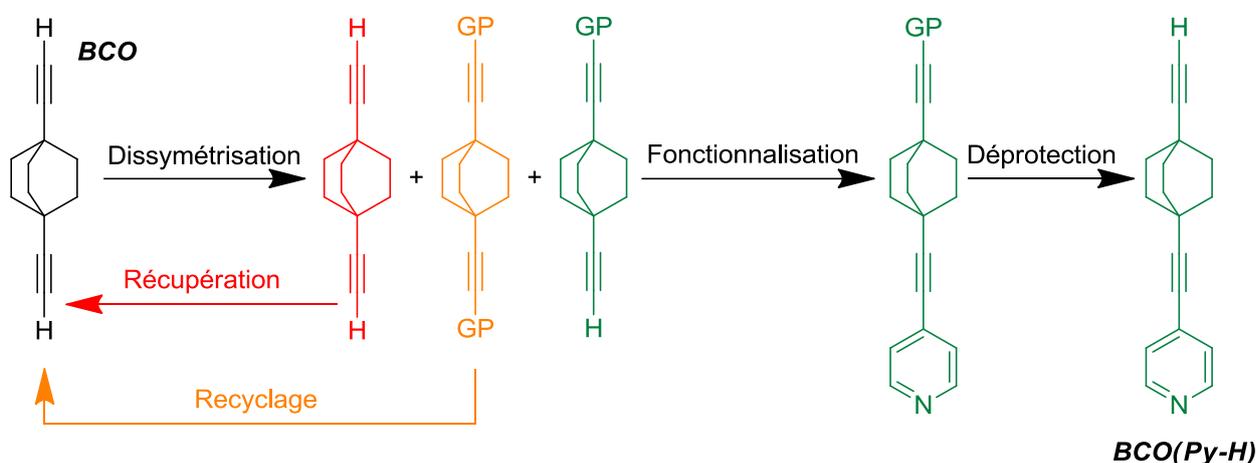


Schéma 14 : Stratégie adoptée pour l'obtention du BCO(Py-H).

Le choix du groupement protecteur ne doit pas être anodin. Typiquement, les alcynes sont protégés par des dérivés silylés (comme le triméthylsilyle (TMS) ou le triisopropylsilyle (TIPS) plus résistant), mais on trouve aussi des alcools comme le groupement hydroxyisopropyl.

A l'origine, le groupement protecteur employé était le TMS (Schéma 15)⁴⁴. Il était introduit de manière statistique sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane par réaction entre le mono-anion du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane généré par réaction à -78°C entre un alcyne et le *n*-butyllithium dans le tétrahydrofurane distillé. Ensuite par réaction avec le chlorure de

⁴⁴ C. Lemouchi, A. L. Barres, C. Meziere, D. Rondeau, L. Zorina, P. Wzietek, P. Batail, *Dalton T* **2011**, 40, 8075-8078.

triméthylsilyle, un mélange de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane non fonctionnalisé, de BCO(H-TMS) et de BCO(TMS)₂ est obtenu. Le problème de cette synthèse réside dans la purification des produits. En effet, le mélange réactionnel ne peut pas être chromatographié sur gel de silice du fait de la polarité très proche des différents produits présents. Ce n'est qu'après le greffage de la pyridine que la différence de polarité entre les produits permet la séparation des trois produits.

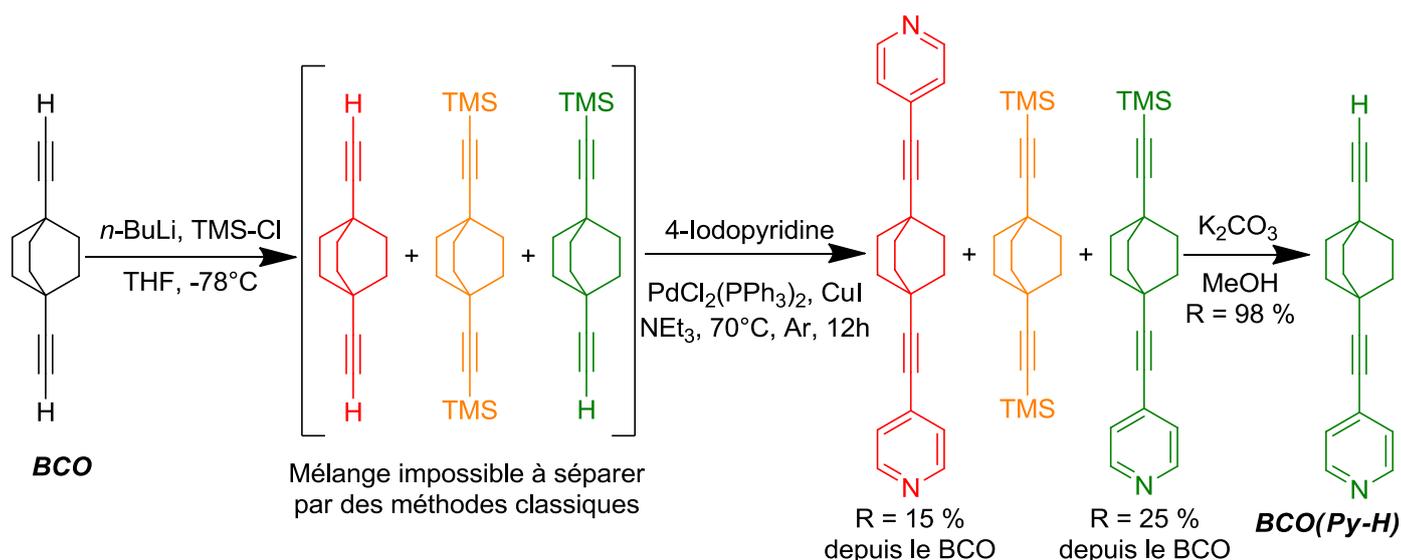


Schéma 15: Voie de synthèse utilisant les TMS comme groupement protecteur.

Pour pallier ce problème de purification, l'utilisation de l'hydroxyisopropyl comme groupe protecteur de l'alcyne a été mise en œuvre (Schéma 16)⁴⁵. La fonction alcool permet d'apporter une grande différence de polarité entre les produits formés. Pour introduire ce groupement, il est tout d'abord nécessaire de générer le mono-anion par réaction entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane et le *n*-BuLi. Puis, l'ajout de 1.2 équivalent d'acétone permettent après 2 heures d'agitation du milieu réactionnel, et purification sur gel de silice d'obtenir le dérivé dissymétrique **15** avec un rendement de 64%. Il est aussi possible d'isoler tous les produits secondaires de cette réaction : le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** qui n'a pas réagi (10 %) et celui qui est doublement fonctionnalisé **16** (25%). Il vaut mieux utiliser un léger excès de *n*-BuLi et d'acétone pour cette réaction, sinon la quantité récupérée de produit dissymétrique est moindre. Il est possible de réaliser cette réaction avec des rendements comparables soit dans le tétrahydrofur fraîchement distillé ou bien dans l'éther diéthylique préalablement distillé. Bien que la solubilité soit meilleure dans le tétrahydrofur et

45 C. Lemouchi, L. Zorina, S. Simonov, M. Allain, P. Wzietek, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, K. Iliopoulos, E. Champigny, D. Gindre, and Patrick Batail, soumis

nécessite moins de solvant, il est préférable d'utiliser de l'éther diéthylique qui sera plus facile à éliminer par la suite lors de son évaporation et limite le risque de sublimation du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane non réagi à l'évaporateur rotatif.

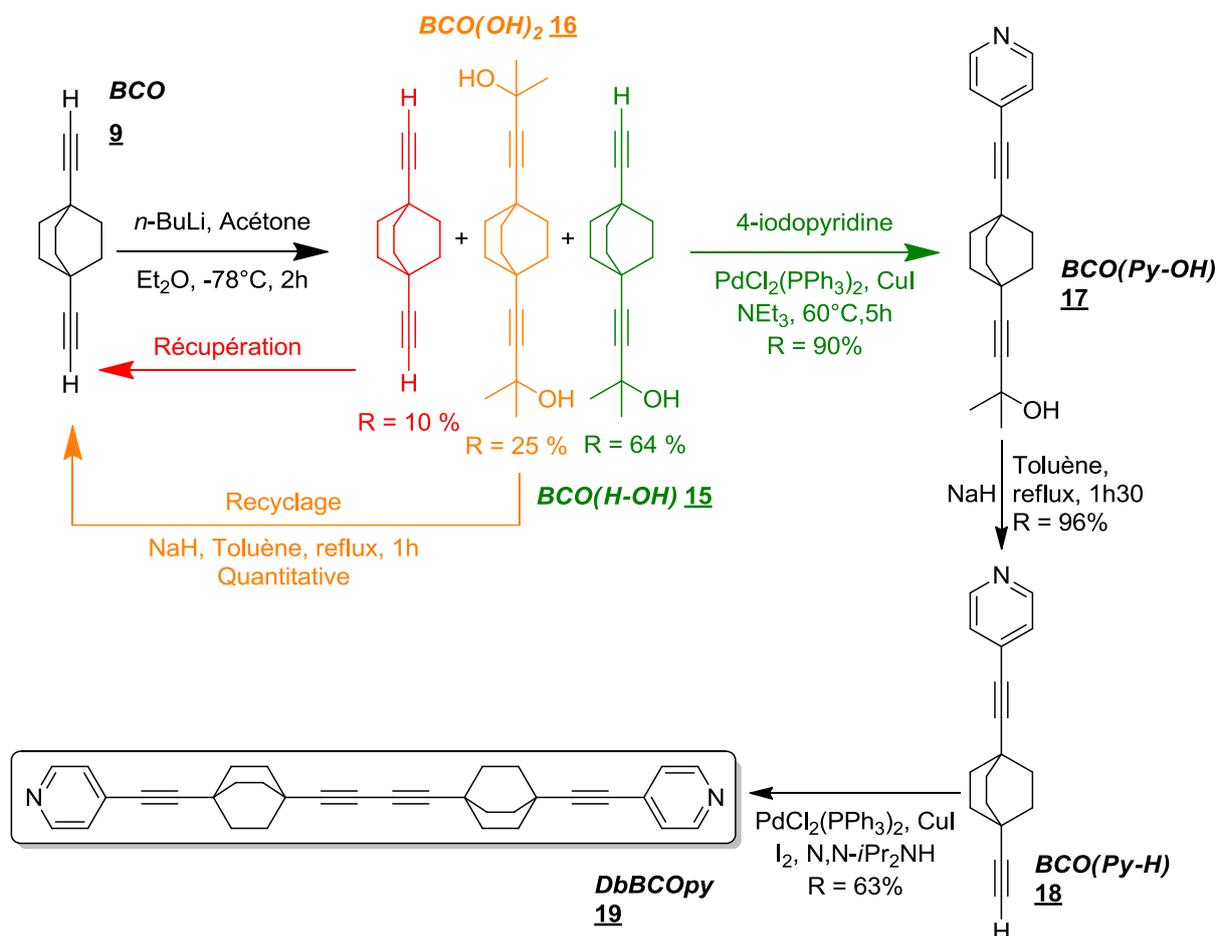


Schéma 16 : Synthèse du DbBCOpy.

L'utilisation de ce groupement protecteur permet une séparation aisée des différents produits. Le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** qui n'a pas réagi pourra être à nouveau engagé dans une autre réaction, et le dérivé disubstitué **16** peut être recyclé en dérivé diacétylénique. En principe, cette réaction de recyclage devrait permettre de récupérer le composé dissymétrique, mais comme elle ne présente pas une grande sélectivité, il est préférable de complètement déprotéger le produit et d'obtenir à nouveau le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** plutôt que de récupérer des quantités moindres de différents produits qu'il faudra engager à nouveau par la suite.

Le dérivé dissymétrique **15** parfaitement isolé peut ensuite être engagé dans une réaction de couplage de Sonogashira dans la triéthylamine dégazée avec de l'argon chauffée à 70°C, en présence de chlorure de bis(triphénylphosphine)palladium(II) (15% molaire), d'iodure de cuivre (14% molaire) et de 4-iodopyridine. Après 5 heures de chauffage, la réaction est achevée et le produit **17** est isolé par chromatographie sur gel de silice avec un rendement de 90%.

A ce stade, il ne reste plus que deux étapes pour former le diyne. La première est la déprotection de l'alcyne du BCO(Py-OH) **17** (Schéma 16). Tout comme la réaction de recyclage, elle se réalise dans le toluène chauffé à reflux en présence d'hydrure de sodium servant de base. Après purification, le dérivé acétylénique **18** va pouvoir être engagé dans une réaction d'homocouplage pour conduire à la formation du diyne **19**. Cette réaction se fait en présence de 15% molaire de PdCl₂(PPh₃)₂ et 13% molaire de CuI, auxquels sont ajoutés 0.5 équivalents de diiode.⁴⁶

Le diyne **19** obtenu est cristallisé dans l'acétonitrile. La première phase cristalline caractérisée fut obtenue par une recristallisation rapide (phase cinétique) où la solution de DbBCOpy **19** est chauffée à reflux et refroidie en enlevant immédiatement le bain d'huile. La seconde est obtenue en laissant la solution refroidir lentement dans le bain d'huile encore chaud (phase thermodynamique).

b - Structure de la Phase cinétique

Cette structure cristalline est un réseau 1D de chaînes infinies auto-assemblées par un réseau de liaisons hydrogènes entre l'azote de la pyridine et le proton en α de l'azote sur une molécule voisine (C-H...N = 2.931 Å). Le composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique C_c^2 . (Figure 47)

⁴⁶ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.

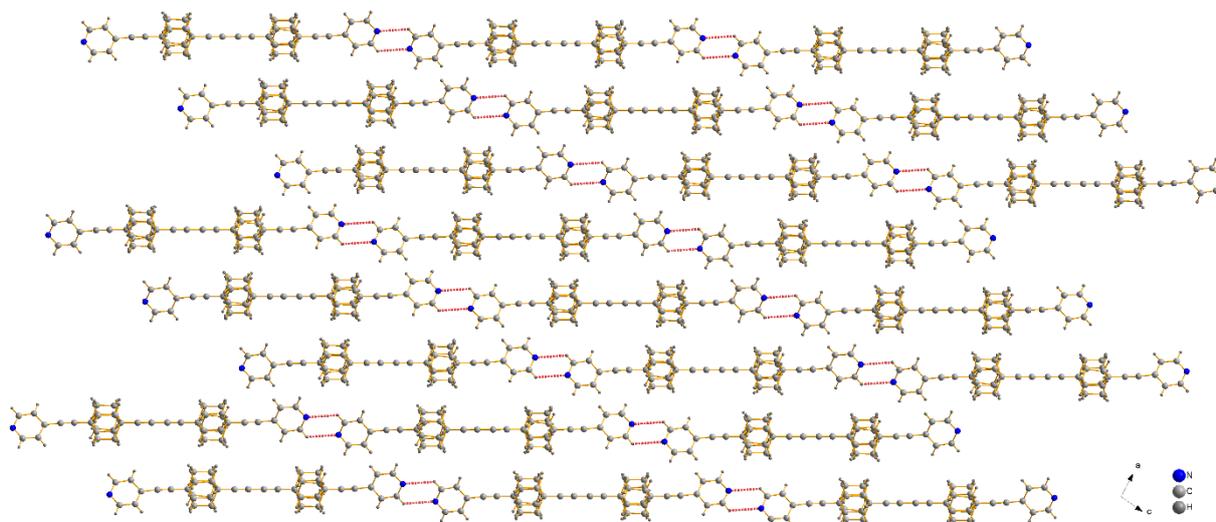


Figure 47 : Structure de la phase cinétique du DbBCOpy 19 enregistrée à 295 K (vue suivant b).

La molécule étant légèrement coudée (Figure 48), le centre de symétrie ne se trouve pas au milieu du diyne, comme on aurait pu le pressentir, mais entre deux pyridines voisines (Figure 49). Dans la structure, les deux pyridines ne sont pas coplanaires, elles forment un angle de 53° .

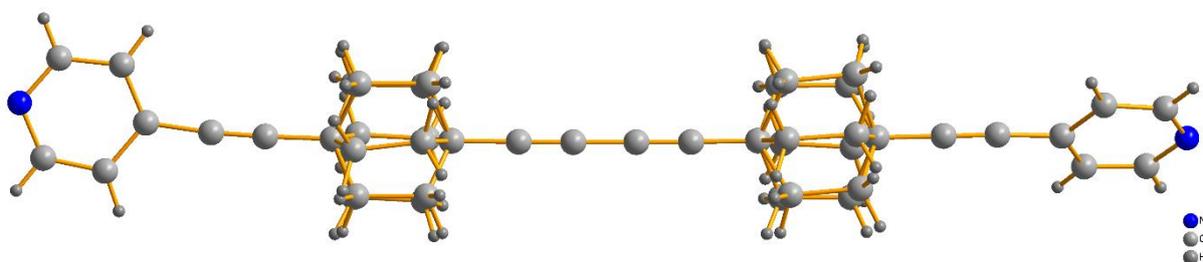


Figure 48 : Vue d'une molécule isolée de Double-BCO-Pyridine.

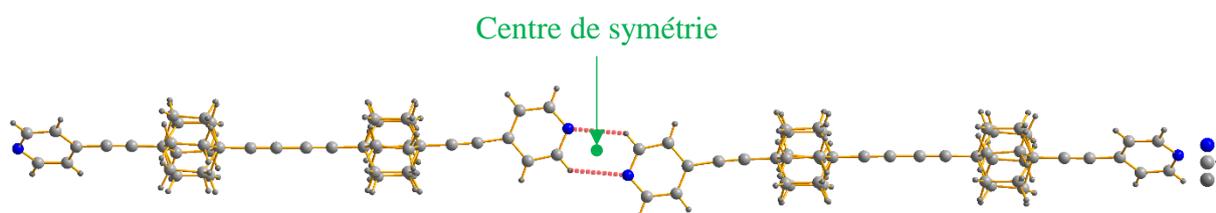


Figure 49 : Centre de symétrie entre deux molécules voisines.

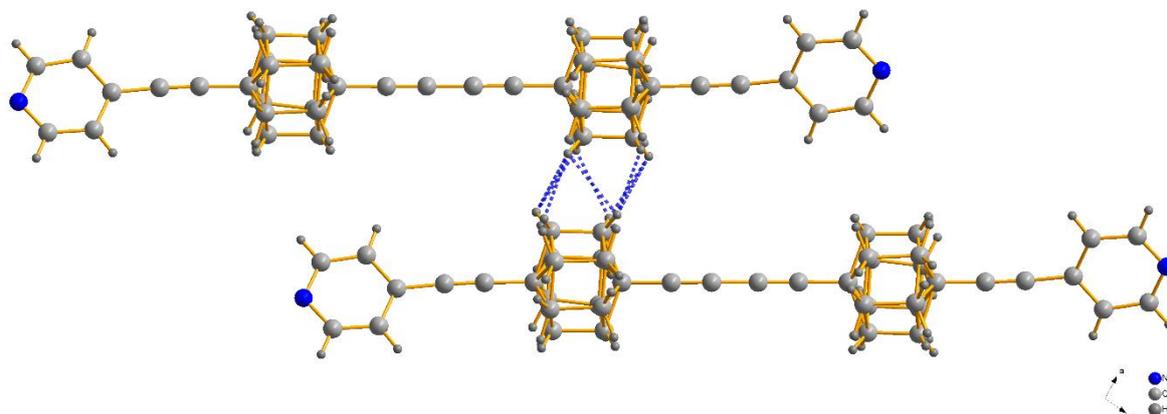


Figure 50 : Illustration du désordre au niveau du rotor et de la proximité des motifs bicyclo[2.2.2]octane.

On peut aussi noter que dans cette structure, enregistrée à température ambiante, il existe un désordre au niveau des motifs bicyclo[2.2.2]octane (Figure 50). Il y a deux positions d'équilibre prédominantes. Le taux d'occupation de chacune de ces positions d'équilibre a pu être estimé à 88 % pour la position verte et 12 % pour la position violette⁴⁶. (Figure 51)

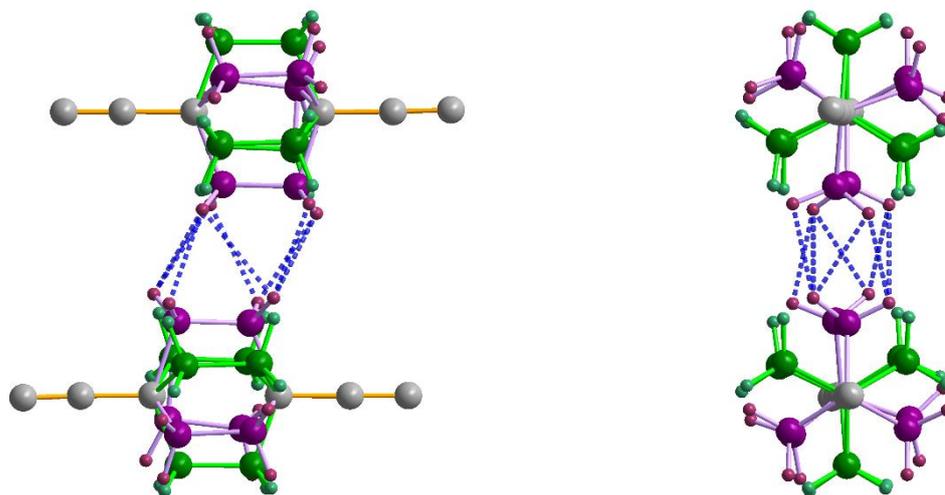


Figure 51 : Les deux positions d'équilibre observées (en vert, la position majoritaire (88 % d'occupation) et la position minoritaire en violet (12 % d'occupation)).

En ce qui concerne les positions majoritaires, elles ne présentent pas d'interactions intermoléculaires courtes puisque la plus courte distance $H \cdots H$ est de 2.692 Å. (Figure 52)

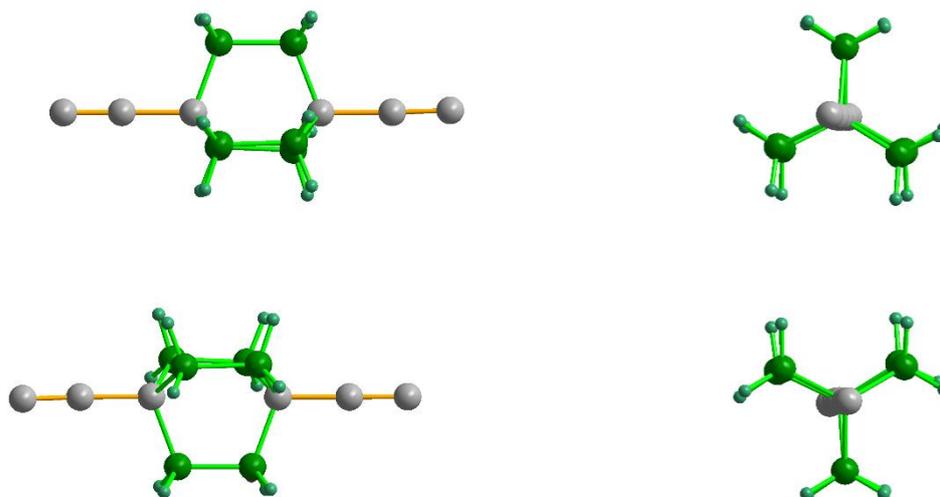


Figure 52 : Position majoritaire des rotors dans la structure à température ambiante (représentation de deux molécules voisines dans la maille ; les deux fragments sont alors trop éloignés pour qu'une interaction soit observable).

A contrario, il est important de noter que dans le cas où les deux rotors se trouvent dans la position minoritaire, il existe des interactions courtes entre les protons des rotors de deux molécules voisines influençant la dynamique des rotors. Typiquement, pour qu'une interaction soit possible entre protons de rotors voisins, il est admis qu'ils doivent se trouver à une distance inférieure à 2.4 Å (ce qui correspond à la somme de deux rayons de van der Waals de l'atome d'hydrogène). Ainsi, on peut noter la présence de huit distances H...H courtes (Figure 53) qui permettent d'envisager une interaction entre rotors voisins et qui vont jouer un rôle décisif sur l'interprétation de la RMN du solide de ce matériau.

Liste des distance H...H :

2.225 Å

2.278 Å

2.103 Å

2.241 Å

2.330 Å

2.225 Å

2.277 Å

2.103 Å

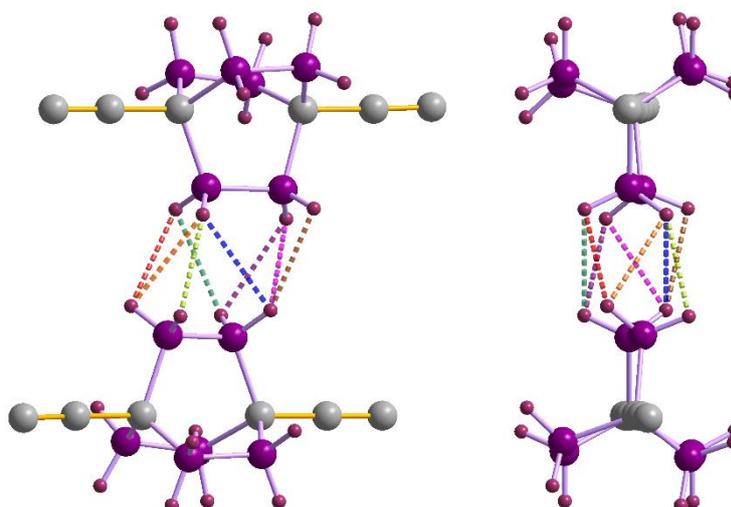


Figure 53 : Liste des interactions courtes H...H entre rotors voisins ($d < 2.4 \text{ \AA}$).

La dynamique de cette phase ayant été étudiée en détail par la RMN du solide (cf. Chapitre 4) sous la forme d'un échantillon polycristallin (dans le but de moyennner l'orientation des rotors au sein de l'échantillon analysé, et ainsi de ne pas avoir à se soucier de l'orientation du champ magnétique par rapport aux rotors de la structure lors des mesures), l'idée de réaliser cette étude sur un échantillon monocristallin fut évoquée afin de pouvoir mesurer la variation des valeurs de temps de relaxation en fonction de l'orientation du champ magnétique par rapport aux rotors du cristal. Mais pour que cela soit envisageable et mesurable dans une durée raisonnable, il est nécessaire de disposer d'un échantillon monocristallin du plus grand volume possible disposant d'une masse de l'ordre de plusieurs milligrammes au moins. Or, la recristallisation rapide du composé ne permet l'obtention que de cristaux de tailles très insuffisantes pour réaliser une étude RMN du solide sur monocristal.

c - Structure de la Phase Thermodynamique

Pour permettre l'obtention de cristaux plus imposants, un ralentissement de la vitesse de cristallisation a donc été envisagé. Pour cela, la solution d'acétonitrile est laissée dans le bain d'huile et le retour à température ambiante est réalisé en 6-7 heures. Ce changement de vitesse de refroidissement permet bien d'augmenter la croissance des cristaux obtenus mais pas seulement. En y regardant de plus près, les nouveaux cristaux obtenus ont une forme de losange bien plus prononcée que pour les cristaux obtenus par recristallisation rapide et sont globalement plus fins (Figure 54). Cette observation laisse penser qu'une modification de l'organisation des molécules a lieu lors de la cristallisation lente.

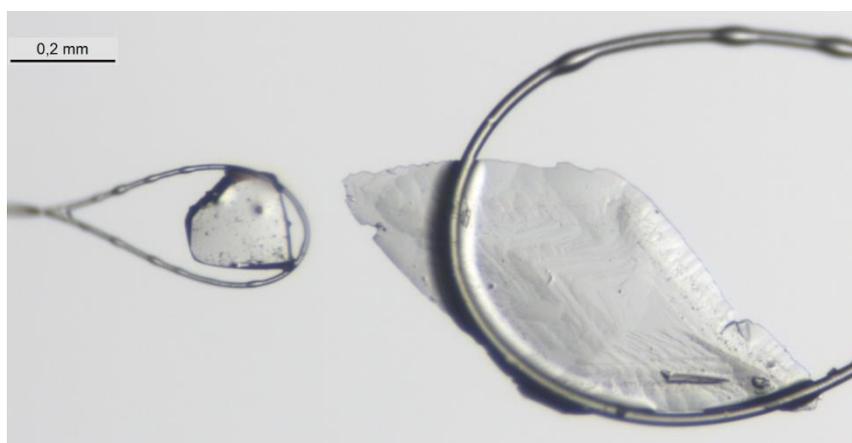


Figure 54 : Formes des cristaux obtenus lors de la recristallisation du DbBCOpy dans l'acétonitrile (à gauche : recristallisation rapide ; à droite : recristallisation lente).

Cette hypothèse fut confirmée lorsqu'une mesure des paramètres de mailles des nouveaux cristaux obtenus montra une modification significative des paramètres de maille (Tableau 4) et donc l'existence d'un polymorphe de la première phase cristalline connue. Cette modification de maille se traduit notamment par une augmentation de 5.29 Å du paramètre a , une diminution de 2.25 Å de b et une augmentation de 2.00 Å de c , ce qui provoque une légère augmentation de 41.41 Å³ du volume de maille.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume de maille (Å ³)
Phase cinétique	31.539	8.3673	10.2441	2682.28
Phase Thermodynamique	36.831	6.1181	12.2456	2723.69

Tableau 4 : Paramètres de maille des deux phases cristallines du DbBCOpy à température ambiante.

Bien que l'enregistrement des structures cristallines soit généralement de meilleure qualité à basse température, celui de la phase cinétique avait été réalisé à température ambiante. Afin de garder une cohérence dans les données, un enregistrement à température ambiante fut privilégié pour la phase thermodynamique. Cela permet d'éviter la contraction de volume de la maille dû au froid, mais aussi la disparition de positions d'équilibre des rotors.

La résolution de la structure cristalline révèle qu'il s'agit d'un réseau 1D composé de chaînes infinies organisées *via* un réseau d'interactions N···H entre molécules voisines (Figure 55). Ici la distance C–H···N est de 2.591 Å contre 2.931 Å dans la phase cinétique. Tout comme la première phase, le groupe d'espace trouvé est centrosymétrique C_c^2 .

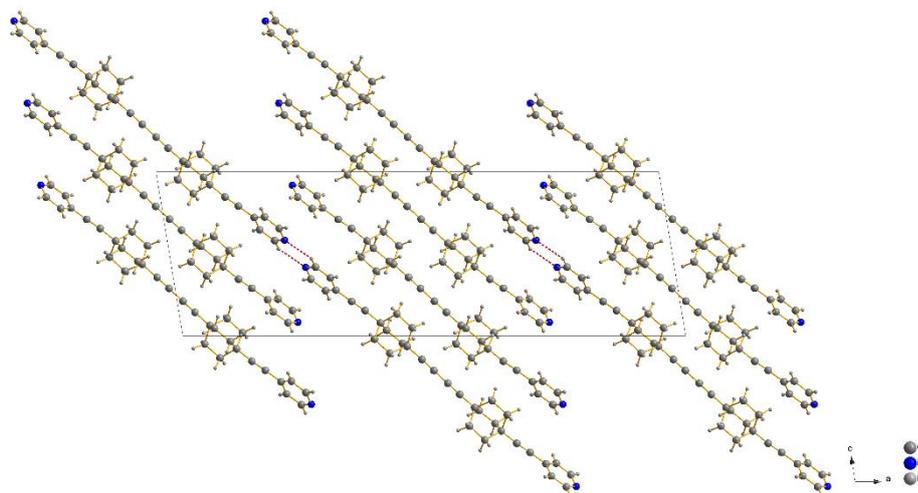


Figure 55 : Structure de la phase thermodynamique du DbBCOpy (vue suivant b).

La différence majeure entre les deux phases réside dans la position des chaînes de molécules les unes par rapport aux autres. En effet, en ralentissant la vitesse de formation des cristaux, les chaînes infinies de molécules ont glissé les unes par rapport aux autres d'environ 4 Å. Ce décalage s'accompagne d'une modification de l'angle formé par les pyridines d'une molécule. L'angle passe de 55.2° dans le polymorphe cinétique à 33.9° dans la phase thermodynamique. Dans cette nouvelle structure, il n'y a plus de distance H...H entre rotors voisins inférieure à 2.4 Å (elles sont toutes supérieures à 2.53 Å). Ces modifications d'agencement occasionnent, dans la phase thermodynamique, une disparition des interactions présentes dans la phase cinétique (Figure 56).

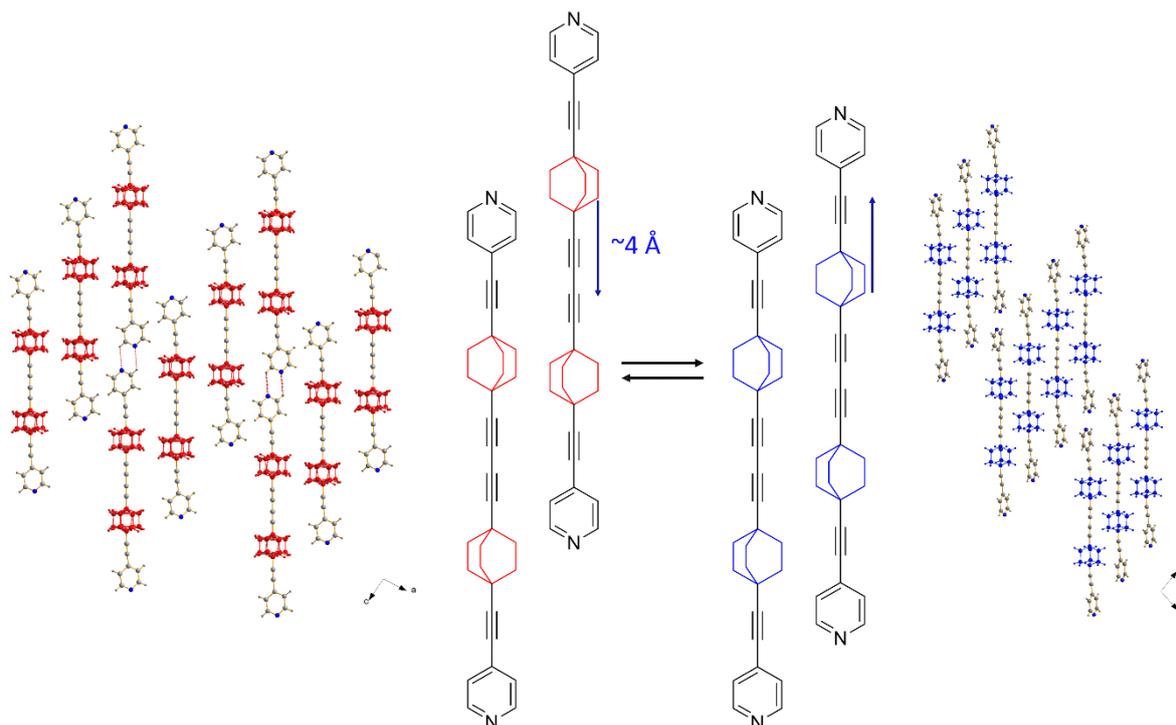


Figure 56 : Illustration du décalage réversible de 4 Å conduisant à l'obtention d'une phase cristalline différente (à gauche la phase cinétique avec le mouvement corrélé possible entre les paires de rotors ; à droite, la phase thermodynamique avec l'absence de communication entre rotors voisins).

A l'aide de la RMN du solide et des calculs d'énergie d'interactions intermoléculaires, il va être possible dans le chapitre 4 de mettre en évidence dans ce système la possibilité d'une communication de mouvement entre rotors à travers l'espace.

3 – Rotor modifié par une pyridine fonctionnelle

En 2012, le groupe de M. Ruben a décrit la synthèse et la caractérisation d'un nouveau système à transition de spin⁴⁷ incorporant le 4-éthynyl-2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine comme fonction coordinante.

⁴⁷ I. Salitros, O. Fuhr, A. Eichhofer, R. Kruk, J. Pavlik, L. Dlhán, R. Boca, M. Ruben, *Dalton Transactions*, **2012**, 41, 5163-5171.

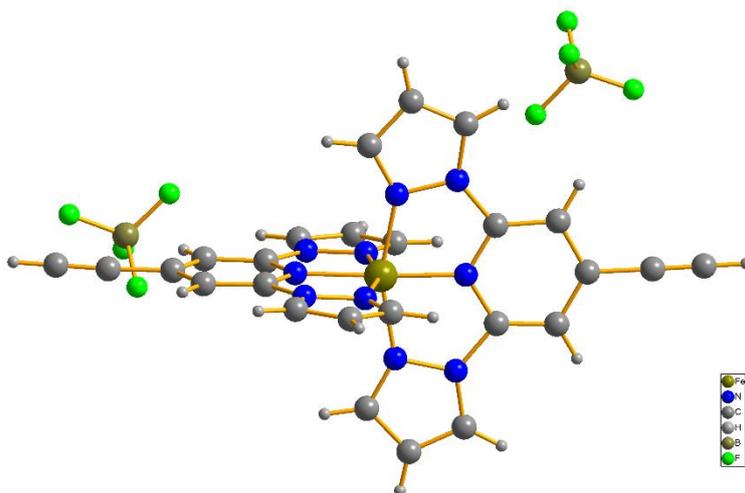


Figure 57 : Système à transition de spin décrit par le groupe de Mario Ruben incorporant le motif 4-éthynyl-2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine.

Nous avons donc choisi de greffer cette pyridine fonctionnelle sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**. La réaction permettant de conduire au dérivé symétrique est un couplage de Sonogashira entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** et le 4-iodo-2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine⁴⁸ (précurseur préalablement préparé par Diana Brânzea). Cette réaction se déroule dans les conditions classiques pour cette réaction, à savoir, en présence d'une quantité catalytique de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ et de CuI , dans la triéthylamine dégazée et chauffée à 60°C . Après 5 heures d'agitation, une extraction et une chromatographie sur gel de silice, le produit est isolé avec un très bon rendement de 91% (Schéma 17).

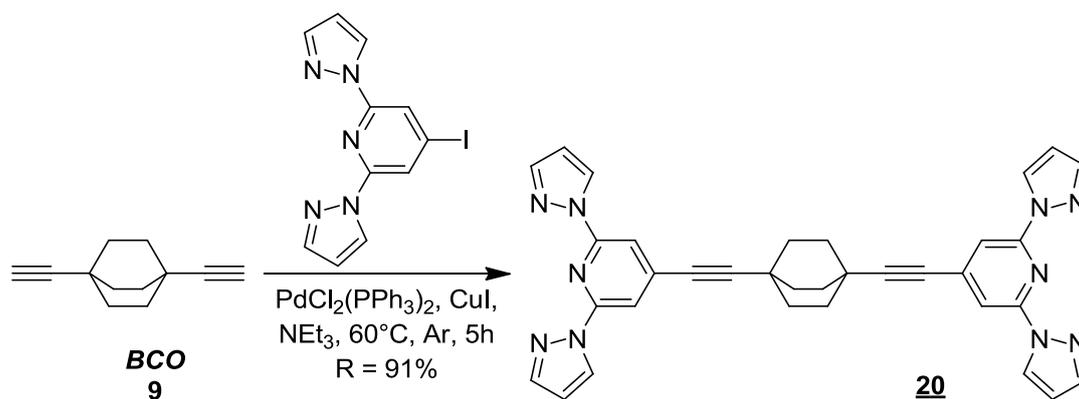


Schéma 17 : Synthèse du 1,4-bis((2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine-4-yl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octane **20**.

⁴⁸ R. Chandrasekar, F. Schramm, O. Fuhr, M. Ruben, *Eur J Inorg Chem* **2008**, 2649-2653.

Il a été possible d'obtenir des cristaux de ce composé, et d'en déterminer la structure cristalline par diffraction des rayons X. Les cristaux se présentent sous la forme de rhomboédres transparents. Le composé cristallise dans le groupe d'espace trigonal $P3_12$. Lors de la résolution de la structure, les atomes d'hydrogène ont été introduits dans les positions calculées. Mais avant cela, il a été nécessaire de discriminer les atomes d'azotes des atomes de carbone sur les unités pyrazoles (du fait que les pyrazoles peuvent tourner autour de la liaison $C_{\text{pyridine}}-N_{\text{pyrazole}}$). Comme l'azote et le carbone présentent sensiblement la même densité électronique, il est difficile de les discerner lors de l'affinement. Pour cela les longueurs de liaisons au sein de la structure ont été étudiées afin de tenter d'apporter une réponse.

Nous ne verrons que les longueurs de liaisons d'une moitié de molécule car la maille ne contient qu'une demi-molécule indépendante (Figure 58). L'autre moitié étant générée par les éléments de symétrie de la maille.

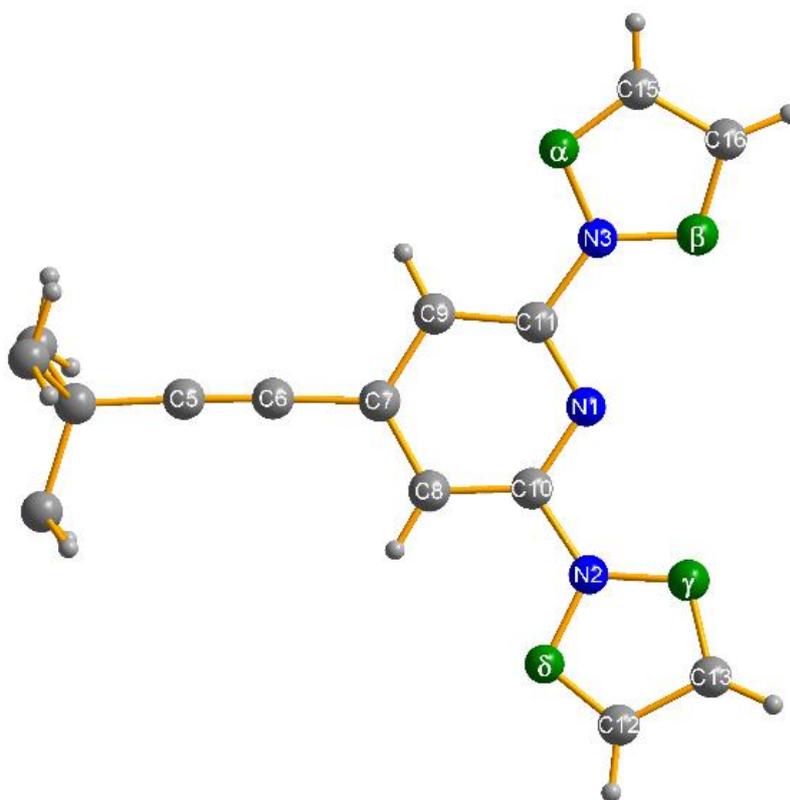


Figure 58 : Demie molécule de 1,4-bis((2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine-4-yl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octane avec en vert les atomes incertains α , β , γ , δ (soit carbone, soit azote).

Au premier regard (Tableau 5), l'analyse des longueurs de liaisons ne permet pas de se prononcer sur l'orientation des cycles pyrazoles de la molécule dans la structure cristalline, car les liaisons C...N et N...N (simples, doubles) sont généralement de longueurs très proches. De plus, du fait de la conjugaison, les liaisons C...C ne sont pas des « vraies » liaisons simples ou doubles, mais présentent des longueurs intermédiaires (pour rappel, une liaison C–C présente une longueur d'environ 1,54 Å et une liaison C=C environ 1,34 Å).

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)	Type de liaison
C ₁₁ –N ₃	1.4107(29)	C ₁₀ –N ₂	1.4070(28)	C–N
N ₃ – α	1.3659(32)	N ₂ – δ	1.3586(33)	C–N ou N–N
N ₃ – β	1.3602(36)	N ₂ – γ	1.3625(33)	C–N ou N–N
α –C ₁₅	1.3424(35)	δ –C ₁₂	1.3177(36)	C=N ou C=C
C ₁₆ – β	1.3696(36)	C ₁₃ – γ	1.3624(32)	C=N ou C=C
C ₁₅ –C ₁₆	1.4004(42)	C ₁₂ –C ₁₃	1.4119(43)	C–C

Tableau 5 : Longueurs des liaisons dans les unités pyrazoles du 1,4-bis((2,6-di(pyrazol-1-yl)pyridine-4-yl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (en angströms).

Il est donc nécessaire de comparer ces longueurs avec celles de composés déjà connus. La structure du précurseur iodé utilisé dans la synthèse du ligand n'est pas connue. On peut donc commencer par étudier les longueurs de liaisons du système à transition de spin décrit par le groupe de Mario Ruben⁴⁷ (Figure 59, Tableau 6).

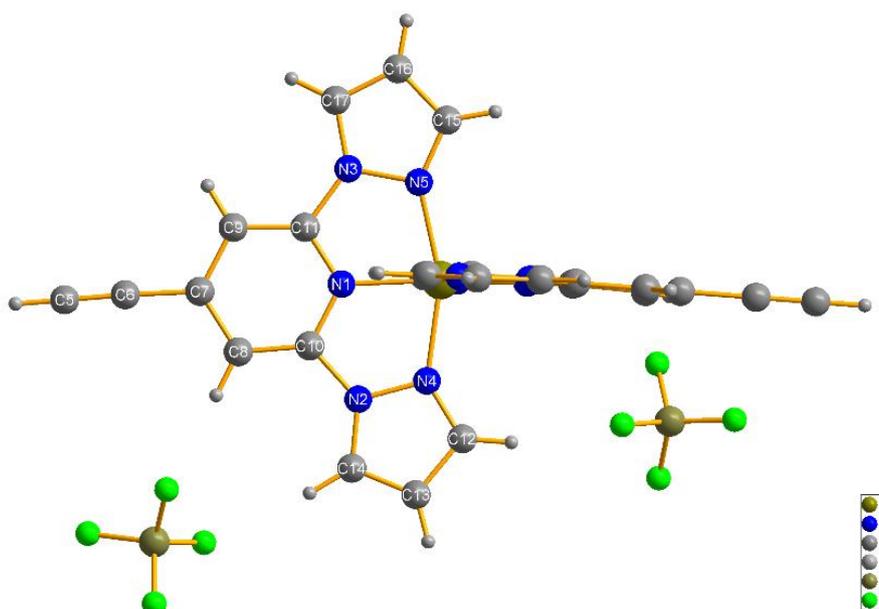


Figure 59 : Numérotation des atomes dans le complexe décrit par le groupe de Mario Ruben.

Liaison	Longueur (Å)	Liaison	Longueur (Å)
C ₁₁ -N ₃	1.4104(73)	C ₁₀ -N ₂	1.3988(81)
N ₃ -C ₁₇	1.3577(75)	N ₂ -C ₁₄	1.3546(81)
N ₃ -N ₅	1.3954(69)	N ₂ -N ₄	1.3729(79)
C ₁₇ -C ₁₆	1.3440(89)	C ₁₄ -C ₁₃	1.3405(104)
C ₁₅ -N ₅	1.3177(72)	C ₁₂ -N ₄	1.3193(82)
C ₁₅ -C ₁₆	1.3849(94)	C ₁₂ -C ₁₃	1.4140(94)

Tableau 6 : Liste des longueurs de liaisons dans le système décrit par le groupe de Mario Ruben.

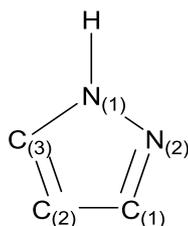
Système de M. Ruben		Ligand à base de rotor	
C _{10,11} N _{2,3}	1.3988(81) 1.4104(73)	1.4070(28) 1.4107(29)	C _{10,11} N _{2,3}
C _{12,15} C _{13,16}	1.4140(94) 1.3849(94)	1.4119(43) 1.4004(42)	C _{12,15} C _{13,16}
N _{2,3} N _{4,5}	1.3729(79) 1.3954(69)	1.3586(33) 1.3659(32)	N ₂ δ N ₃ α
N _{2,3} C _{14,17}	1.3546(81) 1.3577(75)	1.3625(33) 1.3602(36)	N ₂ γ N ₃ β
C _{13,16} C _{14,17}	1.3405(104) 1.3440(89)	1.3624(32) 1.3696(36)	C ₁₃ γ C ₁₆ β
C _{12,15} N _{4,5}	1.3193(82) 1.3177(72)	1.3177(36) 1.3424(35)	C ₁₂ δ C ₁₅ α

Tableau 7 : Comparaison des distances entre le système décrit par M. Ruben et celui à base de rotor moléculaire.

En ce qui concerne les liaisons C_{10,11}N_{2,3} dans le système de M. Ruben et le ligand à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, elles sont très proches (Tableau 7), avec une différence maximum de seulement 0.0119 Å. En ce qui concerne les liaisons C_{12,15}C_{13,16}, il est possible de noter une légère variation entre les deux systèmes puisque la plus grande différence est ici de 0.027 Å, ce qui peut être attribué à la présence du fer qui engendre une déformation des cycles pyrazoles. Cela incite donc à penser que la discrimination des azotes et des carbones dans notre ligand par comparaison avec la structure décrite par le groupe de M. Ruben n'est pas forcément judicieuse. Cette hypothèse se confirme au regard des distances

relevées pour les liaisons $N_{2\delta}$, $N_{2\gamma}$, $N_{3\alpha}$, $N_{3\beta}$ qui sont particulièrement proches les unes des autres dans le ligand à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (avec seulement 0.0073 Å de différence entre la plus grande et la plus petite valeur) alors que dans le matériau à transition de spin, les liaisons N–N et N–C présentent une légère différence de longueur. Par analogie avec le complexe de fer, on peut supposer que les liaisons $C_{13\gamma}$ $C_{16\beta}$ peuvent correspondre à des liaisons C–C, puisqu'elles sont plus longues que les liaisons $C_{12\delta}$ et $C_{15\alpha}$. De même, la longueur de la liaison $C_{15\alpha}$ est ambiguë. Elle pourrait elle aussi correspondre à une liaison C–C, mais cela viendrait contredire l'interprétation des liaisons $C_{13\gamma}$ $C_{16\beta}$.

On peut donc en conclure que les longueurs de liaisons, bien que comparables, ne permettent pas de déterminer avec certitude l'orientation des azotes dans la structure cristalline du ligand car la coordination du fer modifie la topologie des unités pyrazoles. Il est donc nécessaire de se référer à un motif plus simple, en l'occurrence le pyrazole (Tableau 8).



Longueurs des liaisons (Å)	Angles du cycle (°)
$N_{(1)}-N_{(2)} = 1.349$	$N_{(1)} = 113.0$
$N_{(2)}-C_{(1)} = 1.311$	$N_{(2)} = 104.1$
$C_{(1)}-C_{(2)} = 1.416$	$C_{(1)} = 111.9$
$C_{(2)}-C_{(3)} = 1.373$	$C_{(2)} = 106.4$
$C_{(3)}-N_{(1)} = 1.359$	$C_{(3)} = 104.5$

Tableau 8 : Longueurs de liaisons et valeurs d'angles dans le pyrazole.⁴⁹

Longueurs des liaisons (Å)	Angles du 1 ^{er} cycle (°)	Longueurs des liaisons (Å)	Angles du 2 ^{ème} cycle (°)
$N_{3\alpha} = 1.3659(32)$	$N_{(3)} = 112.075 (234)$	$N_{2\delta} = 1.3586(33)$	$N_{(2)} = 112.212 (203)$
$\alpha C_{15} = 1.3424(35)$	$\alpha = 103.790 (207)$	$\delta C_{12} = 1.3177(36)$	$\delta = 103.785 (255)$
$C_{15}C_{16} = 1.4004(42)$	$C_{(15)} = 112.094 (231)$	$C_{12}C_{13} = 1.4119(43)$	$C_{(12)} = 112.889 (268)$
$C_{16\beta} = 1.3696(36)$	$C_{(16)} = 104.994(275)$	$C_{13\gamma} = 1.3624(32)$	$C_{(13)} = 104.094 (261)$
$\beta N_3 = 1.3602(36)$	$\beta = 107.036 (212)$	$\gamma N_2 = 1.3625(33)$	$\gamma = 107.015 (234)$

Tableau 9 : Récapitulatif des distances et valeurs d'angles dans le ligand.

⁴⁹ T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Hetero Cycles (Second Edition)*, Ed. Wiley-VCH, **2003**, 179-180.

Ce sont tout d'abord les valeurs des angles qui permettent de conclure sur la nature des atomes α , β , γ , δ . En effet, dans le pyrazole de référence, on peut noter la valeur d'un angle particulièrement grand par rapport aux autres : l'angle formé par les atomes $N_2C_1C_2$, avec une valeur de 111.9° (Tableau 8). La valeur de cet angle coïncide avec celui qui peut être mesuré dans le ligand à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane au niveau des atomes C_{12} et C_{15} . On considère que cela implique une orientation des unités pyrazoles de la molécule telle que α et δ soient des azotes et β et γ des carbones. Cette hypothèse se confirme au regard des valeurs de longueur de liaison ; notamment la liaison la plus courte du pyrazole non fonctionnalisé (N_2-C_1) qui concorde avec les liaisons du ligand αC_{15} et δC_{12} ; et de la liaison la plus longue du pyrazole (C_1-C_2) qui correspond aux liaisons les plus longues présentes dans les pyrazoles du ligand ($C_{12}C_{13}$ et $C_{15}C_{16}$).

De là, il est donc possible de conclure que les quatre unités pyrazoles de la molécule dans la structure cristalline ont leurs azotes orientés vers l'extérieur de la molécule contrairement à l'orientation prise dans le complexe de fer décrit par le groupe de M. Ruben.

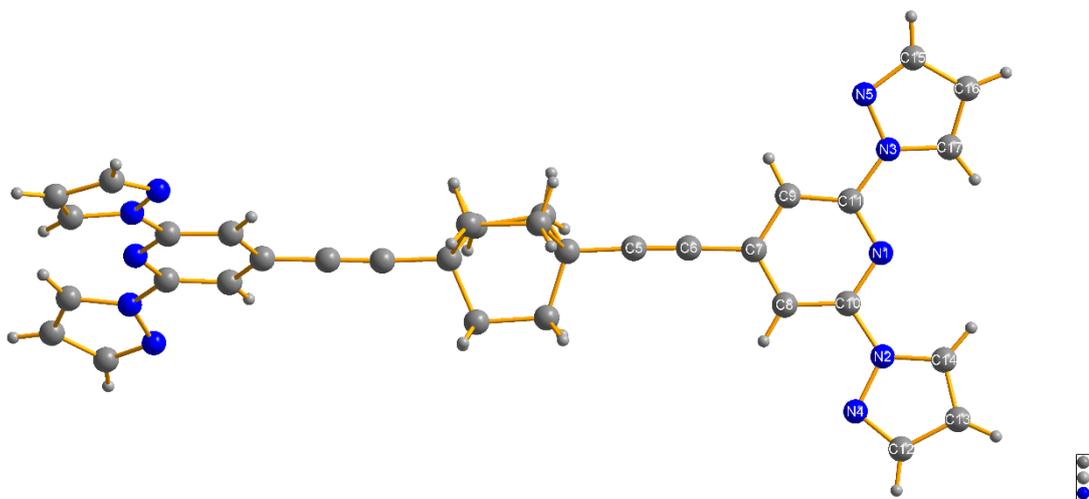


Figure 60 : Allure de la molécule complète après affinement.

Différentes expériences de complexation avec différents métaux ont été réalisées mais sans succès, car chaque tentative n'a mené qu'à l'obtention de cristaux du ligand seul sans le moindre métal. Nous avons essayé avec le zinc, le cobalt et le manganèse, et des mélanges Zinc/Argent, Manganèse/Argent et Cobalt/Argent. Ces trois derniers essais avaient pour but de réaliser des systèmes analogues à ceux obtenus précédemment à base de BCOpy₂ et de Fer présentant des propriétés de transition de spin (Figure 61).

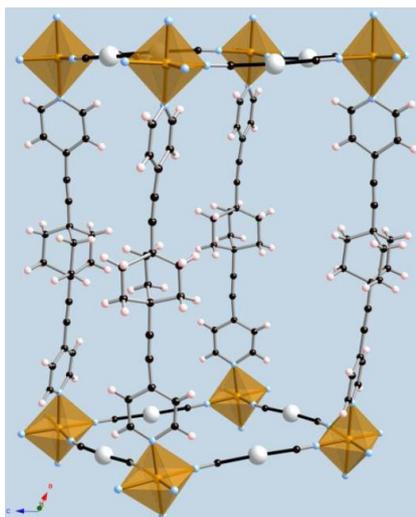


Figure 61 : Système $[\text{Fe}(\text{II})][\text{BCOpy}_2][\text{Ag}(\text{CN})_2]_2$ déjà connu.

4 – Systèmes à base d'un diacide étendu

Le 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane ($\text{BCO}(p\text{-PhCOOH})_2$ **22**) est un composé déjà connu mais n'a été que peu exploité par le passé. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à obtenir des réseaux de coordination mettant en jeu divers cations métalliques, mais aussi à des expériences d'électrocrystallisation, afin de tenter d'obtenir des systèmes conducteurs analogues à ceux obtenus précédemment avec l'acide 3', 3'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diyl)dipropiolique (BABCO)⁵⁰.

a – Synthèse du ligand

Cette molécule est obtenue en deux étapes à partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**, ce qui en fait un ligand à onze étapes au total (Schéma 18). Pour l'obtenir, un double couplage de Sonogashira est réalisé entre le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** et le 4-iodobenzoate de méthyle commercial. La réaction est mise en œuvre dans la triéthylamine dégazée, en présence d'une quantité catalytique d'iodure de cuivre et de palladium (0) tétrakis(triphénylphosphine). Après 10 h de chauffage à 60 °C, la réaction est achevée, et permet l'obtention du diester qui doit ensuite subir une réaction de

⁵⁰ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.

saponification afin de déprotéger les acides carboxyliques et d'obtenir le ligand cible avec un rendement de 95%.

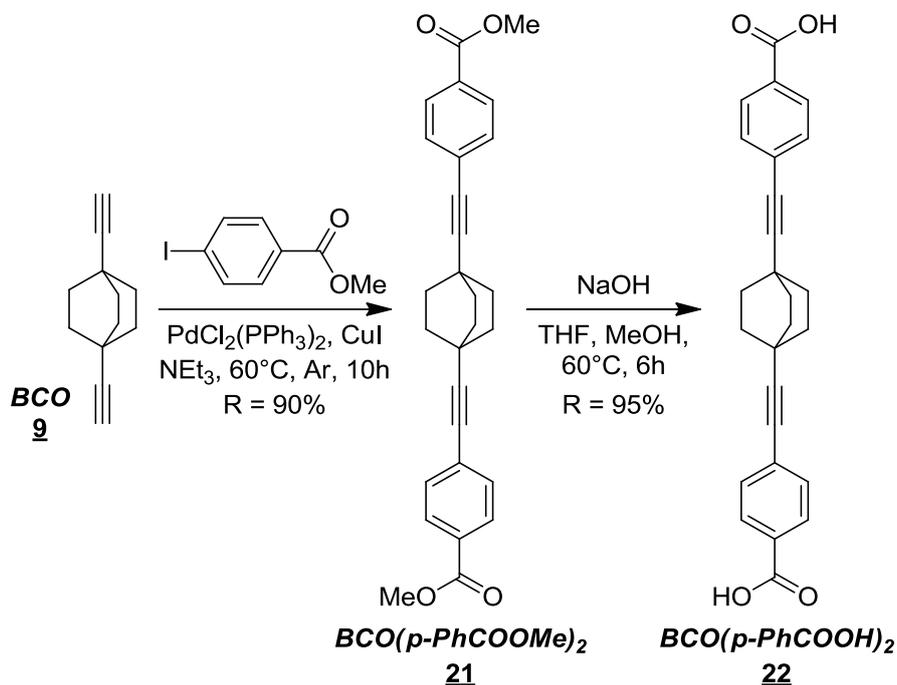


Schéma 18 : Synthèse de l'acide 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoïque 22.

b – Utilisation de métaux pour l'obtention de réseaux de coordination

Les acides carboxyliques sont d'excellentes fonctions coordinantes, c'est pourquoi tenter d'obtenir des systèmes organisés à partir de ce ligand et de métaux peut sembler tout à fait envisageable.

α – Systèmes déjà obtenus et nouvelles tentatives de complexation

Ce ligand avait déjà permis, dans le cadre d'une collaboration entre Diana Branzea et Cyprien Lemouchi, l'obtention d'un réseau 2D à base d'un complexe bimétallique de manganèse et de cuivre (Figure 62).

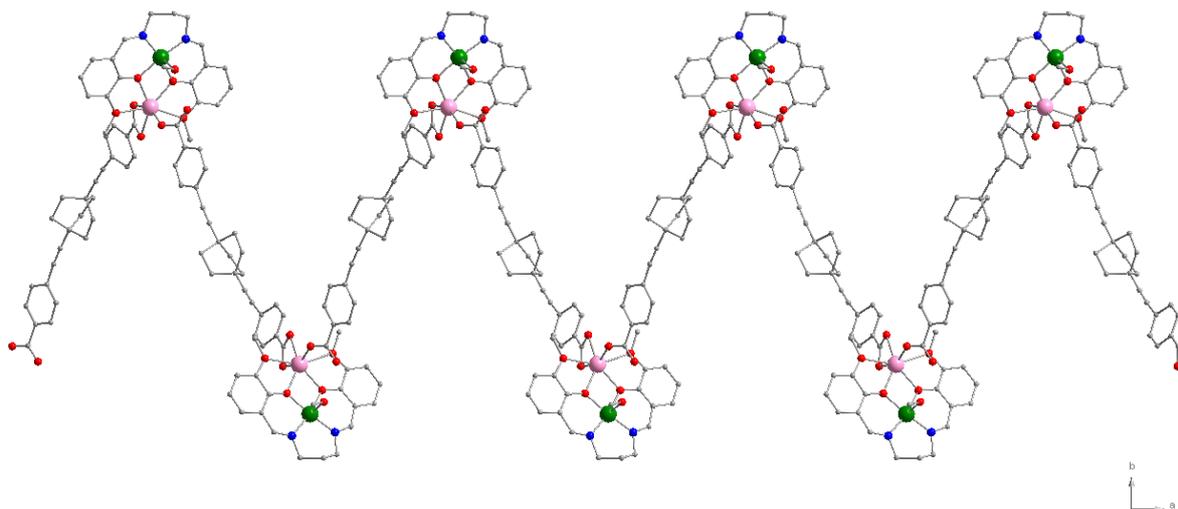


Figure 62 : Système bimétallique de Manganèse et de cuivre précédemment décrit.

Néanmoins aucun autre essai n'avait été réalisé avec d'autres métaux pour obtenir une série de réseaux à partir de ce ligand. Les méthodes d'obtention de polymères de coordination sont variées, mais on peut retenir trois grandes techniques : la méthode solvothermale, les diffusions lentes et les évaporations lentes.

La méthode solvothermale est relativement répandue. Elle consiste à utiliser une bombe contenant une solution du ligand avec le cation métallique. Ce mélange est alors généralement chauffé et mis sous pression suivant des rampes de programmation qui demandent des optimisations. Le principal avantage de cette technique réside dans le fait qu'elle peut permettre l'obtention rapide de cristaux de taille analysable par diffraction des rayons X. Mais cette technique présente aussi deux inconvénients majeurs dans notre cas. Le premier est la nécessité d'avoir un ligand organique qui va résister aux conditions mises en œuvre lors de la synthèse solvothermale. Le second est que de nombreux essais sont parfois nécessaires pour mettre au point les conditions expérimentales. Tous ces essais vont nécessiter une quantité non négligeable de ligand sans pour autant engendrer de résultats.

C'est pour ces raisons que l'utilisation de diffusions lentes semble être une bonne alternative. En effet, cette méthode ne nécessite qu'une très petite quantité de composé organique (de l'ordre de quelques milligrammes). Elle est généralement mise en œuvre dans des tubes à essai ou bien des tubes en H. Le cation et le ligand sont dissous dans deux phases différentes disposées l'une au-dessus de l'autre. La diffusion lente des espèces (cation et

ligand) vers l'interface et leur organisation sous forme de cristaux peuvent être particulièrement longs (parfois plusieurs semaines), ce qui constitue la plus grande limitation de cette technique.

C'est pour cela que la méthode d'évaporation lente peut apparaître comme une bonne alternative. En effet, tout comme la diffusion lente, elle ne nécessite qu'une faible quantité de produit. Cette technique peut cependant s'avérer trop rapide pour permettre la formation de cristaux.

Ces trois techniques ont été explorées avec ce ligand et avec un grand nombre de métaux : nickel, cobalt, palladium, argent, cadmium, gadolinium, cuivre et zinc. Seul les essais engagés avec le nitrate de cuivre (II) (diffusions lentes) d'une part et le nitrate de zinc (II) (diffusions lentes et conditions solvothérmiques) d'autre part ont permis d'obtenir des résultats encourageants.

β - Système de cuivre

La synthèse de ce système est inspirée de celle décrite par Qiaowei Li *et al.* en 2010.⁵¹ Dans cet article, les auteurs décrivent l'obtention d'un système cristallin à base de cuivre incorporant un ligand linéaire fonctionnalisé par deux acides carboxyliques. Cela leur a permis d'obtenir une architecture cristalline incorporant un caténane sur le ligand (Figure 63).

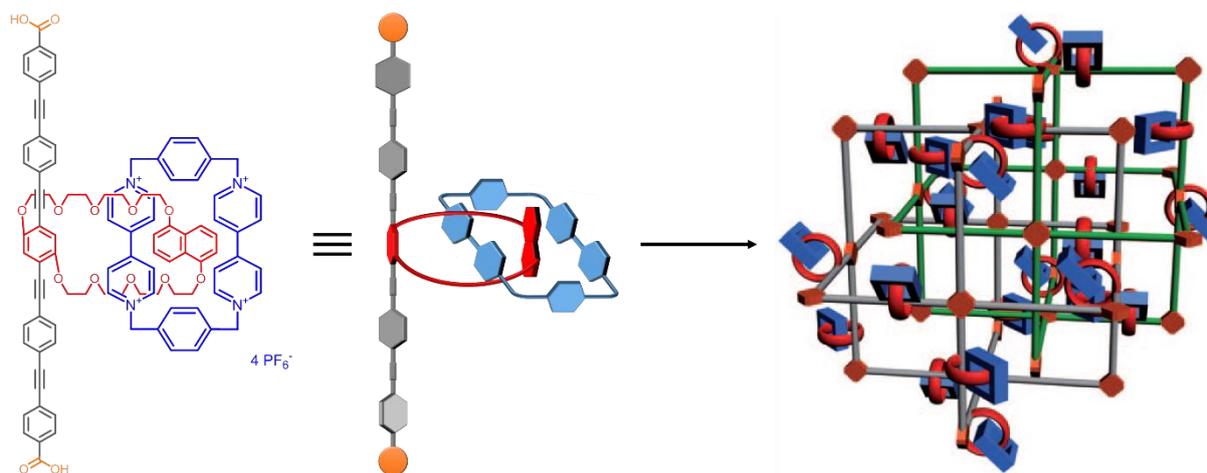


Figure 63 : Ligand et structure décrits par Qiaowei Li.

⁵¹ Q. W. Li, C. H. Sue, S. Basu, A. K. Shveyd, W. Y. Zhang, G. Barin, L. Fang, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, 6751-6755.

Pour obtenir leurs cristaux, les auteurs décrivent un protocole dans lequel le ligand est mis en solution avec du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange eau/DMF/éthanol (1/1.5/1.5) et chauffé six jours à 85°C . Cette technique ne nous a pas permis d'obtenir de cristaux. C'est pourquoi nous avons essayé par diffusion lente, en conservant le même mélange de solvants, l'eau servant à solubiliser le nitrate de cuivre (II), le DMF permettant la solubilisation du ligand et l'éthanol la connexion entre les deux phases. Après environ un mois, des cristaux bleus peuvent ainsi être récupérés. Ils se présentent sous la forme de pavés bleus collés entre eux en oursins et facilement isolables. (Figure 64)

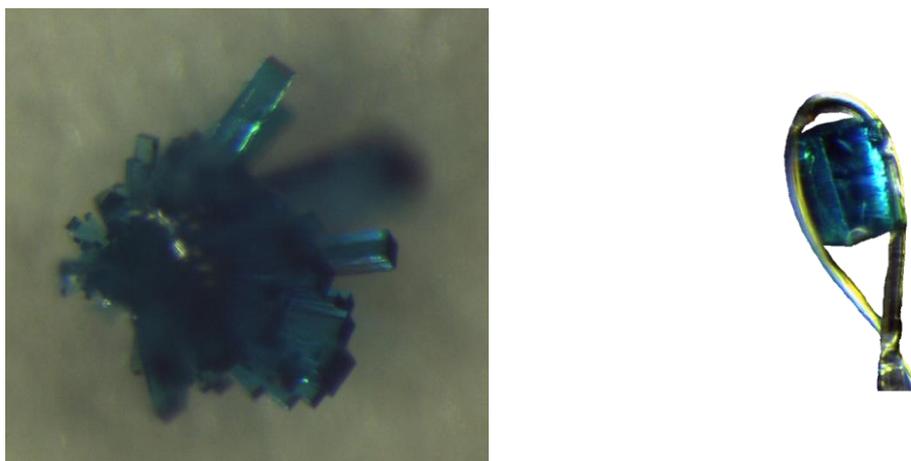


Figure 64 : Oursin de cristaux (à gauche) ; Photo du cristal utilisé pour la résolution de la structure (à droite).

L'étude par diffraction des rayons X des cristaux obtenus a été réalisée à 200 K afin d'améliorer la résolution et diminuer le temps d'enregistrement. La résolution de la structure cristalline révèle qu'il s'agit d'un réseau 2D. Chaque couche est en fait un quadrillage dans lequel les carboxylates formés *in-situ* se coordinent à un dimère de cuivre. Cela engendre la création d'un réseau dans lequel les rotors sont orthogonaux les uns par rapport aux autres. (Figure 65)

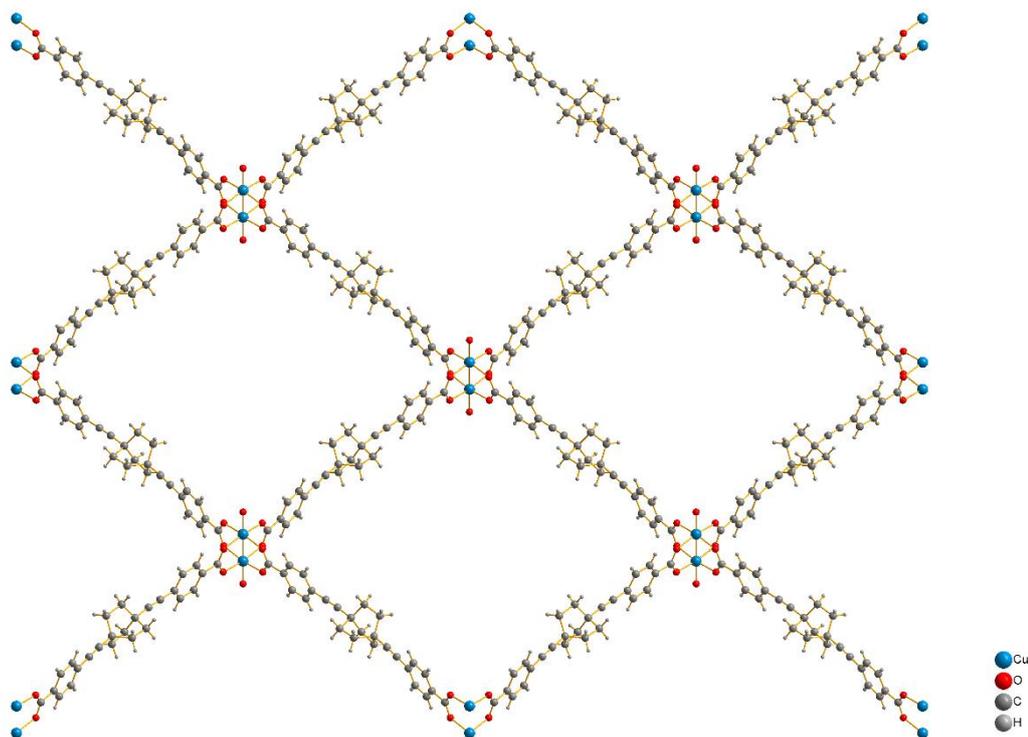
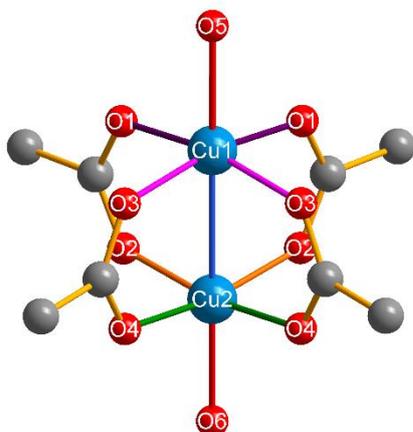


Figure 65 : Réseau 2D obtenu entre le BCO(*p*-PhCOOH)₂ **22** et le Cu(NO₃)₂.6H₂O.

Au niveau du centre métallique, on peut donc observer la présence d'un dimère de cuivre (II). Ce motif est communément appelé « paddle-wheel » dans la littérature. La principale condition pour les obtenir étant que l'atome possède des orbitales d ; c'est un motif que l'on peut retrouver avec un grand nombre de métaux différents (Cu, Zn, Mo, Pt, Ni, Co,...). Ainsi, plus de 4000 composés incorporants ce type de dimères pouvaient être recensés en 2003.⁵²

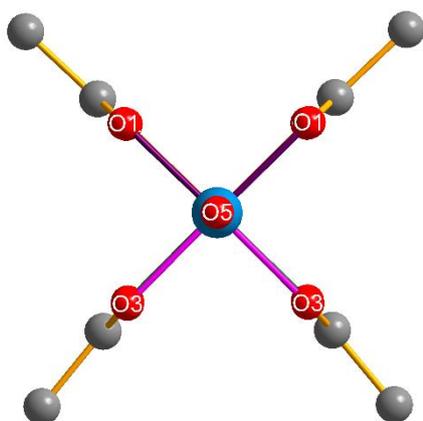
Ici chaque atome de cuivre présente un environnement octaédrique. Néanmoins, cet octaèdre est déformé par effet Jahn-Teller, ce qui se traduit par un allongement des distances Cu–Cu et Cu–H₂O par rapport aux distances Cu–O_(carboxylate). (Tableau 10) Dans notre cas, les deux atomes de cuivres se trouvent à une distance de 2.617 Å. Cette distance est une distance classique dans le cas des paddle-wheel de cuivre qui se situe généralement aux environs de 2.7 Å. En ce qui concerne les oxygènes des fonctions acides carboxyliques, ils se situent en moyenne à une distance de 1.960 Å. Enfin, les molécules d'eau situées dans la position apicale des cuivres se trouvent à une distance plus grande de 2.168 Å.

⁵² M. Koberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Dalton T* **2011**, 40, 6834-6859.



Atomes	Distance (en Å)
Cu(1)–Cu(2)	2.617
Cu(1)–O(1)	1.982
Cu(2)–O(2)	1.946
Cu(1)–O(3)	1.970
Cu(2)–O(4)	1.941
Cu(1)–O(5)	2.182
Cu(2)–O(6)	2.153

Tableau 10 : Longueurs des différentes liaisons dans le dimère de cuivre(II).



Angle	Valeur (en degrés)
O(3)Cu(1)O(3)	88.499°
O(1)Cu(1)O(1)	90.623°
O(2)Cu(2)O(2)	90.027°
O(2)Cu(2)O(4)	89.055°
O(4)Cu(2)O(4)	89.759°
O(5)Cu(1)O(1)	95.274°
O(5)Cu(1)O(3)	96.687°
O(6)Cu(2)O(2)	95.693°
O(6)Cu(2)O(4)	95.299°

Tableau 11 : Valeurs des angles dans le dimère de cuivre(II).

Si l'on s'intéresse maintenant à l'ensemble de l'arrangement (et non plus seulement à une seule strate), on peut observer que l'empilement est un réseau interpénétré. En effet, la distance entre les atomes de cuivre étant de 24.347 Å (Figure 66)), le carré formé par les quatre ligands a une surface de presque 600 Å². Cet espace libre permet à une seconde couche, identique à la première, de s'intercaler avec un angle de 84.982° (angle formé par les cuivres de deux couches interpénétrées). Ce sont donc, dans chaque carré, quatre couches qui s'insèrent (Figure 67). L'espace restant étant occupé par des molécules de DMF.

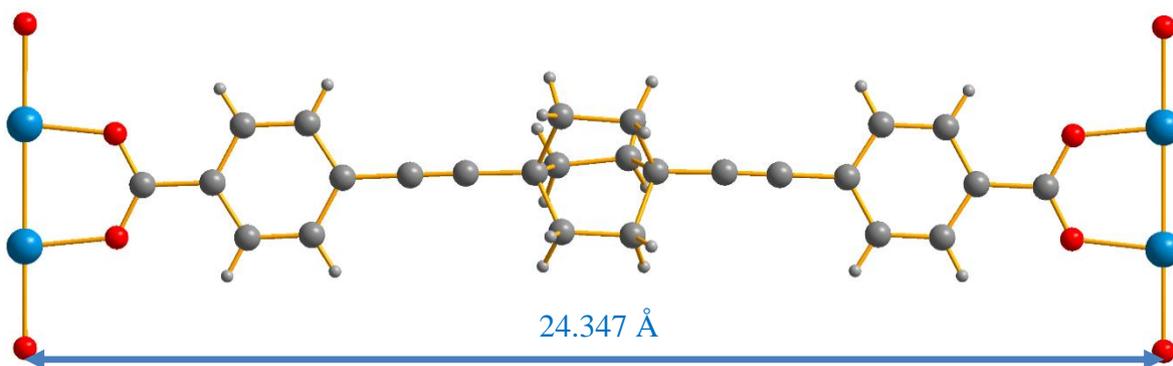


Figure 66 : Zoom sur le ligand complexé.

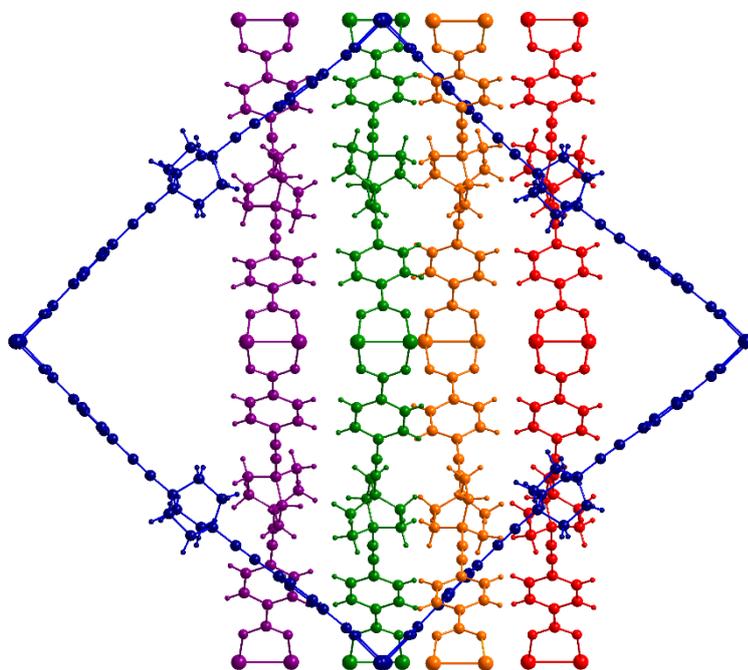


Figure 67 : Interpénétration du réseau (sans les molécules de solvants).

On peut aussi noter que, comme dans le cas du DbBCOpy, la molécule n'est pas parfaitement linéaire et présente une torsion, mais ici les deux cycles aromatiques sont coplanaires (Figure 68).

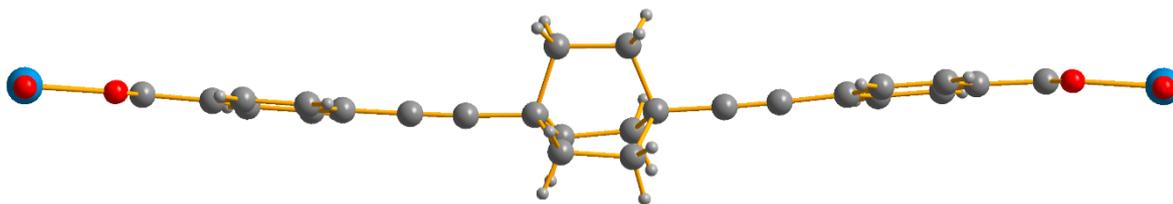


Figure 68 : Le diacide n'est pas parfaitement linéaire, mais ondule. De plus on peut noter que les deux phényles sont coplanaires.

γ – Système avec le Zinc

Le zinc est aussi connu pour être capable de former des dimères similaires à ceux obtenus avec le cuivre⁵³, mais conduit à la formation d'un système qui sera diamagnétique (car le Zn^{2+} est de configuration électronique $[Ar]3d^{10}$). Cela doit donc permettre l'étude RMN du solide, ainsi que l'étude en optique non linéaire car le système sera incolore.

C'est donc une méthode similaire à celle employée pour l'obtention du polymère de cuivre qui a été utilisée pour tenter d'obtenir la même architecture avec du zinc. A savoir, une diffusion lente mettant en jeu le nitrate de zinc hexahydraté, de l'eau pour le solubiliser et une solution de ligand dans un mélange 1 : 1 de diméthylformamide et d'éthanol. Après presque quatre mois, des paillettes incolores de taille suffisante pour permettre une expérience de diffraction des rayons X, sont récoltées (Figure 69).

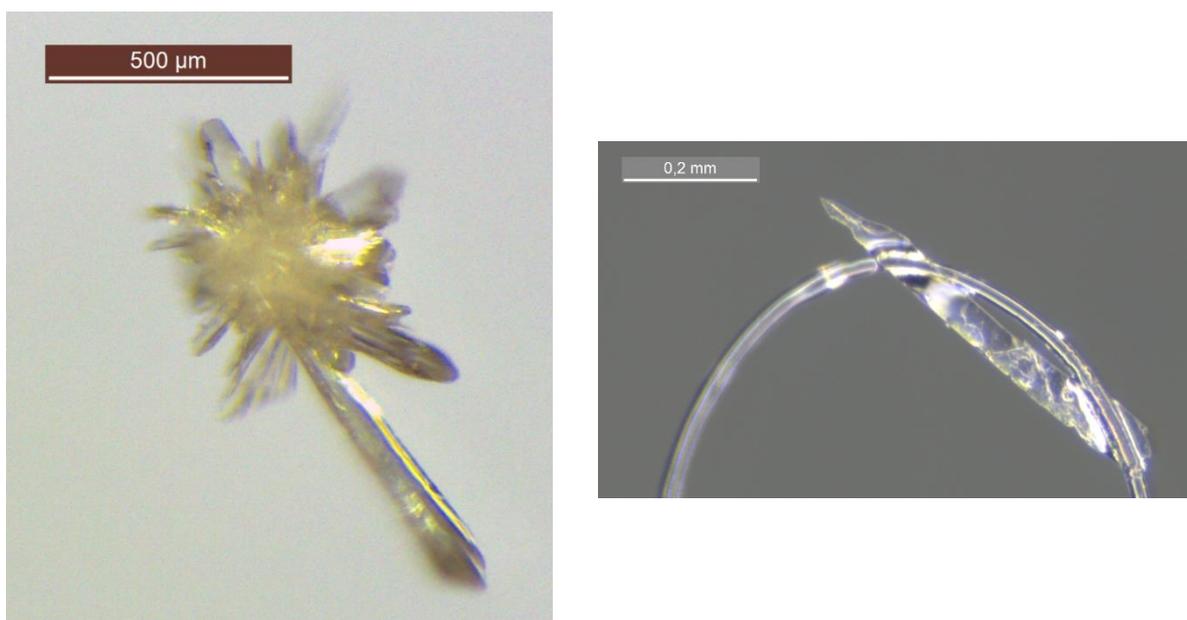


Figure 69 : Paquet de cristaux (à gauche) ; Photo du cristal utilisé pour la résolution de la structure (à droite).

⁵³ G. Li, H. W. Hou, Z. F. Li, X. R. Meng, Y. T. Fan, *New J Chem* **2004**, 28, 1595-1599.

Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur ces cristaux. Néanmoins, ils diffractent très peu et il est nécessaire de les exposer sur un temps très long pour mesurer suffisamment d'intensité diffractée. Presque cinq jours d'enregistrement à température ambiante auront été nécessaires pour avoir cette structure (là où un jour et demi avaient été nécessaires pour le complexe de cuivre). Souvent, faire une analyse à basse température permet de collecter des données de meilleure qualité. Ici, une maille à 200 K a été enregistrée, mais la simulation du θ_{\max} atteignable et de la durée d'enregistrement ne s'amélioraient pas de manière significative. C'est pour cela que l'enregistrement a été effectué à température ambiante en sachant pertinemment que les données ne seraient pas excellentes, mais quelles donneraient une bonne indication de l'organisation de la structure.

Ainsi, nous avons pu déterminer qu'il s'agit d'un réseau 2D. Le zinc, en site tétraédrique se coordine à deux carboxylates et ne donne pas de dimères. La sphère de coordination est complétée par une molécule d'eau et une molécule de diméthylformamide. Cependant, la résolution n'est pas de bonne qualité, et comme il semble y avoir beaucoup d'agitation autour du métal, la position des molécules de solvant ne peut être très clairement déterminée. En revanche, il ne fait aucun doute que les rotors sont dirigés dans deux directions orthogonales au sein de ce réseau.

En ce qui concerne la résolution de la structure au niveau du ligand, elle n'est pas mauvaise. Les motifs bicyclo[2.2.2]octanes présentent apparemment une seule position d'équilibre dans cette structure.

δ – Tentative de MOF 5 étendu

Un MOF emblématique de cette chimie est le célèbre MOF-5 dont la structure fut décrite par O. Yaghi et M. O'Keefe⁵⁴ en 1999 (Figure 70). Il s'agit d'un réseau tridimensionnel à base de clusters de zinc Zn_4O et de 1,4-diacide benzoïque. Chaque cluster coordine six carboxylates dans six directions perpendiculaires les unes par rapport aux autres, ce qui occasionne la formation d'un polymère de coordination tridimensionnel cubique.

⁵⁴ H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276-279.

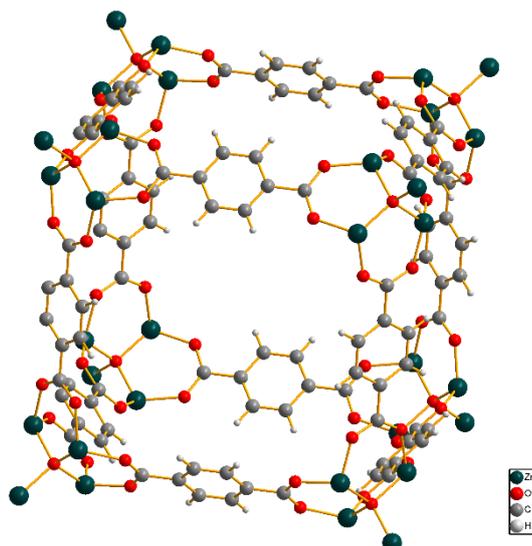


Figure 70 : Structure du MOF-5 décrite par M. O'Keefe et O. Yaghi.

Les propriétés physiques de ce réseau furent et sont encore largement étudiées notamment en ce qui concerne la catalyse⁵⁵, le stockage⁵⁶ et la séparation de gaz⁵⁷, la chromatographie⁵⁸, ou encore la dynamique⁵⁹.

Dans ce dernier domaine, partant du constat que les MOFs possèdent des architectures rigides grâce à l'arrangement de leurs métaux, ainsi qu'un volume libre suffisamment grand pour permettre aux composés organiques dynamiques d'explorer leurs différents degrés de liberté, M. Garcia-Garibay et O. Yaghi ont pu mettre en avant par des expériences de RMN du solide⁵⁹, que dans ce polymère de coordination, le motif benzénique n'est pas figé et est capable de tourner. L'énergie requise pour des sauts de 180° a ainsi pu être estimée à 11.3 ± 2 kcal.mol⁻¹, ce qui est l'ordre de grandeur des énergies permettant la rotation d'autres entités cristallines discrètes incorporant le benzène.

En 2010, le groupe de B. A. Grzybowski a décrit avec précision la méthode de synthèse solvothermale de cristaux de MOF-5 atteignant une taille importante de plusieurs millimètres (de 1x1x1 mm³ à 3x3x2 mm³)⁵⁸. Ils utilisèrent d'ailleurs ces cristaux pour réaliser avec succès la séparation sur monocristal de différents dérivés organiques colorés (Figure 71).

⁵⁵ S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal Commun* **2008**, 9, 1286-1290.

⁵⁶ D. P. Saha, Z. J. Wei, S. G. Deng, *Sep Purif Technol* **2009**, 64, 280-287.

⁵⁷ Z. X. Zhao, X. L. Ma, A. Kasik, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind Eng Chem Res* **2013**, 52, 1102-1108.

⁵⁸ S. B. Han, Y. H. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *J Am Chem Soc* **2010**, 132, 16358-16361.

⁵⁹ S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2008**, 130, 3246-3247.

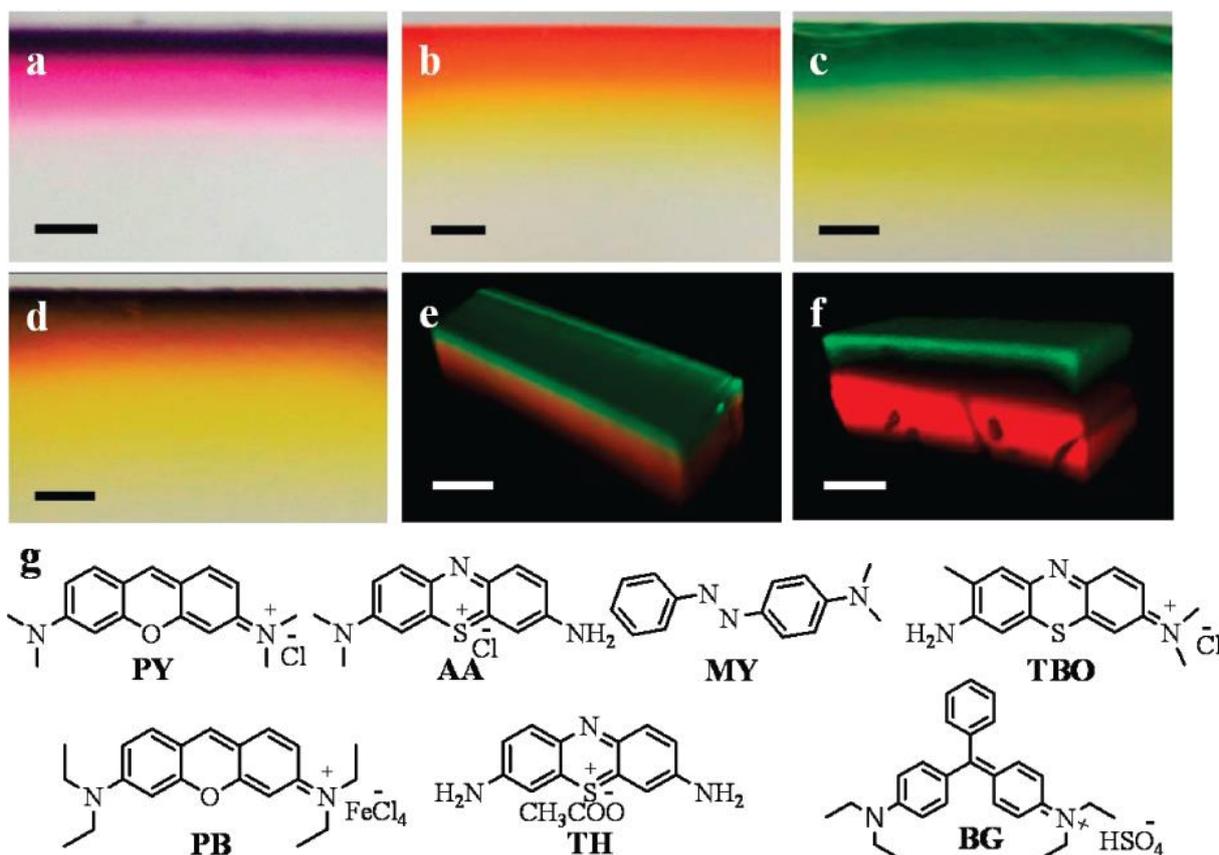


Figure 71 : Photographie de la tranche de cristaux de MOF-5 durant la séparation de différents colorants (illustrés en g), l'échelle est de 100 μm pour les images a, b, c, d et 200 μm pour e et f.⁵⁸

Le MOF-5 est donc une architecture cristalline dynamique dont les domaines d'applications sont extrêmement variés. C'est pourquoi nous avons essayé d'agrandir la taille du réseau en allongeant le ligand organique, mais aussi diminuer l'énergie d'activation et accroître la vitesse de rotation du rotor en remplaçant le benzène par un motif bicyclo[2.2.2]octane.

Pour cela, nous avons adapté la synthèse du MOF-5 décrite par Grzybowski au 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane. Bien sûr, il aurait été plus simple pour commencer, d'envisager ces réactions avec de l'acide bicyclo[2.2.2]octane dicarboxylique pour avoir le véritable analogue du MOF-5 en version bicyclo[2.2.2]octane, ou encore à partir de l'acide 3', 3'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diyl)dipropiolique. Cependant ces deux composés présentent des températures de décarboxylation trop basses pour permettre d'envisager la synthèse d'un analogue du MOF-5 les incorporant. C'est pour cela que nous avons préféré tester avec le 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane qui est certes beaucoup plus long, mais résiste beaucoup mieux au chauffage. La synthèse solvothermale est une méthode qui peut nécessiter beaucoup de mises au point en ce qui concerne les quantités engagées, les solvants, les températures (vitesse des rampes de températures, seuil et durée des paliers). En

adaptant scrupuleusement le mode opératoire décrit par Grzybowski, ce sont à chaque essai pas moins de 100 mg de ligand qui doivent être engagés, ce qui représente, après les onze étapes nécessaires à sa conception, une quantité très importante de produit. La quantité de ligand nécessaire à la mise au point des conditions expérimentales représente pour notre cas la plus grosse limitation de la synthèse solvothermale.

Cependant, les essais réalisés se sont révélés plutôt convaincants et ont permis l'obtention de cristaux cubiques blancs. Ces cristaux sont très instables et montrent des signes d'une dégradation très rapide attribuée à l'évaporation du solvant des cavités formées par le réseau très poreux. Pour tenter de limiter cette dégradation, les cristaux furent placés dans une huile différente de la N-Paratone habituelle : la Fomblin Y. Il s'agit d'une huile fluorée qui permet généralement de piéger les solvants et d'en limiter l'évaporation afin de ralentir la dégradation des systèmes très poreux. En disposant rapidement un cristal sous un flux d'azote à 250K sur le diffractomètre, nous sommes parvenus à enregistrer une maille aux paramètres imposants qui sont en faveur de l'obtention d'une version étendue du MOF-5. Malgré l'étude à basse température, les cristaux continuent de se dégrader. De plus, du fait des très grands paramètres supposés de la maille, la source de rayons X au molybdène n'est pas la plus adaptée ($k\alpha_1\text{Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$), il serait préférable d'utiliser une source au cuivre ($k\alpha_1\text{Cu} = 1.5406 \text{ \AA}$) plus adaptée aux grands paramètres de maille, c'est pour cela que les essais d'enregistrement de structure se sont révélés infructueux.

c - Electrocrystallisation

L'électrocrystallisation⁶⁰ est une technique de choix dans la conception de matériaux cristallins permettant d'allier un donneur et un accepteur d'électron pour conférer des propriétés de conduction au système.

Classiquement l'accepteur utilisé au laboratoire est un dérivé oxydé du tétrathiafulvalène (TTF). Découverte au début des années 1970⁶¹, ce composé a connu dès 1973 avec la découverte du système TTF/TCNQ (1^{er} semi-conducteur organique)⁶² un véritable essor et connaît encore un grand engouement notamment grâce à ses propriétés

⁶⁰ P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigue, J. C. P. Gabriel, *Chem Mater* **1998**, *10*, 3005-3015.

⁶¹ F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D*, **1970**, 1453-1454.

⁶² J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 948-949.

électroniques particulières dans le domaine de la conception de matériaux^{63, 64, 65}. Le TTF présente la particularité de pouvoir s'oxyder deux fois de manières successives et réversibles pour fournir trois espèces : l'entité neutre TTF, le radical cation TTF^{•+}, et le dication TTF²⁺. Ces différents états d'oxydation sont aisément accessibles et stables (dû à l'aromaticité que procure l'oxydation du cycle dithiolène).

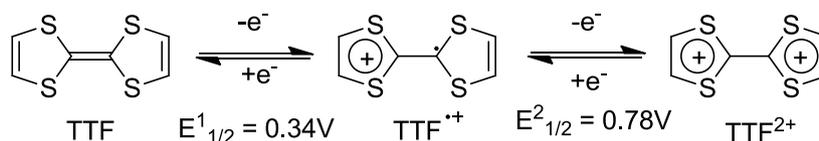


Schéma 19 : Les oxydations successives du motif tétrathiafulvalène (TTF).

Lors d'une expérience d'électrocristallisation, un courant est imposé entre deux électrodes, ce qui va permettre d'oxyder le TTF et en faire une entité acceptrice d'électrons. En l'associant avec un donneur d'électrons (typiquement une espèce anionique), il est possible d'obtenir la formation de matériaux cristallins au niveau de l'anode. Ces expériences sont réalisées dans des cellules compartimentées séparées par un fritté afin de permettre la diffusion des espèces. L'unité TTF est mise en solution et introduite dans le compartiment relié à l'anode du générateur, afin d'en permettre l'oxydation et ainsi former au niveau de l'électrode le radical cation. Dans le second compartiment se trouve le composé donneur d'électrons qui va pouvoir diffuser vers l'anode et s'organiser avec le TTF^{•+} pour former le matériau (Figure 72).

⁶³ P. Batail, *Chem Rev* **2004**, *104*, 4887-4890.

⁶⁴ D. Canevet, M. Salle, G. X. Zhang, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *Chem Commun* **2009**, 2245-2269.

⁶⁵ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.

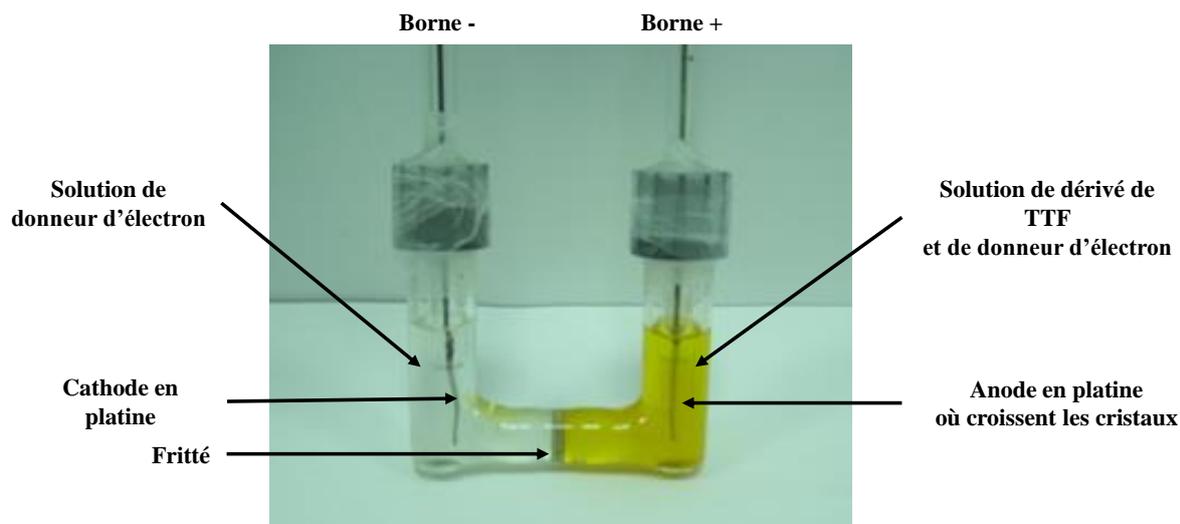


Figure 72 : Vue globale d'une cellule d'électrocrystallisation.

Ces expériences sont réalisées à courant constant, ce qui permet de connaître la quantité d'électrons fournis et d'estimer la durée requise pour l'expérience en fonction des quantités introduites. De nombreux paramètres peuvent influencer la cristallisation tels que : le choix du donneur (tous ceux que nous utilisons découlent d'une fonctionnalisation de la périphérie du TTF adaptés aux types d'interactions intermoléculaires ciblés), le choix des solvants employés, la quantité de produit engagée, le ratio de donneur/accepteur, l'intensité du courant entre les électrodes, la température et la durée d'expérience. Autant de paramètres qui peuvent rendre difficile la croissance de systèmes cristallins exploitables.

Néanmoins, cette technique a déjà donné lieu à l'obtention de résultats intéressants, avec la synthèse d'un matériau incorporant le mono-anion du 1,4-bis(carboxyéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BABCO⁻) et un amide primaire éthylènedithiotétrathiafulvalène (EDT-TTF amide primaire)⁶⁶ (Figure 73).

⁶⁶ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, 134, 7880-7891.

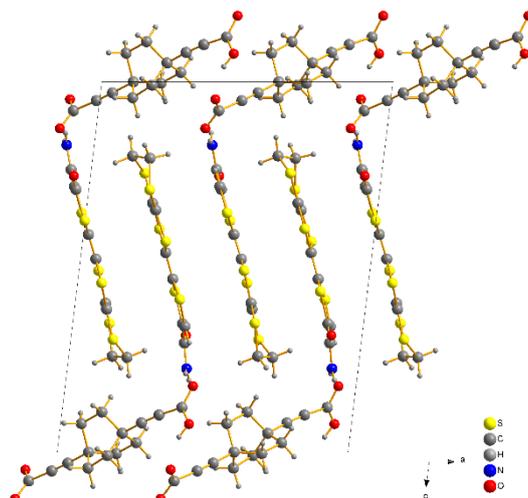


Figure 73 : Structure du système $[(EDT-TTF-CONH_2)^{2+}]_2[(BABCO)^-]$ (une couche de TTF est intercalée entre deux couches de $BABCO^-$).

L'idée générale est donc de créer des systèmes plus complexes combinant les propriétés conductrices du motif tétrathiafulvalène aux propriétés dynamiques du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Considérant le fait que les premiers systèmes ont été obtenus à partir du mono-anion du 1,4-bis(carboxyéthyne)l bicyclo[2.2.2]octane ($BABCO^-$), la première intention fut d'agrandir le réseau en augmentant la taille du dérivé de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane utilisé. C'est pour cela que nous nous sommes lancés dans des expériences faisant intervenir le mono-anion du 1,4-bis(carboxyphényléthyne)l bicyclo[2.2.2]octane.

Cet anion est obtenu d'une manière similaire à celle employée pour l'obtention du $BABCO^-$, à savoir, une réaction avec un équivalent d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) en solution dans le méthanol (Schéma 20). Les réactifs doivent être d'une grande pureté car la purification de l'anion est très sommaire (consiste juste en l'évaporation du méthanol).

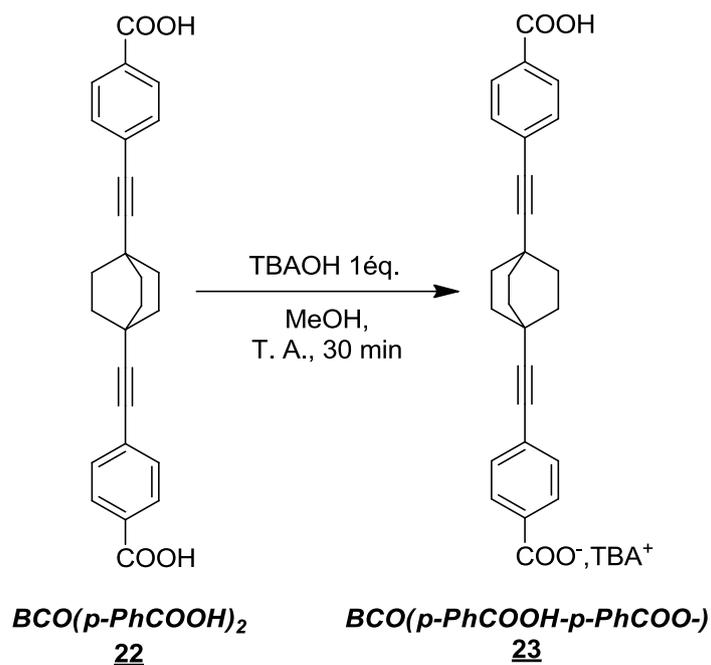


Schéma 20 : Synthèse du mono-anion du 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane.

De nombreux essais ont été réalisés avec ce composé et avec différents accepteurs d'électrons (Figure 75, Tableau 12, Tableau 13, Tableau 14, Tableau 15). Cependant, aucun système cristallin incorporant à la fois l'unité tétrathiafulvalène et l'anion n'a pu être obtenu. Bien que de nombreux cas aient donné lieu à l'obtention de minuscules aiguilles, nous ne sommes pas parvenus à en augmenter la taille pour permettre leur étude par diffraction des rayons X. Le seul cristal caractérisable obtenu s'est révélé ne contenir que le 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane, mais les cristaux se dégradent rapidement, c'est pourquoi les données acquises par diffraction des rayons X ne sont pas de bonne qualité. On peut juste deviner la présence de deux positions d'équilibre pour le rotor et une organisation 1D sous la forme de chaînes infinies dominées par des liaisons hydrogènes.

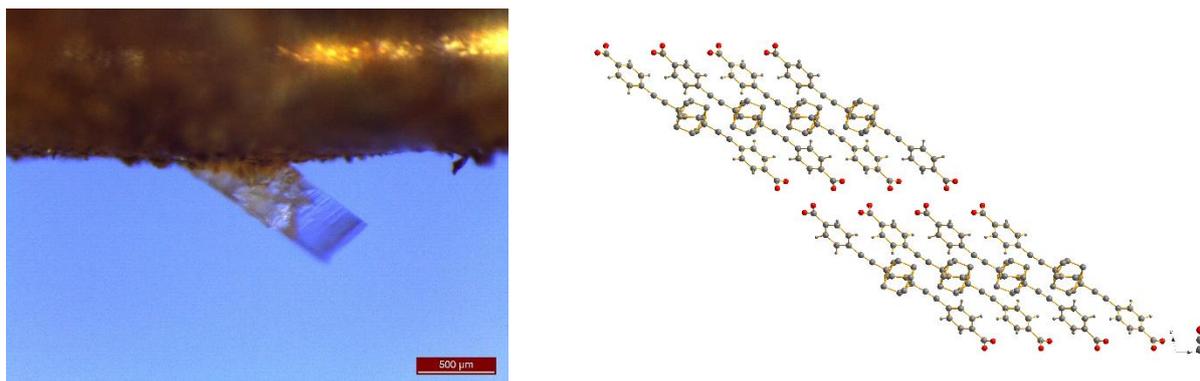


Figure 74 : Photo du cristal sur l'électrode de platine (à gauche) et image de la structure faisant apparaître des chaînes infinies qui doivent être organisées par liaisons hydrogènes (le manque de résolution ne permet pas de déterminer avec précision la structure) (à droite).

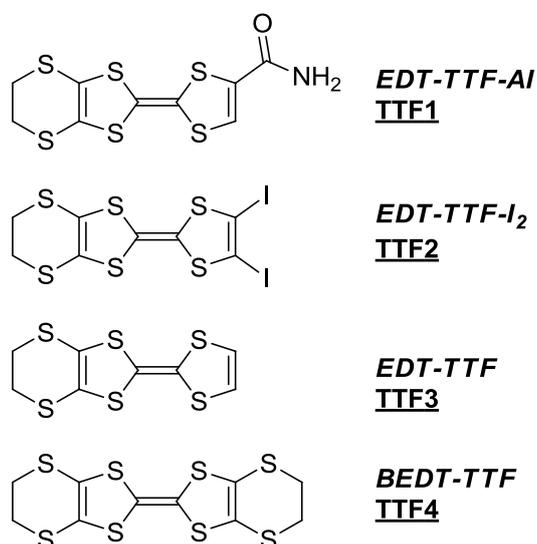


Figure 75 : Les différents accepteurs d'électrons explorés.

N°	TTF1 (mg)	Anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (µA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	25	ACN/MeOH 11/1	40	0.1→0.6	30	Rien
2	5	25	ACN/MeOH 11/1	40	0.1→0.6	30	Rien
3	5	25	ACN/MeOH/DMF 10/1/1	25	0.5	17	Dépôt
4	5	25	DCM/MeOH/DMF 10/1/1	25	0.5	17	Aiguilles inexploitable
5	5	25	DCM/THF 6/6	40	0.1→0.6	30	Solide non cristallin
6	5	25	DCM/DMF 11/1	20	0.5	21	Aiguilles très fines
7	5	10	ACN/MeOH	30	0.5	15	Dépôt marron

			10/2				avec 1 cristal blanc (Figure 74)
8	5	10	ACN/MeOH 9/3	30	0.5	14	Petits cristaux blancs
9	5	10	ACN/EtOH 10/2	30	0.5	30	Amas d'aiguilles trop fines
10	5	10	ACN/EtOH 9/3	30	0.5	30	Amas d'aiguilles trop fines
11	5	15	ACN/MeOH 9/3	40	0.5	7	Amas d'aiguilles trop fines

Tableau 12 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF-Al.

N°	TTF2 (mg)	Anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	25	ACN/MeOH/DMF 10/1/1	25	0.5→2	30	Multitude de fines aiguilles qui ne diffractent pas assez
2	5	25	DCM/MeOH/DMF 10/1/1	25	0.5→2	30	Rien
3	5	25	ACN/THF 6/6	25	0.5	17	Dépôt noir sur l'anode
4	5	25	DCM/DMF 10/1	20	0.5	17	Dépôt noir sur l'anode

 Tableau 13 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF-I₂.

N°	TTF3 (mg)	Anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	22	DCM/MeOH 11/1	30	0.5→3	30	Rien

Tableau 14 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF.

N°	TTF4 (mg)	Anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	17	DCM/MeOH 11/1	30	0.5→3	19	Dépôt blanc

Tableau 15 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et le BEDT-TTF.

e – Conclusion

Ce ligand linéaire **BCO(*p*-PhCOOH)₂** **22** a donc permis l'obtention de deux nouveaux réseaux 2D incorporant des métaux : un premier réseau interpénétré à base de cuivre et un second à base de zinc. Les autres métaux testés n'ayant pas permis d'obtenir des systèmes cristallins.

Des essais de conditions solvothérmiques ont été tentés sur ce ligand en présence de zinc, ce qui a permis, en adaptant les conditions décrites dans la littérature d'obtenir un nouveau système cristallin dont la structure n'a pu être résolue, en raison d'une grande instabilité des cristaux.

Les tentatives d'électrocristallisation avec le mono-anion de ce ligand se sont avérées infructueuses, ce qui est probablement lié à la difficulté qu'entraîne l'utilisation d'un ligand aussi long pour son incorporation dans des matériaux cristallins.

Afin d'augmenter la possibilité de liaisons hydrogènes dans d'éventuels matériaux, et ainsi favoriser la cristallisation, la synthèse d'une nouvelle cible fonctionnalisée par quatre acides carboxyliques a été envisagée.

5 – Rotor fonctionnalisé par quatre acides carboxyliques

Le 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane **22** n'ayant pas permis l'obtention de matériaux cristallins par électrocristallisation, nous avons souhaité augmenter sa capacité à créer des liaisons hydrogènes. Cette volonté s'est traduite par la conception d'un motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé par deux acides isophtaliques.

Cela présente trois intérêts majeurs :

- Permettre un grand nombre de liaisons hydrogènes,
- Coordonner des métaux dans différentes directions de l'espace,
- Moduler la charge de l'anion engagé en électrocristallisation.

La fonction acide isophtalique est bien connue dans le domaine des matériaux comme fonction de coordination et a permis l'obtention de très nombreux systèmes cristallins aussi bien sous la forme de polymères de coordination^{67, 68} que d'architectures discrètes⁶⁹.

Le dérivé portant quatre acides carboxyliques le plus proche du motif bicyclo[2.2.2]octane voulu est celui dans lequel le rotor est remplacé par un benzène. Sa chimie a été largement exploitée dans différents domaines comme les MOFs⁷⁰ ou la modification de surface^{71, 72}.

a - Synthèse du ligand

La synthèse de ce ligand est très proche de la stratégie mise au point pour obtenir le 1,4-bis(carboxyphényléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane précédent. Elle consiste à fonctionnaliser le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane par le motif approprié *via* une double réaction de couplage de Sonogashira. Le produit de départ à notre disposition pour obtenir le ligand est le 5-iodo-xylène. Pour obtenir à terme le tétra-acide carboxylique, il est nécessaire de l'oxyder.

Pour ce faire, il a fallu s'inspirer d'un mode opératoire décrit par F. Wessendorf et A. Hirsch décrit en 2008⁷³ utilisant le permanganate de potassium comme agent oxydant. Cette réaction peut être mise en œuvre avec de très bon rendements, mais l'utilisation de telles conditions empêche de réaliser cette réaction sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé par deux xylènes, car cela conduirait irrémédiablement à l'oxydation des deux triples liaisons. Il est donc nécessaire de réaliser cette oxydation en amont du couplage de Sonogashira. Ce qui soulève un nouveau problème : la présence des acides carboxyliques qui n'est pas compatibles avec la réaction de Sonogashira. Il apparait donc qu'une protection des acides carboxyliques est inévitable. Pour ce faire, l'acide 5-iodo isophtalique **24** doit être

⁶⁷ C. R. Tan, S. H. Yang, N. R. Champness, X. A. Lin, A. J. Blake, W. Lewis, M. Schroder, *Chem Commun* **2011**, 47, 4487-4489.

⁶⁸ B. Zheng, R. Yun, J. Bai, Z. Lu, L. Du, Y. Li, *Inorg Chem* **2013**, 52, 2823-2829.

⁶⁹ O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat Chem* **2010**, 2, 944-948.

⁷⁰ D. Zhao, S. W. Tan, D. Q. Yuan, W. G. Lu, Y. H. Rezenom, H. L. Jiang, L. Q. Wang, H. C. Zhou, *Adv Mater* **2011**, 23, 90-93.

⁷¹ H. Zhou, H. Dang, J. H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J Am Chem Soc* **2007**, 129, 13774-13775.

⁷² J.-F. Zhao, Y.-B. Li, Z.-Q. Lin, L.-H. Xie, N.-E. Shi, X.-K. Wu, C. Wang, W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114, 9931-9937.

⁷³ F. Wessendorf, A. Hirsch, *Tetrahedron* **2008**, 64, 11480-11489.

estérifié en présence d'éthanol (le choix de l'éthanol plutôt que du méthanol comme dans le cas du diacide se justifie par sa moindre toxicité), ce qui permet l'obtention du diester **25** à l'échelle de plusieurs grammes (Schéma 21).

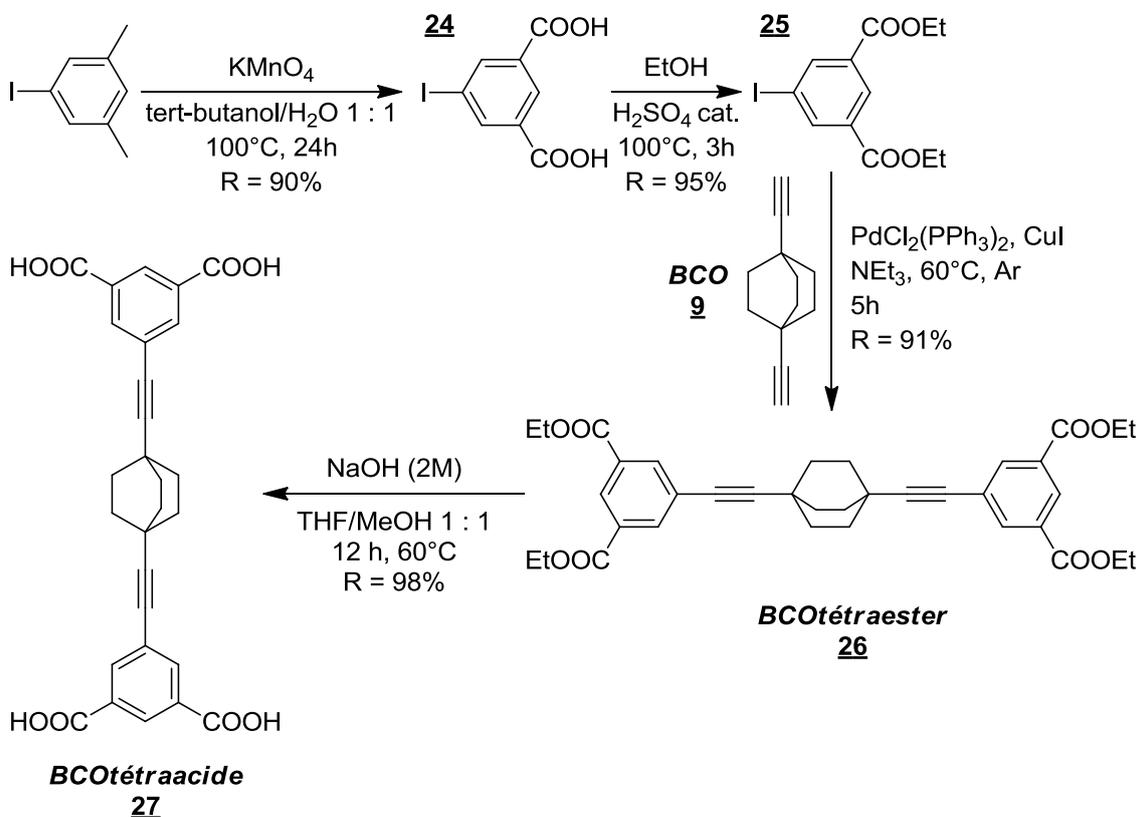


Schéma 21 : Voie de synthèse employée pour conduire au tétra-acide.

Le couplage de Sonogashira est réalisé dans la triéthylamine dégazée et chauffée à 60°C, en présence de chlorure de bis(triphénylphosphine)palladium (II) et de CuI. Le produit final **26** et l'iodo diester **25** présentant des rapports frontaux très proches, il est préférable de ne pas utiliser un large excès du précurseur iodé qui rendrait la purification plus difficile. La réaction suivante consiste à saponifier les quatre esters de **26** pour mener au tétra-acide **27** (Schéma 21). Or ce composé final ne peut pas être purifié par chromatographie sur gel de silice, et ne peut être isolé que suite à différentes étapes d'extractions et de lavages. C'est pour cela qu'il est nécessaire d'isoler méticuleusement le tétra-ester **26** avant la saponification (le risque principal étant que le précurseur iodé soit présent et saponifié par la suite, ce qui polluerait l'échantillon destiné à la conception de matériaux).

La dernière étape de synthèse de ce composé est donc la saponification des esters. Cette réaction est menée dans un mélange THF/MeOH auquel sont ajoutés 2.7 équivalents par ester d'une solution de soude fraîchement préparée. L'utilisation d'un nombre important d'équivalents de base s'explique par le fait que l'évolution de la réaction ne peut pas être suivie par chromatographie sur couche mince (car dès qu'un ester est saponifié, il ne migre plus) ni par spectrométrie de masse car le produit **27** n'est pas détecté. Cette réaction est donc laissée sous agitation durant 12 heures afin de s'assurer que la totalité des fonctions esters aient réagi.

b – Tentatives de complexation par des métaux

Tout comme le diacide **22**, ce ligand s'est vu engagé dans de nombreux essais de cristallisation avec des métaux (nickel, cobalt, palladium, argent, cadmium, gadolinium, cuivre, zinc), mais aucune tentative n'a permis d'obtenir une phase cristalline exploitable.

c – Electrocrystallisation

Ce ligand **27** présente l'intérêt de pouvoir fournir potentiellement des anions de charges variées. En adaptant le nombre d'équivalents d'hydroxyde de tétrabutylammonium employé, il pourrait être possible de moduler la charge du sel formé. Cette molécule peut aussi interagir dans des liaisons hydrogènes et peut favoriser l'obtention d'un réseau organisé.

C'est pour cela que nous nous sommes intéressés à synthétiser à partir de ce tétra-acide des mono- et di-anions qui ont ensuite été engagés dans des expériences d'électrocrystallisations. Notre volonté étant d'avoir à disposition des anions toujours capables de liaisons hydrogènes, nous avons pensé que le tri-anion et le tétra-anion présentaient un intérêt moindre. Concernant la méthode d'obtention des donneurs, elle est similaire à celle employée dans le cas du diacide **22**. Le mono- et le di-anion (**28** et **29**) sont obtenus par réaction entre le tétra-acide et un ou deux équivalents respectivement d'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) en solution dans le méthanol (Schéma 22). Il est nécessaire d'avoir des précurseurs d'une grande pureté, car la purification du sel obtenu est très

sommaire et se limite à une évaporation du solvant. Cette réaction acido-basique conduit à l'obtention d'une poudre dont la caractérisation est difficile.

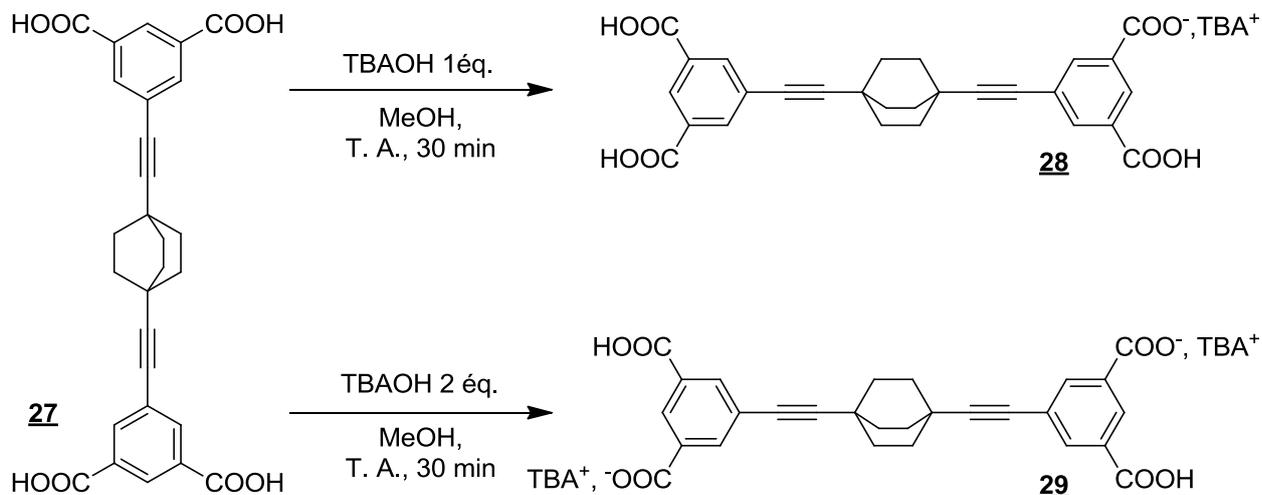


Schéma 22 : Synthèse du mono- et di-anion à partir du tétraacide.

En effet, il n'est pas possible de s'assurer que la formation du mono- ou di-anion soit sélective et nous ne pouvons pas vérifier la présence d'une espèce unique. De plus, dans le cas du di-anion, les charges peuvent se trouver à différents endroits de la molécule, même si instinctivement, nous serions tentés d'éloigner les charges négatives le plus possible à cause des répulsions coulombiennes. Toutefois, ces sels ont été engagés dans de nombreuses tentatives d'électrocristallisations.

Les nombreuses conditions expérimentales tentées faisant varier les quantités engagées, le dérivé de tétrathiafulvalène utilisé comme accepteur oxydé, les solvants, la température, le courant, n'ont pas permis d'obtenir de matériaux cristallin incorporant le rotor.

Trois motifs tétrathiafulvalène ont été étudiés : l'éthylènedithiotétrathiafulvalène amide primaire (EDT-TTF-AI), son analogue amide secondaire (EDT-TTF-AII) et la version amide tertiaire (EDT-TTF-AIII) (Figure 76, Tableau 16, Tableau 17, Tableau 18, Tableau 19, Tableau 20, Tableau 21). Les amides secondaires et tertiaires ont été moins exploités car ils sont normalement moins aptes à former des liaisons hydrogènes que l'amide primaire.

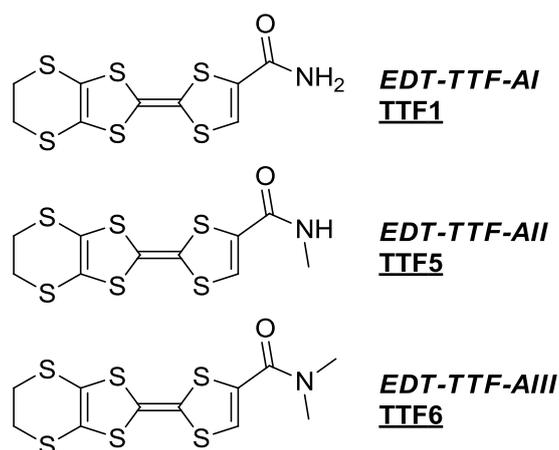


Figure 76 : Liste des différents TTFs exploités.

N°	TTF1 (mg)	Mono-anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	11 (1 équivalent)	ACN/MeOH 11/1	40	0.1→5	20	Poudre noire
2	5	11	ACN/EtOH 11/1	40	0.1→5	20	Cristaux noirs difficilement exploitables
3	5	11	DCM/MeOH 11/1	Tamb	0.5	7	Boules marron mates avec quelques plaques noires brillantes
4	5	11	DCM/EtOH 11/1	Tamb	0.5	7	Paquets de pointes
5	5	11	DCM/EtOH 10/2	Tamb	0.2→0.4	17	Rien
6	5	11	ACN/EtOH 10/2	Tamb	0.2→1.5	17	Rien
7	5	11	DCM/EtOH 11/1	30	0.2	15	Paquets d'aiguilles
8	5	25 (2 équivalents)	DCM/EtOH 11/1	30	0.2	15	Rien
9	5	25 (2 équivalents)	DCM/EtOH 11/1	30	0.2→1.5	30	Rien
10	5	15	ACN/MeOH 10/2	30	0.2	26	Amas cristallins difficilement exploitables
11	5	15	DCM/MeOH 11/1	30 20	0.2→0.7	9 11	Après passage à 20°C de toutes petites aiguilles

							croissent autour de l'anode
12	5	15	ACN/MeOH 11/1	40	0.1	20	Trop petit

Tableau 16 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF-AI.

N°	TTF5 (mg)	Mono- anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μ A)	Durée (jours)	Résultat
1 (2 cellules)	5	10	ACN/MeO H 11/1	30	0.2	28	Pointes fines noires recourbées inexploitables

Tableau 17 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF-AII.

N°	TTF6 (mg)	Mono- anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μ A)	Durée (jours)	Résultat
1 (2 cellules)	5	10	ACN/MeOH 11/1	30 puis 20	0.2→0.4	15	Rien

Tableau 18 : Récapitulatif des cellules lancées avec le mono-anion et l'EDT-TTF-AIII.

N°	TTF1 (mg)	Di-anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μ A)	Durée (jours)	Résultat
1	5	14	DCM/EtOH 11/1	30	0.2→0.4	20	Aiguilles très très petites, Boules mates
2	5	14	DCM/EtOH 11/1	30	0.2	7	Boules mates Bouquets de petites pointes
3	5	57	ACN/EtOH 11/1	30	0.2→0.8	27	Solide noir pas cristallin
4	5	57	DCM/MeOH 11/1	20	0.5	10	Amas de petites aiguilles
5	5	57	DCM/MeOH 11/1	20	0.1	19	Dépôt
6	5	57	DCM/MeOH 11/1	30	0.2→1.0	30	Rien

Tableau 19 : Récapitulatif des cellules lancées avec le di-anion et l'EDT-TTF-AI.

N°	TTF5 (mg)	Di-anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	57	ACN/MeOH 11/1	30	0.2→0.8	27	Solide noir pas cristallin
2	5	57	DCM/MeOH 11/1	20	0.5→1.0	10	Aiguilles blanches inexploitables

Tableau 20 : Récapitulatif des cellules lancées avec le di-anion et l'EDT-TTF-AII.

N°	TTF6 (mg)	Di-anion (mg)	Solvant	Température (°C)	Courant (μA)	Durée (jours)	Résultat
1	5	57	ACN/MeOH 11/1	30	0.2→1.5	19	Rien
2	5	57	DCM/MeOH 11/1	20	0.5→1.0	10	Aiguilles blanches inexploitables

Tableau 21: Récapitulatif des cellules lancées avec le di-anion et l'EDT-TTF-AIII.

6 – Vers des architectures finies

Les architectures cristallines polymériques ne sont pas les seules qui présentent des applications. En adaptant la forme du ligand ou la géométrie du complexe métallique utilisé, il est possible d'obtenir des entités discrètes. Ces assemblages présentent, tout comme leurs homologues polymériques, de nombreuses propriétés dans des domaines extrêmement variés qui vont du stockage de gaz aux applications thérapeutiques pour délivrer les molécules actives au sein des cellules cibles, en passant par les réacteurs de tailles nanométriques pour réaliser des réactions chimiques en milieu confiné. Par analogie avec le terme « Metal Organic Frameworks » (MOFs), ces architectures sont regroupées sous l'appellation « Metal Organic Polyhedras » (MOPs) car elles prennent souvent la forme de figures géométriques plus ou moins complexes.

Pour incorporer le rotor dans des entités cristallines discrètes, deux grandes stratégies découlant d'une fonctionnalisation adaptée du rotor sont envisageables. La première consiste à fonctionnaliser le rotor de manière symétrique avec des fonctions coordinantes présentant un angle, afin de favoriser l'obtention d'une architecture finie. Dans ce cas, le rotor se

trouvera sur les parois / arrêtes des polyèdres et polygones. La seconde méthode est de fonctionnaliser le rotor de manière dissymétrique avec un seul groupement coordinant. Dans ce cas de figure, le rotor se retrouvera donc à l'extérieur des entités discrètes.

a - Tentatives d'obtention d'entités finies portant des rotors sur les faces.

Pour incorporer le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** sur les parois de polyèdres, la fonctionnalisation du rotor va devoir se faire de telle sorte qu'il y ait un angle aigu entre les fonctions coordinantes. Pour cela, deux composés ont été synthétisés : un premier fonctionnalisé par des acides carboxyliques et un second avec des pyridines.

La volonté de greffer un *meta*-acide benzoïque sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane est inspirée de travaux décrits par M. S. Lah⁷⁴ et de H. C. Zhou⁷⁵. Les travaux du premier explicitent l'obtention d'un système de cuivre dans lequel des paddle-wheels formés permettent l'obtention d'un triangle dont les arrêtes sont dédoublées (Figure 77). Les travaux de H. C. Zhou présentent une approche radicalement différente. A partir de la formation d'un premier polyèdre, il est capable d'incorporer au fur et à mesure de nouveaux ligands dans ces systèmes cristallins et ainsi d'augmenter de manière importante le volume de ces polygones, tout en conservant la cristallinité des systèmes obtenus (Figure 78).

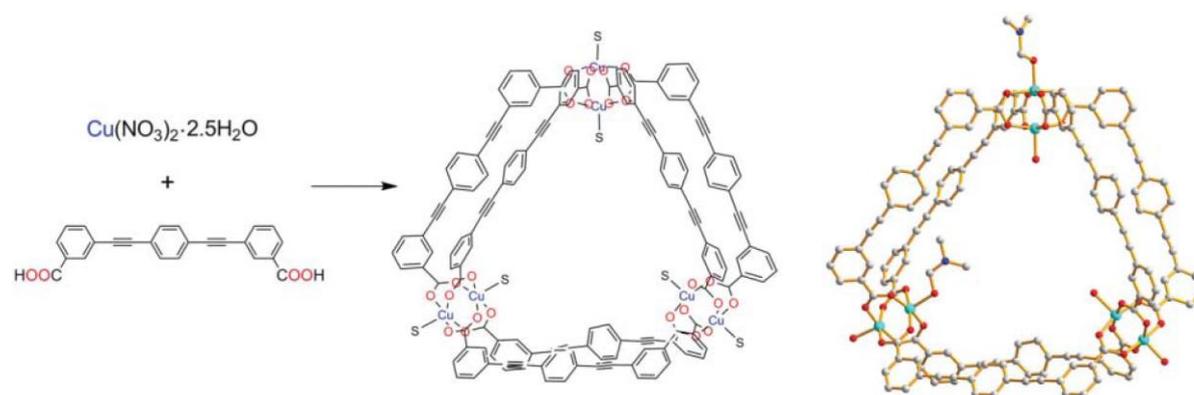


Figure 77 : Système décrit par Lah.

⁷⁴ X. Song, X. Liu, M. Oh, M. S. Lah, *Dalton T* **2010**, 39, 6178-6180.

⁷⁵ J. R. Li, H. C. Zhou, *Nat Chem* **2010**, 2, 893-898.

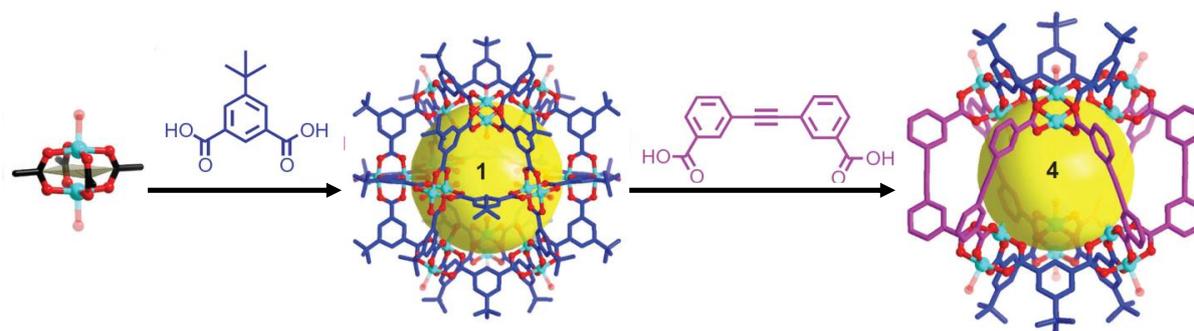


Figure 78 : Systèmes développés par H. C. Zhou dans lesquels l'incorporation successive de ligands permet l'obtention de cages moléculaires de plus en plus volumineuses.

Pour obtenir le composé cible **32**, il a donc été nécessaire de réaliser, d'une manière analogue à l'obtention du tétra-acide **27**, un double couplage de Sonogashira mettant en jeu le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** et le 3-iodo-benzoate d'éthyle **30** (Schéma 23). Ce dernier est obtenu par simple estérification de l'acide 3-iodobenzoïque au reflux de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique selon une procédure décrite par W. J. Lu⁷⁶. Le diester **31** ainsi obtenu est ensuite saponifié par réaction dans un mélange THF/MeOH 1 : 1 par action d'une solution de soude. Le diacide cible **32** est ainsi isolé sous la forme d'une poudre blanche.

⁷⁶ L. Q. Wang, W. J. Lu, *Org Lett* **2009**, *11*, 1079-1082.

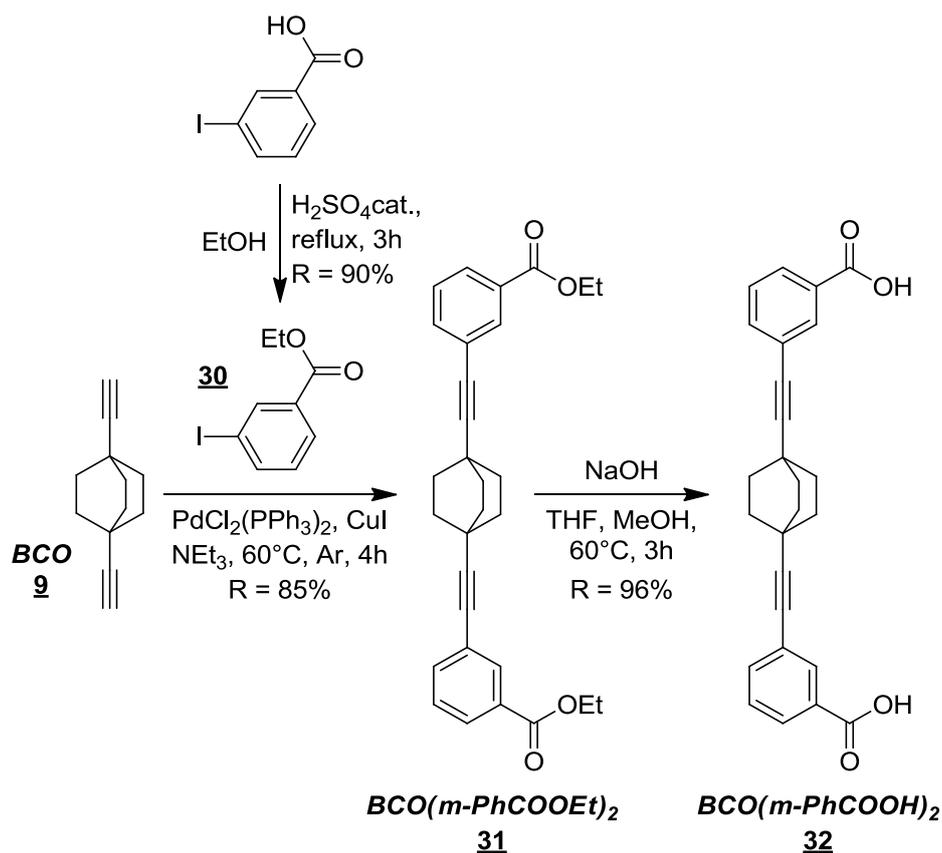


Schéma 23 : Synthèse du diacide en position métha.

Notons cependant que ce ligand présente une grande flexibilité et qu'il est tout à fait possible que les acides se disposent de part et d'autre du motif central (Figure 79). En effet, le groupe de M. S. Lah⁷⁷ en 2010 a obtenu un réseau 2D interpénétré à base de zinc en lieu et place d'une entité finie dans un système à base de dérivé benzénique (Figure 80).

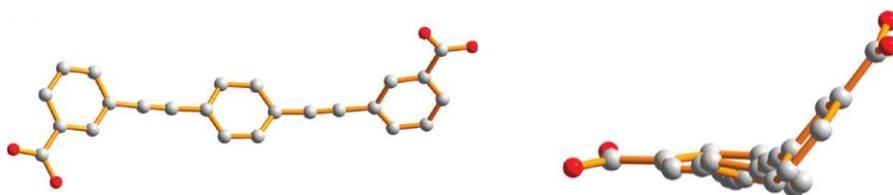


Figure 79 : Vue du ligand benzénique ; les deux fonctions acides carboxyliques forment un angle d'environ 120°.

⁷⁷ X. Song, X. Liu, M. Oh, M. S. Lah, *Cryst Growth Des* **2010**, *10*, 3222-3227.

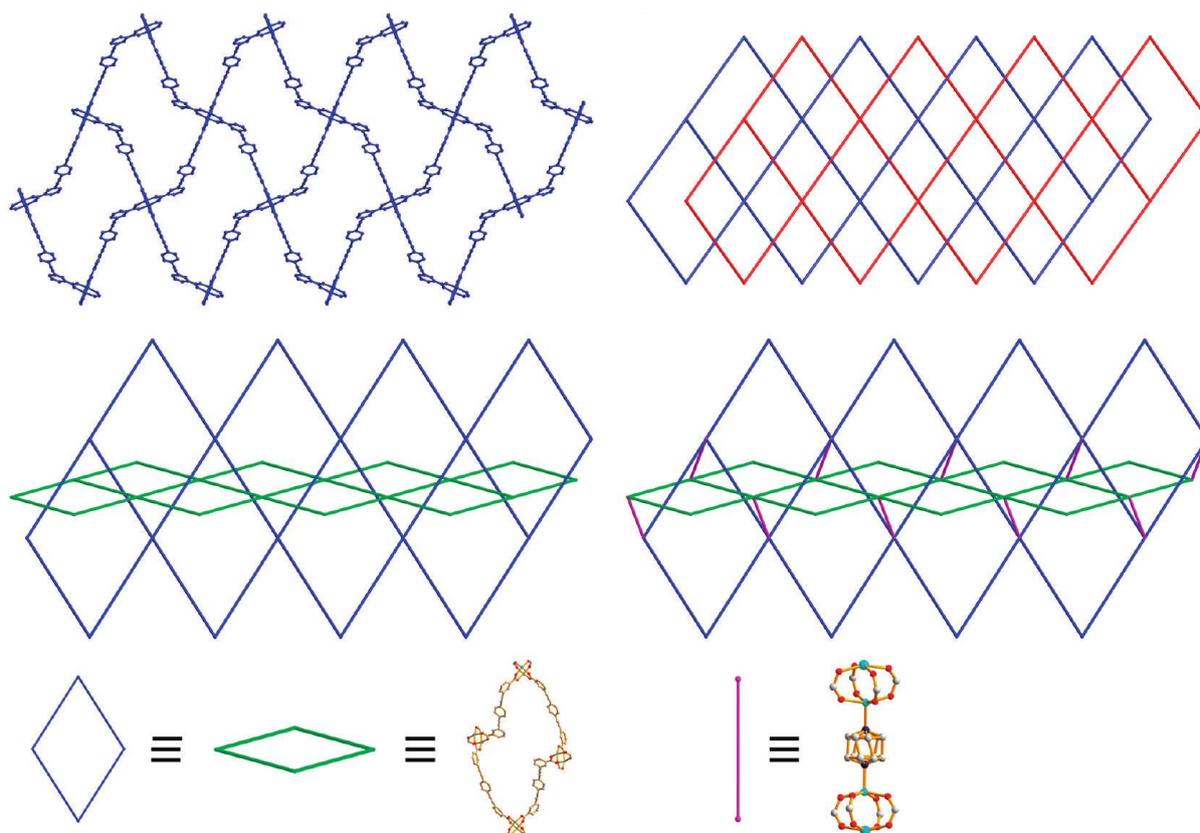


Figure 80 : Réseau interpénétré à base de dimères de zinc obtenu par Lah par une méthode solvothermale.

Il est à noter que les conditions d'obtention du système de cuivre qui a donné lieu à la formation du triangle et les conditions d'obtention du polymère de coordination à base de zinc sont extrêmement proches.

Le ligand en série bicyclo[2.2.2]octane a donc été engagé dans diverses expériences de cristallisation avec différents métaux (nickel, cobalt, palladium, argent, cadmium, gadolinium, cuivre, zinc) qui n'ont malheureusement pas permis l'obtention de systèmes cristallins.

En revanche, l'ester précurseur **31** a pu être cristallisé sous la forme d'imposants pavés monocristallins par évaporation lente d'une solution d'acétate d'éthyle. Ces cristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X. Il cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P_{n}^{21} en un réseau organisé par des interactions entre le carbonyle de l'ester et l'un des protons du CH_2 d'une molécule voisine. Ainsi, deux interactions $\text{CH}_2 \cdots \text{O}$ sont à relever : 2.4834(3) Å et 2.7393(3) Å (Figure 81). Notons qu'ici, les ester se trouvent du même côté de la molécule et que les deux cycles benzéniques forment un angle de 35.55°.

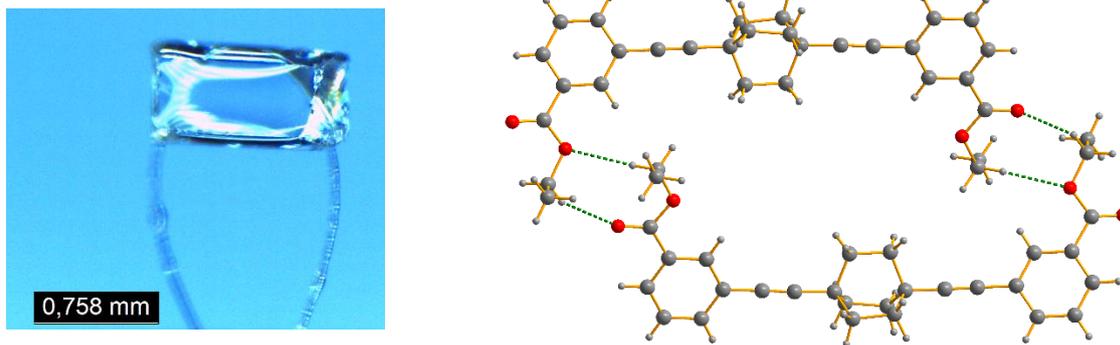


Figure 81 : Photo du cristal (préalablement coupé en 4 morceaux égaux) utilisé pour la résolution de la structure (à gauche) , et interactions $\text{CH}_2 \cdots \text{O}$ (2.4834(3) Å et 2.7393(3) Å) au sein des cristaux de diester (à droite).

Du point de vue de l'organisation globale, les rotors présentent différentes orientations suivant la face du cristal considérée. De plus, les axes cristallographiques de l'échantillon sont parfaitement perpendiculaires aux faces du cristal, ce qui les rend plus simples à indexer et à orienter. La structure suivant l'axe a s'organise sous la forme d'un réseau 2D dans lequel les rotors des molécules rouges et bleues forment un angle de 43.2° (Figure 82). Suivant l'axe b , le réseau apparaît comme un système 1D dans lequel tous les rotors sont orientés suivant la même direction (Figure 83). Enfin, suivant l'axe c , c'est à nouveau un système 2D auquel nous avons affaire ; ici, les rotors sont orientés suivant deux directions distinctes séparées d'un angle de 112.9° (Figure 84).

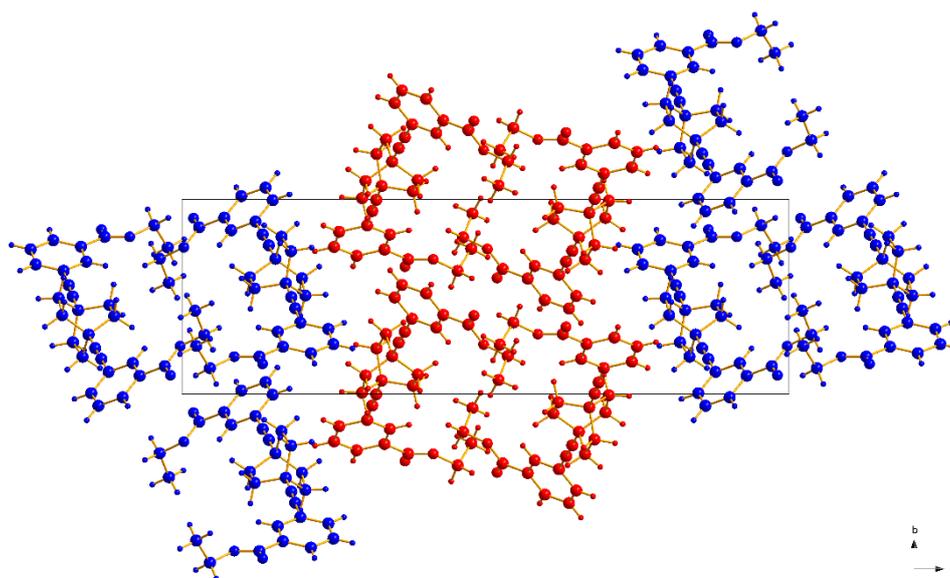


Figure 82 : Réseau 2D de la structure cristalline du diester suivant l'axe a .

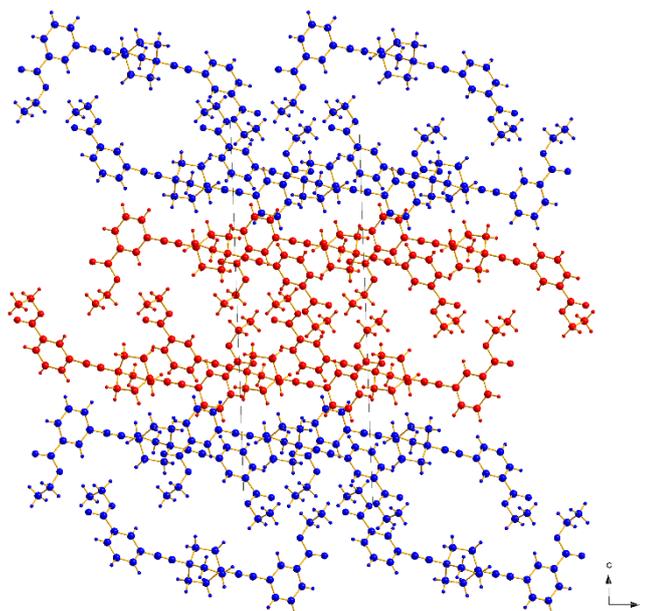


Figure 83 : Vue du système unidimensionnel de la structure cristalline du diester suivant l'axe *b*.

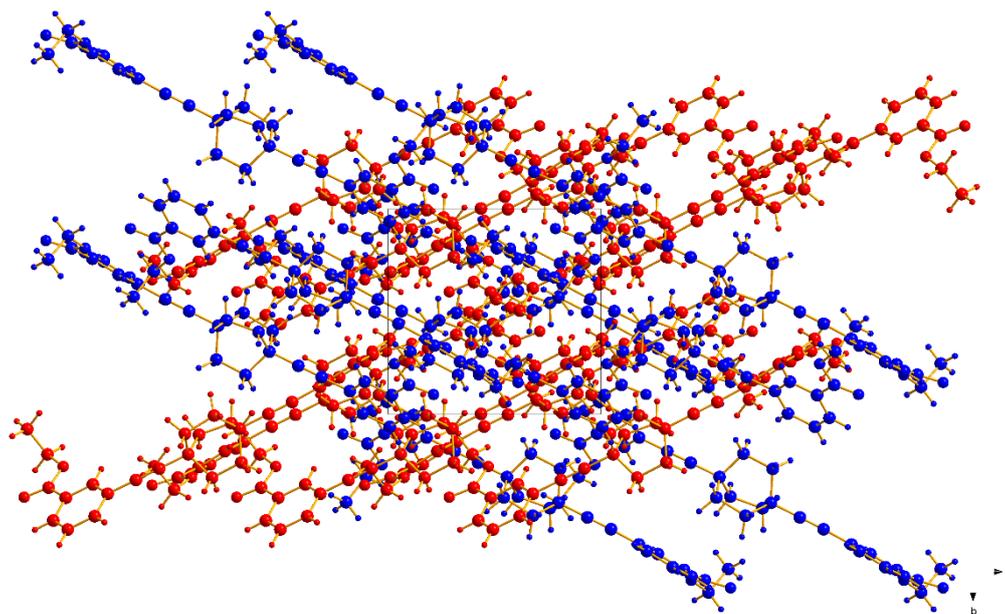


Figure 84 : Vue du réseau 2D de la structure cristalline du diester suivant l'axe *c*.

Ces orientations différentes et la taille imposante des cristaux présentent un intérêt non négligeable dans l'étude des propriétés optiques, car l'épaisseur du cristal permet une manipulation aisée du matériau, contrairement au cas des plaquettes. Comme nous le verrons dans le chapitre 4, les propriétés optiques sont modulées par l'orientation des rotors, donc dans ce système, chaque face exposée peut présenter une signature optique différente.

Ce n'est pas le seul ligand qui a été synthétisé pour tenter l'obtention d'architectures finies. Sur le même modèle, une molécule analogue fonctionnalisée par des 3-pyridines a été obtenue par couplage de Sonogashira avec la 3-iodopyridine (Schéma 24). Cette réaction réalisée avec un rendement de 95% fournit un produit qui peut être recristallisé dans l'acétonitrile à chaud, ce qui occasionne la formation de paillettes qui ne diffractent pas de manière suffisante pour obtenir la structure cristalline du ligand. De même que pour le diacide **32**, aucun matériau n'a pour l'instant pu être élaboré à l'aide de ce ligand.

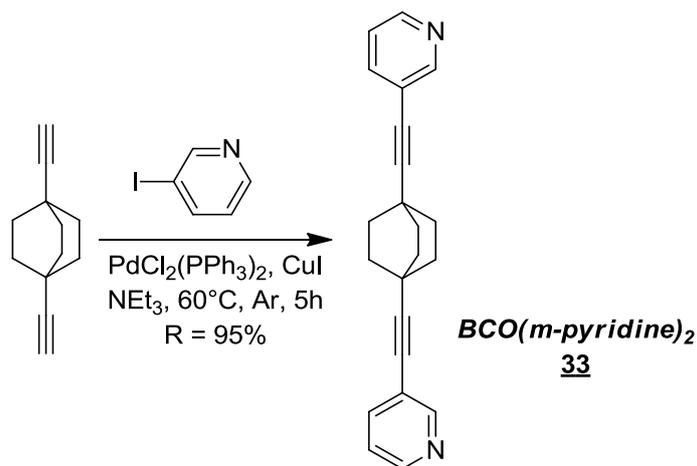


Schéma 24 : Synthèse d'un rotor fonctionnalisé par deux 3-pyridines **33**.

b - Ligand destiné à la fonctionnalisation de la périphérie de cages

L'idée est ici de fonctionnaliser le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane de manière dissymétrique pour ne permettre qu'à un seul côté de la molécule de se coordonner préférentiellement à un métal. Mais il est aussi nécessaire que cette coordination donne lieu à la formation d'une entité discrète. Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux de H. C. Zhou *et al.*⁷⁵ et avons décidé de greffer un motif acide isophtalique sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane d'un côté. L'autre côté sera fonctionnalisé par une pyridine pour envisager la coordination ultérieure d'un second métal.

Cette idée de mettre une seconde fonction coordinante sur le ligand a déjà été envisagée par H. C. Zhou⁷⁸. Il présente une première entité discrète (Figure 85), mais suite à

⁷⁸ J. R. Li, J. M. Yu, W. G. Lu, L. B. Sun, J. Sculley, P. B. Balbuena, H. C. Zhou, *Nat Commun* **2013**, 4.

la modification du ligand, cette dernière s'est vue incorporée dans un réseau cristallin polymérique (Figure 86) destiné à la reconnaissance moléculaire et au stockage de gaz.

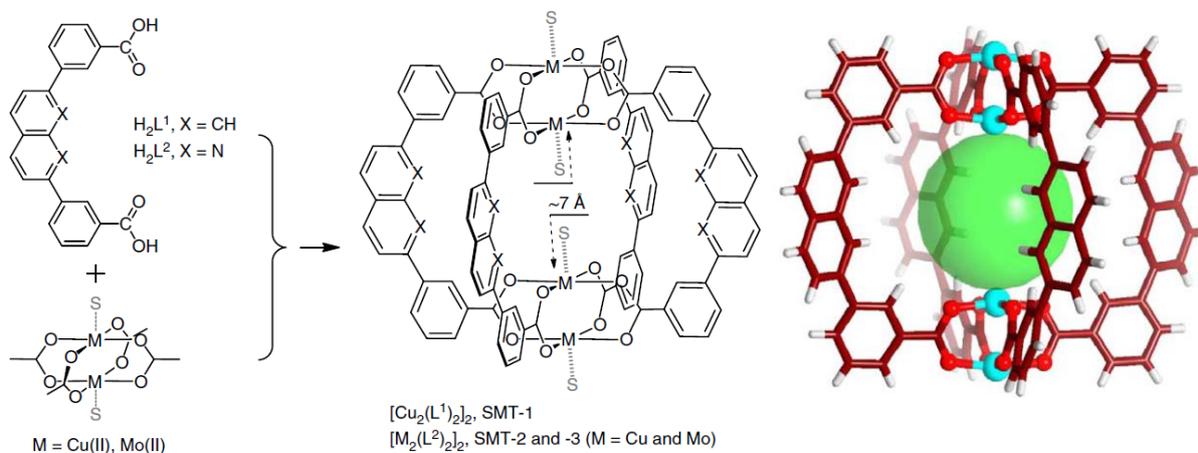


Figure 85 : Cage décrite par Zhou en 2013.

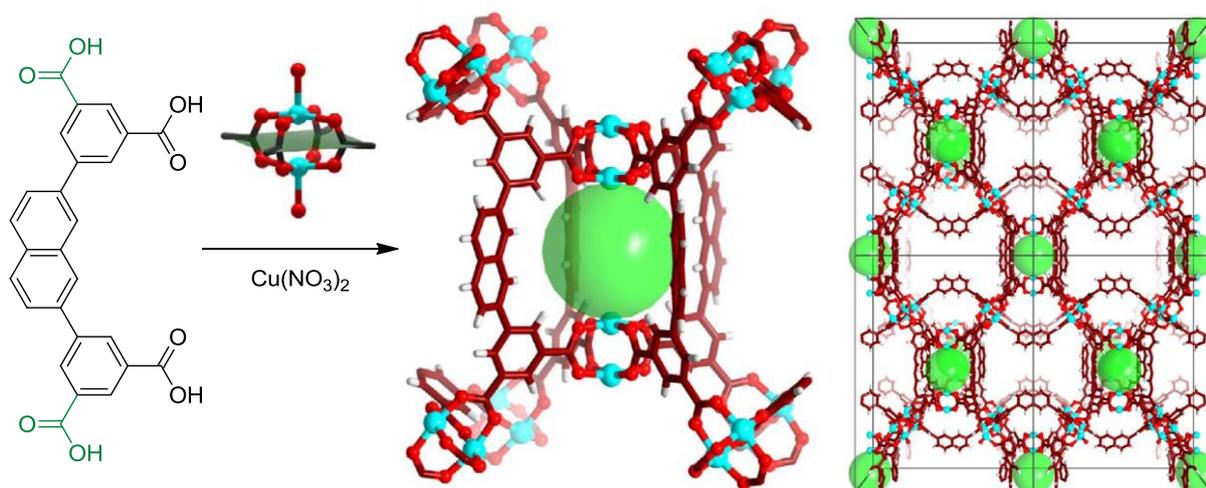


Figure 86 : Modification du ligand de la cage pour permettre la présence d'un nouveau site de coordination , ce qui engendre la formation d'un MOF composé de cages reliées les unes aux autres *via* des centres métalliques.

Partant de la synthèse du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé de manière dissymétrique par une pyridine **18**, il est alors nécessaire de greffer l'iodo-diester **25** employé pour la synthèse du tétraester **26** précédent afin d'obtenir le dérivé dissymétrique **34** qui doit ensuite être saponifié pour conduire à la molécule souhaitée **35** (Schéma 25).

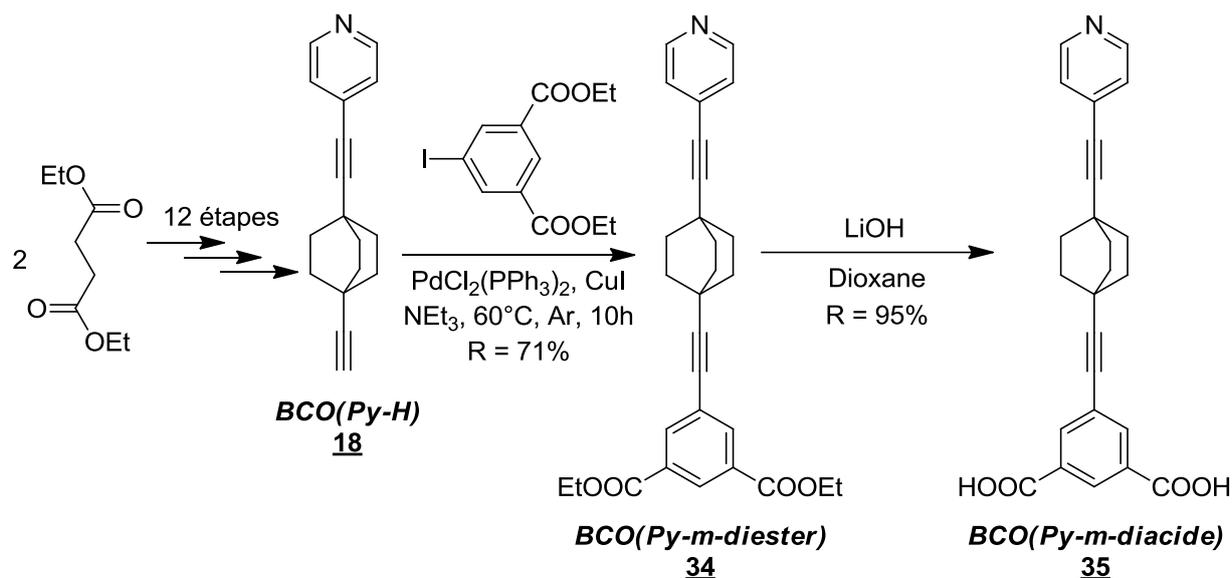


Schéma 25 : Synthèse du ligand dissymétrique.

Des tentatives de cristallisation ont été mises en œuvre, mais dès la mise en contact de la solution de ligand avec celle de nitrate de cuivre, on assiste à la formation d'un précipité marron signe d'une compétition entre la complexation du diacide et celle de la pyridine.

Pour pallier ce problème, l'utilisation d'un autre groupement que la pyridine apparaît comme nécessaire. Nous n'avons pas eu le temps de continuer cette exploration, mais la synthèse exposée dans le paragraphe sur la synthèse d'un acide aminé nécessite la formation d'un dissymétrique portant une fonction triisopropylesilyle qui apparaît comme judicieux pour substituer la pyridine. En effet, cela permettrait de s'approcher d'un travail du groupe de H. C. Zhou⁷⁹ paru en 2010 dans lequel l'utilisation de l'acide 5-((triisopropylesilyl)éthynyl)isophthalique a permis l'obtention de nanocages poreuses (Figure 87) dont les propriétés d'absorption de gaz ont pu être étudiées.

⁷⁹ D. Zhao, D. Q. Yuan, R. Krishna, J. M. van Baten, H. C. Zhou, *Chem Commun* **2010**, 46, 7352-7354.

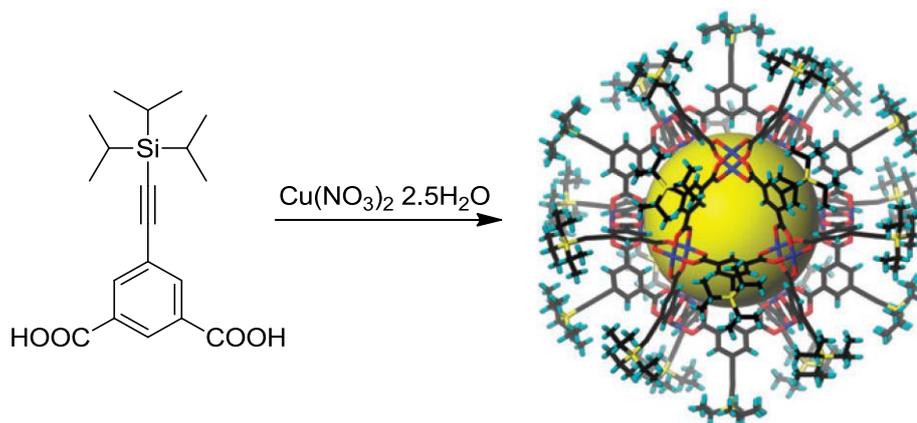


Figure 87 : Système décrit par H. C. Zhou.

7 – Synthèse d'un acide aminé

Les acides aminés sont à la base de nombreux travaux de recherche notamment dans le domaine des matériaux. En effet, la présence d'une amine et d'un acide carboxylique au sein du même composé permet d'envisager une grande variété d'interactions dans les solides. L'amine et l'acide carboxylique peuvent être à l'origine de nombreuses liaisons hydrogène (en tant que donneurs ou accepteurs), participer à des processus de coordination autour de centres métalliques ou encore permettre la création de polypeptides variés. De plus, la majorité des acides aminés sont chiraux. Cette chiralité peut induire un effet important sur la forme du matériau obtenu comme par exemple une hélicité de la structure, et donc l'obtention de solide chiraux aux propriétés physiques atypiques (optique non linéaire, ...).

Toutes ces propriétés sont largement étudiées dans la littérature. Il est par exemple possible de citer les travaux du groupe de A. J. Jacobson⁸⁰ qui décrit la structure hélicoïdale d'un MOF à base de nickel et d'acide aspartique ou encore ceux réalisés par le groupe de M. Rosseinsky⁸¹ qui a obtenu différents MOFs incorporant la glycine, la leucine, l'acide aspartique⁸², ou encore la proline⁸³ (Figure 88).

⁸⁰ E. V. Anokhina, A. J. Jacobson, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 3044-3045.

⁸¹ C. Marti-Gastaldo, J. E. Warren, K. C. Stylianou, N. L. O. Flack, M. J. Rosseinsky, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 11044-11048.

⁸² J. A. Gould, J. T. A. Jones, J. Bacsá, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem Commun* **2010**, *46*, 2793-2795.

⁸³ M. J. Ingleson, J. Bacsá, M. J. Rosseinsky, *Chem Commun* **2007**, 3036-3038.

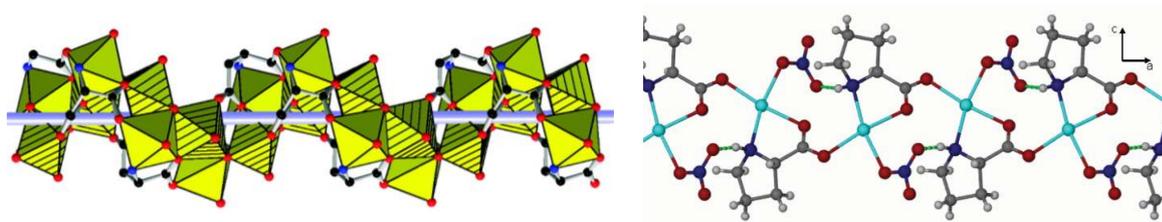


Figure 88 : Systèmes décrits par A.J. Jacobson à base d'acide aspartique (à gauche) et un exemple de système décrit par M. Rosseinsky à base de L-proline et de cadmium (à droite).

Dans un autre domaine, il est aussi possible de citer des travaux réalisés au laboratoire comme par exemple l'obtention de systèmes cristallins à base de TTF fonctionnalisés par une glycine⁸⁴ (Figure 89) ou ceux à base de pérylène diimide^{85, 86}.

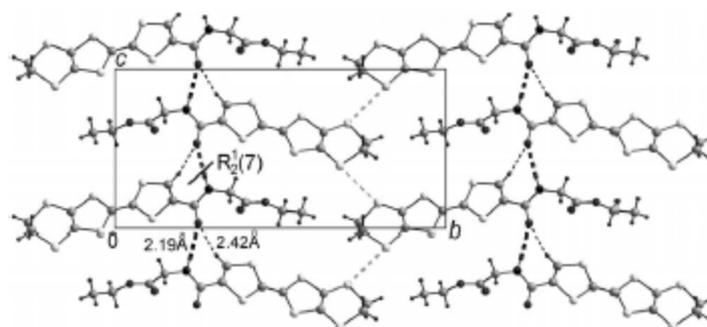


Figure 89 : Systèmes à base de TTF et de glycine décrit par A. El-Ghayoury en 2013.

Tout le potentiel des acides aminés concernant la conception de matériaux nous ont conduit à imaginer un nouvel acide aminé à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** fonctionnalisé d'une part, par un acide carboxylique et d'autre part, par une amine en vue de son incorporation dans des matériaux aux architectures potentiellement très variées.

a – Voie rétrosynthétique envisagée

Un acide aminé se définit par la présence sur un même composé d'une fonction acide carboxylique d'une part et d'une amine d'autre part. Dans ce cas, il y a plusieurs manières

⁸⁴ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.

⁸⁵ A. El-Ghayoury, C. Meziere, S. Simonov, L. Zorina, M. Cobian, E. Canadell, C. Rovira, B. Nafradi, B. Sipos, L. Forro, P. Batail, *Chem-Eur J* **2010**, *16*, 14051-14059.

⁸⁶ C. Lemouchi, S. Simonov, L. Zorina, C. Gautier, P. Hudhomme, P. Batail, *Org Biomol Chem* **2011**, *9*, 8096-8101.

d'introduire ces fonctions sur le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane : les mettre du même côté de la molécule, les greffer de chaque côté du rotor ou encore utiliser des espaceurs (benzènes,...). Néanmoins, notre objectif premier fut de créer le plus petit acide aminé linéaire possible incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, c'est pour cela que greffer l'amine et l'acide carboxylique directement sur la triple liaison s'avère la meilleure option.

Cela implique donc de créer une voie de synthèse qui doit permettre de greffer l'acide et l'amine de la manière la plus directe possible.

En ce qui concerne l'acide carboxylique, la synthèse du 1,4-bis(carboxyéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BABCO) étant déjà connue⁸⁷, il sera juste nécessaire d'adapter la voie employée (génération du lithien de l'alcyne par action du *n*-butyllithium, puis réaction avec du CO₂) (Schéma 26) à un dérivé de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane approprié.

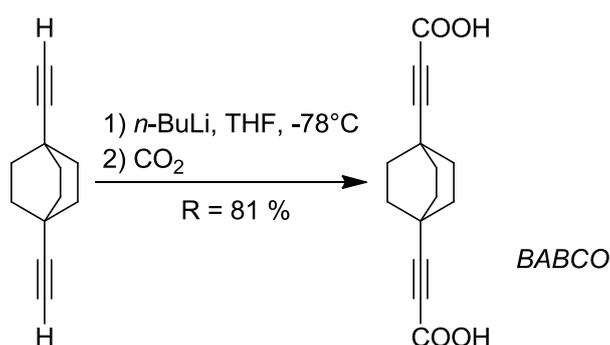


Schéma 26 : Synthèse du BABCO précédemment décrite⁸⁷.

L'introduction de l'amine est quant à elle plus difficile. En effet, il n'est pas possible de greffer directement un azote sur une triple liaison. Il sera donc nécessaire d'utiliser un espaceur, le plus simple envisageable étant un groupement CH₂. De ce constat, deux voies de synthèse ont été envisagées. La première conduit à l'acide aminé le plus simple avec une fonction -CH₂NH₂ greffée sur la triple liaison. La seconde permet d'envisager la synthèse d'acides aminés chiraux dans lesquels, le carbone, entre la triple liaison et l'azote, serait fonctionnalisé de manière à devenir un centre asymétrique.

⁸⁷ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, 134, 7880-7891.

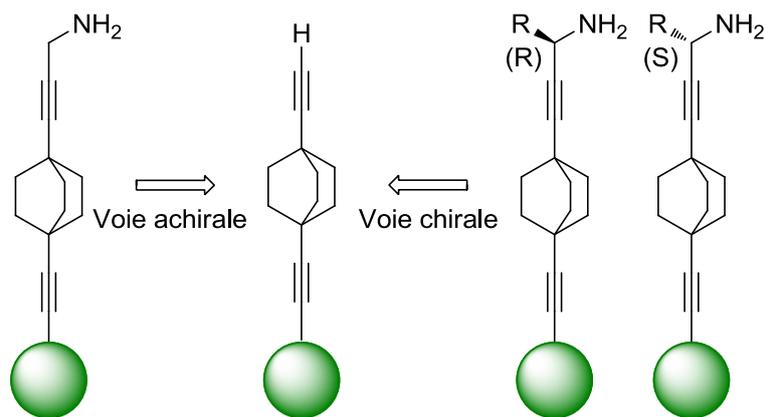


Schéma 27 : Les deux grandes stratégies envisagées pour le greffage de l'amine.

Commençons par décrire la méthode menant à l'acide aminé achiral. Un groupement CH_2NH_2 peut être vu comme une fonction nitrile qui aurait été réduite. Il faut donc trouver le moyen de greffer cette fonction nitrile sur une triple liaison. En 2008, le groupe de Mark Cushman⁸⁸ a décrit la fonctionnalisation d'une triple liaison greffée sur un motif benzénique par réaction entre l'alcyne et le phényle cyanate (Schéma 28). Pour obtenir ce dernier, il faut se référer à un article de R. Sauers⁸⁹ qui décrit sa synthèse à partir du phénol en présence de bromure de cyanogène et de triéthylamine dans l'éther diéthylique à -10°C . La réaction est considérée comme quantitative par les auteurs et le produit est engagé directement dans l'étape suivante sans purification particulière (ce réactif se dégrade lentement au cours du temps et perd en réactivité).

⁸⁸ Z. L. Fang, Y. L. Song, T. Sarkar, E. Hamel, W. E. Fogler, G. E. Agoston, P. E. Fanwick, M. Cushman, *J Org Chem* **2008**, *73*, 4241-4244.

⁸⁹ R. A. Moss, G. S. Chu, R. R. Sauers, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 2408-2409.

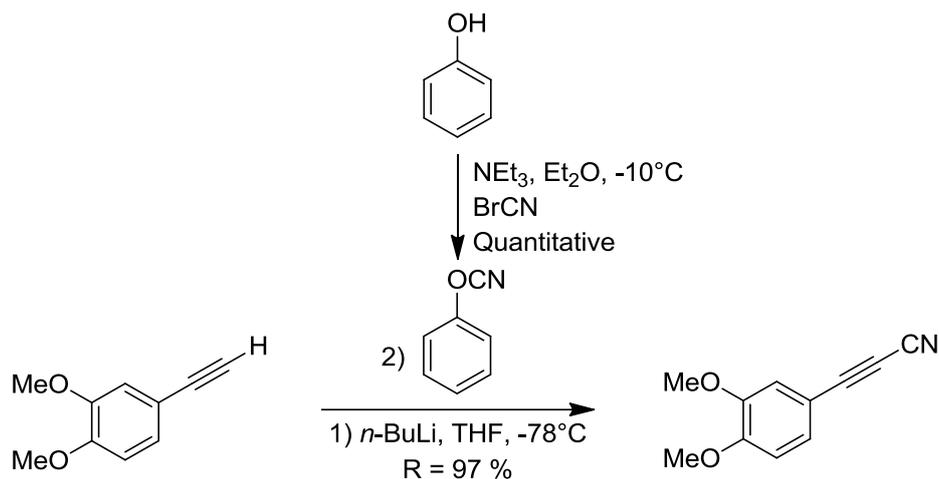


Schéma 28 : Greffage du groupement nitrile décrit dans les travaux de M. Cushman.

Une fois le groupement nitrile greffé sur la triple liaison, il ne restera plus qu'à réduire cette fonction, par exemple avec du LiAlH_4 dans l'éther diéthylique fraîchement distillé, pour conduire à la fonction $-\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Pour obtenir un acide aminé chiral, la stratégie de greffage de l'amine est différente. L'objectif est de former un centre chiral qui doit pouvoir être fonctionnalisé de la manière souhaitée pour conduire sélectivement au dérivé *R* ou *S*. La méthode de synthèse envisagée est inspirée d'un article de 2005 de P. N. Farid et de ses collaborateurs⁹⁰ qui proposent une synthèse énantiosélective d'acide aminé β -substitués (Figure 90). Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser une copule chirale : le 2-amino-2-phényléthanol en version *R* ou *S*.

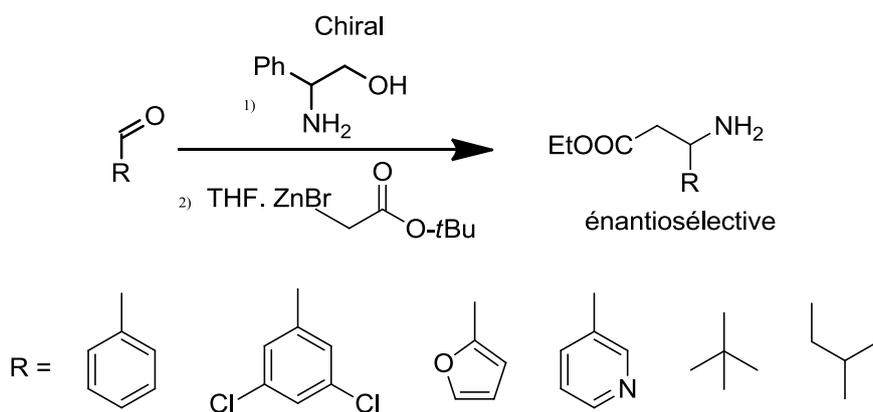


Figure 90 : Systèmes décrit par P. N. Farid et son groupe.

⁹⁰ A. K. Awasthi, M. L. Boys, K. J. Cain-Janicki, P. J. Colson, W. W. Doubleday, J. E. Duran, P. N. Farid, *J Org Chem* **2005**, *70*, 5387-5397.

Afin de greffer cette copule chirale, il est nécessaire de fonctionnaliser un des alcynes du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane par un aldéhyde. Les voies envisageables pour greffer cet aldéhyde sont nombreuses. La voie la plus directe est l'addition nucléophile de l'anion de l'alcyne sur le diméthylformamide. Cette option est décrite par exemple dans une publication de 2004⁹¹, dans laquelle les auteurs présentent la synthèse et la purification du phényl-2-propynal avec un très bon rendement de 97% (Schéma 29).

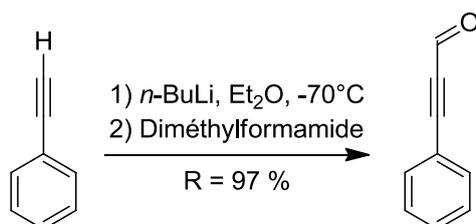


Schéma 29 : Greffage de l'aldéhyde décrit par H. Kuroda.

Ce n'est pas la seule méthode permettant de greffer une fonction aldéhyde directement sur un alcyne. Un aldéhyde peut être vu comme le premier état d'oxydation d'un alcool. Cette option nécessite donc d'introduire sur l'alcyne la fonction $-CH_2OH$. Pour cela, plusieurs stratégies sont envisageables. Une méthode directe consiste à générer l'anion de l'alcyne puis le faire réagir avec du paraformaldéhyde, comme l'on décrit en 2011 M. Higashino et ses associés⁹² (Schéma 30).

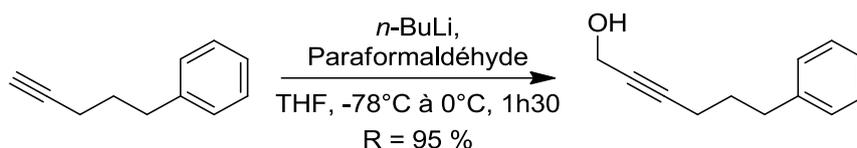


Schéma 30 : Insertion de la fonction $-CH_2OH$ par réaction avec le paraformaldéhyde.

Une seconde méthode, indirecte, qui passe par le greffage de l'acide carboxylique en adaptant le protocole expérimental employé pour la synthèse du BABCO, puis sa réduction. Il est cependant nécessaire d'être prudent sur les conditions de réduction car l'utilisation de $LiAlH_4$ peut engendrer la réduction des triples liaisons⁹². Il est tout de même possible de trouver des exemples comme dans l'article de N. P.R. Nieland dans lequel de l'hydrure de

⁹¹ H. Kuroda, E. Hanaki, H. Izawa, M. Kano, H. Itahashi, *Tetrahedron* **2004**, 60, 1913-1920.

⁹² M. Higashino, N. Ikeda, T. Shinada, K. Sakaguchi, Y. Ohfuné, *Tetrahedron Lett* **2011**, 52, 422-425.

diisobutylaluminium (DIBAL-H) est employé pour conduire à l'alcool, sans affecter la triple liaison présente sur leur composé⁹³ (Schéma 31).

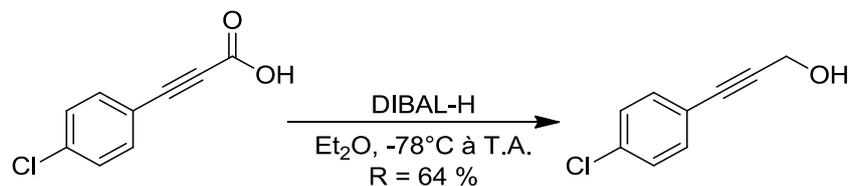


Schéma 31 : Réduction de l'acide carboxylique présent sur une triple liaison par action du DIBAL-H décrite par Nieland en 2009.

Cet alcool peut ensuite être oxydé jusqu'à l'aldéhyde de différentes manières. Il existe dans la littérature des exemples qui utilisent du dioxyde de manganèse^{94, 95}, mais on peut aussi envisager une oxydation avec du chlorochromate de pyridinium, une oxydation de Swern, ou utiliser du perionidane de Dess-Martin⁹⁶ par exemple.

A partir de cet aldéhyde, il est désormais possible d'envisager l'addition de la copule chirale. Pour cela, il faut à nouveau se référer à l'article de P. N. Farid⁹⁰ afin de former l'imine (Schéma 32).

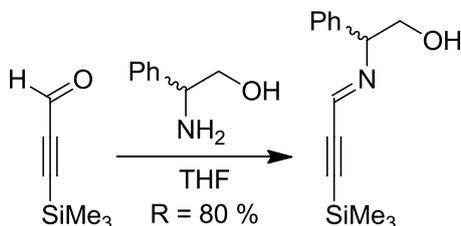


Schéma 32 : Accroche de la copule chirale sur l'aldéhyde.

A cette étape intervient une question importante : quelle copule chirale (*S* ou *R*) faut-il choisir pour conduire à l'acide aminé *R* ou *S*? L'idée d'utiliser une copule chirale est d'encombrer une face de la molécule afin que la fonctionnalisation de l'amine ait lieu

⁹³ N. P. R. Nieland, D. Rennison, J. H. Broadbear, L. Purington, J. H. Woods, J. R. Traynor, J. W. Lewis, S. M. Husbands, *J Med Chem* **2009**, *52*, 6926-6930.

⁹⁴ A. Auffrant, B. Jaun, P. D. Jarowski, K. N. Houk, F. O. Diederich, *Chem-Eur J* **2004**, *10*, 2906-2911.

⁹⁵ S. Mukherjee, D. Kontokosta, A. Patil, S. Rallapalli, D. Lee, *J Org Chem* **2009**, *74*, 9206-9209.

⁹⁶ C. Teng, X. C. Yang, C. Yang, H. N. Tian, S. F. Li, X. N. Wang, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 11305-11313.

préférentiellement sur l'autre face. Suivant que l'on souhaite synthétiser l'acide aminé *R* ou *S*, il va donc falloir ajuster le choix de la copule chirale (Schéma 33).

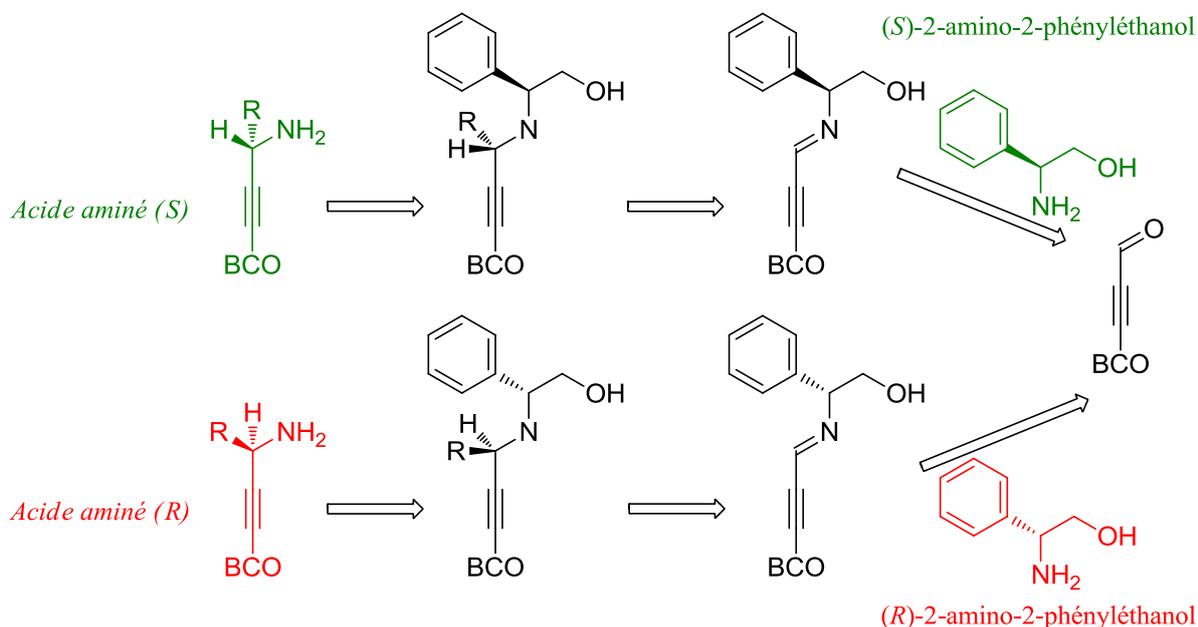


Schéma 33 : Le choix de la configuration de la copule chirale influence le choix de la configuration de l'acide aminé final (cas où $R = \text{CH}_3$).

C'est une fois la copule chirale fixée sur la molécule qu'il va être possible de générer le centre chiral de l'acide aminé final en substituant l'un des deux protons en α de l'azote par le groupement voulu.

Pour greffer ce groupement, il est nécessaire de faire réagir le dérivé portant la copule chirale avec un bromo-zincique $R\text{-Zn-Br}$. Le premier groupement envisagé pour fonctionnaliser le rotor est un méthyle. Normalement cela implique donc de préparer le $\text{CH}_3\text{-Zn-Br}$ si l'on cherche à adapter scrupuleusement la procédure décrite. Pour préparer ce précurseur, il est nécessaire de faire réagir de la poudre de zinc avec du $\text{CH}_3\text{-Br}$. Or, le bromométhane est un gaz à température ambiante ($T_{\text{eb}} = 3.56^\circ\text{C}$). Il est particulièrement toxique, difficile à s'en procurer et à manipuler. C'est pour cela que l'utilisation d'un autre dérivé halogéné : l'iodométhane est apparue comme une bonne alternative. En faisant réagir l'iodométhane avec du zinc, il doit être possible d'insérer le métal entre le carbone et l'halogène.

Une fois ce précurseur préparé, il réagit avec l'imine afin de conduire à la formation du carbone asymétrique. L'utilisation de deux équivalents de dérivé zincique est nécessaire

lors de la réaction, car il est connu que le zinc vient se chélater à l'oxygène de l'alcool présent sur la copule chirale et à l'azote, ce qui contribue à bloquer l'orientation du phényle sur l'une des deux faces de la molécule et favorise donc l'attaque du second équivalent de $\text{CH}_3\text{-Zn-I}$ par la face la moins encombrée (Schéma 34).

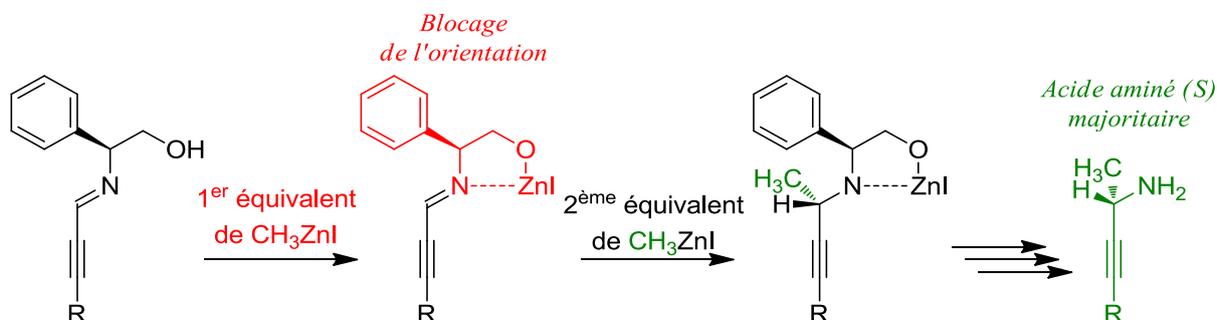


Schéma 34 : Principe d'action du dérivé zincique dans l'obtention préférentielle d'un énantiomère.

Une fois l'imine fonctionnalisée, il s'agit alors d'enlever la copule chirale afin de libérer l'amine primaire. Cette déprotection s'effectue en deux étapes successives. La première consiste à enlever la fonction méthanol de la copule pour conduire à la formation d'une imine. Cette réaction se fait en présence de NaIO_4 et de MeNH_2 pour conduire avec de bon rendement au produit désiré d'après le protocole décrit par P. N. Farid⁹⁰. Pour finir, un traitement en milieu acide en présence d'acide paratoluènesulfonique (APTS) permet de libérer l'amine (Schéma 35).

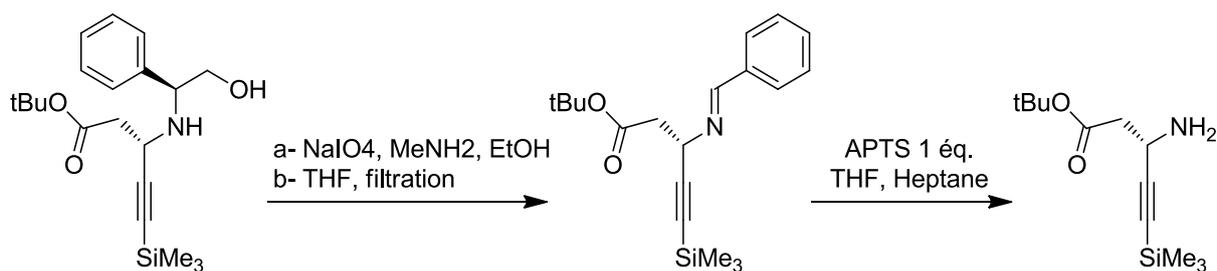


Schéma 35 : Déprotection de l'amine en deux étapes successives.

Maintenant que les grandes lignes de synthèse pour greffer l'acide carboxylique et l'amine sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane sont explicitées, il faut déterminer l'enchaînement réactionnel : dans quel ordre réaliser ces réactions, faut-il des groupements

protecteurs, si oui, lesquels,... Il est parfaitement envisageable de réaliser le greffage de l'acide carboxylique en premier puis celui de l'amine ou bien l'inverse.

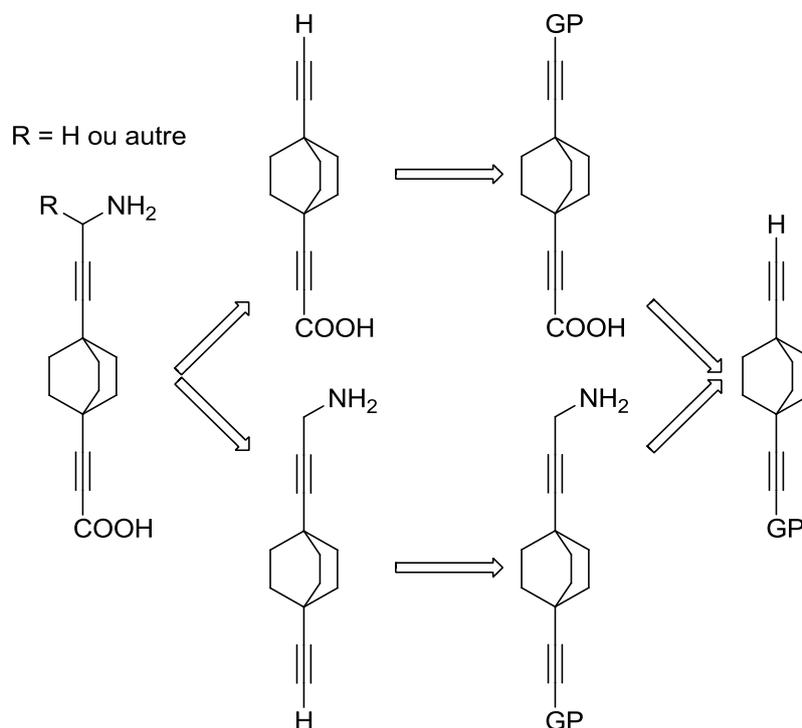


Figure 91 : Les deux voies rétrosynthétiques possibles : la dissymétrie est une étape clé.

Néanmoins, la dissymétrie étant réalisée de manière statistique, il paraît important de la réaliser en premier lieu afin d'optimiser les rendements. Nous avons pu voir précédemment un exemple de synthèse de dérivé dissymétrique lors de la synthèse du DbBCOpy **19** qui faisait intervenir le groupement hydroxyisopropyle. On peut cependant se demander si ce groupement protecteur va être suffisamment résistant pour permettre soit la lithiation avec le CO_2 , soit celle avec le phényle cyanate. Il va donc être nécessaire de trouver un autre groupement protecteur des fonctions alcynes plus adapté aux réactions en conditions basiques. Le groupement protecteur le plus approprié est le triisopropylsilyle (TIPS) qui est réputé pour se déprotéger sous l'action d'acide trifluoroacétique. Ce groupement ne va cependant pas induire d'important changement de polarité, donc lorsqu'il va être greffé sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane de manière statistique (comme lors de la réaction entre l'acétone et le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**), on va se retrouver dans le même cas de figure que lors du greffage du triméthylsilyle, à savoir un mélange non purifiable par chromatographie sur colonne (Schéma 36).

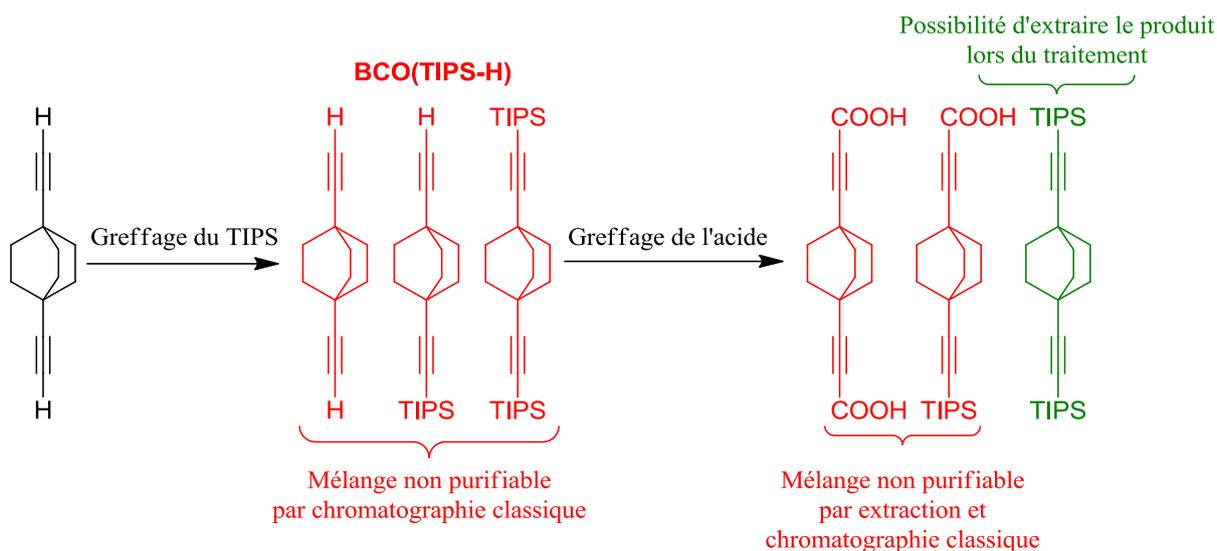


Schéma 36 : Problèmes de purification générés par le greffage direct du TIPS sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Notons qu'il s'agit là d'une vraie difficulté. En effet, si la réaction suivante est le greffage de l'acide carboxylique dont la purification s'annonce difficile dans le cas d'un mélange, puisqu'elle consiste à faire précipiter le carboxylate par ajout d'acide chlorhydrique ; notons que si du mono acide et du diacide sont présents dans le milieu, ils vont être très difficiles à purifier. En revanche, le dérivé fonctionnalisé par deux TIPS doit pouvoir être extrait dans la phase organique avec les acides sous leur forme anionique dans la phase aqueuse). Il n'est donc pas envisageable d'introduire l'acide carboxylique sur un composé dont la pureté n'est pas certaine. Une seconde option est de greffer le groupement nitrile, on peut espérer que la polarité engendrée par le groupement permette une séparation des composés. Mais cela impose de former des produits indésirables (le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé par deux TIPS et celui avec deux nitriles). C'est pour cela qu'il serait préférable de réussir à trouver une voie de synthèse qui permette d'isoler le dissymétrique BCO(TIPS-H). Il en va de même si l'on choisit de greffer l'aldéhyde.

L'idée est donc de greffer un groupement amovible qui va induire une modification de la polarité sur le motif BCO(TIPS-H) afin d'en permettre la purification. Le plus simple est, là encore, de greffer le groupement hydroxyisopropyle qui s'introduit avec de très bons rendements et s'enlève tout aussi aisément. Ici deux possibilités s'offrent à nous, chacune avec ses avantages et ses inconvénients :

- Introduire le groupement hydroxyisopropyle, puis le TIPS (Schéma 37) ; l'avantage ici réside dans le fait que la première étape est parfaitement connue et permet d'obtenir un dérivé dissymétrique parfaitement pur (avec des produits secondaires recyclables). Le problème intervient lors du greffage du TIPS, celui-ci doit se faire en milieu basique afin de générer l'anion de l'alcyne et de faire réagir du TIPS-Cl. Le milieu basique ($pK_a(n\text{-BuLi}) \approx 40$) risque de déprotoner l'alcool qui va pouvoir ensuite réagir avec le TIPS-Cl pour former l'éther correspondant.

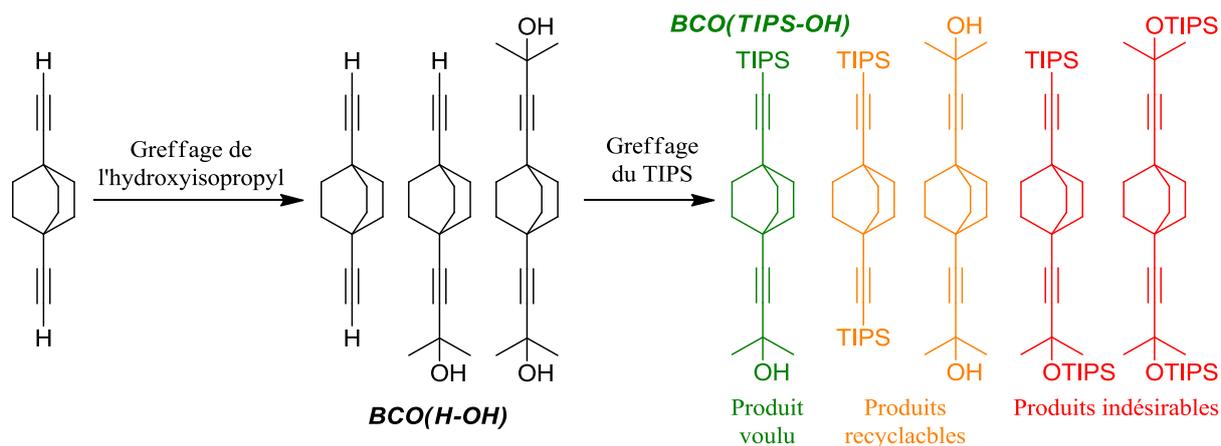


Schéma 37 : Première option pour l'obtention du dérivé BCO(TIPS-OH).

- Introduire de manière statistique le TIPS, puis mettre le groupement hydroxyisopropyl (Schéma 38). L'avantage ici est d'éviter la formation de l'éther. Le problème, c'est que le dérivé BCO(TIPS-H) intermédiaire n'est pas isolable, ce qui force à réaliser la seconde réaction à partir du brut réactionnel sans pouvoir prédire qu'elle quantité de BCO(TIPS-OH) sera récupérée à la fin.

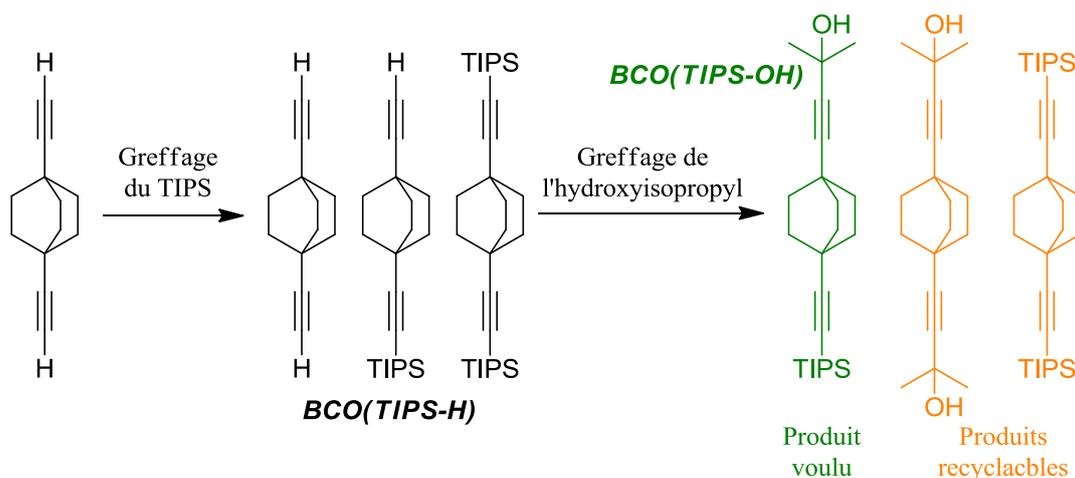


Schéma 38 : Seconde option pour l'obtention du BCO(TIPS-OH).

Une fois le dérivé BCO(TIPS-OH) obtenu et isolé, il ne reste plus qu'à déprotéger l'alcyne par traitement du composé dans le toluène à reflux en présence d'hydrure de sodium sur le même modèle que pour obtenir le BCO(Py-H) **18**.

Il sera aussi nécessaire de trouver des groupements protecteurs pour les acides carboxyliques et les amines qui vont être synthétisés. Pour ce qui est de l'acide carboxylique, on peut envisager d'utiliser un ester comme fonction protectrice qui peut être obtenu lors d'une réaction dans l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique.

Pour ce qui est de l'amine, le choix d'un groupement protecteur se complique légèrement. En effet, l'enchaînement réactionnel qu'il va falloir employer empêche l'utilisation de groupements tel que le *tert*-butoxycarbonyle (BOC) qui peut se déprotéger en milieu basique et ne va donc pas résister à une lithiation (nécessaire pour ensuite greffer l'acide carboxylique). Il faut donc trouver un groupement qui n'est pas sensible en milieu basique. Il faut aussi éviter les groupements benzyloxycarbonylé (comme le PhCH₂OCOCl) qui se déprotègent par hydrogénation qui serait nuisible aux triples liaisons. Une alternative à ces groupements est donc d'utiliser un trityl par exemple. Ce groupement présente plusieurs intérêts : il s'introduit en milieu basique (en présence de triéthylamine), ce qui ne risque pas de dégrader l'autre alcyne protégé par le TIPS. ; il se déprotège en présence d'acide trifluoroacétique (comme le TIPS), et la présence des benzènes va permettre de suivre plus aisément les réactions (suivi CCM des réactions grâce à la lampe UV plutôt qu'avec la solution de permanganate de potassium). Pour ce qui est de la version chirale, il est envisageable de garder la copule chirale comme groupement destiné à assurer la protection de l'amine.

En terme de purification du produit final, les amines d'acides aminés sont connues pour être stabilisées et isolées par l'utilisation d'acide chlorhydrique destiné à générer l'ammonium et ainsi obtenir l'acide aminé sous la forme d'un sel chlorhydrate.

Cette synthèse va donc se dérouler de la manière suivante :

Tout d'abord, commencer par dissymétriser le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane avec un TIPS. Ensuite, greffer l'amine soit en passant par l'accroche d'une fonction nitrile qui sera réduite pour conduire à un dérivé achiral, soit par l'utilisation d'une copule chirale qui doit permettre d'obtenir majoritairement l'énantiomère souhaité. Une fois introduite, l'amine va

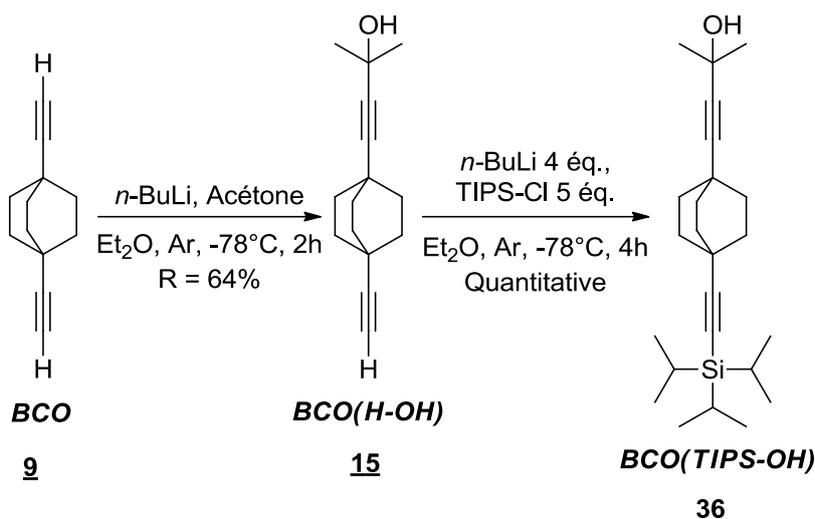
devoir être protégée, pour permettre d'introduire la fonction acide carboxylique à l'autre extrémité de la molécule. Enfin, après déprotection, il sera très certainement nécessaire de former l'ammonium quaternaire pour permettre d'isoler l'acide aminé sous la forme de sel.

b – Voie de synthèse mise en place

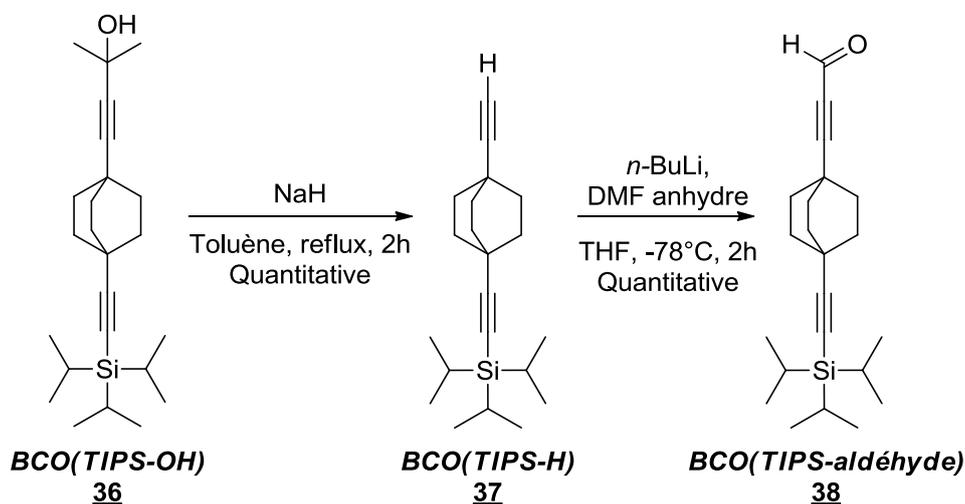
Le choix fut donc fait de greffer tout d'abord la fonction amine, puis d'introduire la fonction acide carboxylique.

A partir du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9**, il est donc nécessaire d'induire une dissymétrie avec un groupement TIPS d'une part et l'alcyne vrai d'autre part. Pour cela les différentes stratégies proposées ont été testées. La première, qui consiste à greffer statistiquement un équivalent de TIPS sur le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane a bien confirmé qu'il n'était alors pas possible de purifier le brut réactionnel obtenu au terme de la réaction, du fait de la très grande similitude de polarité des dérivés obtenus. En tentant de faire réagir ce brut réactionnel avec un excès d'acétone, il a bel et bien été possible d'induire une différence de polarité. Néanmoins, après purification, il s'est avéré que la quantité de dérivé dissymétrique récupérée était minime. Tandis que les dérivés ayant réagi deux fois (soit avec le chlorure de triisopropylsilyle, soit avec l'acétone) se sont révélés majoritaires.

C'est pour cela que la seconde option (à savoir : greffer le groupement hydroxyisopropyle, puis le triisopropylsilyle) a été explorée. Après plusieurs essais, il est apparu qu'un excès de *n*-BuLi (4 équivalents) et un excès de chlorure de triisopropylsilyle (5 équivalents) étaient nécessaires afin de mener à bien cette réaction (Schéma 39). Au terme de la réaction, aucune trace de dérivé étheré, signe d'une réaction entre l'alcool et le dérivé chloré, n'a pu être détectée. Ainsi, le dérivé BCO(TIPS-OH) **36** est obtenu de manière quantitative.


 Schéma 39 : Synthèse du dérivé dissymétrique BCO(TIPS-OH) 36.

Ayant réussi à isoler ce produit, il est désormais nécessaire de libérer l'alcyne protégé par la fonction hydroxyisopropyle. Cette réaction s'effectue dans le toluène à reflux, en présence d'hydruure de sodium. Elle permet d'obtenir, après purification sur gel de silice, le dérivé BCO(TIPS-H) 37 de manière quantitative sous la forme d'une huile incolore (Schéma 40).


 Schéma 40 : Obtention du motif dissymétrique BCO(TIPS-H) 37, et greffage de l'aldéhyde.

A partir d'ici, il a été possible de greffer l'aldéhyde par réaction entre le motif BCO(TIPS-H) 37 et le N,N-diméthylformamide (DMF) (Schéma 40). Cette réaction fonctionne particulièrement bien à condition d'employer du DMF parfaitement anhydre. Elle

conduit à l'obtention de l'aldéhyde **38** de manière quantitative. Mais notons que le composé obtenu ne présente pas de signes de dégradations, contrairement au dialdéhyde **7** employé dans la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, ce qui permet de le conserver. Ce dérivé se présente également sous la forme d'une huile (comme tous les dérivés de TIPS qui ont été obtenus).

S'ensuit alors une séquence réactionnelle visant à créer le centre chiral de la molécule. Par réaction avec le (*S*)-2-amino-2-phényléthanol, il est possible de conduire à la formation de l'imine **39** avec un rendement de 78%. Nous avons choisis d'utiliser cette version de la copule chirale afin de conduire préférentiellement à l'analogue de la *L*-alanine naturelle. Ensuite par réaction avec l'halogénozincique, il est possible d'introduire le méthyle en α de l'azote avec un rendement de 82% pour conduire au BCO(TIPS-copuleMe) **40**. Puis, par réaction avec du periodate de sodium, il est possible d'éliminer la fonction éthanol de la copule chirale, et d'isoler le produit **41** avec un rendement de 88% (Schéma 41).

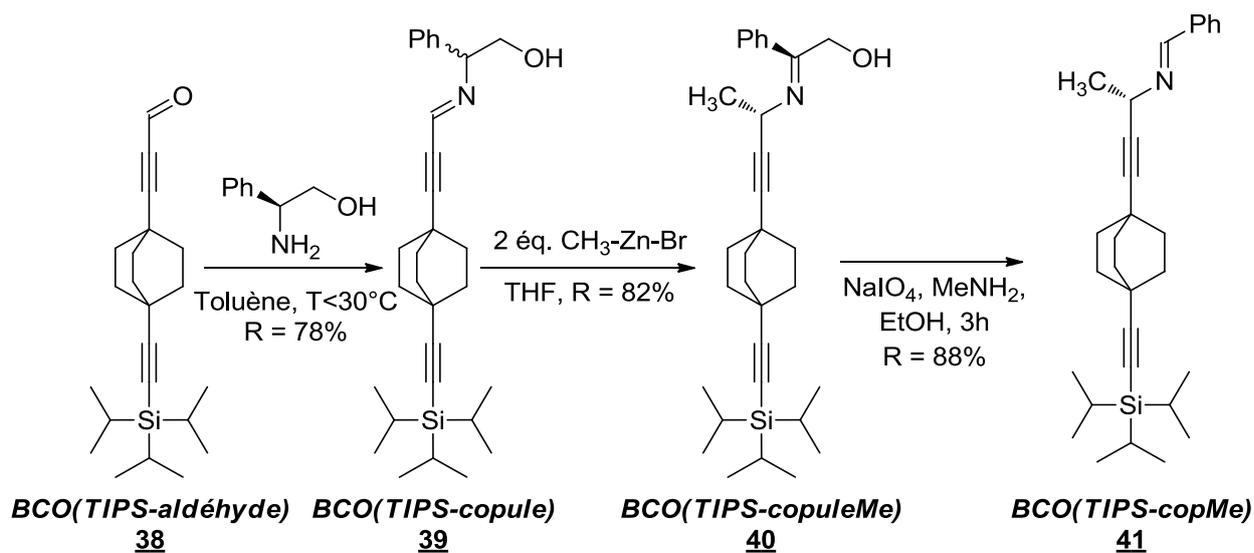


Schéma 41 : Accroche de la copule chirale et greffage du méthyle.

Il est ensuite possible de déprotéger le groupement triisopropylsilyl par réaction avec du fluorure de tetrabutylammonium (Schéma 42). Cette réaction est réalisée de manière quantitative pour conduire au dérivé acétylénique **42**. Ensuite, l'addition nucléophile du mono-anion de l'alcyne sur le dioxyde de carbone conduit à la formation de l'acide carboxylique **43** qui est obtenu par précipitation avec un rendement de 81%. Cet acide est

alors estérifié par réaction avec de l'éthanol en présence d'une quantité catalytique d'acide sulfurique. Cela permet l'obtention de l'ester **44** avec un rendement de 88%.

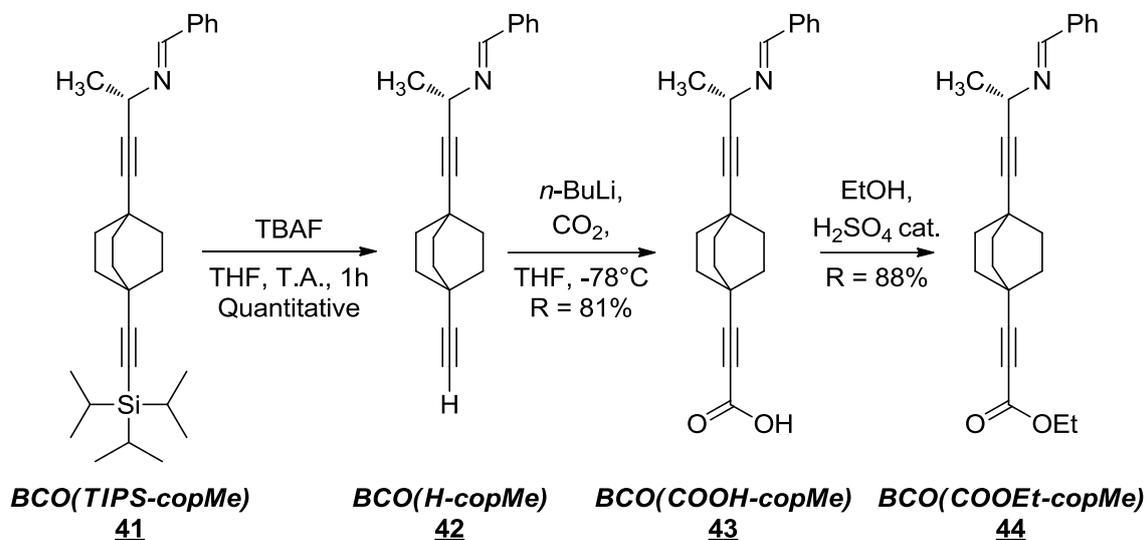


Schéma 42 : Déprotection de l'alcyne et greffage de l'ester.

Enfin la déprotection de l'amine en présence d'acide *para*-toluène sulfonique conduit au dérivé **45** avec un bon rendement de 92%. La saponification de l'ester quant à elle permet de régénérer la fonction acide carboxylique et l'acide aminé **46** sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 92%. Afin de conserver le produit et d'augmenter sa pureté, il est ensuite isolé de manière quantitative sous la forme du sel chlorhydrate **47** par réaction avec une solution d'acide chlorhydrique 1M dans l'éther diéthylique, ce qui permet de le faire précipiter.

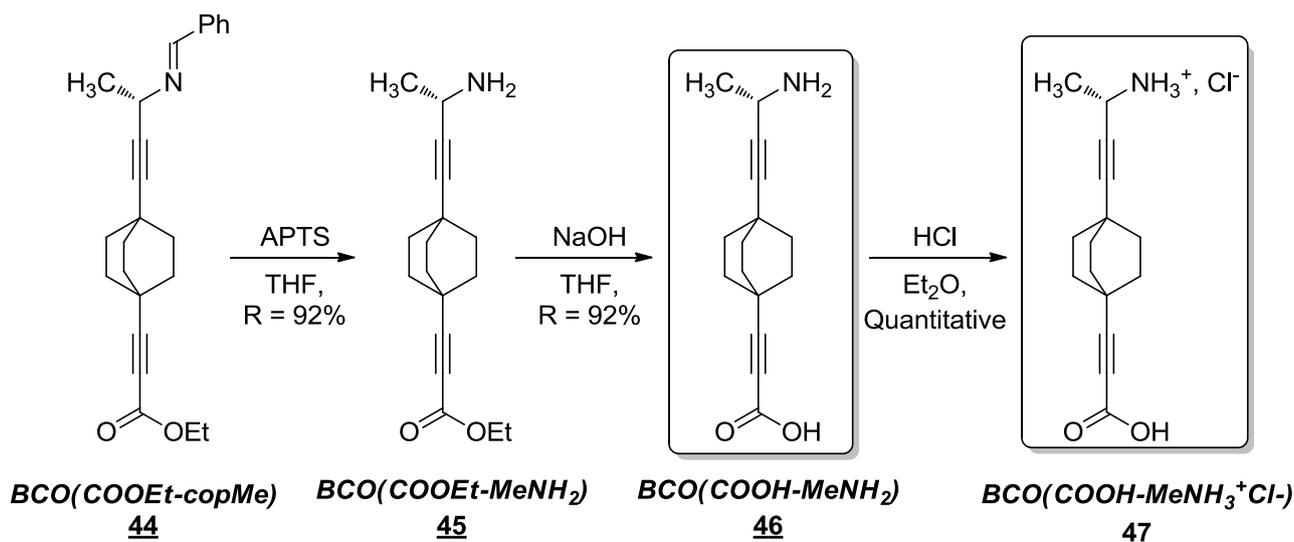


Schéma 43 : Dernières étapes menant à l'obtention de l'acide aminé.

Ce composé a été isolé caractérisé mais il n'a pas encore permis l'obtention de systèmes cristallins. Il reste notamment à en déterminer l'excès énantiomérique.

Néanmoins, les champs d'applications de ce composé sont extrêmement variés, aussi bien dans la conception de MOFs sur le modèle des systèmes décrits par M. Rosseinsky, que dans l'électrocristallisation puisque l'amine permet d'envisager l'accroche du motif TTF pour former une fonction amide qui peut permettre l'obtention de systèmes cristallins zwitterioniques conducteurs⁹⁷. Enfin, un objectif aujourd'hui serait de poursuivre cette approche par la construction de polypeptides de rotors moléculaires.

III – Vers d'autres voies de mise en forme : les surfaces.

L'obtention de systèmes dynamiques sous la forme de monocristaux fut la première stratégie adoptée pour mettre en forme nos rotors moléculaires. Néanmoins, obtenir des cristaux n'est pas forcément une tâche aisée. C'est pour cela que nous nous sommes demandé s'il était possible de conserver les propriétés physiques (et notamment celle de génération d'un signal de seconde harmonique) dans d'autres types de matériaux. Notre volonté fut donc

⁹⁷ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.

de nous orienter vers la modification de surface. Pour cela, différentes stratégies peuvent être envisagées et notamment les films de polymères, les films de molécules discrètes, les films cristallins et les monocouches.

1 – Films à base de molécules discrètes

Ici, deux stratégies sont possibles : soit on ne fait que déposer la molécule sur le substrat, soit on l'accroche. Pour ce qui est de la première stratégie, on peut envisager de synthétiser des molécules fonctionnalisées par de grandes chaînes alcanes (de type C₈ ou C₁₀), ou encore faire cristalliser la molécule sur la surface par évaporation lente de solvant. Pour accrocher la molécule au substrat, on peut envisager de fonctionnaliser le motif par un alcane se terminant par une fonction thiol afin de pouvoir le greffer sur une surface d'or à la manière des monocouches auto-assemblées développées au laboratoire par le groupe d'Eric Levillain.

a - 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane fonctionnalisé par des alcanes.

La première voie de modification de surface tentée consiste à déposer une molécule portant de longs groupements tels que des alcanes qui ont tendance à s'organiser par des interactions hydrophobes pour former des domaines homogènes.

Pour cela, il est donc nécessaire de fonctionnaliser le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** avec de part et d'autre deux alcanes de type octane ou décane. L'alkylation d'alcyne est une réaction connue pour ne pas fonctionner de manière optimale. La réaction envisagée consiste à générer le lithien dans le tétrahydrofurane puis le faire réagir avec l'halogénoalcane voulu. Un premier test a été mené en présence de bromodécane, et seul des traces de composé ont été décelées en spectrométrie de masse (masse observée : 439.50 ; masse attendue : 438.42).

Un autre test basé sur la méthode décrite en 2001 par J. M. Chong⁹⁸, avec l'iododécane sensé être plus réactif, n'a toujours pas permis d'obtenir le dérivé cible (Schéma 44).

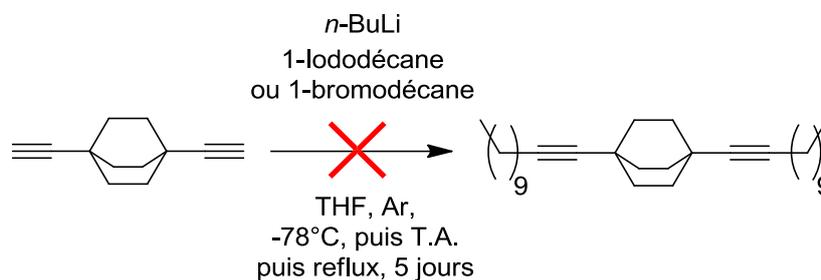


Schéma 44 : Tentative d'obtention d'un rotor fonctionnalisé par deux chaînes alcanes.

L'augmentation du nombre d'équivalents de dérivé halogéné et de la durée de chauffage (jusqu'à plusieurs jours) n'ont pas conduit à l'obtention du produit, et après plusieurs essais infructueux, nous avons décidé de ne pas nous attarder sur cette réaction. Par là-même l'idée de greffer des thiols a été abandonnée car la première étape de leur obtention consiste elle aussi au greffage d'un halogénoalcane fonctionnalisé à l'autre extrémité par un thioacétate.

b – Films cristallins à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Pour pallier la difficulté d'obtenir des monocristaux, une voie alternative permettant d'obtenir une nouvelle mise en forme de systèmes organisés à grande distance a été envisagée. L'étude en optique non linéaire de films cristallins est déjà connue, notamment pour permettre de sonder l'homogénéité des systèmes synthétisés⁹⁹. C'est pour cela que nous avons cherché à savoir s'il était possible de conserver les propriétés optiques des systèmes monocristallins à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dans des films cristallins malgré la faible quantité de composé présente dans un film (contrairement à celle contenue dans un monocristal épais). Nous sommes partis du constat que la molécule **50** présentait des propriétés optiques intenses lorsqu'elle était étudiée sous la forme monocristalline. Concernant sa synthèse, elle est obtenue en quatre étapes successives à partir du

⁹⁸ M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett* **2001**, 42, 5825-5827.

⁹⁹ L. Mahieu-Williams, S. Gresillon, M. Cuniot-Ponsard, C. Boccara, *J Appl Phys* **2007**, 101.

dissymétrique du diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (Schéma 45). Tout d'abord un couplage de Sonogashira avec le 4-iodobenzoate de méthyle et le BCO(H-OH) **15** permet d'obtenir l'ester **48**. Puis par action du KOH dans le toluène au reflux, deux réactions sont réalisées dans la même étape, à savoir, la déprotection de l'alcyne et la saponification de l'ester. Cela permet l'obtention du dérivé **49** avec un rendement de 85 %. Enfin l'acide obtenu est engagé dans une réaction avec du chlorure de thionyle pour fournir le chlorure d'acide. Ce dernier est directement mis en présence de diméthylamine pour conduire à l'amide **50** qui cristallise sous la forme de plaquettes incolores après évaporation du dichlorométhane.

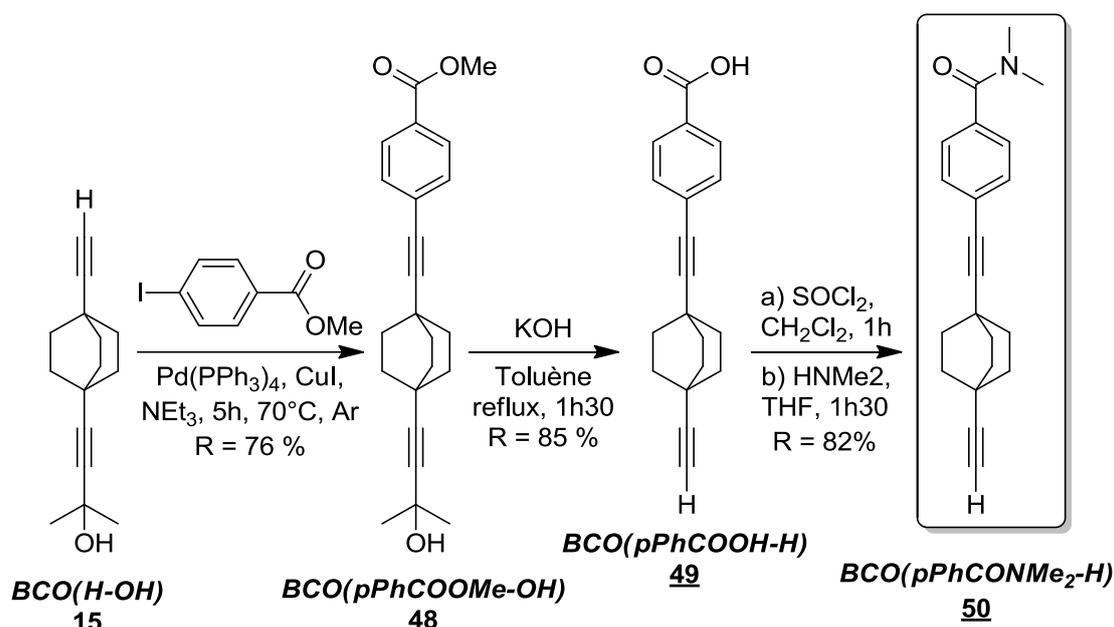


Schéma 45 : Synthèse du 4-((4-éthynylbicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)-N,N-diméthylbenzamide **50**.

La structure cristalline de ce composé s'organise sous la forme d'un réseau dominé par une liaison hydrogène entre le proton acétylénique et l'oxygène de l'amide ($d_{\text{O}\cdots\text{H}} = 2.298(2)$ Å).

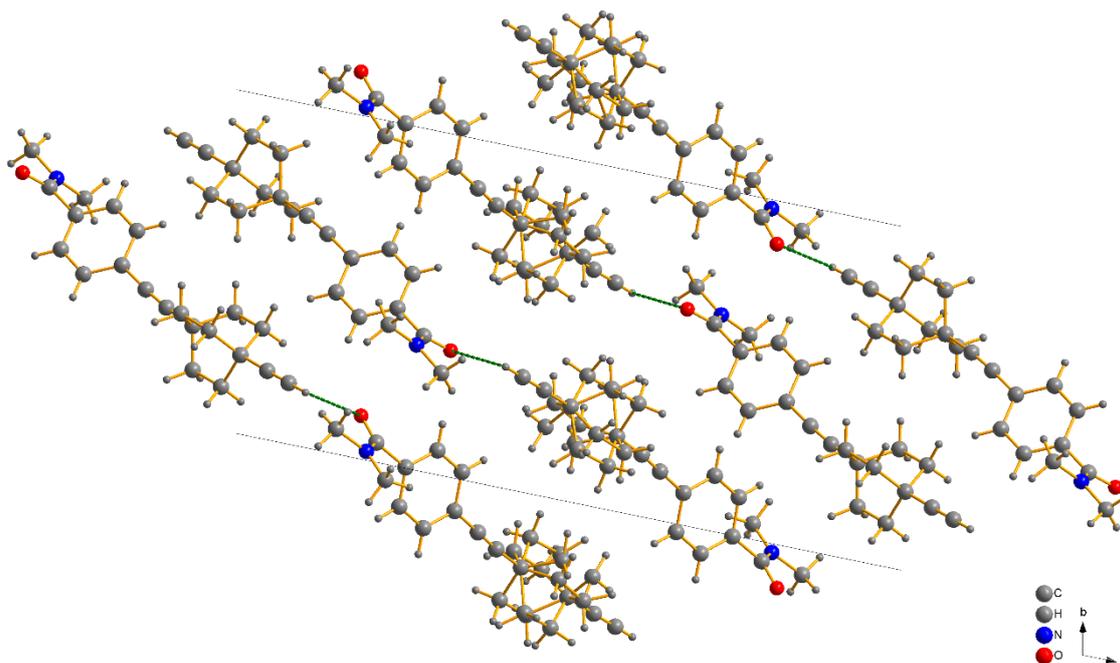


Figure 92 : Structure cristalline de l'amide organisée par un réseau de liaisons hydrogènes (en vert).

Les mesures réalisées en optique non linéaires sont actuellement réalisées en transmission (*cf.* Chapitre 4 – II), c'est pourquoi il est nécessaire d'employer un substrat transparent tel qu'une lame de verre de microscope nettoyée avec soin. En dissolvant quelques milligrammes de composé **50** dans le dichlorométhane et en déposant cette goutte sur la plaque de verre, l'évaporation du solvant engendre la formation de domaines cristallins. La taille de ces domaines a pu être optimisée par la suite grâce à un dépôt à la tournette. La cristallinité de ces matériaux a pu être vérifiée sous une lumière polarisée où l'on observe bien des extinctions systématiques de domaines du film caractéristique d'une organisation cristalline.

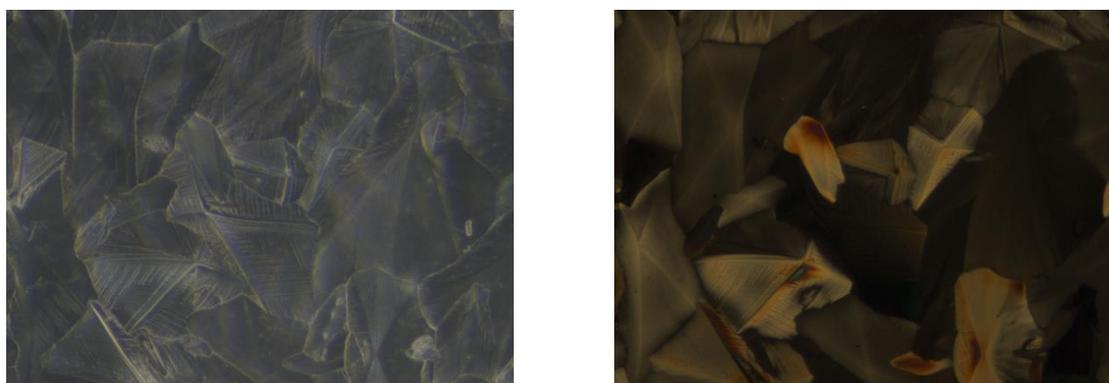


Figure 93 : Image optique du film cristallin de l'amide (à gauche) et le même film cristallin sous une lumière polarisée (à droite).

En revanche, l'étude par diffraction des rayons X sur un diffractomètre de poudre n'a pas permis de caractériser le film dans la mesure où cette technique demande une quantité de matière plus importante.

Cette méthode de mise en forme des matériaux à base de rotors présente plusieurs intérêts. Elle est simple et rapide à mettre en œuvre, consomme peu de produit et permet d'envisager l'obtention de grands domaines homogènes (après optimisation des conditions de expérimentales) idéaux pour l'analyse optique.

2 - Stratégie de synthèse d'un polymère

Afin de synthétiser un polymère incorporant le diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, il est nécessaire de concevoir un monomère dissymétrique pour que la polymérisation soit réalisée de manière contrôlée et que le polymère obtenu ne soit pas réticulé. Pour ce faire, il faut donc partir d'un 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dissymétrique pour construire le monomère.

Dans le but de créer un motif multifonctionnel, nous avons décidé de fonctionnaliser le rotor d'un côté, par une fonction polymérisable et de l'autre, par un groupement présentant des propriétés de complexation.

En ce qui concerne la fonction coordinante, le choix s'est porté sur la pyridine, puisqu'elle permet d'envisager de complexer divers métaux. Cette propriété peut s'avérer utile lors de la mise en forme et l'application du polymère, puisque l'on peut ainsi imaginer la conception de matériaux poreux dans lesquels l'orientation des molécules permettrait aux pyridines de complexer des métaux dans les cavités formées, voir dans des tubes.

Pour la fonction polymérisable, notre choix s'est porté sur le méthylméthacrylate car ce motif est largement utilisé en polymérisation radicalaire.

La cible choisie présente donc une pyridine d'un côté du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, et une fonction phényle fonctionnalisée en *para* par un groupement -CH₂-O-méthylméthacrylate de l'autre. La présence de ce phényle-CH₂ s'explique par le fait que le ligand intermédiaire dissymétrique obtenu présentait d'autres intérêts dans des tentatives de complexations et qu'il assure une bonne encapsulation du rotor pour protéger sa rotation.

Pour la synthèse de ce monomère, il est donc nécessaire d'avoir recours à un 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dissymétrique. Connaissant déjà la synthèse du BCO(py-H) **18**, il apparaissait judicieux de partir de ce dérivé pour ensuite le fonctionnaliser par le groupement polymérisable. Deux stratégies sont envisageables : soit la fonctionnalisation du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane est menée jusqu'à l'obtention du monomère, soit un précurseur est préparé afin de le greffer ensuite sur le BCO(py-H) **18**.

a - Première voie de synthèse du monomère

La première voie de synthèse utilisait donc le BCO(py-H) **18** sur lequel les réactions sont menées de manière successive (Schéma 46). Tout d'abord, il était nécessaire de réaliser un couplage de Sonogashira entre l'alcyne du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** et le 4-iodométhylbenzoate pour former l'ester **51**. Puis une réduction de l'ester méthylique doit permettre l'obtention du groupement $-\text{CH}_2-\text{OH}$ nécessaire à l'accroche du chlorure de méthylméthacrylate par estérification.

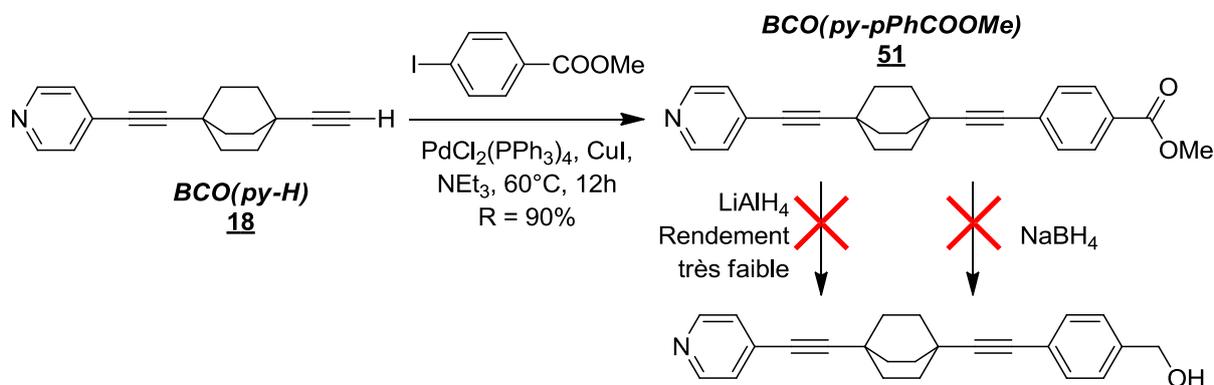


Schéma 46 : 1ère voie de synthèse du monomère explorée.

Toutefois, bien que le couplage de Sonogashira mène au dérivé cible **51**, la réduction de l'ester méthylique par action de LiAlH₄ ou de NaBH₄ n'a pas été possible, et n'a pas permis l'obtention du produit réduit. Cela est très certainement dû à la présence de la pyridine qui, à cause de ses propriétés complexantes, capte l'aluminium ou le bore. Cette hypothèse semble se confirmer dans le cas d'un essai de réduction par action d'un excès de NaBH₄. Cette réaction conduit à la formation d'un nouveau produit, isolé par chromatographie sur gel de

silice, et caractérisé à la fois en RMN- ^1H et en spectrométrie de masse (MALDI-TOF). En ce qui concerne la RMN- ^1H , on note la présence d'un déplacement des pics imputés aux différents protons de la pyridine (Figure 94), mais aucun changement de l'allure du spectre pour le reste des protons (notamment ceux du phényle). De plus, un pic correspondant à une masse de $751.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été observé en spectrométrie de masse, ce qui semble coïncider avec un complexe de bore sur lequel deux ligands pyridiniques se seraient complexés (Schéma 47) (dont le pic attendu est à $751.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce système cristallise, malheureusement, les cristaux incolores obtenus ne diffractent quasiment pas et n'ont pas permis l'obtention d'une structure.

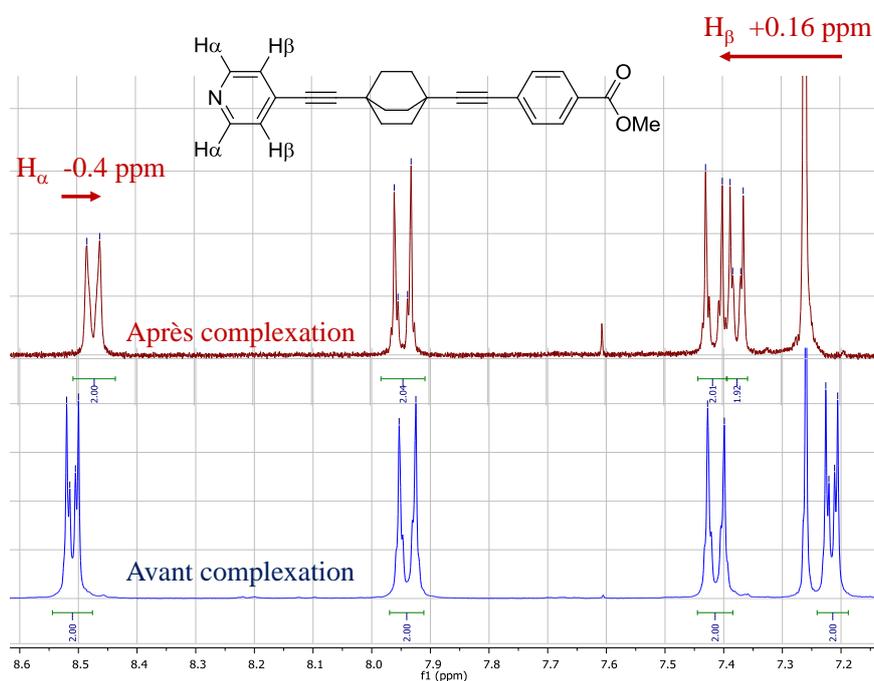


Figure 94 : Agrandissement de la partie aromatique du spectre RMN- ^1H avant et après complexation du bore, avec un décalage des déplacements chimiques des protons pyridiniques.

Cette première voie de synthèse tentée s'avère donc inadaptée à l'obtention significative du monomère désiré.

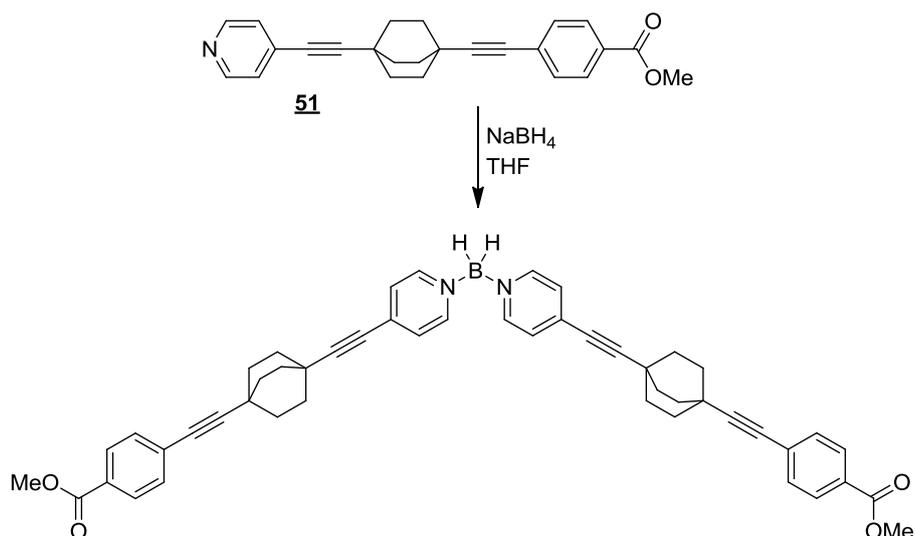


Schéma 47 : Formation supposée du complexe de bore.

b - Seconde voie de synthèse du monomère

Pour pallier ce problème de réduction de l'ester méthylique, il a donc été décidé de fonctionnaliser tout d'abord un précurseur qui sera ensuite greffé *via* un couplage de Sonogashira sur le BCO(py-H) **18** (Schéma 48).

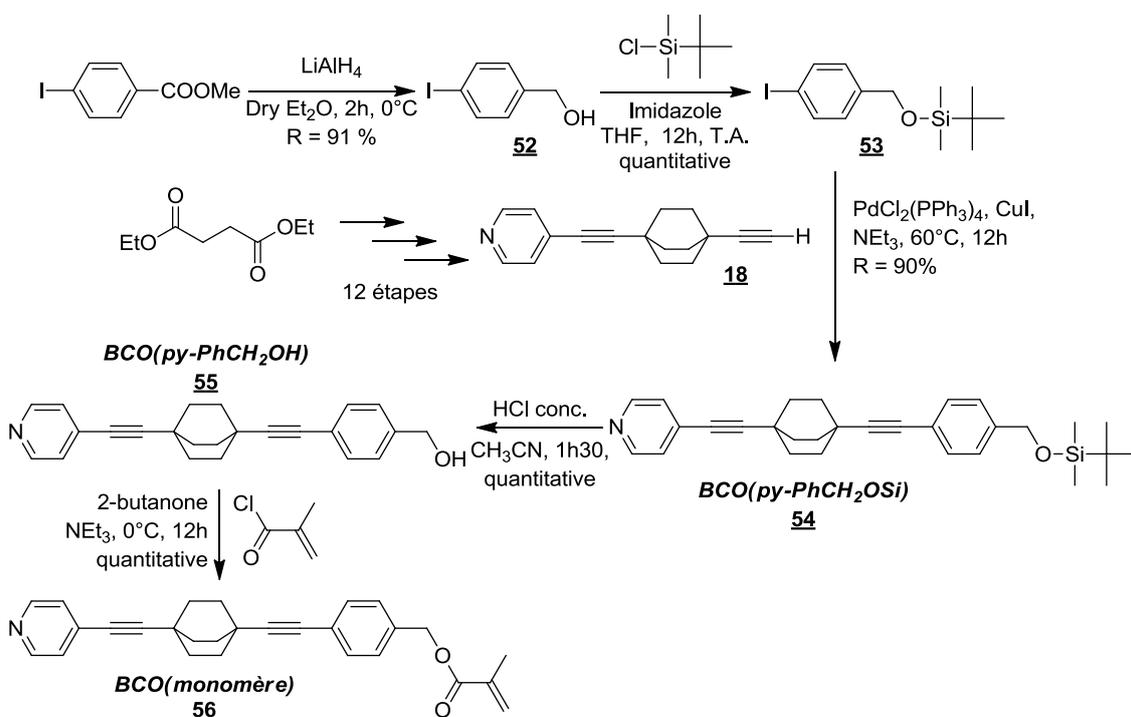


Schéma 48 : Seconde voie de synthèse explorée pour l'obtention du polymère.

Pour cela, nous sommes donc partis du *para*-iodobenzoate de méthyle commercial qui a été réduit de manière quantitative par action de LiAlH_4 dans l'éther diéthylique sec pour conduire à l'alcool *para*-iodobenzyle **52** avec un rendement de 91 %. A partir de là, on peut d'ores et déjà envisager le greffage du méthacrylate par estérification sur l'alcool obtenu, mais en procédant ainsi, il faut penser que le méthacrylate devra résister à un couplage de Sonogashira, durant lequel il sera chauffé à 60°C durant plusieurs heures, ce qui peut engendrer la formation d'un copolymère incorporant à la fois le dérivé iodé qui n'a pas réagi dans le couplage, et aussi le monomère à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Afin d'éviter ce cas de figure, nous avons décidé de greffer le méthacrylate en dernière étape, juste avant la polymérisation.

Nous avons donc un dérivé d'alcool benzylique que nous souhaitons greffer *via* un couplage de Sonogashira sur le BCO(py-H) **18**. Connaissant les problèmes engendrés par la présence de l'oxygène facilement accessible de l'alcool lors d'un couplage mettant en jeu de la triphénylphosphine, nous avons décidé de protéger l'alcool avec un groupement silylé. Notre choix s'est porté sur le diméthyl-*tert*butylsilane¹⁰⁰. Ce dernier est greffé sur l'alcool **52** par action du chlorure de diméthyl-*tert*butylsilane en présence d'imidazole, ce qui permet l'obtention du dérivé protégé désiré **53** de manière quantitative

La réaction de couplage peut donc être réalisée dans la triéthylamine, en utilisant du $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ et du CuI . Le dérivé iodé **53** et le produit final BCO(py-PhCH₂OSi) **54** étant aisément séparés, on peut introduire un excès de dérivé iodé dans le but d'accroître le rendement de la réaction. Une fois le composé **54** est obtenu et purifié par chromatographie sur gel de silice, il est engagé dans une réaction de déprotection de l'alcool par action de l'acide chlorhydrique dans l'acétonitrile, ce qui permet d'isoler l'alcool **55** voulu de manière quantitative.

A ce stade, il ne reste plus qu'à greffer le chlorure de méthylméthacrylate, afin d'obtenir notre monomère selon une procédure décrite par N. Mathivanan¹⁰¹ en 2008. Cette réaction d'estérification s'effectue en présence de triéthylamine pour aider à capter l'acide chlorhydrique libéré lors de la réaction dans la 2-butanone. Cela permet, avec un excès de chlorure de méthacrylate et de triéthylamine l'obtention du monomère **56**.

¹⁰⁰ Amos B. Smith, III, Paul V. Rucker, Ignacio Brouard, B. Scott Freeze, Shujun Xia, Susan Band Horwitz, *Organic Letters*, Vol. 7, No. 23, 2005, 5199-5202

¹⁰¹ A. Anthonyamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Dalton T* **2008**, 2136-2143.

c - Polymérisation

Sachant désormais comment obtenir le monomère, il est nécessaire de la polymériser. Classiquement, pour polymériser un méthacrylate, il est possible d'utiliser de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur de radicaux. Le milieu doit être dégazé précautionneusement afin d'éviter de désactiver les radicaux et ainsi favoriser l'obtention de longues chaînes. Des tentatives de polymérisation ont été réalisées dans le DMF en présence de 1% massique d'initiateur de radicaux. Cela n'a pas permis l'obtention de grandes chaînes polymères, mais plutôt d'une multitude de petits oligomères allant de 2 à 6 unités environ et observés en spectrométrie de masse. Ceci peut s'expliquer par la taille imposante de notre motif qui pourrait limiter la polymérisation radicalaire.

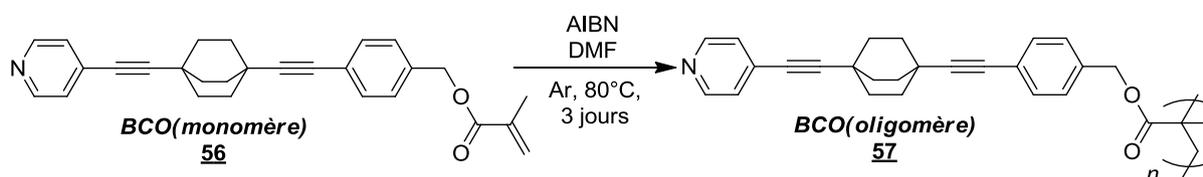


Figure 95 : Obtention d'oligomères de rotor moléculaire.

En spectrométrie de masse, on peut noter la présence d'amas isotopiques séparés par environ $413 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 96), ce qui correspond environ à la masse du monomère. Cela permet de mettre en avant la formation du dimère (pic à 926.3), trimère (pic à 1339.2), tétramère (pic à 1752.3), pentamère (pic à 2165.9) et hexamère (pic à 2574.7). On peut discerner la présence d'oligomères plus longs, mais l'intensité des pics mesurée est très faible. Les dérivés de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane étant généralement difficiles à observer en spectrométrie de masse, même si le dimère semble majoritaire, il n'est pas évident de pouvoir l'affirmer.

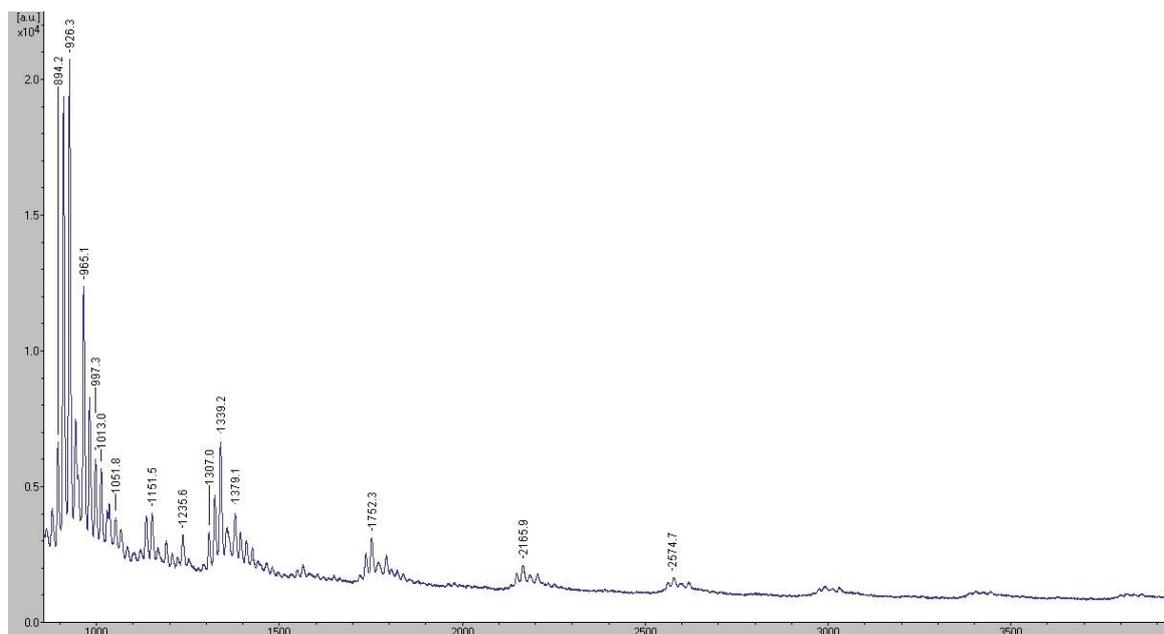


Figure 96 : Spectre de masse obtenu pour la polymérisation du monomère en présence d'AIBN.

Pour obtenir de véritables longues chaînes de poly-rotors, il est possible d'utiliser un polyméthacrylate déjà formé et fonctionnalisé par des chlorures d'acides (Schéma 49). Dans ce cas, on réalise alors la réaction d'estérification directement sur le polymère. Ceci permet d'écartier à la fois les problèmes de stabilité du monomère, mais aussi les problèmes de réactivité. Car, même si l'on n'introduit pas notre motif sur tous les chlorures d'acide disponibles sur le polymère, on peut s'arranger pour en incorporer un grand nombre et ainsi obtenir un véritable copolymère de rotors fonctionnalisés.

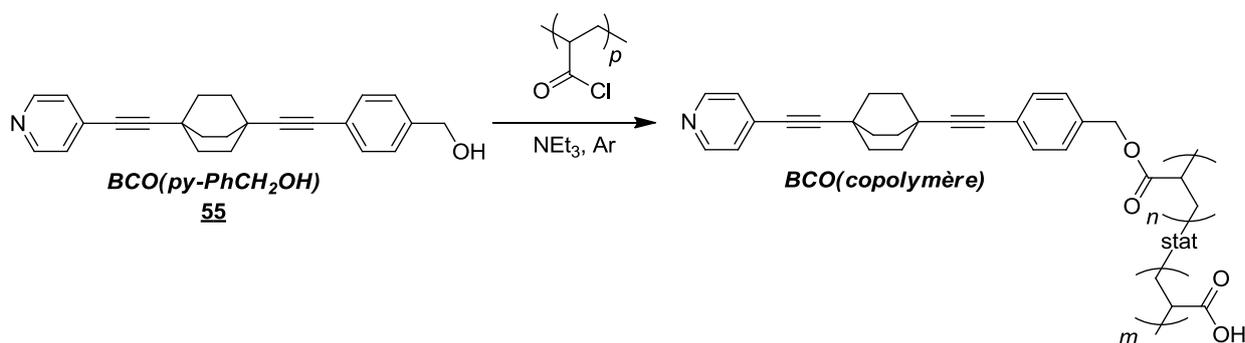


Schéma 49 : Stratégie d'obtention d'un copolymère permettant d'optimiser le nombre de rotors sur chaque chaîne polymérique.

V – Conclusion

Ce chapitre fut donc l'occasion d'expliciter les différentes stratégies de fonctionnalisation du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane afin de diriger son organisation au sein de solides cristallins, sous la forme de polymère, ou encore déposé sur des surfaces. Nous avons tenté d'obtenir des réseaux organisés par des cations métalliques avec différents ligands, mais seul le motif fonctionnalisé par deux acides *p*-benzoïques a permis d'obtenir deux systèmes cristallins (un premier à base de cuivre et un second à base de zinc). Avec ce même ligand, des cristaux laissant penser qu'un analogue du MOF-5 de O'Keefe et Yaghi ont été obtenus, mais il reste à déterminer la structure. Les tentatives d'obtention d'entités cristallines discrètes n'ont pas abouti, tout comme les nombreuses tentatives d'électrocristallisation. En revanche un polymère incorporant un rotor moléculaire a pu être obtenu, et la création de films cristallins va permettre de faciliter l'études des propriétés optiques des phases cristallines incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Enfin, une part importante de ce travail a été consacrée à la synthèse d'un acide aminé aux applications potentielles très nombreuses et prometteuses.

Le dernier chapitre portera sur la caractérisation par diverses méthodes des propriétés dynamiques des matériaux obtenus.

Chapitre 4 : Propriétés dynamiques des rotors cristallins

Dans ce dernier chapitre, nous nous intéresserons aux propriétés dynamiques des matériaux incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Pour cela nous ferons appel à deux techniques de mesures expérimentales. La première est la RMN du solide en fonction de la température. Couplée à des calculs d'énergie d'interaction au sein du solide, elle permet d'atteindre une compréhension en profondeur des processus de relaxation observés expérimentalement et ainsi estimer la fréquence de rotation des rotors dans le cristal. La deuxième méthode, beaucoup plus atypique, est la mesure de signal de seconde harmonique. Cette mesure d'optique non linéaire permet la mise en évidence d'un mouvement encore jamais observé de manière expérimentale au sein des matériaux incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

I-RMN du solide

1 – Temps de relaxation spin-réseau (T_1)

Les expériences de relaxation spin-réseau du proton en fonction de la température (^1H T_1) ont été réalisées en collaboration avec Pawel Wzietek au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Cette collaboration m'a permis de préparer différents échantillons tel que celui de la phase thermodynamique du DbBCOpy pour lequel il a fallu sélectionner au microscope une cinquantaine de cristaux analysables en fonction de leur forme¹⁰².

La première étape, très délicate consiste à préparer l'échantillon. Pour ce faire, il est nécessaire d'utiliser un capillaire d'un diamètre comparable à la taille des cristaux à analyser. Ce capillaire doit ensuite être obstrué à une extrémité à l'aide soit de laine de verre, soit de téflon (l'important étant d'utiliser un matériau dépourvu de protons et compact afin d'éviter que des cristaux n'aillent dans les interstices laissés vides) (Figure 97).

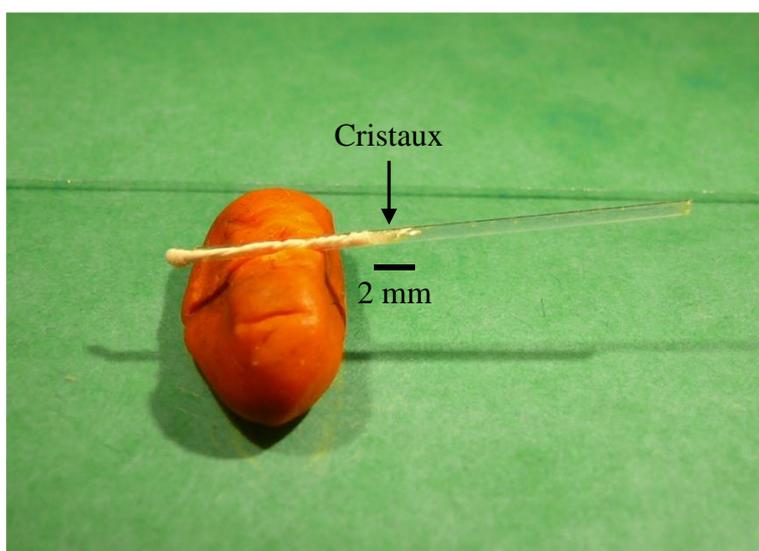


Figure 97 : Capillaire utilisé pour la mise en place des cristaux.

Ensuite, les cristaux doivent être introduits précautionneusement un à un sans les casser et poussés jusqu'au milieu du capillaire (qui fait environ 2 cm de long, et 0.5-0.6 mm de diamètre externe), ce qui peut demander plusieurs heures.

¹⁰² G. Bastien, C. Lemouchi, M. Allain, P. Wzietek, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, K. Iliopoulos, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *Crystengcomm*, **soumis**

Pour réaliser une acquisition de données à partir d'un échantillon polycristallin, il est nécessaire de comprimer les cristaux au fond du capillaire pour éviter la perte de signal due à de l'espace vide ; c'est aussi pour cela qu'il faut éviter d'avoir un capillaire trop épais (l'épaisseur du verre étant de l'espace perdu). A cette étape, les cristaux sont compactés au fond du capillaire sur une longueur de l'ordre de 2 à 3 mm.

A ce stade, il faut faire glisser le long du capillaire une bobine de fil de cuivre préparée à façon à l'aide d'un foret de perceuse et adaptée au mieux au diamètre du capillaire (Figure 98). La taille de la bobine est un compromis. Elle doit globalement envelopper tout l'échantillon cristallin, sans être beaucoup plus grande, sinon des zones du capillaire qui ne contiennent pas de matière à analyser vont être enregistrées, ce qui va engendrer une perte de résolution. Il ne faut pas que la bobine soit trop petite non plus sinon on ne va pas enregistrer de données sur tout l'échantillon et perdre de l'information (donc augmenter la durée d'acquisition).

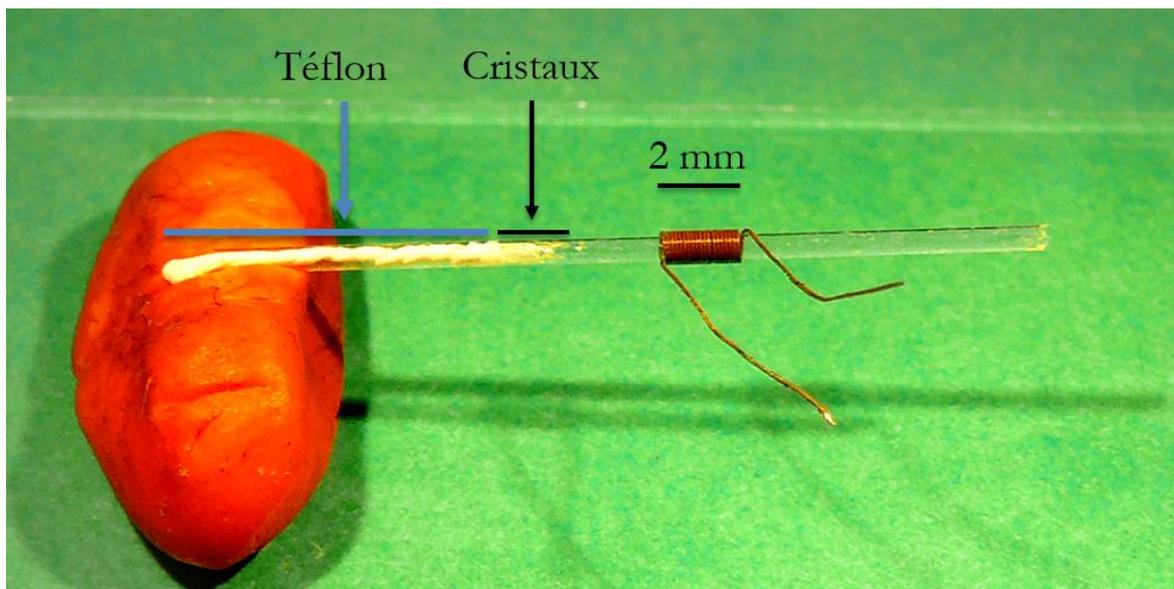


Figure 98 : Mise en place de la bobine de cuivre.

Une fois la bobine de cuivre en place, il faut boucher l'autre extrémité du capillaire avec un morceau de téflon ou de laine de verre qu'il faut réussir à placer au plus près de l'échantillon (Figure 99).

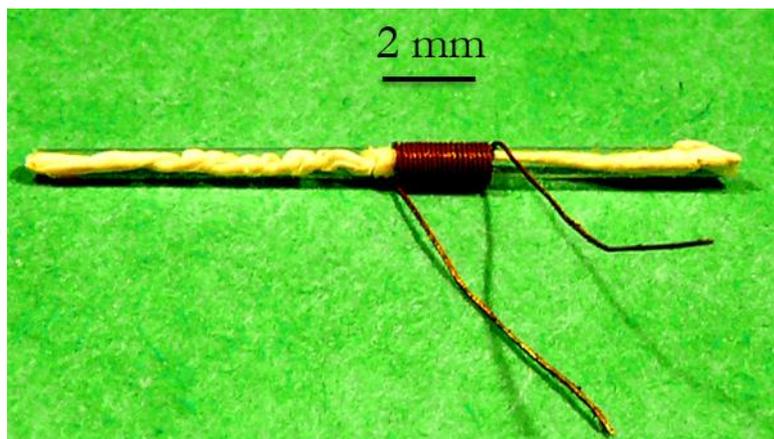


Figure 99 : Préparation d'un échantillon pour des mesures de RMN du solide.

Pour les échantillons monocristallins, il est possible de les disposer sur un système mobile qui permet de tourner l'échantillon au sein de la sonde afin d'explorer les différentes orientations des rotors dans le cristal en fonction de la direction du champ magnétique (Figure 100).

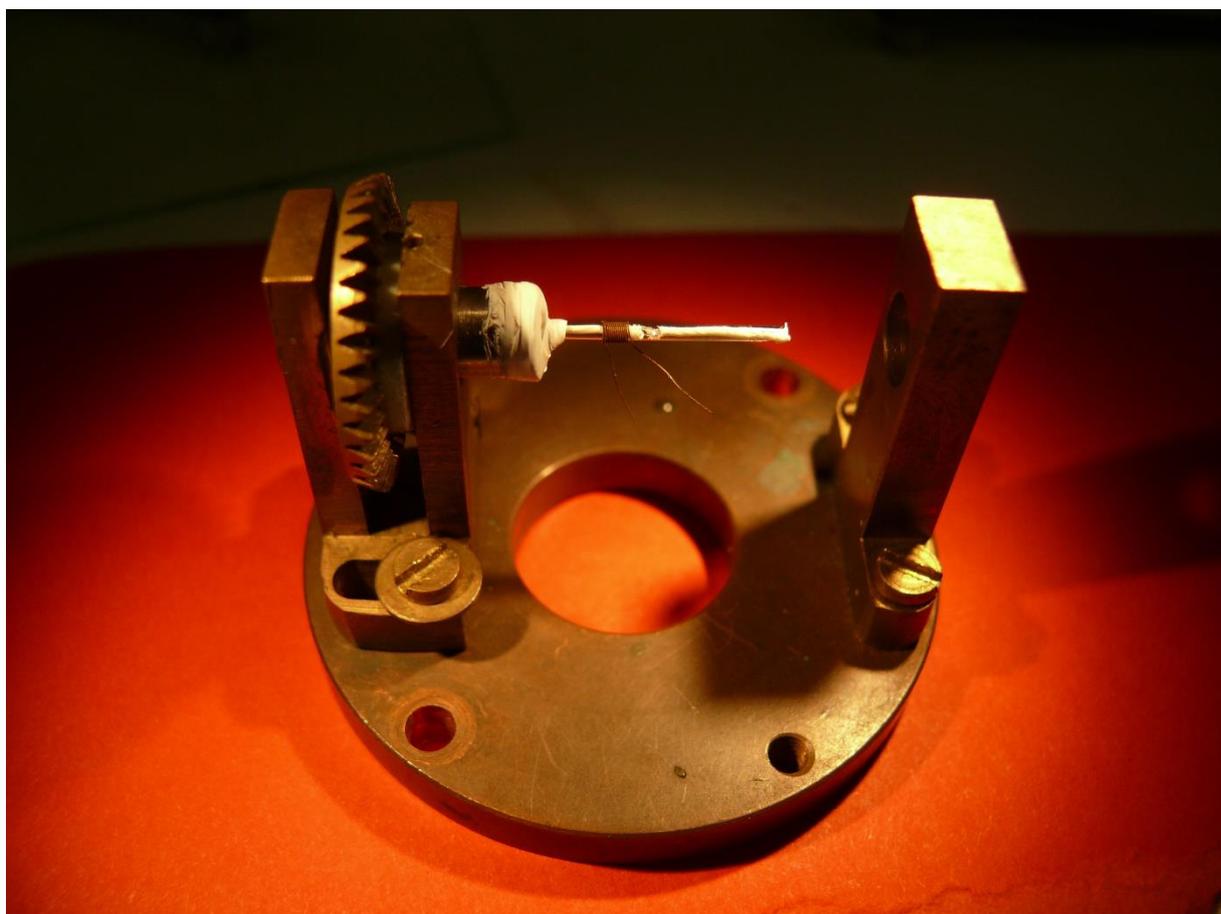


Figure 100 : Echantillon monocristallin sur un montage permettant la rotation lors de l'analyse.

Ensuite, les deux extrémités de la bobine de cuivre peuvent être soudées à la sonde avec de l'étain (Figure 101 - Figure 102). Le capillaire est lui aussi fixé afin de s'assurer que rien ne bouge lors de la mise en place de la sonde au sein du spectromètre.

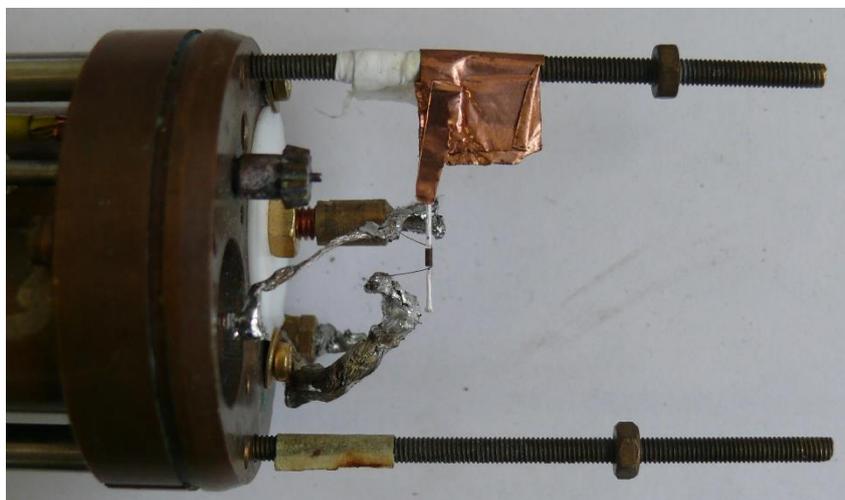


Figure 101 : Soudure de la bobine sur la sonde RMN.



Figure 102 : Vue d'ensemble de la sonde RMN.

Un couvercle en cuivre (visible sur le haut de la Figure 102) est alors ajouté à la base de la sonde pour encapsuler l'échantillon, et l'ensemble est introduit dans le spectromètre (Figure 103).



Figure 103 : Vue d'ensemble du spectromètre RMN.

L'échantillon est alors soumis à une séquence d'impulsion afin d'aligner les spins des protons suivit de délais durant lesquels leur relaxation est enregistrée sous la forme d'un F.I.D. (Free Induction Decay). Il est nécessaire d'enregistrer le spectre à plusieurs temps d'intervalle pour ensuite pouvoir tracer la valeur de l'intensité du pic en fonction du temps. Les F.I.D. récupérés (Figure 104) sont alors soumis à une transformée de Fourier donnant accès au spectre RMN (Figure 105).

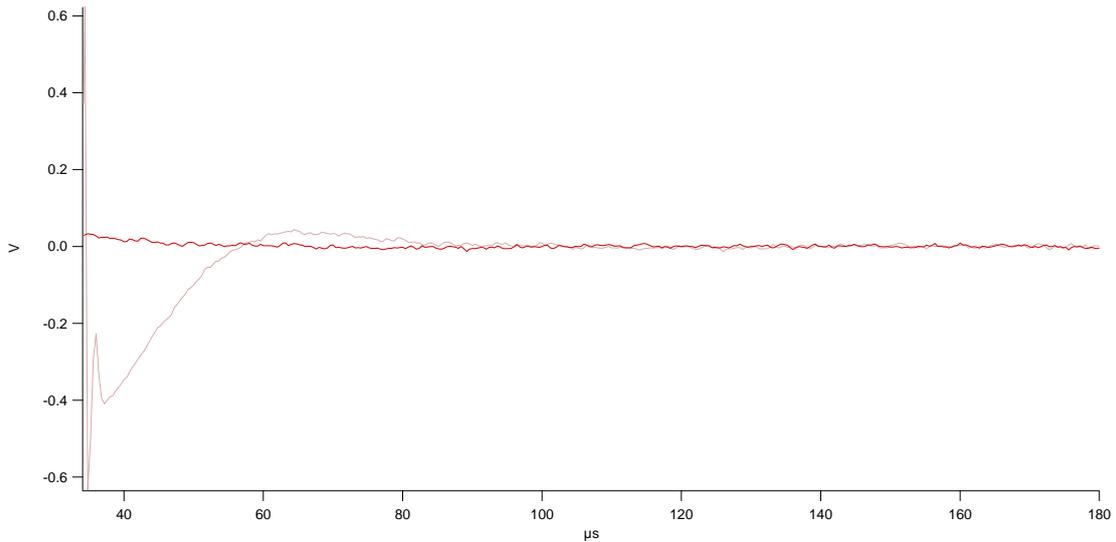


Figure 104 : F.I.D. typique obtenu.

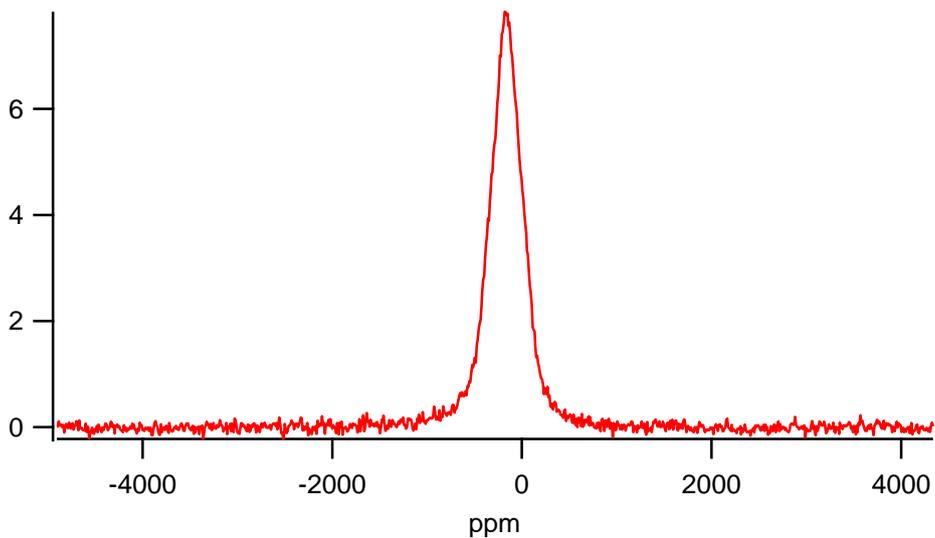


Figure 105 : Spectre de RMN du solide obtenu après transformée de Fourier.

On obtient alors pour une température donnée une série de spectres correspondant à des délais de plus en plus longs. Tous ces pics sont alors intégrés et l'on obtient les valeurs d'intensité des pics. Ces valeurs peuvent ensuite être tracées en fonction du temps qui s'est écoulé entre l'impulsion et l'acquisition du spectre (Figure 106).

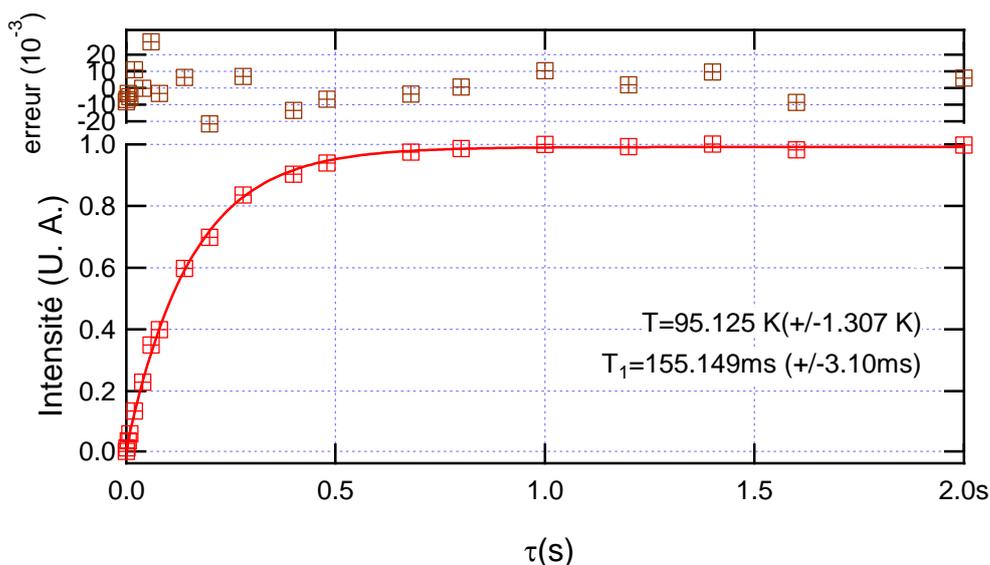


Figure 106 : Modélisation des valeurs d'intégrale du pic en fonction du temps à une température donnée, permettant de trouver la valeur de T_1 correspondante.

C'est ainsi qu'une série de courbes « Intensité du pic en fonction du temps » pour chaque température d'analyse est obtenue. Ces données sont ensuite typiquement modélisées avec un modèle d'exponentielle simple qui permet d'obtenir pour chaque température la valeur du temps de relaxation T_1 des protons en mouvement dans l'échantillon. Ensuite, l'évolution de l'inverse de T_1 en fonction de la température permet d'obtenir le spectre résultant de l'analyse d'un matériau cristallin présentant des propriétés dynamiques.

Une fois ces données obtenues, il va être possible de les modéliser pour accéder aux énergies d'activation et aux fréquences de rotation des rotors au sein du solide. Pour cela, le modèle choisi est celui de Kubo-Tomita (développé en 1954 par Ryogo Kubo et Kazuhisa Tomita¹⁰³) très utilisé dans la caractérisation des systèmes dynamiques incorporant des rotors^{104, 105}.

¹⁰³ R. Kubo, K. Tomita, *J Phys Soc of Japan*, **1954**, vol. 9, n°6, 888-919.

¹⁰⁴ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107*, 14973-14977.

¹⁰⁵ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.

$$T_1^{-1} = C[\tau_c(1 + \omega_0^2\tau_0^2)^{-1} + 4\tau_c(1 + 4\omega_0^2\tau_c^2)^{-1}] \quad \text{(Équation 1)}$$

$$\text{Avec } \tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \text{ et } C = \frac{2}{3}\gamma^2 B_{nuc}^2$$

T_1^{-1} : Inverse du temps de relaxation des protons

τ_c : Temps de corrélation

τ_0 : Facteur préexponentiel

ω_0 : Fréquence de précession de Larmor

E_a : Energie d'activation

K : Fréquence de rotation

T : Température

γ : Rapport gyromagnétique

B_{nuc} : Champ magnétique local

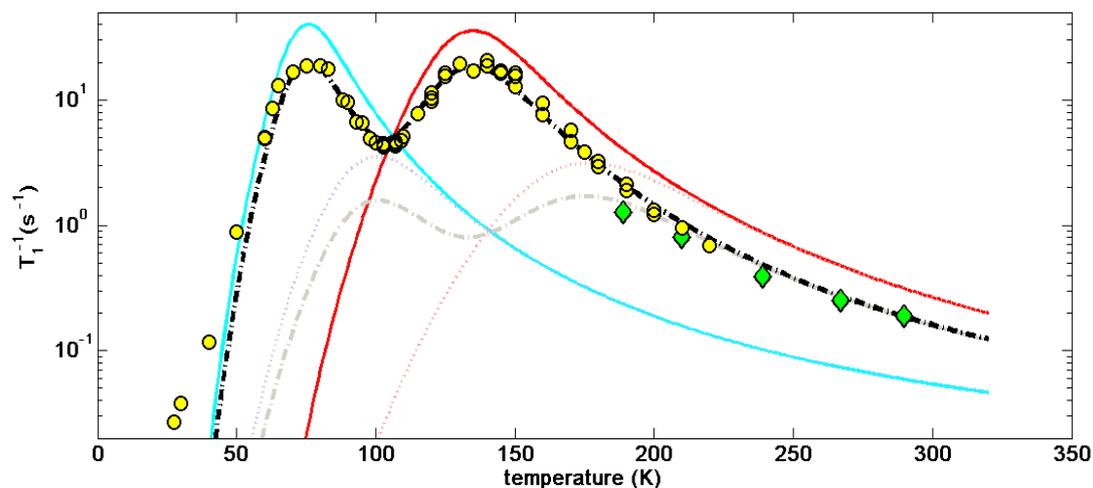
2 – Cas du BIBCO

L'exemple du BIBCO permet d'aborder différents aspects de l'interprétation des données de relaxation du proton.

Des expériences de T_1 ont été réalisées dans le groupe de Stuart Brown par Cortnie Vogelsberg au Département de Physique et Astronomie à UCLA (Californie, USA) afin d'étudier la dynamique des rotors au sein du BIBCO.¹⁰⁶

Il est à noter la présence de deux processus de relaxation distincts et de même intensité (ce qui indique qu'ils engagent la même quantité de protons). (Graphique 1)

¹⁰⁶ C. Lemouchi, C. S. Vogelsberg, L. Zorina, S. Simonov, P. Batail, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 6371-6379.



Graphique 1 : Etude RMN du BIBCO.

Ces deux processus sont assignés à la rotation des deux types de rotors de chacune des deux couches de la structure cristalline. En confrontant ces données expérimentales avec l'équation de Kubo-Tomita, on estime la barrière de rotation des deux processus de relaxation et la fréquence de rotation des rotors au sein du solide. Dans ce cas, pour la couche A (Figure 107) présentant une seule position d'équilibre, une barrière de rotation de $2.75 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ainsi qu'une fréquence de rotation de l'ordre de 77 GHz à température ambiante ont pu être calculées. En ce qui concerne la couche B présentant deux positions d'équilibre, c'est une barrière de rotation de seulement $1.48 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et une fréquence de rotation bien plus grande d'environ 430 GHz à température ambiante qui ont pu être estimées.

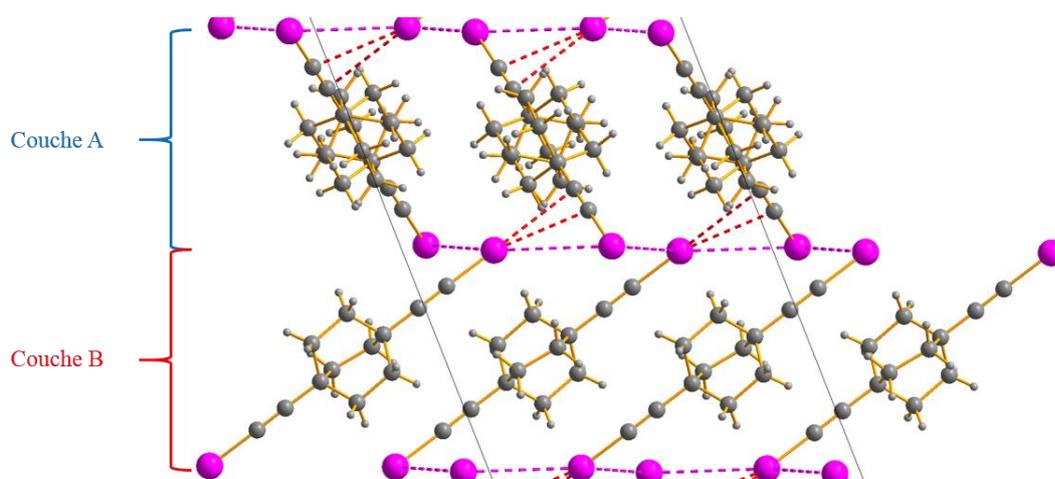


Figure 107 : Vue des deux couches de la structure du BIBCO.

Cela donne lieu à l'obtention du profil énergétique ci-dessous dans lequel, la couche A ordonnée présente un minimum énergétique tous les 120° (cas d'un rotor de symétrie C_3) et la couche B désordonnée, un minimum tous les 60° (cas qui s'apparente à un rotor de symétrie C_6) avec, comme attendue, une barrière énergétique plus faible que celle de la couche A. (Figure 108)

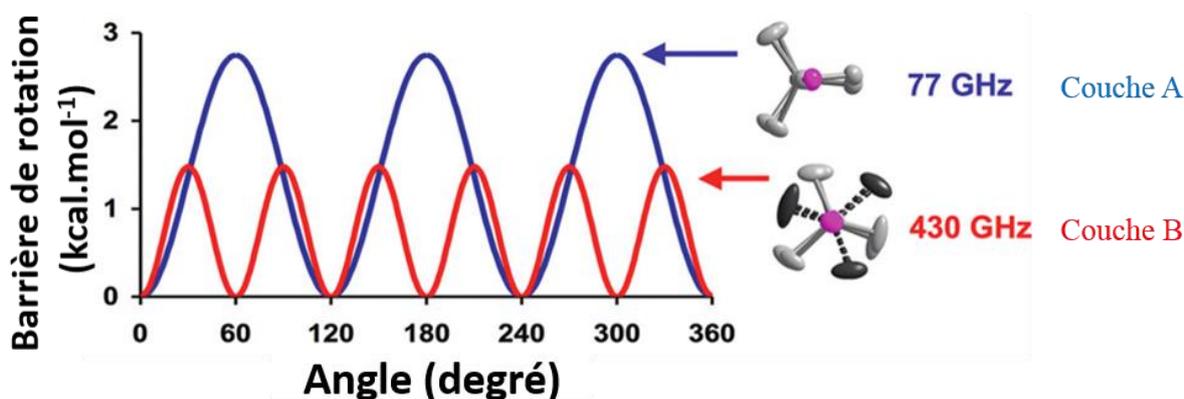


Figure 108 : Profil énergétique de la rotation du BCO dans le BIBCO.

La RMN du solide apporte donc la preuve expérimentale que l'environnement influe directement sur sa dynamique. Mais le cas suivant va encore plus loin dans ces observations car l'obtention de deux phases cristallines d'un même composé va pour la première fois permettre de mettre en évidence la possibilité de mouvements corrélés entre rotors.

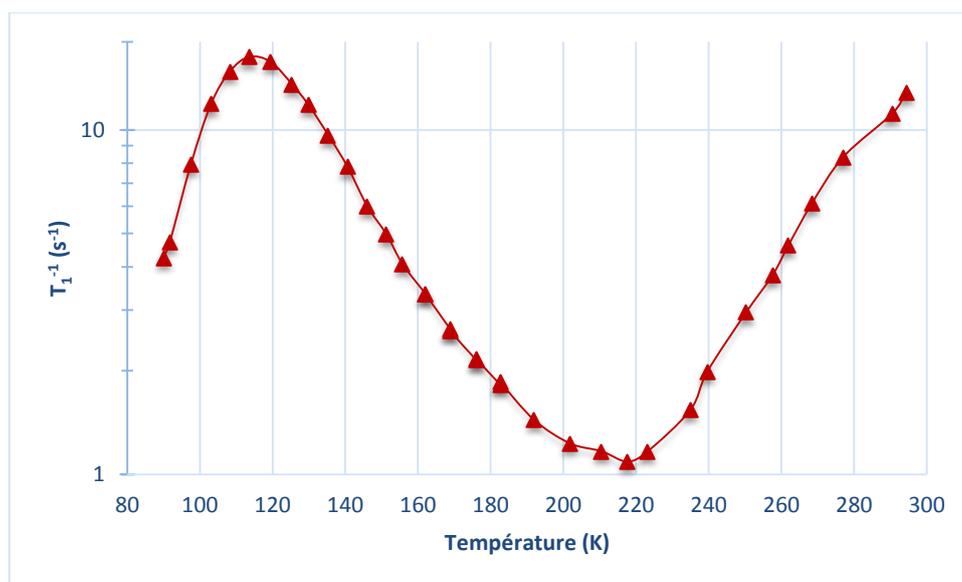
3 – Cas du DbBCOpy

a – Expérience de RMN du solide de la phase cinétique

Des expériences de RMN du solide ont été réalisées sur un échantillon polycristallin de cette phase avec un aimant à 55 MHz, durant lesquelles le temps de relaxation des protons a pu être enregistré en fonction de la température entre 90 K et 294.5 K. En traçant l'inverse du temps de relaxation, mesuré en fonction de la température d'acquisition, deux maximums sont observés (Graphique 2). Un premier processus à basse température, à 114 K, et un second processus de plus haute énergie à 330 K (déterminé par modélisation des données). Il est à noter que les deux processus présentent la même intensité. Ce qui peut s'interpréter,

comme pour l'intégration en RMN-¹H en solution par le fait que les deux processus engagent un nombre équivalent de protons. C'est grâce à l'observation de l'intensité des pics qu'il est possible d'exclure que l'un des processus de relaxation soit dû à un bicyclo[2.2.2]octane (12 protons) et un second à une pyridine terminale (4 protons). Ces deux phénomènes sont donc attribués au rotor au sein de la structure cristalline. En modélisant ces processus avec l'équation de Kubo-Tomita, il est possible d'estimer une énergie d'activation de l'ordre de 1.85 kcal.mol⁻¹ pour le processus à 114 K et de la même manière, une énergie d'activation plus grande d'environ 6.1 kcal.mol⁻¹ pour le processus à haute énergie (celui à 330 K).

Maintenant, il faut comprendre pourquoi il est possible d'observer deux processus de relaxation distincts dans une structure présentant une seule et unique orientation des rotors, ce qui revient à dire qu'ils sont normalement tous équivalents les uns par rapport aux autres. L'explication qui est ressortie est qu'il doit exister au sein de la structure des modifications locales de l'environnement qui influent sur la rotation des rotors.



Graphique 2 : RMN du solide de la phase cinétique du Double BCO pyridine

b - Calculs d'énergies d'interactions sur les phases cinétique et thermodynamique du DbBCOpy

Les calculs d'énergies d'interactions rotor-rotor, c'est à dire l'énergie des interactions H...H, permettent de simuler l'environnement proche d'un rotor lors du mouvement et de

déterminer l'influence de ses voisins sur sa rotation. Cette approche s'avère essentielle pour la compréhension des différents processus observés en RMN du solide. Ils sont réalisés par Antonio Rodríguez-Forteza (Tarragona) et Enric Canadell (Barcelona) avec une fonctionnelle hybride M06-2X¹⁰⁷ et une base 6-31G(d,p)¹⁰⁸ incorporées au pack Gaussian09¹⁰⁹.

En ne considérant qu'un seul rotor et son environnement proche (Figure 109), il est possible d'estimer la valeur des différentes barrières de rotation qui dépendent de la possibilité ou non d'une interaction intermoléculaire des hydrogènes. Ces calculs ont permis de mettre en évidence la possibilité de deux types de mouvements au sein de ce système cristallin : un mouvement synchrone et un asynchrone. Il s'avère que ces deux processus dynamiques présentent des profils énergétiques très différents avec deux barrières de rotations distinctes. Pour le processus asynchrone, elle est estimée à environ 5 kcal.mol⁻¹ alors que pour le processus synchrone, elle est estimée à seulement 1 kcal.mol⁻¹ (Graphique 3).

¹⁰⁷ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.

¹⁰⁸ Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.

¹⁰⁹ Gaussian 09, Revision B1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

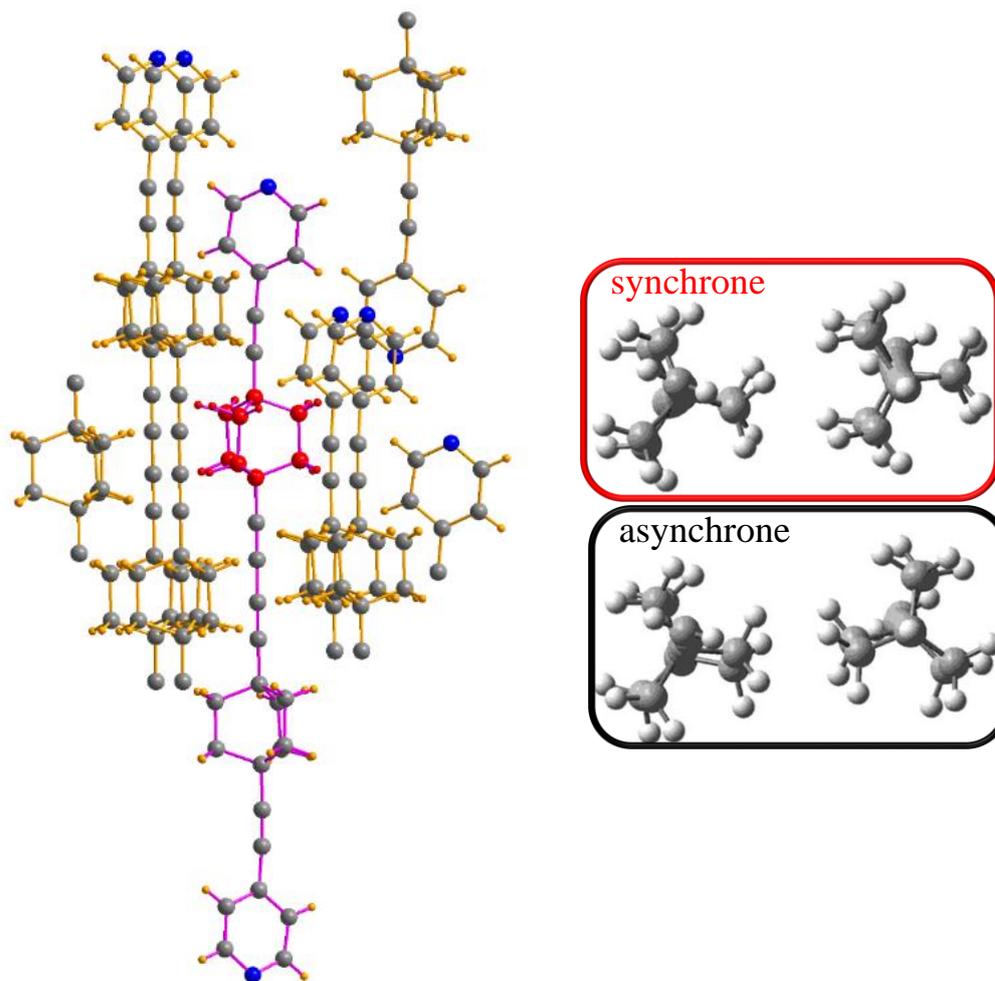
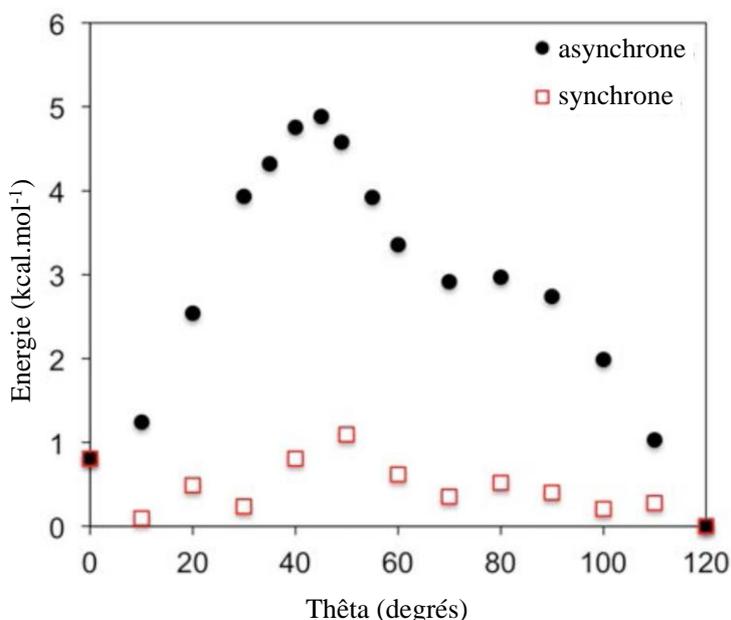


Figure 109 : Modèle simplifié de la structure pris en compte pour les modélisations (à gauche) et à droite les deux types de mouvements considérés possibles (structure à $\theta = 40^\circ$) (à droite).

Ces deux estimations de barrière énergétique sont cohérentes avec les observations expérimentales faites en RMN du solide. Ainsi, le processus de relaxation observé à basse température (114 K) est attribué au mouvement synchrone dans lequel les interactions $H \cdots H$ sont moindres. Tandis que le processus de relaxation à haute température (330 K) est attribué au mouvement asynchrone des rotors lequel nécessite plus d'énergie car il met en jeu un grand nombre d'interactions $H \cdots H$.



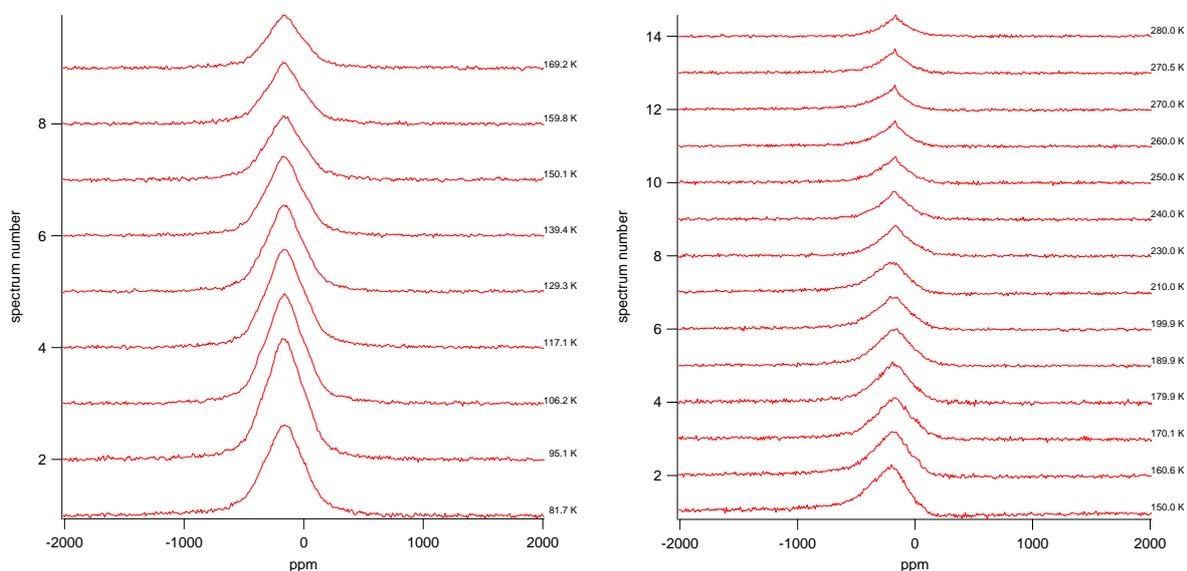
Graphique 3 : Modélisation de la barrière de rotation dans la phase cinétique du DbBCOpy.

De la même manière que pour la phase cinétique, des calculs ont été menés sur cette nouvelle phase afin d'en estimer la barrière de rotation. Il s'avère que, comme les rotors se trouvent plus éloignés les uns des autres, les processus synchrones et asynchrones de rotation du motif bicyclo[2.2.2]octane possèdent des valeurs de barrières de rotation très comparables. Cette barrière de rotation unique a ainsi été calculée avec une valeur d'environ $1.80 \text{ kcal.mol}^{-1}$, ce qui s'avère être très proche de celle de $1.85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ qui avait pu être trouvée pour la phase cinétique. En revanche le processus de plus haute énergie à $6.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$ disparaît complètement, puisqu'il n'y a plus de mouvements corrélés.

C - Expérience de RMN du solide de la phase thermodynamique

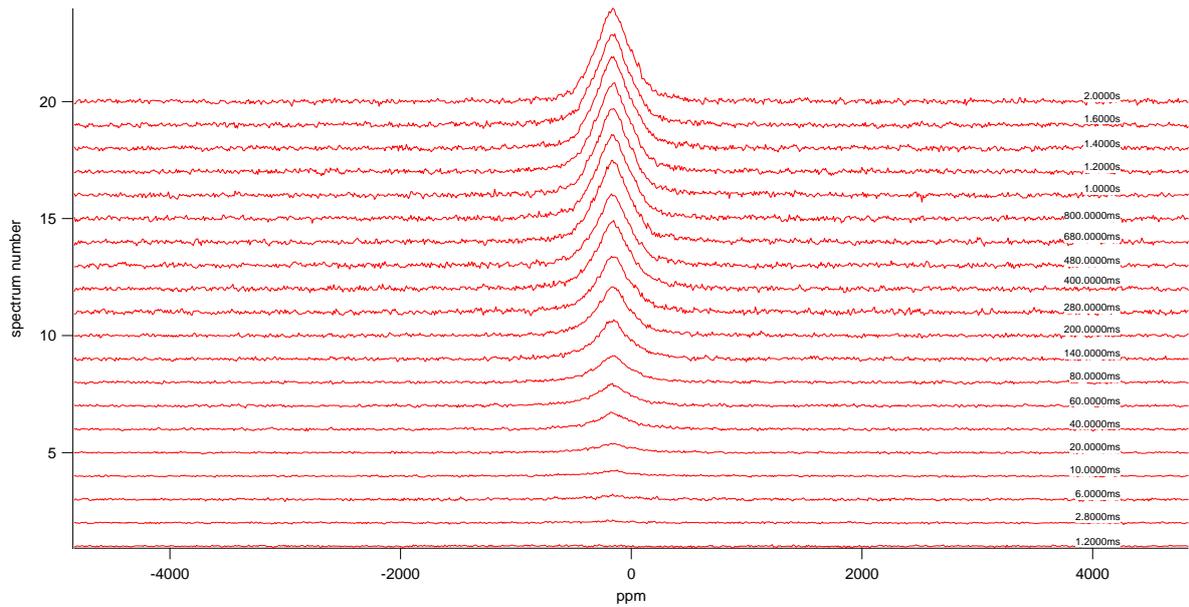
Des mesures de temps de relaxation T_1 en fonction de la température ont été réalisées sur cette nouvelle phase cristalline. Pour sélectionner les cristaux à insérer dans le capillaire, la seule possibilité est de les sélectionner un à l'aide d'une loupe binoculaire car le risque de la présence de quelques cristaux de la phase cinétique est bien réel. Le seul moyen qui permettrait d'être certain que seuls des cristaux de la phase thermodynamique soient inclus dans le capillaire serait de faire un contrôle de la maille de chacun des cristaux introduits dans le capillaire destiné à la RMN du solide. Ceci est impossible car il est nécessaire d'utiliser de

l'huile (ou de la colle), pour pouvoir disposer le cristal sur le diffractomètre, ce qui rendrait le cristal inutilisable en RMN du solide du fait de la présence des traces d'huile (plus précisément de ses protons) sur le cristal. C'est donc un à un que furent sélectionnés les cristaux disposés à l'intérieur d'un capillaire en verre d'environ 0.3 mm de diamètre interne bouché aux extrémités par deux morceaux de téflons. Une fois la bobine de cuivre mise en place autour du capillaire, le tout est soudé à la sonde de la RMN et disposé à l'intérieur de l'aimant. Une fois le délai d'acquisition trouvé (pour avoir une mesure la plus précise possible du temps de relaxation), des mesures de T_1 furent réalisées à différentes températures sur une gamme s'étendant de 78 K à 300 K, ce qui nécessita environ six jours d'acquisition. Après traitement des F.I.D. par transformée de Fourier, les spectres de RMN du solide ont été obtenus (Graphique 4).

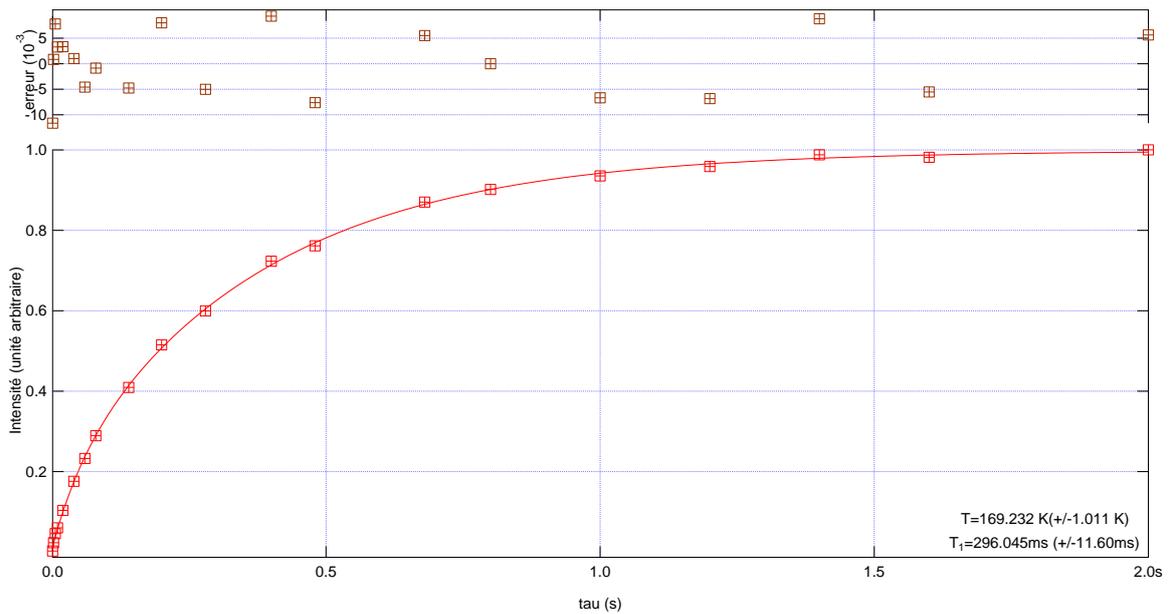


Graphique 4 : Spectres obtenus pour deux séries de mesures distinctes (à gauche en refroidissant de 170 K à 78 K, avec des délais allant jusqu'à 2s, à droite, une série de mesures de 150 K à 280 K avec des délais plus longs allant jusqu'à 6s).

En réalisant vingt acquisitions pour une même température à vingt délais différents sur une durée totale qui pouvaient s'étendre de 2 s à 6 s au total (Graphique 5), il est possible d'obtenir la variation d'intensité du pic en fonction du temps. Pour cela, l'aire du pic obtenu est intégrée, ce qui permet de tracer l'intensité du pic en fonction du temps τ (Graphique 6).



Graphique 5 : Mesure du spectre à 170 K pour la phase thermodynamique du DbBCOpY à différentes valeurs de délais (de 1.2 ms à 2.0 s).



Graphique 6 : Evolution de l'aire du pic en fonction du temps de corrélation à 170 K pour la phase thermodynamique du DbBCOpY.

Typiquement, ces données peuvent être estimées à partir d'un modèle d'exponentielle simple, qui permet d'obtenir la valeur du temps de relaxation T_1 des protons du bicyclo[2.2.2]octane au sein du cristal. Par exemple, pour la mesure à 170 K, la modélisation

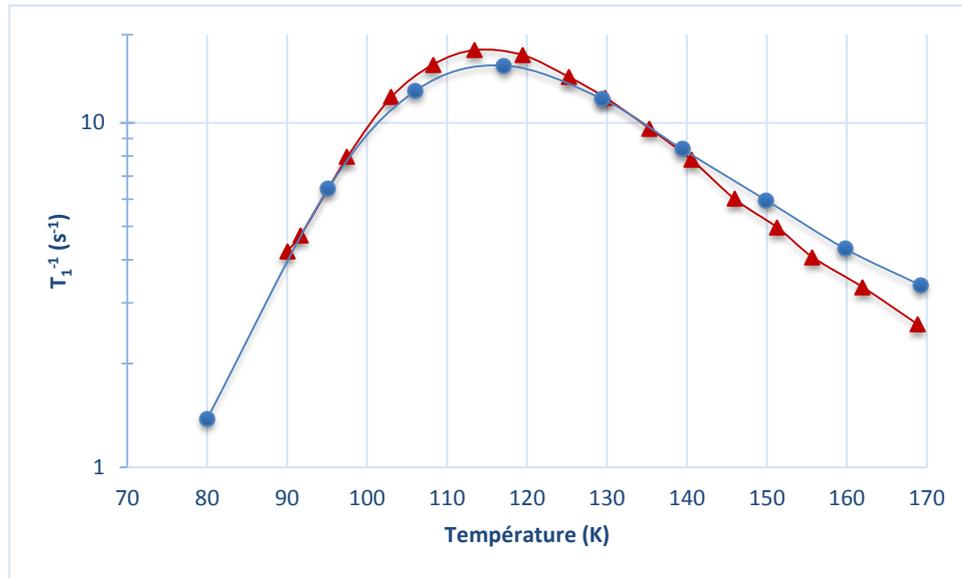
permet de trouver une valeur de T_1 de 296.045 ms (± 11.60 ms). Ce modèle simple fonctionne correctement pour la gamme de température s'étendant de 70 K à 170 K.

Température (K)	Incertitude (\pm K)	T_1 (ms)	Incertitude T_1 (\pm ms)	T_1 (s)	T_1^{-1} (s^{-1})
169.232	1.011	296.045	11.6	0.296045	3.37786485
159.772	1.345	231.896	7.08	0.231896	4.31227792
149.926	1.247	167.868	4.18	0.167868	5.9570615
139.384	1.532	119.165	2.89	0.119165	8.39172576
129.369	1.536	85.2127	2.11	0.0852127	11.7353399
117.09	1.6445	68.1722	1.41	0.0681722	14.6687359
106.081	1.598	80.6676	1.45	0.0806676	12.3965508
95.125	1.307	155.149	3.1	0.155149	6.44541699
79.972	6.425	722.946	222.93	0.722946	1.38322918

Tableau 22 : Données obtenues avec un modèle d'exponentielle simple pour les données comprises entre 78 K et 170 K.

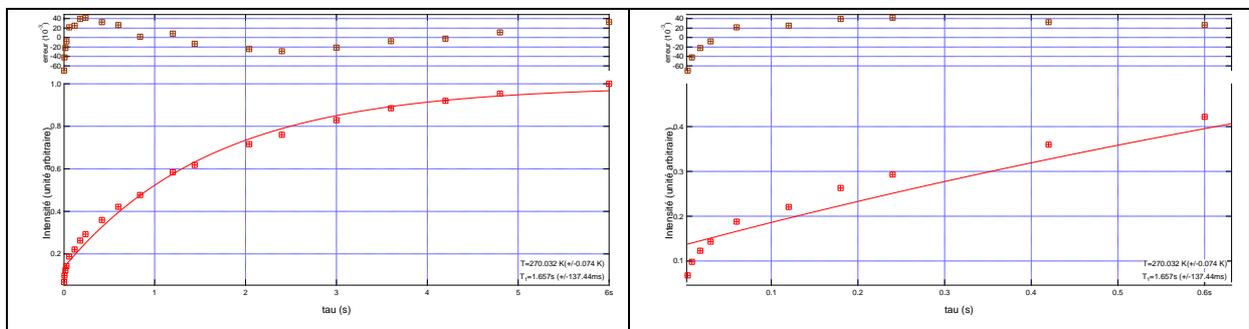
Il est à noter que la valeur de T_1 annoncée à 79.972 K présente une grande incertitude. Cela peut s'expliquer par le fait que l'échantillon est refroidi par un flux d'azote, il est donc difficile d'obtenir une température stable dans cette zone, ce qui engendre une grande fluctuation dans la mesure du T_1 . Pour pallier ce problème, il est préférable d'utiliser un flux d'hélium, qui permet de réaliser des mesures à des températures inférieures.

En traçant l'inverse du temps de relaxation en fonction de la température, un processus de relaxation peut être observé à 114 K (Graphique 7). Ce processus coïncide parfaitement avec celui observé à basse température pour la phase cinétique du DbBCOpy **19**. Ce qui tend donc à confirmer que le processus observé dans la phase cinétique est bien dû à un mouvement non concerté des rotors, puis que dans la phase thermodynamique, les rotors sont trop éloignés pour permettre une interaction entre eux.



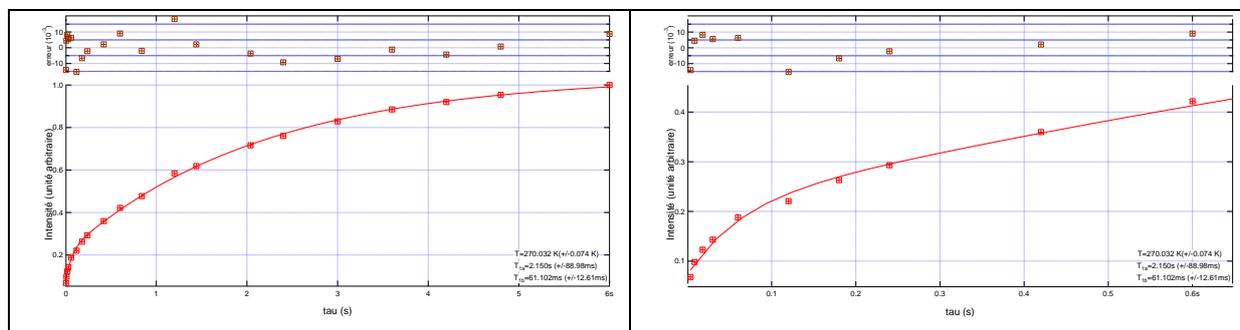
Graphique 7 : Concordance entre les processus à basse température pour les deux phases du DbBCOpy (en rouge, la phase cinétique ; en bleu, la phase thermodynamique).

Un problème se pose pour les températures supérieures à 170 K. En effet un second processus de relaxation est mesuré (en plus de celui correspondant aux protons de l'échantillon de phase thermodynamique du DbBCOpy) qui se devine sur les spectres pour une température supérieure à 150 K, car le pic n'est pas tout à fait symétrique (coalescence des deux pics). Pour tenter de distinguer les deux, il est donc nécessaire, après l'intégration de l'ensemble du pic, de ne plus utiliser un modèle avec une exponentielle simple, mais un modèle avec une exponentielle double. En effet, un affinement avec une exponentielle simple ne donne pas un résultat satisfaisant, surtout pour les petites valeurs de τ pour lesquels la modélisation des données ne coïncide pas avec les points expérimentaux (Graphique 8), ce qui conduit donc à une valeur erronée de T_1 .



Graphique 8 : Résultat obtenu avec un fit simple pour la mesure à 170 K (à gauche l'ensemble de l'acquisition et à droite un zoom sur les premières 600 ms).

La modélisation à deux exponentielles quant à elle conduit à l'estimation de deux valeurs de T_1 : T_{1a} et T_{1b} . Cet affinement s'ajuste de manière beaucoup plus précise avec l'ensemble des données expérimentales pour une température donnée.

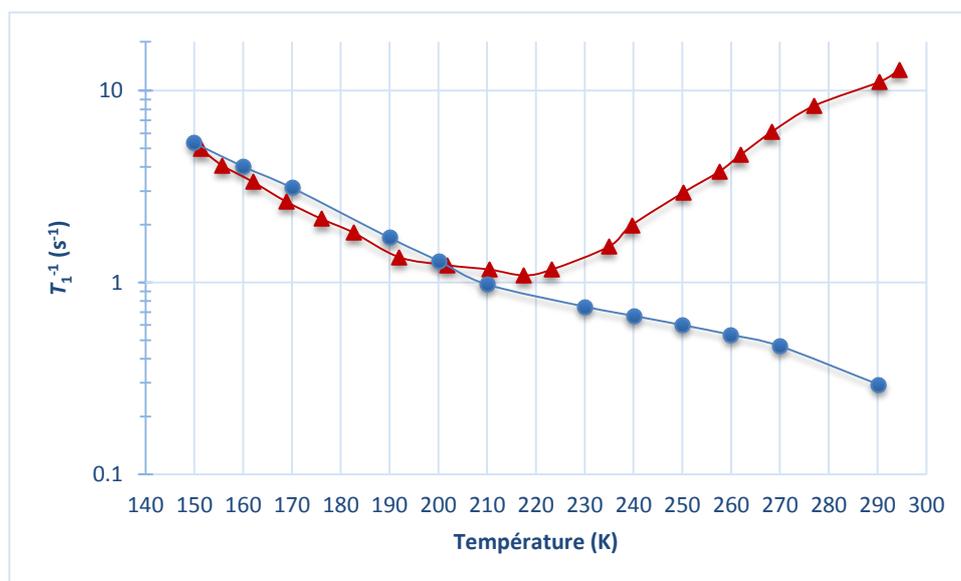


Graphique 9 : Résultat obtenu avec un fit double pour la mesure à 170 K (à gauche l'ensemble de l'acquisition et à droite un zoom sur les premières 600 ms).

Dans notre cas, T_{1a} est assigné à la contribution des protons de la phase thermodynamique du DbBCOpy **19**, tandis que les T_{1b} , qui sont très courts devant les T_{1a} sont attribués à la présence d'une petite portion de la phase cinétique de DbBCOpy **19**. L'étude des données RMN a permis d'estimer la proportion d'impuretés présentes dans le capillaire à environ 15%.

Ce modèle à double exponentielle permet donc d'obtenir une valeur correcte du T_{1a} , mais les valeurs de T_{1b} ne sont pas très précises car l'erreur faite sur sa mesure est importante.

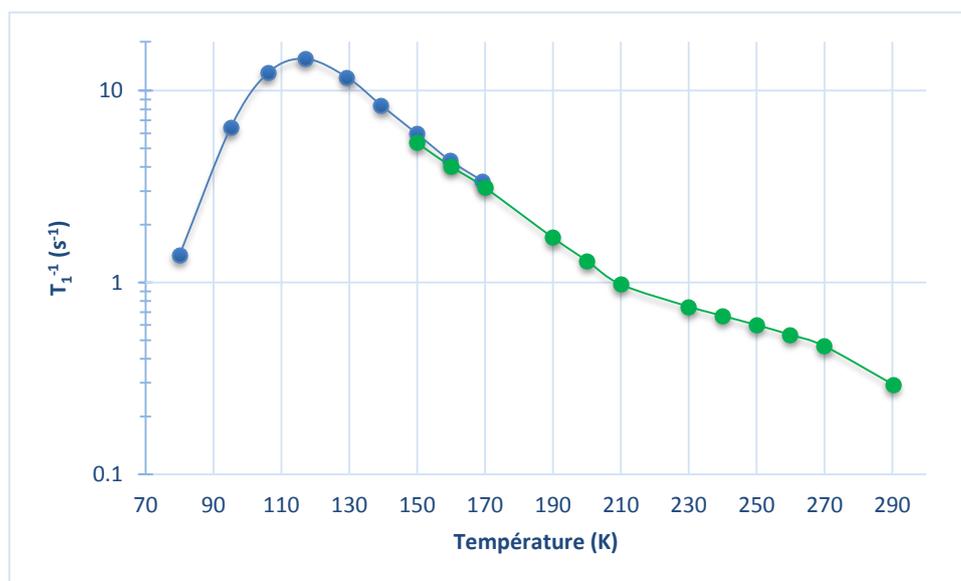
Il est à noter qu'en ramenant la température de l'échantillon à l'ambiante, on peut observer que le processus de relaxation qui était présent à haute température dans la phase cinétique n'existe plus dans la phase thermodynamique (Graphique 10).



Graphique 10 : Evolution du T_1 en remontant en température entre 150K et 295 K (en rouge, la phase cinétique et en bleu, la phase thermodynamique).

L'explication apportée est que dans cette nouvelle phase, la communication de mouvement entre rotors voisins n'est plus possible du fait de leur éloignement (engendré par le décalage des chaînes de 4 Å). Cela engendre donc la disparition du processus de relaxation qui est assigné à des mouvements corrélés des rotors au sein de la structure.

En analysant les données de RMN du solide dans leur intégralité, on peut noter que sur la « zone de transition » entre 150 K et 170 K, les modélisations réalisées avec un modèle d'exponentielle simple coïncident avec celles réalisées avec le modèle d'exponentielle double.



Graphique 11 : Données obtenues pour la phase thermodynamique du DbBCOp (en bleu les données modélisées à partir d'un modèle d'exponentielle simple, en vert, celle modélisées avec un modèle d'exponentielle double).

L'analyse de cette nouvelle phase (Figure 110) permet donc de prouver de manière expérimentale que la communication de mouvement entre rotors suffisamment proches (avec des interactions H...H de l'ordre de 2.4 Å ou moins) est possible et engendre des mouvements corrélés responsables d'une signature en RMN du solide bien différente de celle du mouvement de rotors isolés.

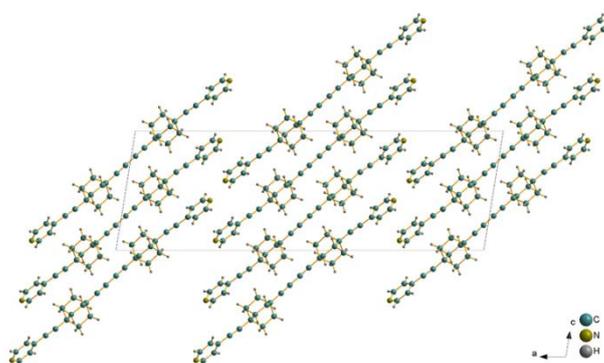


Figure 110 : Structure de la phase thermodynamique dans laquelle les mouvements corrélés ne sont pas présents.

4 – MOF de Cuivre

a – Description des données RMN

Des expériences de RMN du solide ont été réalisées sur un échantillon de cristaux avec un spectromètre à 210 MHz. Ici nous montrons que l'état triplet des dimères antiferromagnétiques de cuivre(II) est responsable de processus de relaxation qui masquent complètement les processus de relaxation du bicyclo[2.2.2]octane.

Dans le dimère, les atomes de cuivre sont au degré d'oxydation +II, ils présentent donc une configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$. Comme la distance entre les deux atomes de cuivre est assez importante, la liaison ne peut pas être définie comme covalente. S'ils étaient liés de manière covalente, les électrons célibataires seraient appariés et le système serait globalement diamagnétique. En réalité, chacun des cuivres possède un électron célibataire qui n'est pas apparié. Deux cas se présentent donc : un premier dans lequel les deux électrons célibataires ont des spins antiparallèles (un cuivre aura un électron avec un spin $+1/2$ et l'autre cuivre son électron avec un spin $-1/2$), et un second cas dans lequel les électrons célibataires des deux cuivres ont des spins parallèles (tous les deux avec $S=+1/2$). Dans le premier cas, la somme des spins sera égale à zéro, on aura donc un état singulet diamagnétique. Dans le second cas, la somme des spins sera égale à 1, on aura donc un état triplet paramagnétique qui va perturber les mesures de RMN du solide (Figure 111).

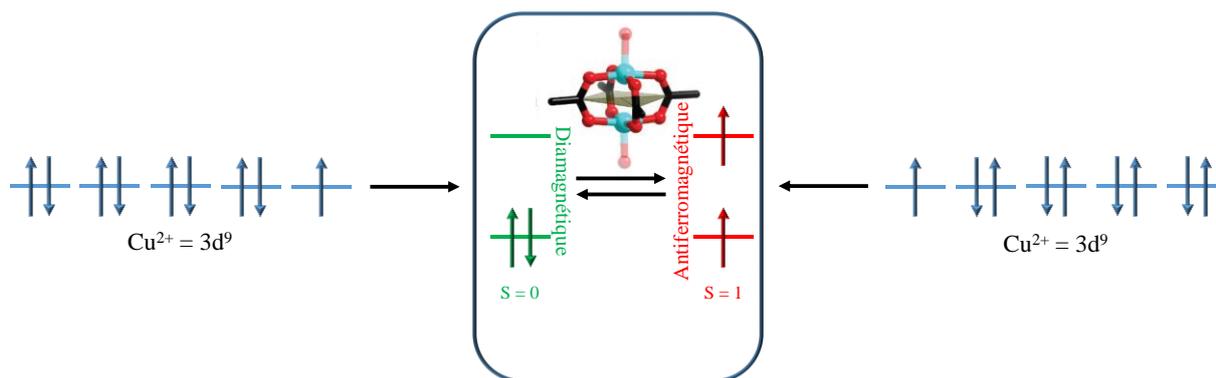
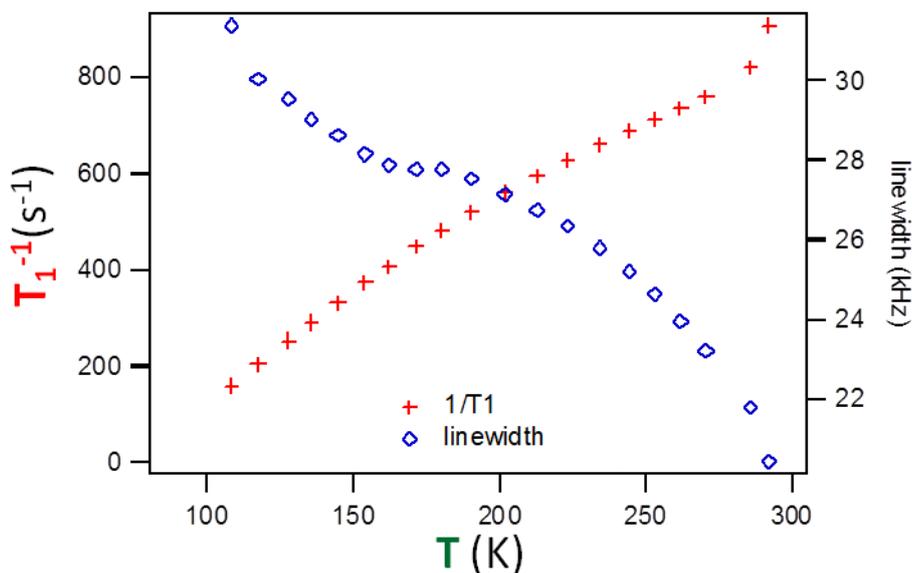


Figure 111 : Transitions de l'état de spin dans le dimère de cuivres (II).

Les valeurs de T_1^{-1} , beaucoup plus intenses qu'habituellement, reflètent la présence de l'état triplet des dimères de cuivre (Graphique 12). Il n'est donc pas possible par cette

technique de remonter à l'énergie d'activation et à la fréquence de rotation des rotors au sein de la structure cristalline.



Graphique 12 : RMN du solide sur un échantillon de cristallin de MOF de Cuivre.

b - Calculs théoriques sur le système à base de cuivre

Cependant, bien que l'expérience de RMN du solide soit inexploitable du point de vue de la dynamique des rotors, des calculs ont été réalisés par Enric Canadell et Antonio Rodríguez-Fortea à partir des fichiers de la structure afin de calculer la barrière de rotation au sein du système. La méthode employée s'était montrée efficace dans la caractérisation des systèmes à base du BABCO et du DbBCOpy 19. S'il on considère uniquement une molécule sans prendre en compte les rotors présents dans l'environnement de la molécule étudiée, la valeur de la barrière de rotation calculée n'est que de $0.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Or, pour réaliser une étude précise et correcte du système il est primordial de considérer l'environnement proche du rotor afin de prendre en compte dans la simulation les différentes interactions inter-rotors qui peuvent exister.

Pour réaliser ces calculs, il est nécessaire de simplifier le système étudié, qui peut être réduit à une molécule et ses plus proches voisins. Pour qu'une interaction soit possible entre deux unités bicyclo[2.2.2]octane, il faut que les protons des rotors considérés soient à une distance inférieure à 2.4 \AA . Cela revient donc à considérer une molécule et ses trois voisins les

plus proches car quatre interactions courtes H...H peuvent être relevées dans la structure cristalline (2.321 Å, 2.342 Å, 2.422 Å, 2.439 Å) (Figure 112).

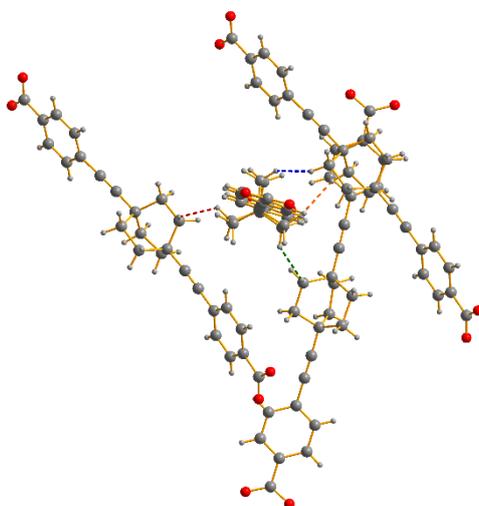


Figure 112 : Interactions courtes présentes dans la structure du MOF de cuivre.

En ce qui concerne les trois voisins, seul le cœur bicyclo[2.2.2]octane a été considéré, et le reste de la molécule a été réduit à un hydrogène (en violet), car le motif bicyclo[2.2.2]octane ne présente pas d'interactions courtes avec le reste de ses molécules voisines (Figure 113).

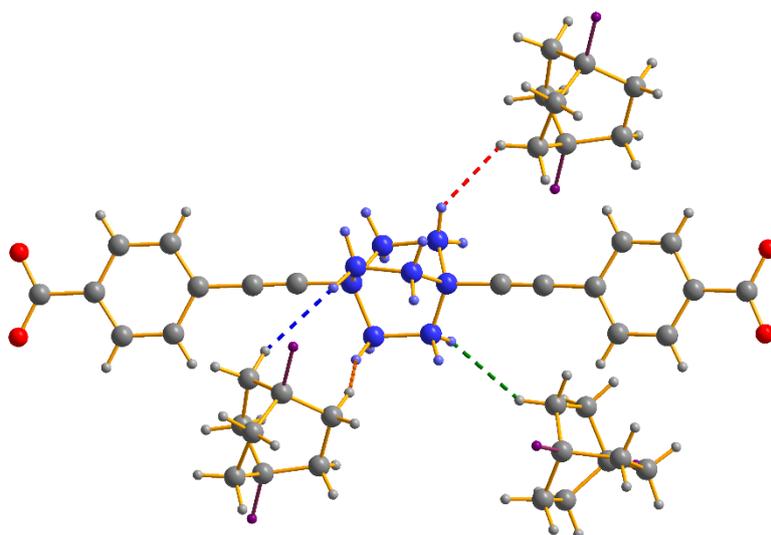
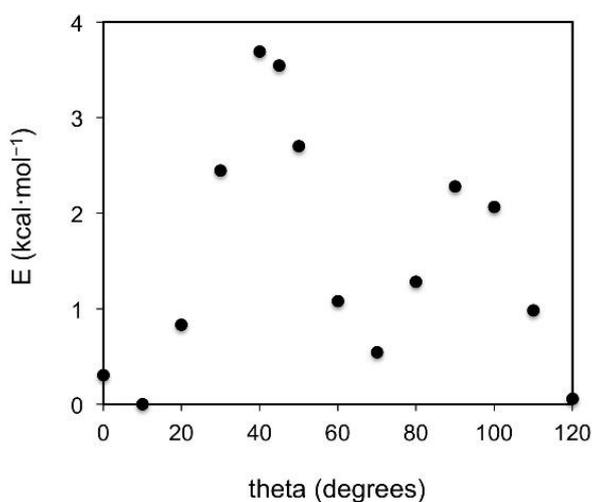


Figure 113 : Système simplifié étudié pour l'estimation des barrières énergétiques de rotation.

En première approximation, seul le cœur bicyclo[2.2.2]octane bleu a été considéré comme mobile, et tout le reste de son environnement a été fixé tel que l'on peut le trouver dans la structure cristalline. De cette manière, une barrière de rotation peut être simulée en fonction de chaque orientation du rotor. Ainsi une barrière de presque 4 kcal.mol⁻¹ a pu être calculée pour une géométrie dans laquelle le rotor mobile aurait tourné de 40° par rapport à sa situation initiale (qui correspond presque à un minimum énergétique) (Graphique 13). C'est en effet dans cette configuration que les interactions H...H entre rotors voisins sont les plus courtes avec notamment deux distances inférieures à 2 Å (1.85 Å et 1.98 Å) et une distance à 2.08 Å.



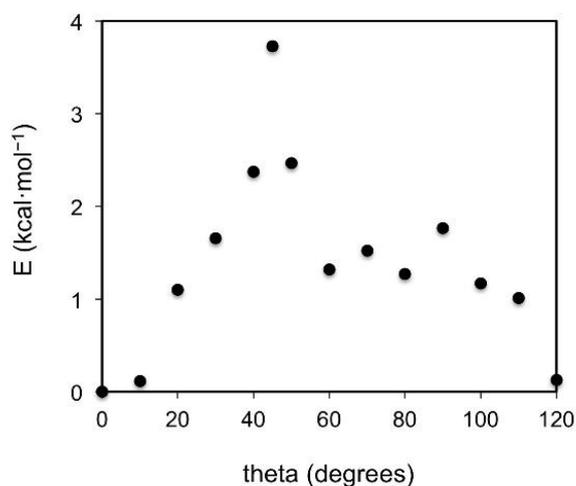
Graphique 13 : Résultats obtenus lorsque seul le rotor considéré est mobile dans un environnement fixe.

Néanmoins, il est important de constater que le véritable minimum énergétique calculé par cette méthode ne coïncide pas avec la position d'équilibre mesurée grâce à la diffraction des rayons X. En effet, le puits de potentiel calculé se trouve à 10° de la position d'équilibre donné par les rayons X (avec une interaction H...H réduite à seulement 2.11 Å). Pour expliquer ce décalage, il n'y a qu'une seule possibilité : l'environnement fixe ne reflète pas d'une manière assez fine la réalité expérimentale, et il est nécessaire de prendre en compte le mouvement des rotors voisins dans le calcul.

Afin d'avoir une idée plus précise de l'importance de l'environnement sur la valeur de barrière estimée, deux autres optimisations ont été réalisées sur des cas particuliers calculés précédemment : pour le minimum énergétique à $\theta=10^\circ$ et le maximum à $\theta = 40^\circ$. Mais cette fois-ci, le mouvement des pales des rotors voisins a été pris en compte. De cette manière, les

interactions H···H, dans le cas $\theta=40^\circ$, augmentent. Elles passent ainsi de 1.85 Å, 1.98 Å, 2.08 Å à 1.92 Å et 2.17 Å (il n'y en a plus que deux au lieu de trois). Donc, globalement, les distances augmentent, la communication entre rotors diminue, ce qui se traduit par une diminution de la barrière énergétique de rotation calculée qui passe de presque 4 kcal.mol⁻¹ à seulement 2.3 kcal.mol⁻¹. Il en va de même pour la configuration avec $\theta = 10^\circ$ où l'interaction la plus courte mesurée passe de 2.11 Å à 2.24 Å. Cela met en avant l'importance de considérer l'ensemble des mouvements possibles dans la structure afin de prendre en compte les variations de longueurs des interactions courtes, qui se traduisent par une variation importante de la barrière énergétique théorique.

Pour cela un dernier calcul a été réalisé, en tenant compte que tous les rotors ont la possibilité de bouger lors de l'optimisation afin d'approcher la réalité expérimentale. Dans ce cas, le minimum énergétique coïncide parfaitement avec l'organisation donnée par la résolution de la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X. Finalement, le maximum énergétique se situe à $\theta = 45^\circ$ avec une barrière énergétique de 3.73 kcal.mol⁻¹ (Graphique 14). Dans cette configuration, les interactions H···H les plus courtes relevées sont de 1.98 Å et 2.05 Å.



Graphique 14 : Estimation de la valeur de la barrière de rotation dans le MOF de cuivre en considérant que tout l'environnement du rotor considéré peut être en mouvement.

On peut aussi noter sur la simulation (Graphique 14), une seconde barrière pour $\theta = 90^\circ$. Dans cette conformation, les interactions H···H les plus courtes sont de 1.96 Å et 2.04 Å. Bien que les distances H···H soient légèrement plus courtes, la barrière énergétique calculée

est inférieure à 2 kcal.mol^{-1} . Cela semble donc confirmer que la barrière de rotation ne dépend pas que des interactions les plus courtes, mais de l'ensemble des interactions $\text{H}\cdots\text{H}$.

5 – MOF de zinc

Des mesures de RMN du solide ont été réalisées sur ce système (Figure 114) dans lequel les données obtenues ont fait apparaître la présence de différents processus de relaxation (Graphique 15).

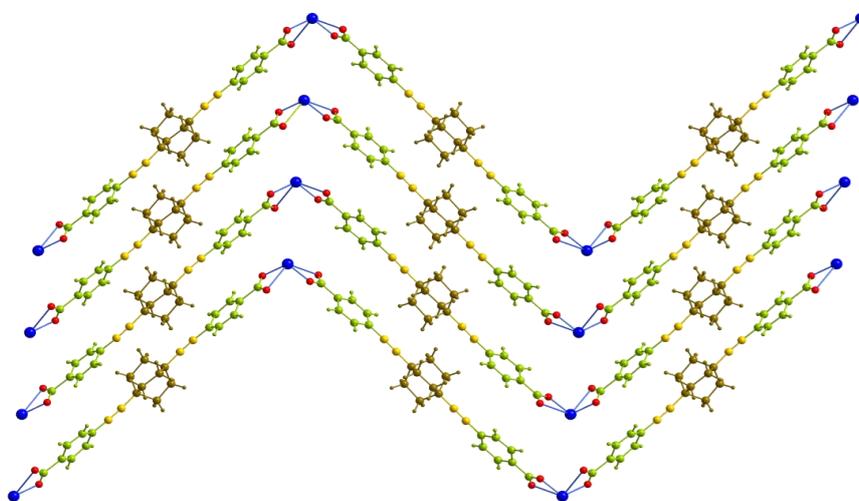
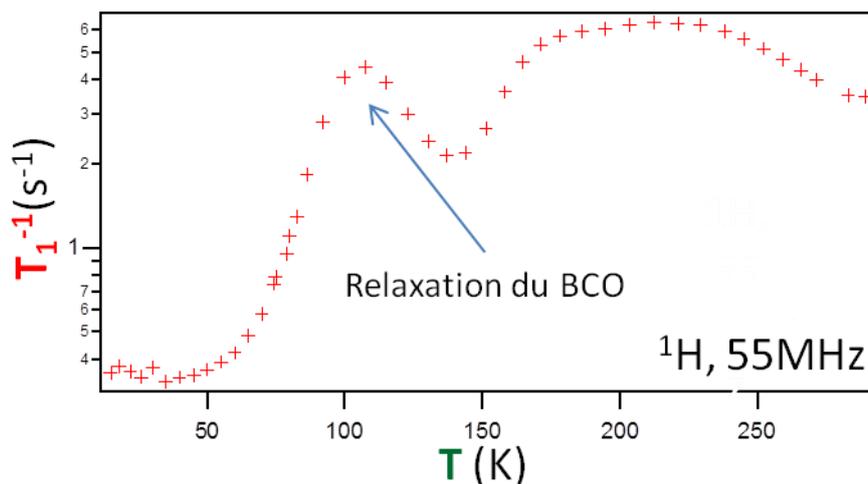


Figure 114 : Système 2D à base de zinc.

Un processus aux environs de 100 K peut être assigné à la présence des rotors dans la structure cristalline, mais au moins deux processus entre 150 K et 250 K sont présents et inexpliqués. Il se peut qu'ils soient dus au moins en partie au mouvement des molécules de solvant se trouvant au niveau du zinc. Mais comme la résolution de la structure ne permet pas de déterminer avec précision qu'elles espèces sont coordonnées au zinc et leur position exacte, il nous est impossible d'assigner ces processus avec certitude.



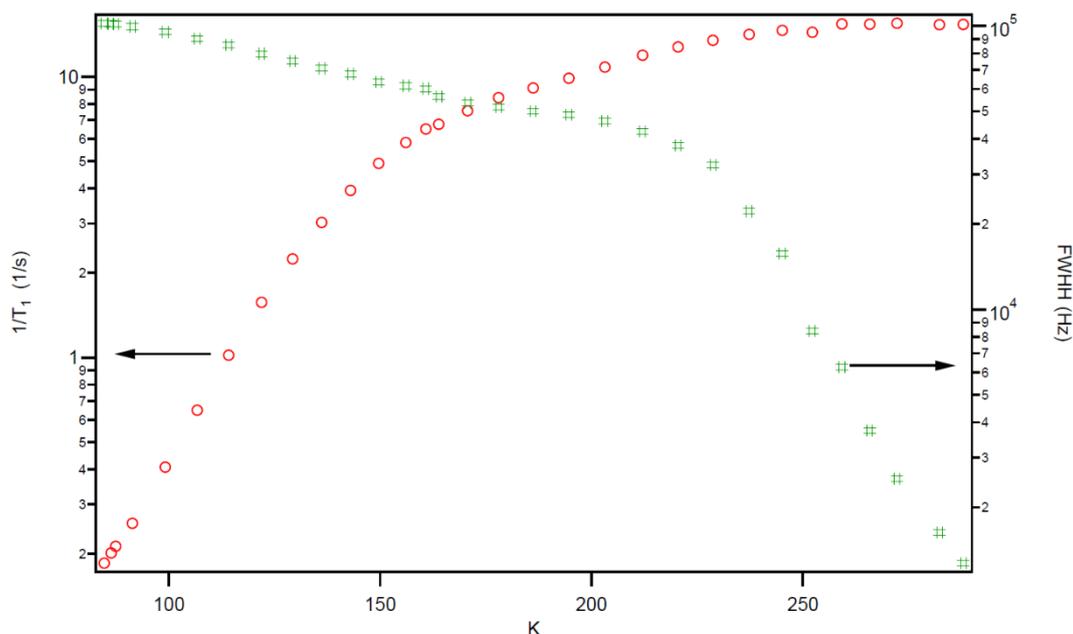
Graphique 15 : RMN du solide réalisée sur un échantillon polycristallin du système de zinc.

Les calculs d'interactions sont réalisés à partir des fichiers issus de la résolution de la structure cristalline. Comme les données ne présentent pas une bonne résolution, les calculs n'ont pu être réalisés.

En revanche si par comparaison, on note que le processus observé à 114 K correspond à une énergie d'activation de $1.85 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour le DbBCOpy **19**, on peut aisément supposer que le processus à basse température dans le MOF de zinc doit être d'une valeur comparable.

6 – RMN du polymère

Les phénomènes de relaxation au sein de polymères sont beaucoup plus complexes. Là où, dans un cristal, on peut observer une coopération entre les phénomènes de relaxation des rotors, ce qui permet l'obtention d'un signal non négligeable, dans les polymères, chaque système va apporter une contribution qui va être différente de celle de l'entité voisine, ce qui complique l'interprétation des données, et empêche l'utilisation du modèle de Kubo-Tomita pour estimer l'énergie d'activation et la fréquence de rotation dans les nouveaux matériaux. De plus, ce système n'est pas un matériau solide comme cela peut être le cas dans un cristal, mais un gel, qui va avoir le comportement d'un fluide. A l'orientation aléatoire des rotors dans l'échantillon s'ajoute donc une grande agitation moléculaire qui limite les possibilités d'interprétations (Graphique 16).



Graphique 16 : RMN du solide réalisée sur un échantillon statique des oligomères avec un champ à 55 MHz. Les processus de relaxation du rotor sont masqués par l'agitation globale due à la texture de l'échantillon.

II- Non-linéarité optique de monocristaux de rotors

Précédemment au laboratoire, il a été noté l'existence d'une forte réponse optique de seconde harmonique (SHG : Second Harmonic Generation) de chaque système cristallin centrosymétrique incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, en particulier le BIBCO et le DbBCOpy¹¹⁰. Cependant la symétrie d'inversion de l'espace n'autorise pas la production de SHG. Dès les premiers instants, il a été pressenti que le bicyclo[2.2.2]octane jouait un rôle primordial dans cette réponse optique sans pour autant déterminer avec exactitude par quel(s) mécanisme(s) il intervenait. C'est pour cela que nous nous sommes attachés à développer différentes expériences de contre-preuve dans le but d'élucider l'origine de cette propriété.

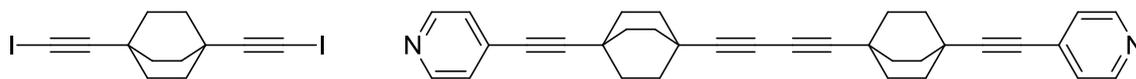


Figure 115 : Le 1,4-Bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane (BIBCO [14](#) à gauche) et le Bis(4-(4-pyridyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]oct-1-yne (DbBCOpy [19](#) à droite).

¹¹⁰ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.

Tout d'abord, nous nous intéresserons à l'optique et plus particulièrement aux facteurs qui permettent l'observation d'une réponse de second ordre. Ensuite, nous présenterons le montage expérimental utilisé pour étudier nos différents systèmes. Dans une troisième partie, les différentes études qui ont précédemment été réalisées notamment concernant le BIBCO et le DbBCOpy seront abordées. Puis, nous chercherons à savoir quelles molécules vont permettre, en ne changeant qu'un paramètre à la fois, de déterminer avec certitude l'origine de la réponse optique non-linéaire dans ces matériaux dynamiques. Pour terminer, nous étudierons les propriétés optiques des matériaux présentés dans le chapitre 3.

1-L'optique non linéaire

Les systèmes cristallins incorporant le motif 1.4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane sont tous centrosymétriques. Or, un signal de seconde harmonique dans un système centrosymétrique est un phénomène étonnant en soi car il est normalement impossible. En effet, dans un tel environnement, les éléments de symétries présents sont responsables d'une annulation de la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ et par là même de l'absence de signal de seconde harmonique.

En effet, comme l'explique Boyd dans son ouvrage sur l'optique non linéaire¹¹¹, l'expression de la polarisation en fonction du temps $\tilde{P}(t)$ induite par un champ électrique $\tilde{E}(t)$ en optique linéaire (Équation 2) peut être généralisée en optique non linéaire sous la forme d'une somme de série de puissances de la force du champ électrique $\tilde{E}^n(t)$ (Équation 3). (Le tilde présent au-dessus de $\tilde{P}(t)$ et $\tilde{E}(t)$ est là pour indiquer que ces valeurs varient très vite en fonction du temps.)

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad \text{(Équation 2)}$$

$\tilde{P}(t)$: Polarisation induite en fonction du temps

$\tilde{E}(t)$: Force du champ électrique appliqué en fonction du temps

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

$\chi^{(1)}$: Susceptibilité linéaire

¹¹¹ R. W. Boyd, Nonlinear Optics Third edition, Academic Press, 2008, Chapitre 1

$$\tilde{P}(t) = \epsilon_0 [\chi^{(1)} \tilde{E}^1(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots] \quad (\text{Équation 3})$$

$\tilde{P}(t)$: Polarisation induite en fonction du temps

$\tilde{E}(t)$: Force du champ électrique appliqué en fonction du temps

ϵ_0 : Permittivité du vide ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

$\chi^{(1)}$: Susceptibilité linéaire

$\chi^{(2)}$: Susceptibilité de second ordre (ou susceptibilité quadratique)

$\chi^{(3)}$: Susceptibilité de troisième ordre (ou susceptibilité cubique)

Cette expression peut aussi se noter sous la forme réduite :

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (\text{Équation 4})$$

$\tilde{P}(t)$: Polarisation induite en fonction du temps

$\tilde{P}^{(1)}(t)$; $\tilde{P}^{(2)}(t)$; $\tilde{P}^{(3)}(t)$: Polarisation de premier, second et troisième ordre en fonction du temps

Le terme qui va nous intéresser plus particulièrement ici est la polarisation de second ordre $\tilde{P}^{(2)}(t)$ qui caractérise la génération du signal de seconde harmonique (Équation 5)

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (\text{Équation 5})$$

$$\text{Avec } \tilde{E}(t) = \epsilon \cos(\omega t) \quad (\text{Équation 6})$$

La génération d'un signal de seconde harmonique par un matériau consiste en la conversion d'un photon de fréquence ω et de longueur d'onde λ en un photon de fréquence 2ω et de longueur d'onde $\lambda/2$. Afin de comprendre pourquoi un système centrosymétrique ne doit pas donner de SHG, il faut considérer le cas dans lequel le signe du champ électrique $\tilde{E}(t)$ change pour devenir $-\tilde{E}(t)$, alors le signe de $\tilde{P}^{(2)}(t)$ doit changer aussi (car faire tourner le champ électrique revient à faire tourner la polarisation) et l'équation 5 devient :

$$-\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} [-\tilde{E}(t)]^2 \quad (\text{Équation 7})$$

$$\text{Equivalant à } -\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) \quad (\text{Équation 8})$$

On peut donc en déduire que

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = -\tilde{P}^{(2)}(t) \quad (\text{Équation 9})$$

Or cette égalité n'est possible que lorsque $\tilde{P}^{(2)}(t) = 0$. Cela revient donc à écrire que :

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) = 0 \quad (\text{Équation 10})$$

Ce qui signifie que dans le cas particulier d'un système centrosymétrique on obtient :

$$\chi^{(2)} = 0 \quad (\text{Équation 11})$$

Ce qui se traduit par le fait que la présence d'un centre d'inversion dans un matériau est responsable de l'absence de signal de seconde harmonique au sein de celui-ci.

2-Montage expérimental

Le montage expérimental a été mis au point par Denis Gindre et Kostantinos Iliopoulos au laboratoire. Il permet notamment d'enregistrer une variation du signal de seconde harmonique généré par les systèmes incorporant le 1,4-diéthylbicyclo[2.2.2]octane et ce en fonction de la polarisation du laser incident et de l'orientation du monocristal.

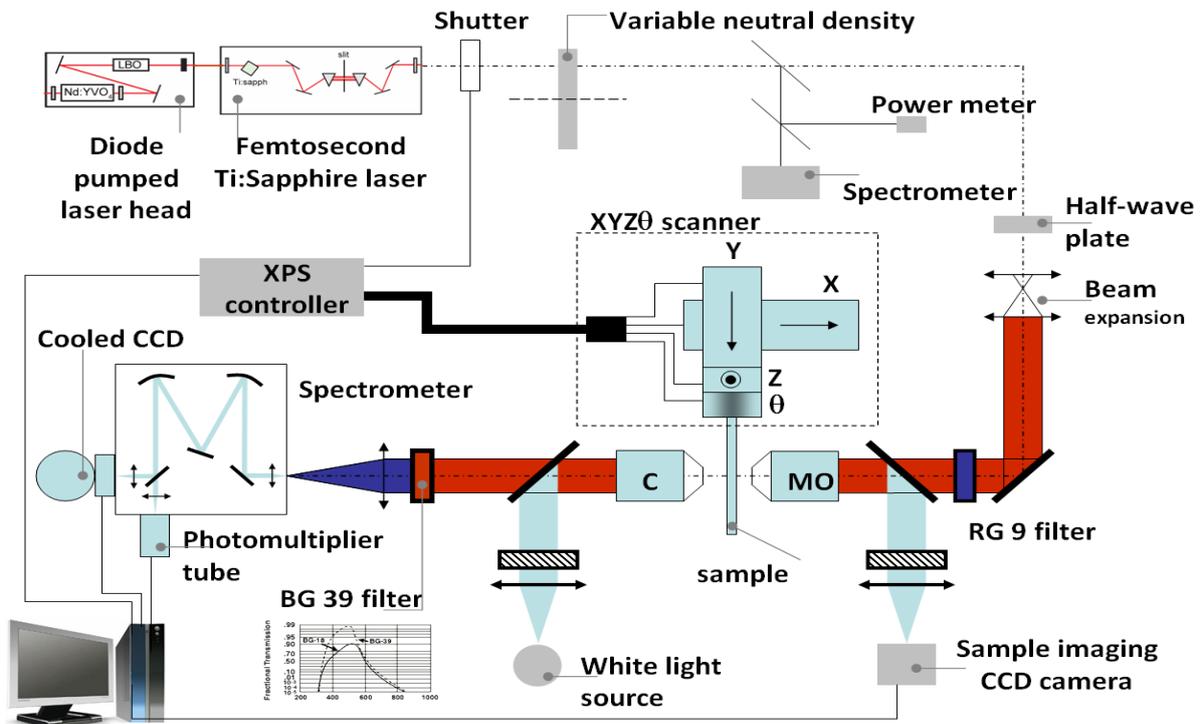


Figure 116 : Montage expérimental utilisé pour la mesure de signal de seconde harmonique.

La source lumineuse est un laser Ti : Saphir envoyant des impulsions d'une durée de 120 fs à une fréquence de 80 MHz. La longueur d'onde du laser peut être modulée entre 670 et 1100 nm. En adaptant la longueur d'onde utilisée, on peut ainsi s'assurer que la lumière incidente et le signal de seconde harmonique généré ne seront pas absorbés. Cela permet de mettre en évidence une des limitations principales de cette expérience : la couleur du composé. En effet, il ne faut pas que l'échantillon puisse absorber le faisceau incident de longueur d'onde λ et le signal de seconde harmonique attendu à $\lambda/2$. Donc, dans l'idéal, il est préférable de préparer des systèmes incolores afin d'en faciliter l'étude complète. Historiquement, les premiers systèmes cristallins à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane furent étudiés avec une longueur d'onde incidente de 700 nm, ce qui permettait d'observer le signal de seconde harmonique à 350 nm. Même si le signal était observable, une partie était absorbée par le matériau, ce qui diminuait la qualité des mesures. Dans le but d'éviter cette absorption de signal, tous les systèmes qui suivent ont été étudiés à l'aide d'une longueur d'onde incidente centrée sur 800 nm.

A la sortie du laser se trouve un obturateur (shutter) contrôlé par ordinateur qui permet de laisser passer ou non le faisceau laser. Ce dernier arrive alors au niveau d'un réflecteur qui dévie 4% du faisceau en direction d'un capteur de puissance et d'un spectromètre. Il faut veiller à ne pas exposer l'échantillon à une puissance trop importante qui risque de dégrader le matériau au cours de la mesure, c'est pour cela que les mesures sont réalisées avec une puissance comprise entre 3 et 4 mW. Le spectromètre permet de vérifier le bon fonctionnement du laser et l'exactitude de la longueur d'onde employée.

Les 96 % de faisceaux restants, qui n'ont pas été déviés vers le capteur de puissance et le spectromètre, continuent vers une lame demi-onde motorisée qui permet de faire tourner l'angle de la polarisation linéaire. Ensuite le faisceau voit sa taille augmentée et passe au travers du filtre RG 9 qui supprime tout signal de seconde harmonique (qui aurait pu se former en amont du montage) et ne laisse passer que la radiation à 800 nm. Le faisceau traverse un objectif de microscope possédant un grossissement x50 dont l'ouverture numérique est de 0.35 et vient irradier l'échantillon.

Le monocristal est monté sur une boucle en nylon et l'ensemble est adapté sur le montage grâce à une tête goniométrique. Ce dispositif permet d'amener l'échantillon précisément suivant l'orientation souhaitée, et de focaliser le laser sur le cristal. La taille du faisceau dans le plan focal de l'objectif est de l'ordre de 1 μm de diamètre, ce qui permet

d'avoir une très bonne résolution spatiale des images obtenues. Une fois passé au travers de l'échantillon, le faisceau, qui contient désormais le signal fondamental et la seconde harmonique, est capté par un second objectif disposé à l'opposé du premier. Cet objectif possédant une distance de travail de 25 mm (et une ouverture numérique de 0.25) est positionné de telle sorte que son plan focal soit situé sur le cristal. Le signal traverse alors un filtre BG39 qui permet de ne laisser passer que la réponse de seconde harmonique en direction d'un spectromètre et d'un détecteur de type d'une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. La réponse est accumulée sur une durée pouvant s'étendre de 0.1 à 7 s afin de maximiser le rapport signal/bruit.

Ce montage expérimental permet d'obtenir l'image SHG issue du matériau étudié. Chaque pixel correspond à l'aire du pic intégrée du spectre mesuré en tout point de l'image. Il est important de noter que la comparaison de l'intensité entre deux systèmes actifs différents ne peut être qu'approximative car il n'existe aucune référence précise à laquelle se rapporter. De plus, deux systèmes identiques peuvent donner des réponses d'intensités différentes, notamment à cause de l'imperfection de techniques d'obtention des matériaux (irrégularités dans la forme, la taille, la surface) qui font de chaque objet un échantillon unique.

Sur ce même montage destiné à la mesure de SHG, un second dispositif est incorporé afin d'obtenir une photographie de la zone scannée en SHG. Ce montage se compose d'une source lumineuse (diode électroluminescente) dont le faisceau est élargi et amené grâce au second objectif sur l'échantillon. L'image est collectée par l'objectif n°1 et envoyée vers une seconde caméra CCD. Il est à noter qu'il n'est pas possible d'utiliser les deux systèmes en même temps.

3-Contre-preuves et explications

Pour savoir à quoi est dû ce signal de seconde harmonique, il faut être en mesure d'isoler chacune des propriétés de chaque matériau. C'est pour cela que différents systèmes ont été étudiés. Une première étude comparative des composés BIBCO et BICHE va permettre de prouver l'importance de la présence du motif bicyclo[2.2.2]octane dans l'émission d'un signal de seconde harmonique. Une seconde étude d'un système à base de

bicyclo[1.1.1]pentane fourni par le groupe de Josef Michl, va permettre de déterminer l'origine de cette réponse non-linéaire.

a - Etude du cas du BIBCO et de BICHE

Commençons par le cas du BIBCO (Figure 117), dans cette structure la présence des deux iodes peut induire une hyperpolarisation qui peut être responsable de l'émission d'un signal de seconde harmonique. Il va donc falloir pouvoir mimer cette structure avec un composé analogue mais sans bicyclo[2.2.2]octane. La première cible qui avait été synthétisée dans le cadre de la thèse d'Anne-Lise Barrès était un dérivé à base de benzène (le *para*-bisiodoéthynylbenzène (le *p*-BIB)). Cette molécule permet d'obtenir une architecture cristalline bidimensionnelle très proche de celle du BIBCO, avec une organisation en couche grâce à un réseau d'interactions de type halogène- π , mais du fait de l'utilisation d'un benzène, on conserve une conjugaison entre les extrémités de la molécule. C'est pour pallier ce problème que les contre-preuves à base de cyclohexane nous sont apparus nécessaires.

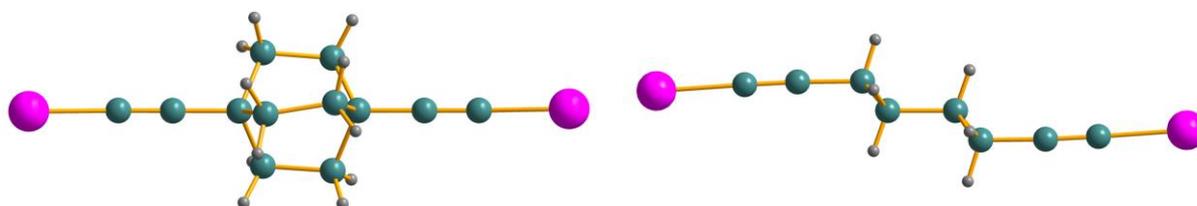


Figure 117 : Le BIBCO (à gauche) et BICHE (à droite).

L'étude optique a été réalisée sur ces deux composés (BIBCO et BICHE). Tout d'abord, il faut s'assurer qu'aucune transition électronique n'a lieu dans le domaine d'étude, notamment à 800 nm (longueur d'onde du laser utilisée) et à 400 nm (longueur d'onde du signal de seconde harmonique attendue). Même s'il est possible faire varier la longueur d'onde du laser, le cas idéal reste celui d'un système incolore. C'est d'ailleurs la plus grande contrainte de la manipulation qui, comme on le verra plus loin, limite par exemple le choix des métaux pour la conception des réseaux.

La première vérification simple à mettre en œuvre est l'analyse par spectroscopie UV-visible d'une poudre cristalline déposée sur un substrat de verre. Cela permet de s'assurer qu'il n'y a pas de bande d'absorption ni à 800 nm (qui absorberait la longueur d'onde du laser), ni à 400 nm (qui absorberait le signal de seconde harmonique).

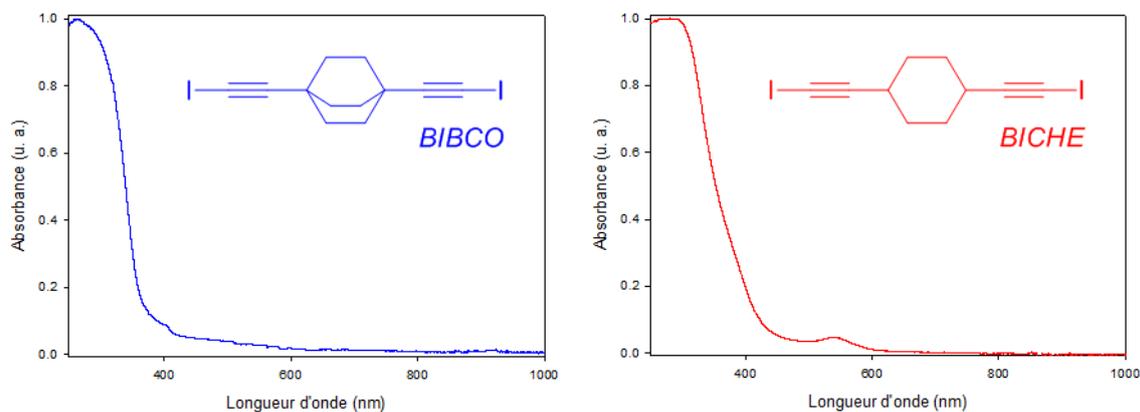


Figure 118 : Spectre UV-visible sur poudre cristalline du BIBCO (à gauche) et de BICHE (à droite) (spectres normalisés).

Les deux spectres obtenus sont très proches l'un de l'autre. Tout d'abord, aucune bande d'absorption n'est observable aux environs de 800 nm. Seul la bande correspondant à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ au niveau des alcynes est observée et débute en dessous de 400 nm. La densité optique étant très dépendante de l'épaisseur déposée sur le substrat (qui est supérieure à celle des plaquettes monocristallines), l'absorption à 400 nm peut être considérée comme très faible et ne devrait pas perturber les expériences d'optique non linéaire. Néanmoins, il faut être prudent et ne pas diminuer la longueur d'onde du laser de manière excessive, car la réponse de second ordre risquerait de se retrouver absorbée par la bande $\pi \rightarrow \pi^*$.

Maintenant que nous nous sommes assurés que les deux composés n'allaient pas interagir avec la longueur d'onde du laser ou celle du signal de seconde harmonique, intéressons-nous à mesurer leurs réponses optiques de second ordre sur monocristaux.

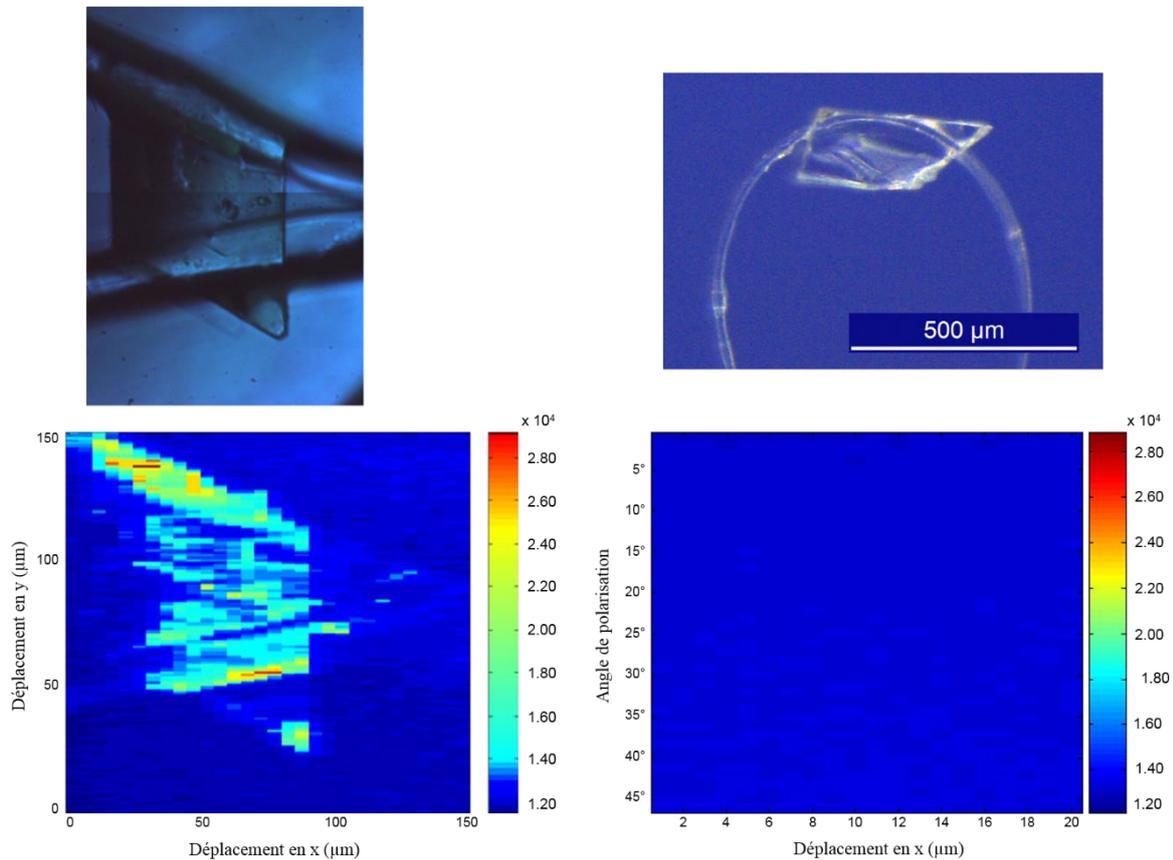
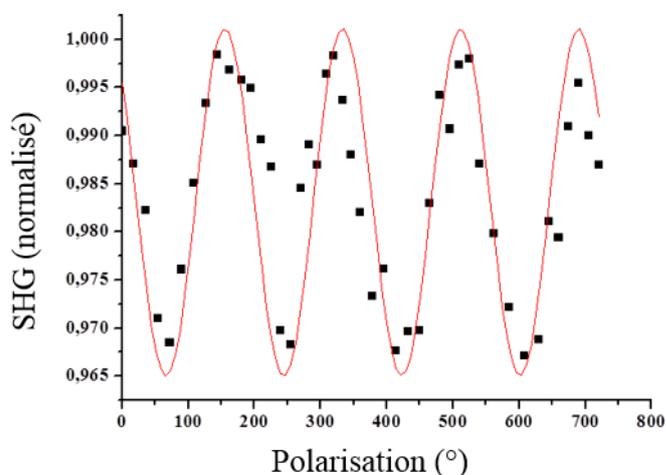


Figure 119 : Image SHG du BIBCO (à gauche) et de BICHE (à droite).

On peut noter la présence d'une forte réponse de second ordre dans le composé à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, ce qui a permis d'obtenir une image de seconde harmonique du cristal en parcourant sa surface. La réponse de second ordre n'est pas homogène sur l'ensemble du cristal. Cela peut s'expliquer de deux manières différentes. D'une part, un effet de loupe au niveau de la boucle en nylon peut être observé, ce qui explique que l'intensité qui est mesurée à ses environs est plus importante. D'autre part, le cristal n'est pas parfait et présente des irrégularités à sa surface. Lors de l'étude du cristal, la mise au point sur l'échantillon fluctue. Même de manière minime, cette fluctuation a une incidence sur l'intensité du signal de SHG mesurée, ce qui entraîne des variations observées au niveau de l'ensemble de l'échantillon.

En ce qui concerne le composé BICHE, aucune réponse de second ordre n'a pu être décelée dans des conditions similaires à celles de l'étude du BIBCO. Pour cette expérience, une ligne du cristal a été irradiée suivant différentes polarisation du laser afin de s'assurer que son orientation n'a pas d'influence sur l'observation ou non d'une réponse. Il s'agit là d'une

vérification importante car dans le BIBCO, le signal varie en fonction de la polarisation du laser et donc en fonction de l'orientation des cristaux (par là même de l'orientation des rotors au sein de la structure cristalline par rapport à la polarisation du laser) (Graphique 17). La structure du BIBCO, présentant plusieurs orientations des rotors, n'est pas la plus simple pour expliquer et comprendre la modulation de la réponse ONL. Ce point sera détaillé plus en détail lors de l'étude du composé suivant : le DbBCOpy, qui possède une organisation unidimensionnelle à l'état cristallin.



Graphique 17 : Mesure de la réponse ONL du BIBCO suivant la polarisation du laser incident.

On peut donc conclure de cette étude comparative menée sur les dérivés BIBCO et BICHE que pour obtenir une réponse SHG, il est primordial que le cœur bicyclo[2.2.2]octane soit présent au sein de la structure cristalline. On peut énoncer deux hypothèses sur l'origine du signal : soit il est dû au mouvement de rotation de 120° du rotor, soit au mouvement d'inversion de configuration entre l'hélice δ et λ .

b - Cas du DbBCOpy et du Double bicyclo[1.1.1]pentane-TMS

Pour déterminer l'origine de l'émission d'un signal de second ordre dans les matériaux incorporant le motif bicyclo[2.2.2]octane, une autre contre-preuve est nécessaire. Comme nous l'avons vu, le bicyclo[2.2.2]octane présente deux degrés de liberté : sa rotation par sauts

de 120° et sa capacité à basculer entre son hélicité gauche et la droite (Figure 120). Il est donc nécessaire de trouver une contre-preuve qui peut réaliser l'un de ces deux types de mouvements, mais pas l'autre. Le mouvement de torsion étant atypique dans le domaine des rotors moléculaires, il est plus facile de trouver un composé qui tourne, mais sans avoir la possibilité d'une inversion de configuration.

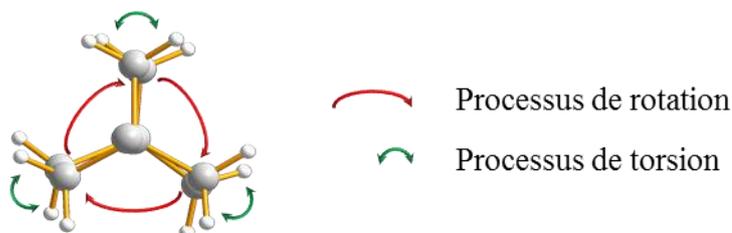


Figure 120 : Les deux degrés de liberté du bicyclo[2.2.2]octane.

C'est à l'occasion d'une collaboration avec le groupe de Josef Michl que ces hypothèses ont pu être vérifiées. En effet, son groupe utilise le 1,3-diéthynylbicyclo[1.1.1]pentane qui ne possède pas de chiralité hélicoïdale mais qui conserve une symétrie C_3 comme pour le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane ce qui lui permet aussi de tourner par saut de 120° . Le dérivé que Josef Michl et Jiří Kaleta nous ont fait parvenir est un double bicyclopentane fonctionnalisé par deux alcynes protégés par des TMS (dbBCPTMS). Le produit à base de bicyclo[2.2.2]octane le plus proche à notre disposition est le DbBCOpy (Figure 121).

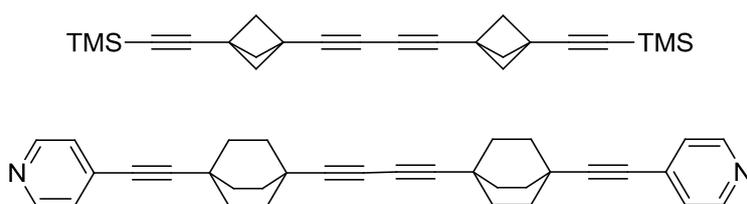


Figure 121 : Molécule envoyée par Jiří Kaleta et Josef Michl (DbBCPTMS en haut), diyne à base de BCO à notre disposition (DbBCOpy en bas).

Le composé à base de bicyclo[1.1.1]pentane se présente sous la forme d'une poudre cristalline qui ne diffracte pas et ne permet pas un enregistrement de la structure de ce composé. De plus, les diverses tentatives d'augmentation de la taille de ces cristaux, notamment par évaporation lente se sont révélées infructueuses. Néanmoins, en solubilisant le

produit dans du dichlorométhane et en déposant une goutte de solution sur un substrat de verre, l'évaporation lente du solvant permet l'obtention d'un film cristallin (Figure 122).

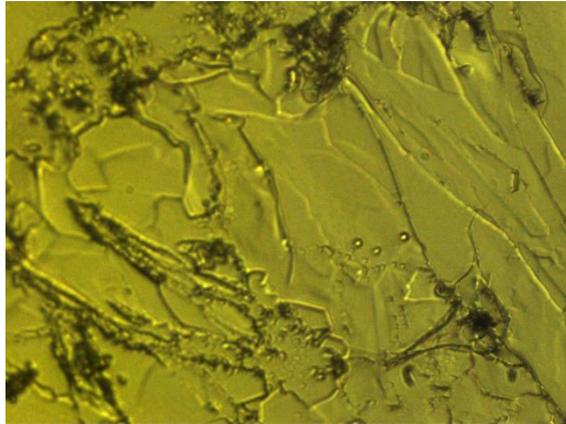


Figure 122 : Photo du film cristallin de dbBCPTMS.

La réponse non-linéaire du film cristallin a été mesurée à l'aide du montage utilisant le microscope. Aucune réponse n'a pu être décelée dans ce matériau, quel que soit la polarisation du laser, son intensité et le temps d'acquisition de la caméra.

Pour illustrer cette différence entre le composé à base de bicyclo[1.1.1]pentane et celui à base de bicyclo[2.2.2]octane, un cristal de DbBCOpy a été déposé sur le film cristallin. L'ensemble a ensuite été placé sur le même montage et analysé. On note clairement la présence d'un fort signal au niveau du monocristal alors qu'aucune réponse n'est observée sur la partie exposée du film cristallin (Figure 123). Ce qui confirme que l'hélicité du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane est à l'origine de la réponse en optique non linéaire dans les matériaux.

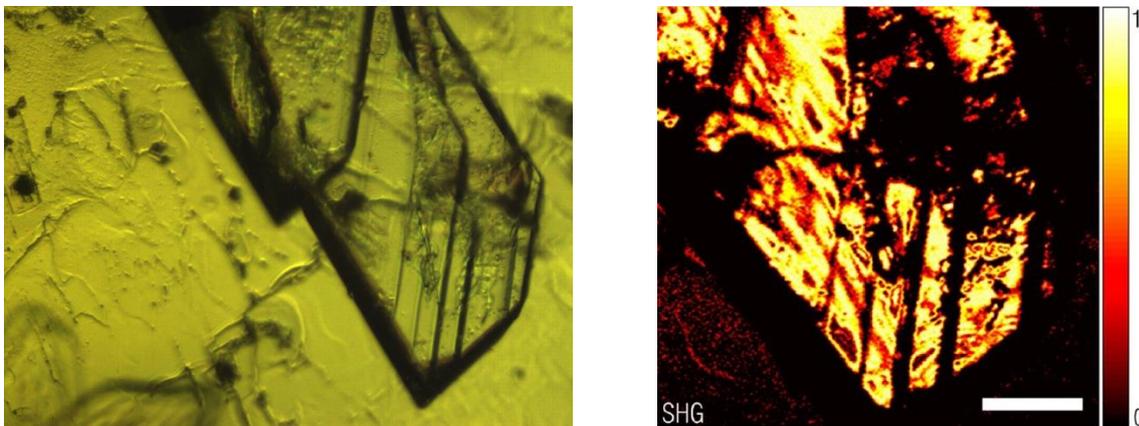


Figure 123 : Photo du cristal déposé sur la lame de verre portant le film cristallin de dbBCPTMS (à gauche) et la réponse SHG intense du cristal de DbBCOpy (à droite).

Pour résumer, les différentes expériences menées sur les contre-preuves que nous avons développées ou qui nous ont été fournies par le groupe de Josef Michl, nous permettent de conclure que ce signal de seconde harmonique est bien dû à la présence du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane, et même plus précisément à sa capacité à passer d'une hélicité gauche à une hélicité droite. Il reste maintenant à comprendre comment le passage entre l'hélicité gauche et droite du bicyclo[2.2.2]octane intervient dans l'obtention d'une réponse de second ordre.

Ici, d'après la résolution des différentes structures cristallines par diffraction des rayons X sur monocristaux, il apparaît que nous sommes en présence de systèmes cristallins centrosymétriques (Figure 124, Figure 125). Pour obtenir une réponse de second ordre dans un tel système, il faut donc assister au sein de la structure à une brisure de symétrie qui engendre l'obtention dans un domaine spatial restreint d'un système non-centrosymétrique.

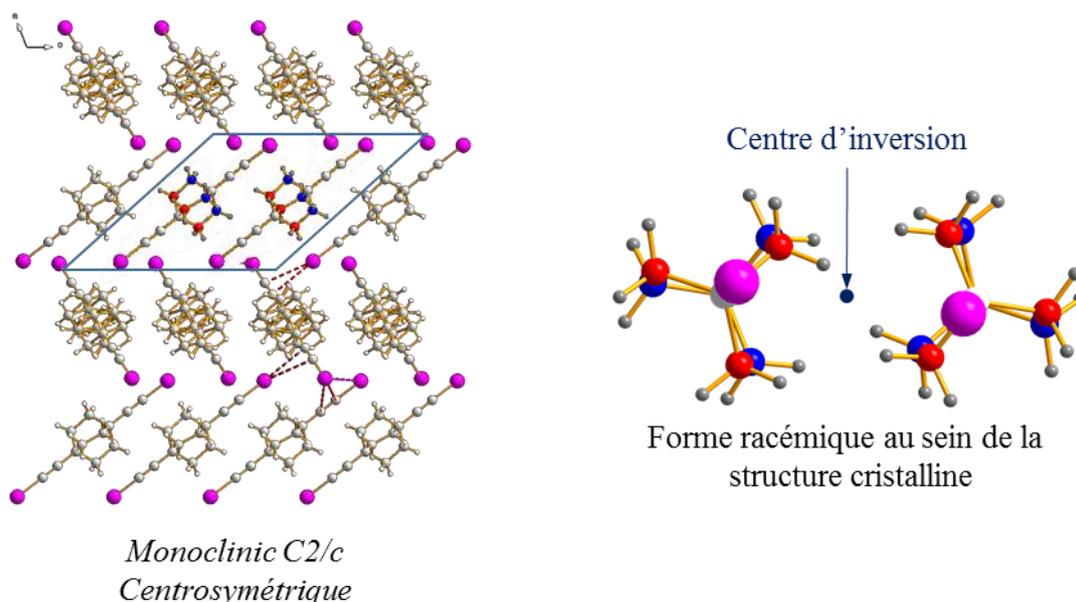


Figure 124 : Vue de la structure du BIBCO (à gauche), vue suivant l'axe I••I de deux molécules liées par un centre de symétrie (à droite), ce qui occasionne la présence du racémique au sein de la structure cristalline.

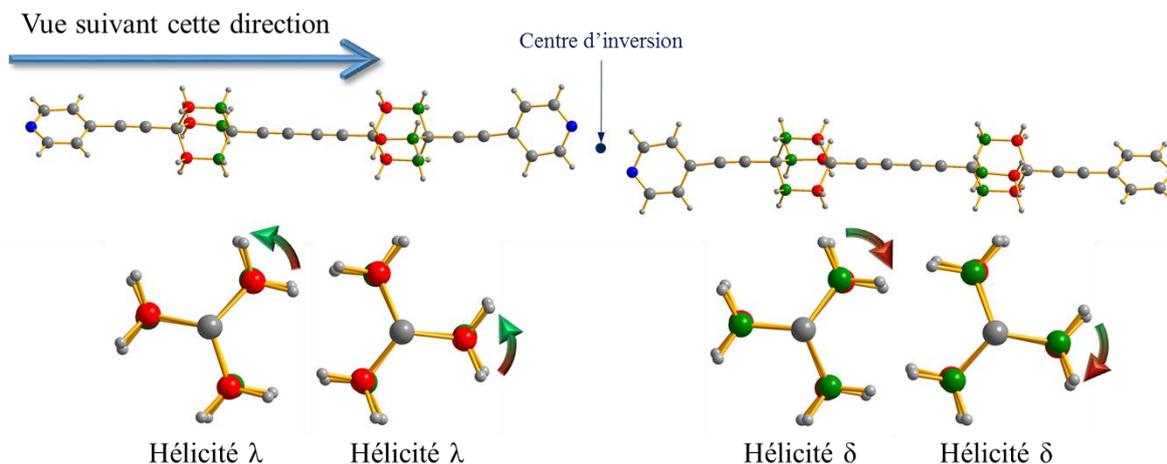


Figure 125 : Présence d'un centre de symétrie au sein de la structure du DbBCOpy (en haut) qui occasionne la présence d'un racémique au sein de la structure avec deux rotors d'hélicité gauche λ et deux d'hélicité droite δ en bas.

Pour l'expliquer, l'hypothèse suivant laquelle une inversion de conformation est à l'origine de ce phénomène de brisure de symétrie a été avancée.¹¹² Dans nos structures cristallines, nous sommes en présence d'un racémique : il y a autant de motifs bicyclo[2.2.2]octane présentant une hélicité gauche λ , qu'une hélicité droite δ , les uns étant liés aux autres par un centre de symétrie (Figure 124, Figure 125).

Etant donné qu'il s'agit d'un équilibre dynamique, c'est ce concept qui est à l'origine de la particularité de ces systèmes cristallins incorporant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Pour comprendre ce concept d'équilibre dynamique dans ces cristaux, l'analogie avec l'équilibre d'une réaction chimique est possible. En effet, dans une réaction chimique équilibrée, une molécule A peut passer à un état B, tandis qu'une molécule B peut se transformer en A. Bien que l'on ait un équilibre, le système continue d'évoluer et de subir des modifications. Il en est de même dans les cristaux amphidynamiques incorporant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Lors de la résolution de la structure cristalline, tout indique que le racémique est présent et qu'il y a un centre de symétrie qui relie ces énantiomères. Mais comme il s'agit d'un équilibre dynamique, il y a constamment, au sein des cristaux, des rotors qui changent d'hélicité puisque ce processus ne demande que très peu d'énergie (estimée à $0.1 \text{ kcal.mol}^{-1}$

¹¹² C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.

par Yokozeki¹¹³ en 1970). Globalement, il n'y a aucune raison apparente pour que les rotors présents dans l'échantillon se disposent dans une hélicité préférentielle. En effet, si un rotor vient à passer d'une hélicité δ à une hélicité λ (ou l'inverse), rien ne va empêcher un rotor voisin de passer d'une hélicité λ à une hélicité δ (ou l'inverse) ; ce qui conservera la proportion de chaque hélicité dans l'échantillon et par la même occasion la centrosymétrie globale du cristal.

Bien que cet équilibre soit dynamique et que globalement un changement de conformation d'un rotor peut être compensé par le changement d'hélicité d'un rotor voisin, il est tout à fait envisageable qu'un rotor change d'hélicité, mais que ce changement ne soit pas compensé par le changement de conformation d'un rotor voisin. Cela conduit localement à la disparition du centre de symétrie et ce petit volume du cristal devient alors non-centrosymétrique. Ce changement d'hélicité non compensé par le rotor voisin engendre ce que l'on a qualifié de « mutamères » (zone spatiale non centrosymétrique). Ce sont ces petites imperfections locales dans le réseau cristallin qui sont responsables de la capacité des cristaux de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane à générer un signal de seconde harmonique.

4 – Modulation de la réponse de seconde harmonique dans le DbBCOpy

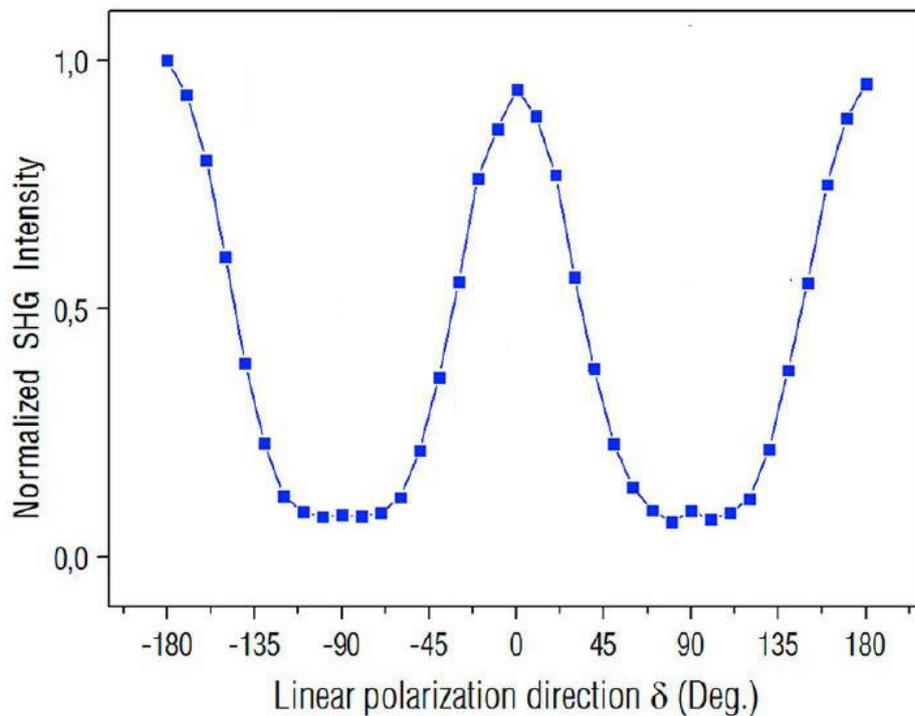
Comme nous l'avons entrevu un peu plus haut pour le cas du BIBCO, la réponse non linéaire varie en fonction de la polarisation du champ électrique du laser (Graphique 17). Pour expliquer cette modulation, il est plus simple d'analyser le cas du DbBCOpy dont la structure est unidimensionnelle. La phase cinétique de ce système cristallin a été étudiée dans le cadre de la thèse de Cyprien Lemouchi. Lors de l'étude de la modulation des propriétés optiques sur monocristal de ce composé, on peut observer, en faisant tourner la polarisation du champ électrique du laser incident, que le signal mesuré présente un maximum tous les 180°.

Pour comprendre l'origine de ces maxima, il est nécessaire de s'attarder plus en détail sur l'orientation du champ électrique par rapport aux rotors de la structure cristalline lorsque le cristal est traversé par le faisceau du laser. C'est en faisant une analyse par diffraction des rayons X de la maille du cristal étudié qu'il est possible de connaître l'orientation des axes cristallographiques du cristal. Cela permet donc, connaissant l'orientation des rotors au sein

¹¹³ A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, 43, 2017-2026.

de la maille (suivant un plan hkl ou bien des axes particuliers) de savoir, au niveau macroscopique, l'orientation des rotors dans l'ensemble du cristal. En disposant précautionneusement le cristal sur le montage optique, il est donc possible de savoir suivant quelle orientation le champ électrique du laser va venir irradier les rotors de l'échantillon.

Il a été observé que lorsque la polarisation du champ électrique du laser est parallèle à l'axe de rotation des rotors de la structure, l'intensité du signal mesuré est maximum. En revanche, l'intensité de la réponse non linéaire diminue progressivement lorsque la polarisation tourne, jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe de rotation des rotors.



Graphique 18 : Variation de l'intensité du signal de seconde harmonique pour un monocristal de DbBCOpy (phase cinétique) 19.

Pour comprendre pourquoi le signal est intense lorsque la polarisation est suivant l'axe des rotors, il est nécessaire de s'attarder sur l'expression mathématique de l'origine du signal de seconde harmonique (Équation 12).

$$P_i(\omega_3) = 2\epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3, \omega_1, \omega_1) E_j(\omega_1) E_k(\omega_1) \quad (\text{Équation 12})$$

ω_3 : Fréquence du signal SHG (= $2\omega_1$)

ω_1 : Fréquence du laser incident

i : la direction du SHG

j, k : les composantes du champ électrique

On peut y voir que la susceptibilité quadratique $\chi^{(2)}$ qui définit le signal SHG est un tenseur de polarisabilité. C'est-à-dire qu'il s'agit d'une matrice dont les composantes sont caractéristiques de chaque direction de l'espace i, j, k . Ces facteurs sont caractéristiques de la polarisabilité de la molécule suivant telle ou telle direction. Ils peuvent être calculés de manière théorique par des modélisations orbitales simulant la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'influence d'un champ électrique.

Ces calculs ont pu être réalisés dans le cas du double BCO diacétylénique par Thomas Cauchy en combinant les diagrammes orbitales de deux fragments 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane ¹¹⁴. Du fait que les orbitales HOMO et HOMO-1 du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane sont dégénérées, les calculs TD-DFT (Time Dependant - Density Functional Theory) montrent que, dans le cas du double rotor, cela se traduit par une dégénérescence des orbitales moléculaires HOMO et HOMO-1 d'une part ($E = -6.69$ eV) et des orbitales HOMO-2 et HOMO-3 ($E = -7.64$ eV) (Figure 126). Les orbitales HOMO et HOMO-1 sont principalement centrées sur le diyne de la molécule, tandis que les orbitales HOMO-2 et HOMO-3 sont principalement situées en périphérie de la molécule sur les alcynes. Il est à noter que dans ces quatre orbitales, une hyperconjugaison entre les orbitales des alcynes π et les orbitales σ des motifs bicyclo[2.2.2]octanes peut être observée. Cela va avoir pour effet d'exacerber l'anisotropie du tenseur de polarisabilité moléculaire.

¹¹⁴ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.

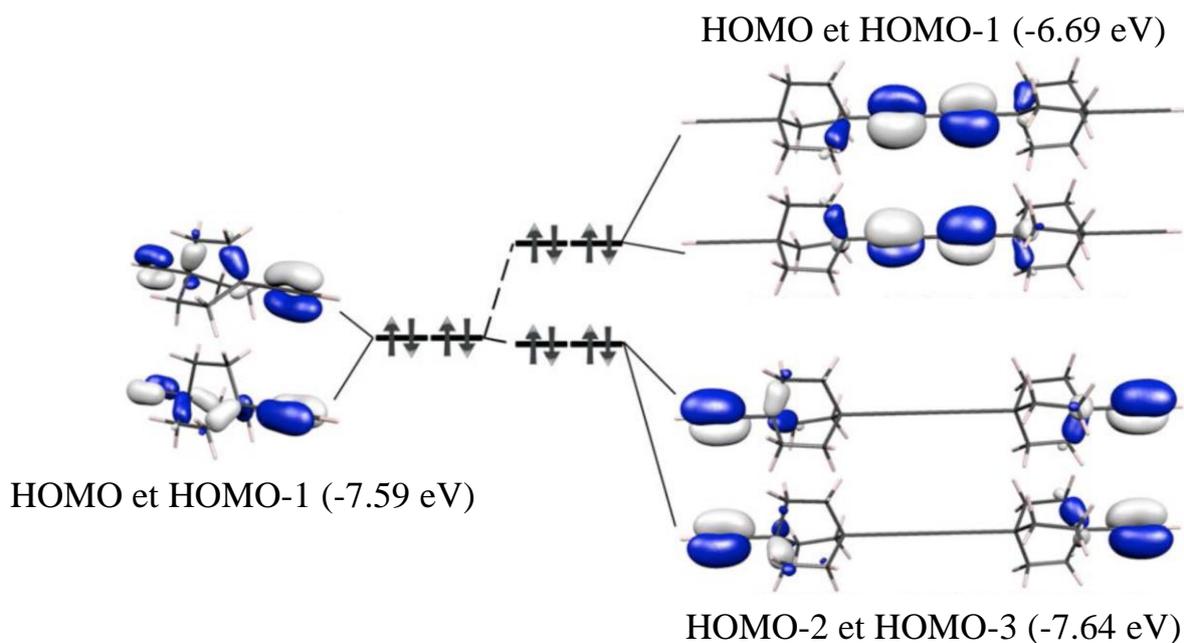


Figure 126 : Diagramme orbitalaire de BCO (à gauche) et du Double BCO acétylénique (à droite).

Comme les valeurs du tenseur de polarisabilité dépendent de la direction considérée, il est nécessaire, pour réaliser le calcul de définir la molécule dans un repère. En posant l'axe z suivant l'axe des rotors et les axes x et y perpendiculaires à cet axe (puisque le rotor tourne autour de z , l'orientation de x et y n'a pas d'incidence sur le calcul, car les deux directions sont équivalentes). Ainsi, les valeurs de polarisabilité moléculaire ont pu être calculées : $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 107$ et $\alpha_{zz} = 181$ pour le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane et $\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = 203$ et $\alpha_{zz} = 490$ pour le diyne. Plus ces coefficients sont proches de 0, plus le nuage électronique est rigide et non influencé par l'effet d'un champ électrique externe. *A contrario*, plus cette valeur est grande, plus le nuage électronique va se déformer sous l'action du champ électrique. Cela veut donc dire que suivant l'axe des rotors, le nuage électronique est plus polarisable que perpendiculairement à cet axe.

Considérons maintenant un ensemble de rotors organisés, comme c'est le cas dans les matériaux cristallins étudiés. Cet effet à l'échelle moléculaire est amplifié dans le matériau. Cela se traduit par une valeur de $\chi^{(2)}$ plus importante suivant l'axe z , axe de rotation des rotors. Ainsi, un signal SHG plus intense est possible lorsque le champ électrique du laser se trouve suivant cette direction. Il est à noter que les valeurs de α_{xx} et α_{yy} n'étant pas nulles, il est possible d'observer une très légère réponse non linéaire lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe de rotation des rotors, ce qui explique la présence d'un très léger

signal lorsque la polarisation du champ électrique est orientée à -90° et $+90^\circ$ par rapport à l'axe des rotors (Graphique 18).

La phase cristalline thermodynamique de ce composé dans laquelle la communication de mouvement entre rotors voisins est impossible a elle aussi été étudiée en optique non linéaire afin de s'assurer que le signal était toujours présent dans cette nouvelle phase. Nous avons pu observer une conservation des propriétés optiques (ce qui confirme que l'absence de mouvements corrélés ne perturbe pas la réponse non-linéaire). En revanche l'intensité du signal mesuré dans la seconde phase est moindre (dans des conditions similaires), ce qui peut s'expliquer par le fait que les cristaux de cette phase sont plus fins que ceux de la phase cinétique.

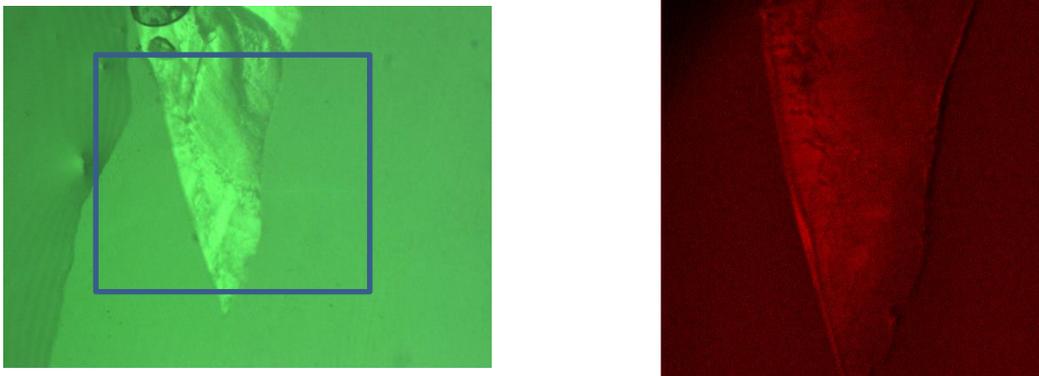


Figure 127 : Images optiques (à gauche) et SHG (à droite) obtenues pour la Phase thermodynamique.

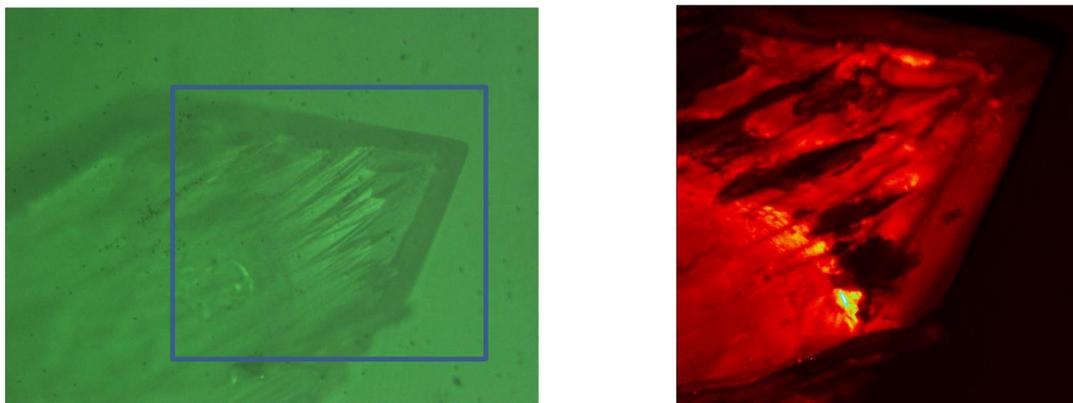


Figure 128 : Images optiques (à gauche) et SHG (à droite) obtenues pour la Phase cinétique dans les mêmes conditions expérimentales que pour la Phase thermodynamique. On peut noter la présence d'un signal plus intense (présence de points chauds) qui met le détecteur en limite de saturation.

5 – Optique du système à base de cuivre

Comme les ligands synthétisés sont incolores, la couleur du système cristallin est dominée par la couleur due au complexe métallique utilisé. Ici les cristaux obtenus sont donc bleus à cause de la topologie du complexe de cuivre. Cela ne permet pas l'étude de la modulation des propriétés d'optique non linéaire dans ce système car les cristaux absorbent le faisceau laser (à 800 nm).

Ce système à base de cuivre permet donc de définir de manière plus précise le cahier des charges que doivent remplir les matériaux obtenus afin de pouvoir être analysés. Tout d'abord, pour permettre l'analyse en RMN du solide et obtenir la fréquence de rotation et l'énergie d'activation, il est nécessaire d'avoir un composé diamagnétique, afin d'éviter que les propriétés magnétiques du composé n'interfèrent avec les mesures de T_1 . De plus, afin de pouvoir réaliser les mesures optiques et étudier la modulation du signal de seconde harmonique, il est nécessaire que le composé n'absorbe pas à la longueur d'onde utilisée pour les mesures. C'est pourquoi un matériau diamagnétique incolore est préférable, limitant le choix des métaux qui peuvent être utilisés.

6 – Optique du système à base de zinc

Les études optiques ont été réalisées sur ce composé (Figure 129). Le système à base de zinc étant un réseau bidimensionnel, on s'attend donc à obtenir une signature typique d'un tel réseau en faisant tourner la polarisation du laser, à savoir, un maximum d'intensité mesuré tous les 90°.

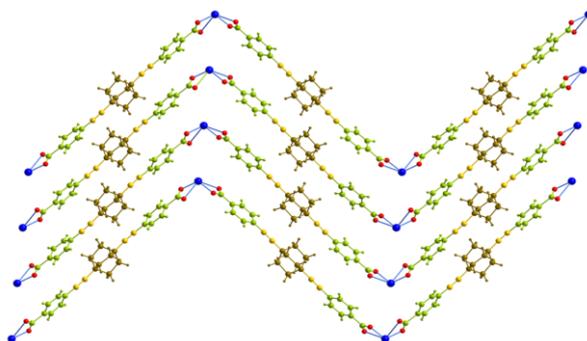


Figure 129 : MOF bidimensionnel de zinc.

Pour bien comprendre les phénomènes observés, il est nécessaire d'être prudent sur la manière avec laquelle le laser va venir irradier la surface du cristal. C'est pour cela qu'une indexation systématique des faces du cristal est importante, afin de connaître l'orientation des axes cristallographiques et par la même, l'orientation des rotors au sein du cristal d'un point de vue macroscopique. Dans le cas présent, l'indexation des axes du cristal révèle que la grande longueur de la plaquette est colinéaire à l'axe c , que l'axe b est lui aussi dans le plan du cristal et que l'axe a se dirige vers l'arrière-plan d'une manière perpendiculaire à l'échantillon (Figure 130).

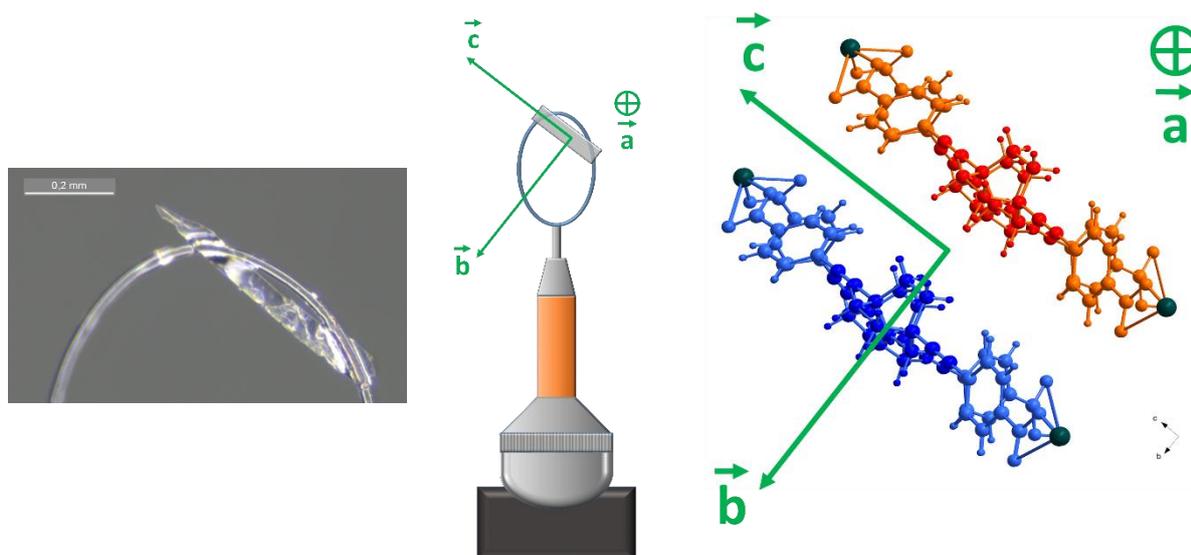


Figure 130 : Orientation du cristal de zinc sur la boucle en nylon (la photo du cristal sur la boucle à gauche, un schéma de la boucle au milieu et une vue suivant cette orientation de l'organisation des rotors dans la structure à droite ; en rouge et bleu sont représentées chacune des deux couches différentes de la structure).

Afin d'obtenir un signal d'intensité maximale, le cas idéal est celui dans lequel la composante du champ électrique de la lumière est orientée d'une façon colinéaire à l'axe des rotors. Dans le cas présent, si l'on veut que le laser vienne irradier les rotors de manière optimale, il est nécessaire d'orienter le cristal à l'aide de la tête goniométrique du montage d'optique.

La première rotation à effectuer est celle de la tête goniométrique de $+45^\circ$ autour de l'axe a , afin de placer les rotors à l'horizontale (Figure 131). Cette manipulation présente surtout un intérêt pratique, puisqu'elle permettra d'obtenir un maximum d'intensité lors de la première mesure et ainsi d'éviter les phénomènes de saturation pour les mesures suivantes.

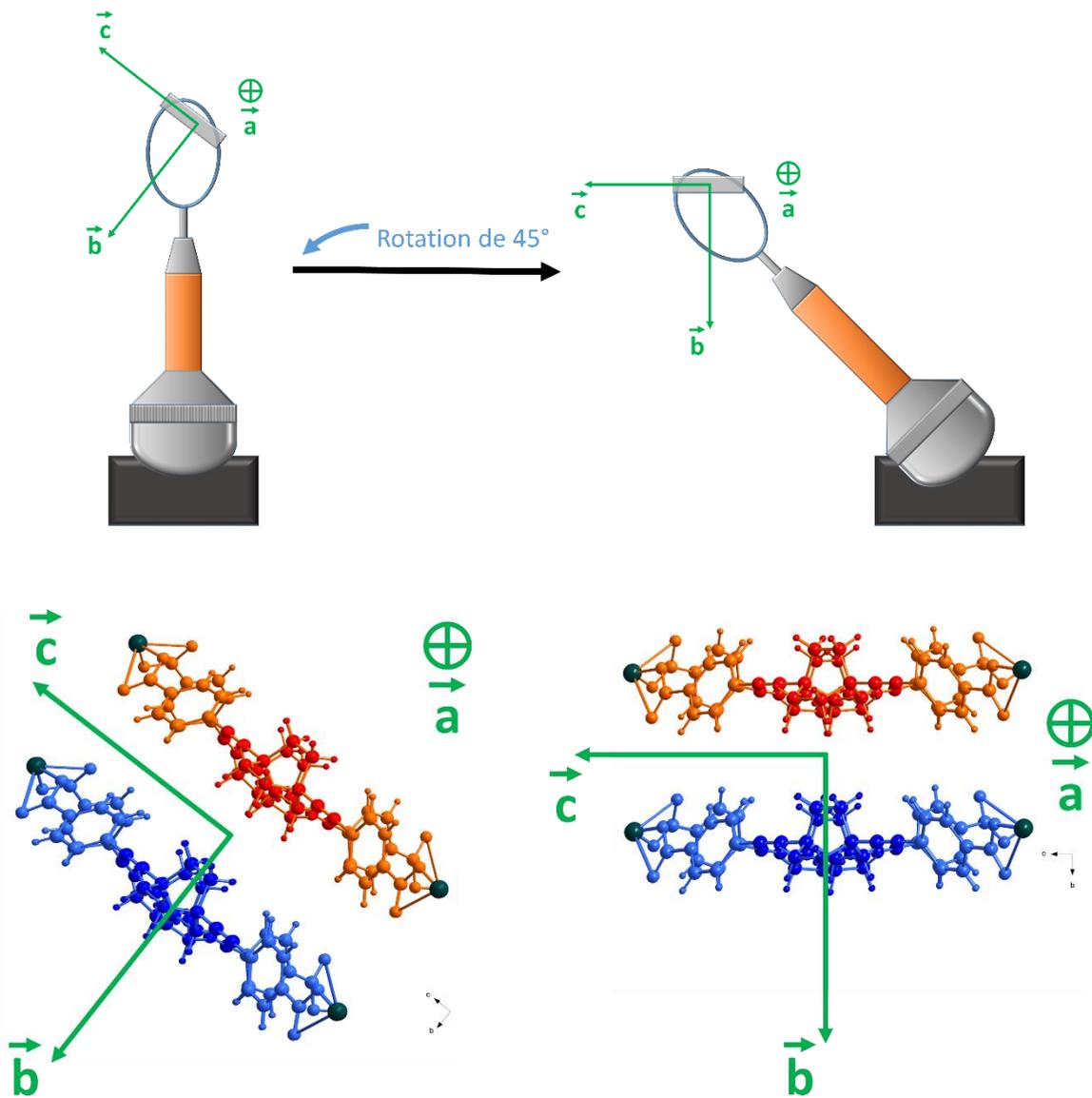


Figure 131 : Effet de la rotation de 45° autour de l'axe a.

La seconde est ici encore une rotation de 45°, mais cette fois-ci autour de l'axe de la boucle afin que le champ électrique du laser soit bien colinéaire à l'axe des rotors (Figure 132).

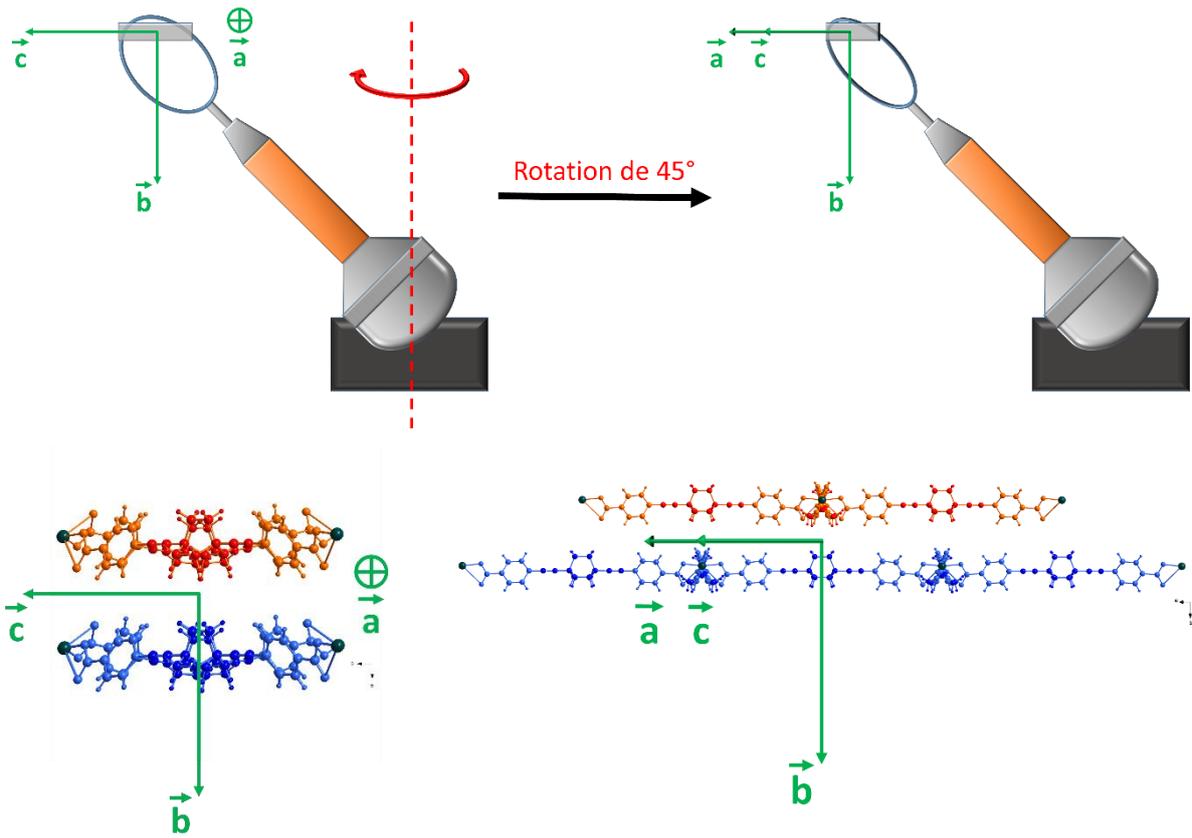


Figure 132 : Alignement des rotors avec le champ électrique du laser par rotation de 45° autour de l'axe b.

Il est à noter que lorsque le cristal est irradié suivant cette orientation, le champ électrique du laser ne peut interagir qu'avec une seule direction des rotors. La signature SHG du système va donc s'apparenter à la réponse optique d'un système unidimensionnel dans lequel tous les rotors vus par le laser sont orientés dans la même direction. En effet, seuls les rotors entourés en vert vont pouvoir être sondé par le laser, tandis que les rotors entourés en rouge ne seront pas soumis au champ électrique du laser (Figure 133, Figure 134).

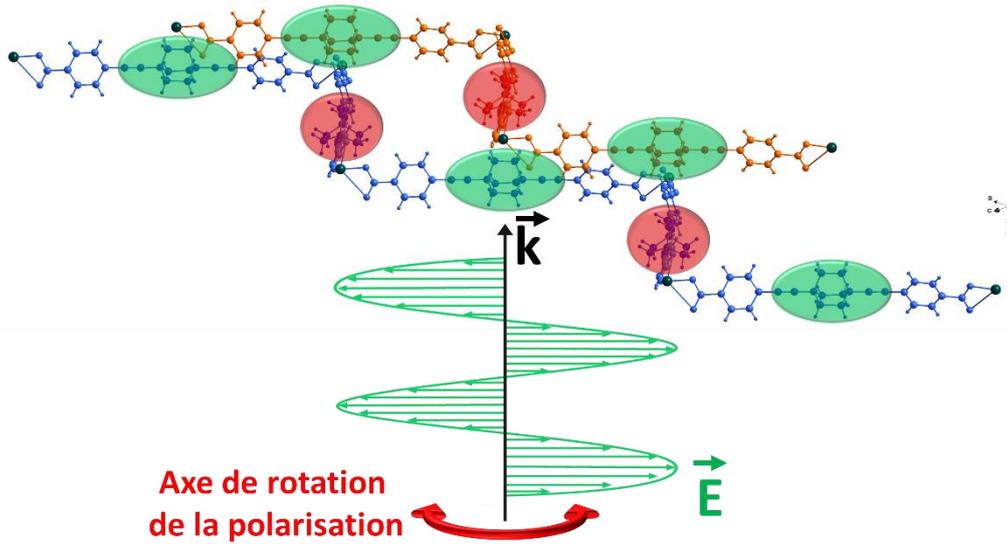


Figure 133 : La structure s'apparente à un système 1D du point de vue du laser qui ne peut sonder que les rotors entourés en vert en faisant tourner la polarisation.

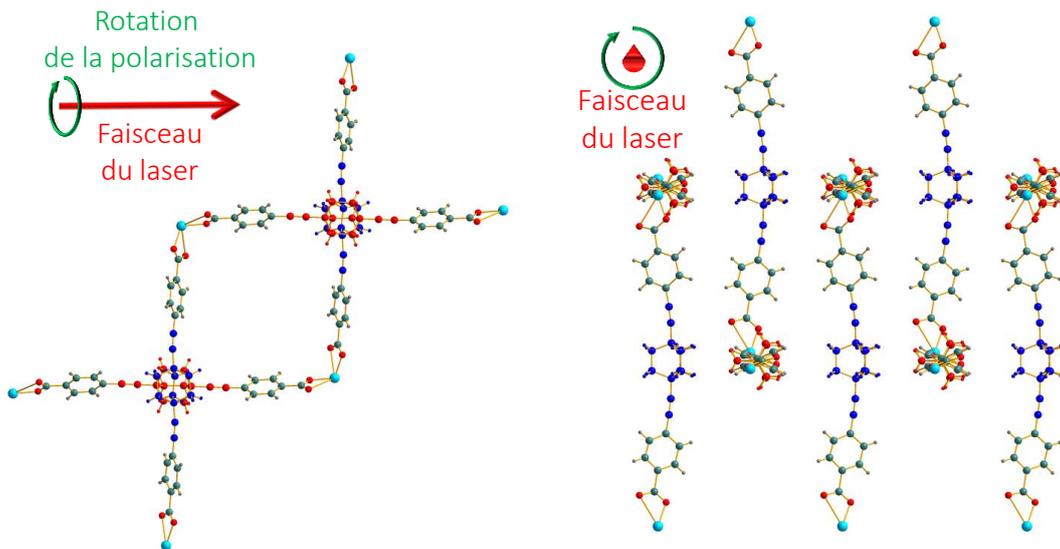


Figure 134 : Vue suivant laquelle le laser va venir irradier les rotors du cristal. L'image de droite correspond à la structure illustrée à gauche tournée de 90°. Dans ce cas on se rend compte que la polarisation du laser va tourner dans le plan de la feuille et seuls les rotors bleus seront influencés par l'orientation de la polarisation du laser.

Cette raison explique pourquoi la signature optique de ce matériau 2D correspond à celle d'un réseau unidimensionnel (Figure 135), avec un maximum quand la polarisation est suivant l'axe de rotors (0°, 180° et 360°) (Figure 136) et un minimum d'intensité lorsque la polarisation du champ électrique est **perpendiculaire aux rotors** (90° et 270°) (Figure 137).

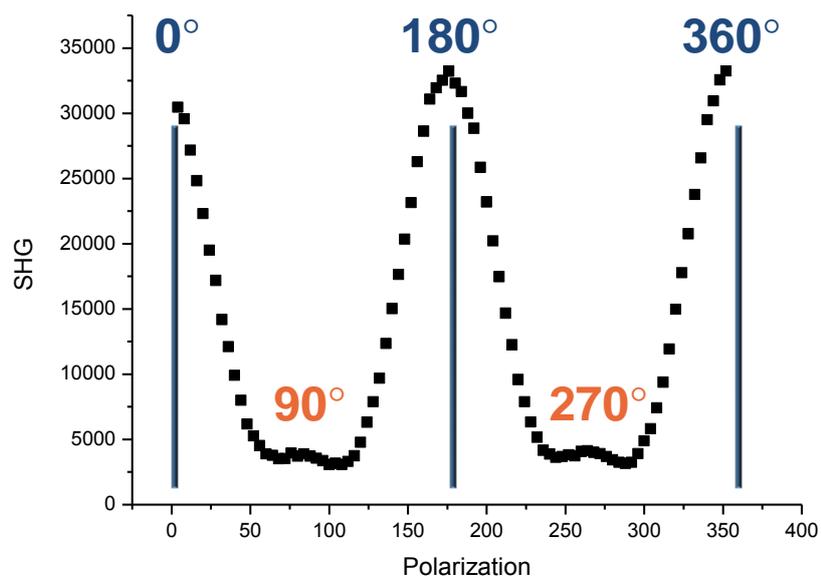


Figure 135 : Réponse optique du MOF de zinc en fonction de la polarisation du laser incident.

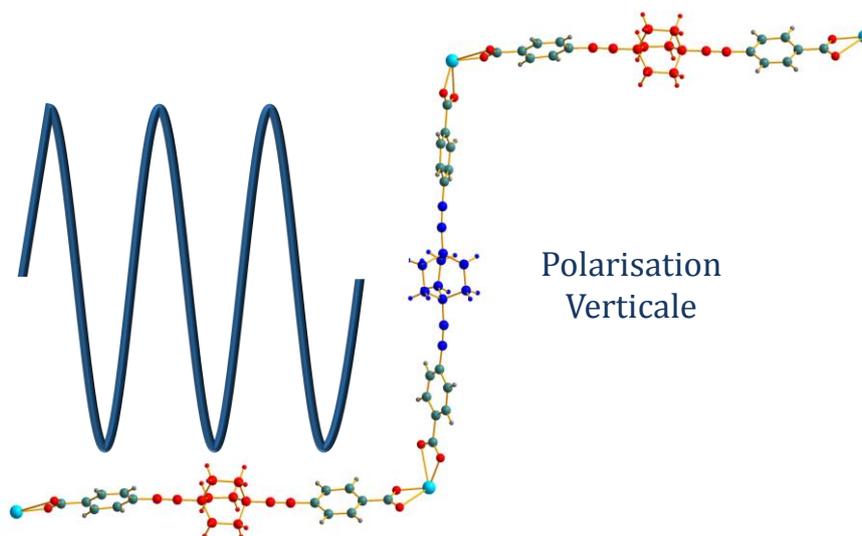


Figure 136 : Cas où la polarisation est alignée à l'axe de rotation des rotors bleus (0°, 180 ° et 360°).

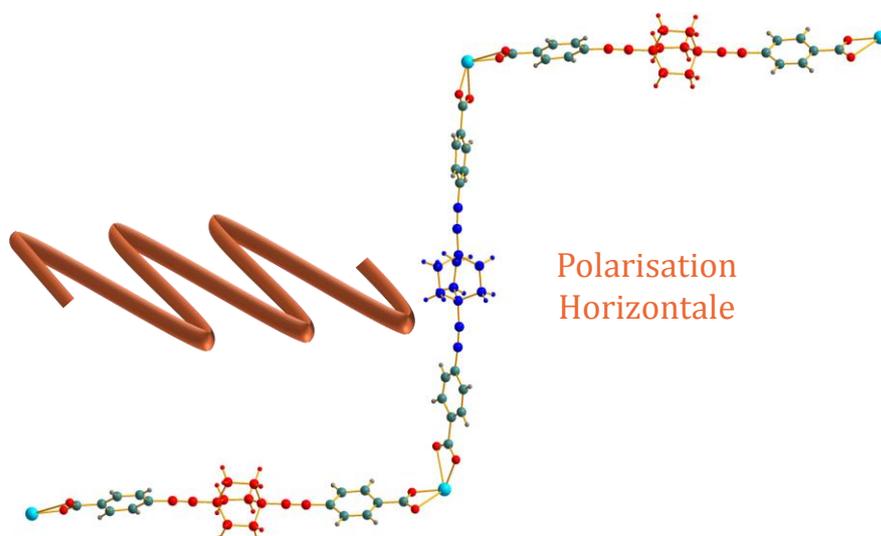


Figure 137 : Cas où la polarisation est perpendiculaire à l'axe de rotation des rotors bleus (90° et 270°).

Néanmoins, comme dans le cas du DbBCOpy **19**, lorsque le champ électrique est perpendiculaire à l'axe des rotors, on peut encore observer un léger signal SHG qui peut être assigné à la polarisabilité du nuage électronique suivant cette direction.

Pour sonder les deux directions orthogonales que possède ce réseau 2D, il faudrait être en mesure d'irradier la tranche du cristal, cependant ce système se présente sous la forme de fines plaquettes, ce qui empêche de réaliser cette étude. Au bilan, cette structure reste un exemple de l'influence directe de l'organisation au sein du cristal sur la modulation des propriétés optiques du matériau. De plus elle donne des informations importantes pour la conception de MOFs à base de rotors afin d'obtenir un système totalement exploitable aussi bien en RMN du solide qu'en optique non-linéaire (signature optique d'un réseau 2D, voir même 3D).

7 – Propriétés optiques des films cristallins

Le film cristallin à base de l'amide **50** (Figure 138) à partir d'une solution contenant 5 mg de composé dissous dans 1 ml de dichlorométhane. Une goutte de cette solution a ensuite été déposée sur un substrat de verre. Après évaporation du solvant, on note la présence de domaines cristallins (Figure 139).

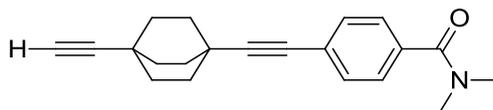


Figure 138 : Amide déposé sur un substrat de verre sous la forme d'un film cristallin.

Ce film a été étudié en optique non linéaire et il a pu être noté la présence d'une réponse très intense. Ce signal de seconde harmonique dépend de la polarisation du laser incident, ce qui engendre l'activation et l'extinction successif du signal SHG des différents domaines cristallins, ce qui est dû à l'orientation différente des rotors dans chacun de ces domaines et la présence de « mutamères » tout comme dans les monocristaux.

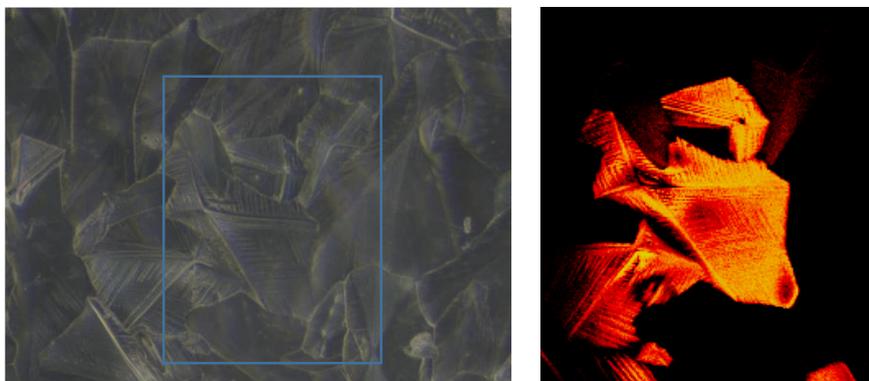


Figure 139 : Image optique de la zone du film cristallin étudié (à gauche) et signature ONL type du film cristallin (à droite)

8 – Propriétés optiques du polymère

L'obtention d'un signal SHG sur des films minces est très connue dans la littérature et notamment au sein du laboratoire avec les travaux du groupe de Denis Gindre. En revanche, il est important de noter qu'à notre connaissance, ce signal de seconde harmonique n'a été à présent obtenu que sur des films dont les molécules ont préalablement subi un alignement. L'utilisation de « corona poling » qui consiste à aligner dans un champ électrique les molécules d'un film chauffé juste au-dessus de la température de transition vitreuse est souvent utilisée pour organiser les molécules. Cela permet l'obtention de films présentant une organisation au niveau moléculaire. Ces systèmes deviennent alors globalement non-centrosymétriques, ce qui autorise l'obtention d'un signal SHG. En revanche dans un film non organisé, l'agencement des molécules est aléatoire, et l'on obtient alors un système

globalement centrosymétrique. Or dans des conditions normales, un système centrosymétrique ne permet pas l'émission d'un signal de seconde harmonique.

En ce qui concerne les petits oligomères obtenus, ils ont pu être déposés sur des plaques de verre et étudiés de la même manière que les cristaux. On note la présence d'un signal SHG intense sur les zones où se trouve le matériau (Figure 140). Il semble donc que les films non organisés intégrant le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane présentent un signal SHG.

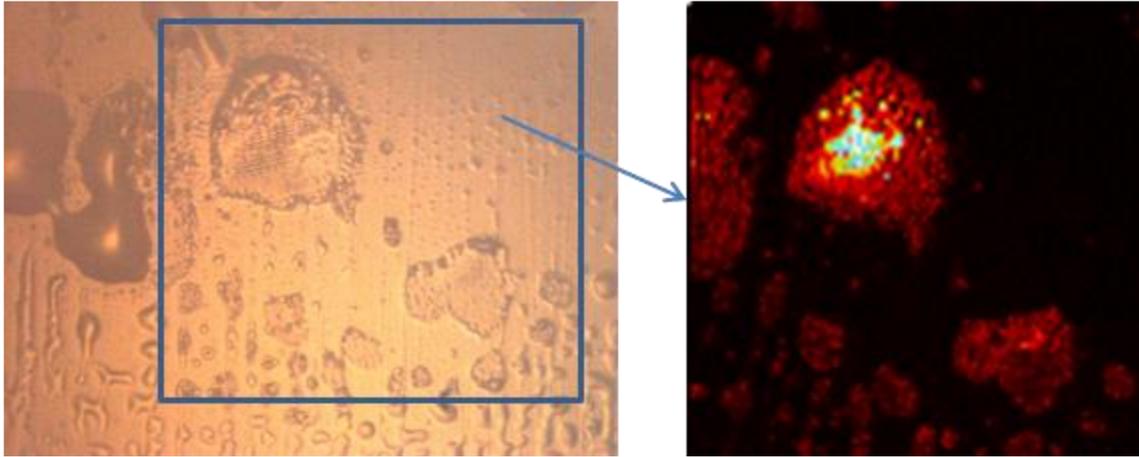


Figure 140 : Image optique (à gauche) et SHG (à droite) des oligomères déposés sur une plaque de verre.

Ici encore, les « mutamères » permettent d'expliquer la présence d'un signal de seconde harmonique dans ce film qui n'a pourtant subi aucune orientation préalable, ce qui, à notre connaissance, est inédit.

Des études préliminaires ont été menées sur le copolymère avec le même montage expérimental. La réponse optique est toujours présente, mais beaucoup moins intense, ce qui peut être attribué à la dilution du motif au sein de l'échantillon rendant le matériau moins actif (Figure 141).

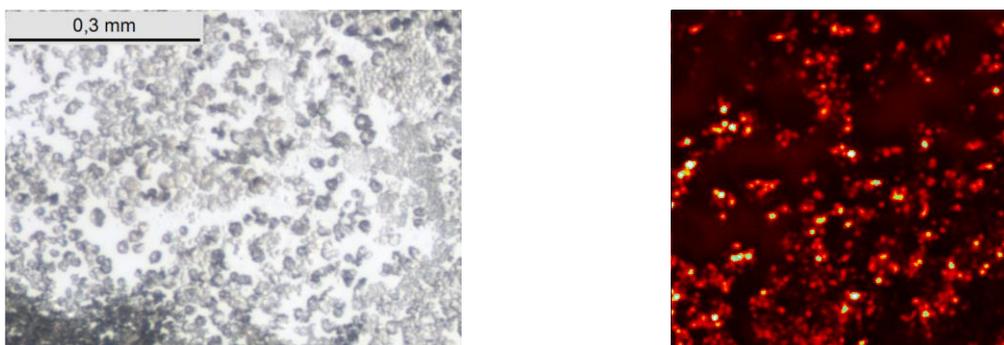


Figure 141 : Aspect du dépôt de copolymère (image optique à gauche) et sa réponse non linéaire (à droite).

III – Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donc caractérisé le mouvement des systèmes dynamiques incorporants le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane avec différentes techniques physiques.

La RMN du solide, méthode de prédilection pour la caractérisation des propriétés dynamiques, a permis de déterminer de manière expérimentale les barrières de rotation dans différents systèmes cristallins. Ces valeurs expérimentales ont été comparées aux barrières de rotation calculées en prenant en compte les interactions intermoléculaires mises en jeu lors de la rotation du rotor au sein des matériaux solides (notamment celle mettant en jeu les protons des rotors voisins). Cela a permis de mettre en avant la possibilité de mouvements corrélés entre les rotors dans les cristaux de DbBCOp. Ces résultats ont été confirmés par l'obtention d'un polymorphe de ce composé pour lequel la résolution de la structure cristalline a révélé qu'il était impossible aux rotors de molécules voisines de communiquer un mouvement. Cela s'est traduit par la disparition du processus de relaxation observé en RMN du solide assigné aux mouvements corrélés. Ce qui a été confirmé par les études théoriques dont les résultats coïncident parfaitement avec l'expérience.

Pour ce qui est des deux MOFs obtenus, l'étude RMN du système de cuivre a révélé qu'il était impossible de mettre en évidence les processus de relaxation des protons des rotors, car ils sont masqués dans les données. En revanche, les calculs théoriques ont permis d'estimer l'énergie de rotation à environ 2 kcal.mol⁻¹. Pour ce qui est du système de zinc, comme la RMN du solide a révélé la présence de plusieurs processus inexplicables, et que la structure n'était pas bien résolue, il n'a pas été possible de simuler les interactions intermoléculaires pour estimer les barrières énergétiques. Enfin dans le cas du polymère, la RMN du solide s'avère être complexe à interpréter et présente un comportement bien différent de celle de systèmes cristallins du fait de la grande agitation moléculaire et du désordre qui règne dans ce type de matériau.

L'optique non-linéaire est la seconde technique mise en œuvre afin de caractériser les matériaux obtenus. Nous avons cherché à comprendre l'origine de cette réponse non-linéaire dans les cristaux centrosymétriques, qui s'avère être due à la chiralité du motif bicyclo[2.2.2]octane qui peut inverser son hélicité. Il est apparu que chaque système présente une signature optique qui lui est propre et qui dépend de la dimensionnalité structurale du système considéré. Cela permet d'envisager la conception de matériaux dans lesquels les

rotors s'orientent suivant diverses directions. Les surfaces étant plus aisées à analyser par cette technique, l'obtention de films cristallins conservant la réponse non-linéaire présente un intérêt pour la mise en forme des futurs matériaux. Enfin, le signal présent dans le polymère a permis de mettre en avant que l'organisation préalable des rotors dans le matériau n'est pas nécessaire à l'obtention d'un signal SHG.

Pour conclure, le 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane est un rotor moléculaire qui présente deux degrés de liberté de mouvement sondés chacun d'une manière différente. Le processus de rotation par sauts de 120° a été étudié par la RMN du solide et le mouvement de torsion par l'optique non-linéaire, ce qui permet d'avoir une caractérisation complète de la dynamique des systèmes incorporant le motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Conclusion générale

Le challenge que représente le développement des nanotechnologies passe par la manipulation d'objets capables de réaliser de manière contrôlée différentes actions. Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte et porte plus particulièrement sur la dynamique des rotors moléculaires à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Pour étudier les phénomènes dynamiques présents dans ces systèmes, il est nécessaire de contrôler l'organisation des rotors au sein des matériaux.

Dans un premier temps, il a été nécessaire de se focaliser sur la synthèse du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane dont les besoins n'ont cessé de croître. Ainsi, tout au long de ce travail, il a fallu optimiser la stratégie de synthèse connue afin de permettre l'obtention du produit à l'échelle de plusieurs grammes. Ainsi, de nombreuses modifications, tant dans la mise en place des réactions que dans leurs traitements, ont conduit à un rendement global de presque 20% pour cette synthèse en neuf étapes.

Les deux derniers chapitres abordent les différentes stratégies de fonctionnalisation des alcynes du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane qui ont été mises en œuvre dans le but d'organiser ces rotors sous la forme de systèmes cristallins. Leurs propriétés dynamiques ont été sondées par deux techniques. La RMN du solide en fonction de la température couplée à des calculs d'énergies d'interactions intermoléculaires est la première technique employée. Elle permet la caractérisation du mouvement de rotation par sauts stochastiques de 120° du rotor au sein des solides cristallins. La seconde technique consiste en des mesures d'optique non linéaire où de nombreuses contre-expériences ont été réalisées afin de comprendre la réponse de seconde harmonique observée. Ainsi, cette étude a permis de mettre en évidence que la brisure de symétrie d'inversion de l'espace occasionnée par la capacité du bicyclo[2.2.2]octane à changer d'hélicité est à l'origine du signal SHG. Ces « mutamères » autorisent l'obtention de signatures optiques caractéristiques de la dimensionnalité des systèmes étudiés. Chacune à leur niveau, ces deux techniques permettent donc de sonder avec précision les deux processus dynamiques qui sont présents dans les solides à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane.

Dans le but de contrôler l'orientation des rotors au sein de systèmes cristallins, différentes stratégies de fonctionnalisation ont été mises en œuvre afin d'incorporer le rotor moléculaire dans des architectures de dimensionnalité contrôlée. Ainsi différents systèmes ont pu être caractérisés, comme le DbBCOpy sous la forme de deux polymorphes dont l'étude a permis la mise en évidence de mouvements corrélés entre les rotors de molécules voisines,

grâce aux interactions entre hydrogènes. Cela se traduit par des comportements bien distincts en RMN du solide. L'obtention de deux MOFs est aussi à noter : un premier à base de cuivre et un second à base de zinc, dont les analyses en optique non linéaire et en RMN du solide ont été réalisées. Un autre système cristallin à base de zinc obtenu dans les mêmes conditions que le MOF-5 reste à caractériser. La volonté de concevoir des architectures finies incorporant le rotor s'est traduite par la synthèse de ligands à la topologie adaptée ; elles n'ont pour l'instant pas permis d'obtenir de cristaux. Les tentatives d'électrocristallisations avec des motifs fonctionnalisés de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane se sont pour l'instant révélées infructueuses. Une dernière partie de ce travail de thèse s'est orientée vers la synthèse d'un acide aminé original à base de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Les champs d'applications de ce composé sont très larges et prometteurs : la complexation de métaux, le greffage sur un TTF pour favoriser l'obtention d'un matériau conducteur, l'utilisation de l'anion comme donneur d'électron en électrocristallisation, ou encore les polypeptides,...

La conception du matériau s'est révélée être un aspect important, notamment pour permettre l'étude des propriétés optiques. C'est pour cela que d'autres procédés de mise en forme ont été explorés afin de savoir si l'utilisation de monocristaux était primordiale. Cela s'est traduit par la synthèse d'un polymère fonctionnalisé par des rotors et la conception de films cristallins. Il a été montré que le monocristal n'est pas la seule forme de matériau permettant l'obtention d'un signal de seconde harmonique. A l'avenir, il sera donc possible d'envisager différents types de matériaux autres que des monocristaux.

De la synthèse organique multi-étapes (allant jusqu'à vingt-deux étapes pour la synthèse de l'acide aminé) à l'étude de la dynamique, en passant par la conception de matériaux, cette thèse aura été l'occasion d'explorer la chimie et les propriétés physiques du motif 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane. Les matériaux incorporant ce rotor moléculaire chiral de symétrie C_3 ont ainsi pu être caractérisés par le biais de différentes techniques qui permettent une compréhension en détail de l'ensemble des processus dynamiques mis en jeu dans ces solides.

Annexes

Appareillages utilisés

Spectroscopie de RMN en solution

Les spectres de RMN en solution ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker AVANCE III 300 (^1H , 300 MHz, ^{13}C , 75 MHz). Les déplacements chimiques δ sont donnés en ppm par rapport au tétraméthylsilane (calculés à partir du solvant employé¹¹⁵) pour le proton et le carbone. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz. Les multiplicités sont exprimées de la manière suivante :

- s : singulet
- s_{large} : singulet large
- d : doublet
- t : triplet
- q : quadruplet
- dd : doublet dédoublé

Spectrométrie de masse

Les spectres de masse de type MALDI-TOF ont été enregistrés sur un appareil Bruker Biflex-III TM, équipé d'un laser N_2 à 537 nm, à analyseur fonctionnant en mode linéaire ou réflexion. Ils ont été enregistrés en utilisant comme matrice du dithranol en solution dans un solvant, en mode positif.

Les analyses ESI ont été réalisées sur un Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3

Analyses élémentaires

Elles ont été effectuées soit sur un appareil Thermo Scientific Flash 2000 au laboratoire, soit par le service de microanalyse de l'ISCN-CNRS à Gif-sur-Yvette.

¹¹⁵ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été réalisés sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda 950.

Suivi CCM

Les produits qui ne peuvent être révélés sous une lampe UV sont révélés à l'aide d'une solution de permanganate de potassium (3 g permanganate de potassium, 20 g de carbonate de potassium, 200 ml d'eau).

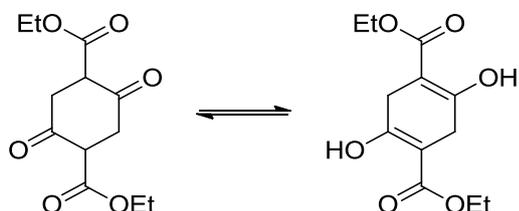
Solvants

Les solvants de synthèse employés sont purifiés et séchés par les protocoles usuels : l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane sont distillés sur sodium en présence de benzophénone.

La triéthylamine est soit distillée sur P₂O₅, soit de qualité HPLC et dégazée sous flux d'argon avant utilisation.

Les solvants employés pour les cristallisations sont de qualité HPLC, et l'eau de qualité ultra pure.

Partie Expérimentale

- Diéthyl 2,5-dioxocyclohexane-1,4-dicarboxylate 1 :

Dans un tricol sous azote muni d'un agitateur mécanique, sont dissous 92 g de NaH (à 60% dispersé dans l'huile, 2.3 mol) dans 1.6 L de DMSO. La solution est refroidie à 0°C et du succinate de diéthyle (200 g, 1.15 mol) est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition. La solution est maintenue 30 min sous agitation à 0°C, puis du DMSO (400 ml) est ajouté. Le mélange est agité durant 1h à température ambiante, puis 12h à 50°C. Puis, la solution est refroidie à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Le milieu est ensuite neutralisé par addition lente d'une solution de HCl 6M. Le précipité obtenu est filtré et rincé avec de l'eau (200 ml). Le solide obtenu est alors recristallisé dans un mélange éther de pétrole / dichlorométhane (250 ml / 250 ml) pour fournir à 143.9 g de produit 1 (98%) sous la forme d'une poudre cristalline blanche.

Poudre cristalline blanche

R = 98%

Formule brute : C₁₂H₁₆O₆

Masse molaire : 256.25 g.mol⁻¹

ESI(+) m/z = 255.87 (M⁺)

Température de fusion : 127°C

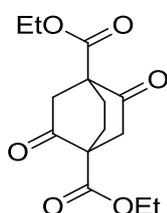
Analyse élémentaire pour C₁₂H₁₆O₆

Calculée % : C, 56.24 ; H, 6.29

Trouvée % : C, 55.02 ; H, 6.19

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 12.20 (s, 2H, -OH) ; 4.24 (q, J = 7.13 Hz, 4H, CH₂-CH₃) ; 3.18 (s, 4H, C-CH₂-C) ; 1.32 (t, J = 7.12 Hz, 6H, CH₂-CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 171.24 ; 168.39 ; 93.19 ; 60.69 ; 28.49 ; 14.18.

- Diéthyl 2,5-dioxobicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylate 2 :

Dans un tricol de 2 L sous argon muni d'un réfrigérant est introduit 1,5 L de 1,2-diméthoxyéthane. Le di-β-cétoester 1 (94 g, 367 mmol) et le NaH (30.8 g, 2,1 éq., 771 mmol) sont alors ajoutés alternativement par portion. Un

dégagement de H₂ est observé ainsi qu'un léger exotherme. Le milieu réactionnel vire au jaune puis au rose. A la fin de l'ajout, le milieu réactionnel est chauffé à reflux durant 3h. La solution est concentrée jusqu'à l'obtention d'une pâte rose. Le 1,2-dibromoéthane (1,070 L, 33,75 éq., 12,39 mol) est alors ajouté au résidu rose. La solution obtenue est ensuite chauffée à 110°C pendant 4 jours. L'évolution de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / EP : 50/50). Le 1,2-dibrométhane en excès est évaporé sous pression réduite. Le résidu jaune est trituré dans l'eau et filtré sur fritté. Le solide est dissous dans de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure de sodium puis à l'eau. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le solide jaune obtenu est ensuite recristallisé dans l'éthanol (environ 150 ml) pour fournir 90.8 g du produit désiré sous la forme de plaquettes jaunes (88%).

Plaquettes jaunes

R = 88%

Formule brute : C₁₄H₁₈O₆

Masse molaire : 282.29 g.mol⁻¹

ESI(+) m/z = 282.98 (MH⁺)

Température de fusion : 111°C

Analyse élémentaire pour C₁₄H₁₈O₆

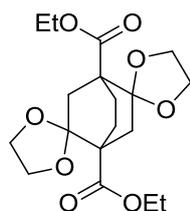
Calculée % : C, 59.57 ; H, 6.43

Trouvée % : C, 59.99 ; H, 6.44

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 4.25 (q, *J* = 7.5 Hz, 4H, CH₂-CH₃) ; 3.07 (dd, *J*₁ = 19.5 Hz, *J*₂ = 3 Hz, 2H, C-CH₂(_{éq})-C) ; 2.72 (d, *J*₁ = 19.5 Hz, 2H, C-CH₂(_{ax})-C) ; 2.51 (m, 2H, 2CH(_{éq})(BCO)) ; 2.11 (m, 2H, 2CH(_{ax})(BCO)) ; 1.29 (t, *J* = 7.12 Hz, 6H, CH₂-CH₃)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 203.62 ; 168.59 ; 61.83 ; 57.25 ; 41.85 ; 24.48, 14.07.

- Diéthyl 2,5-diéthylèneglycolbicyclo[2,2,2]octane-1,4-dicarboxylate **3** :



Dans un ballon de 1 L sont dissous 55 g de diéthyl 2,5-dioxobicyclo[2.2.2]octane-1,4-dicarboxylate **2** (194.8 mmol) dans 450 ml de toluène. L'acide *para*-toluène sulfonique (330 mg, 1.92 mmol) et l'éthylène glycol (30 g, 483 mmol) sont ajoutés à la solution. Le mélange est alors surmonté d'un Dean Stark afin d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. La solution est alors chauffée à reflux durant 3 jours. Le milieu réactionnel est refroidi à

température ambiante. La solution limpide obtenue est alors lavée à l'aide de 200 ml d'une solution de carbonate de potassium à 10% en masse, puis avec 200 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium et enfin trois fois avec 200 ml d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium et filtrée sur coton. Puis, le toluène est évaporé sous pression réduite. Après 4 jours sous vide, l'huile se solidifie sous la forme de pavés incolores qui sont ensuite récupérés par filtration et rincés avec de l'hexane avant d'être séchés. Ainsi, 55 g de produit sont obtenus, soit un rendement de 76%.

Pavés incolores

R = 76%

Formule brute : $C_{18}H_{26}O_8$

Masse molaire : $370.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

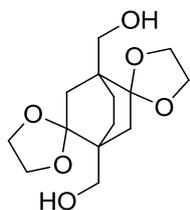
ESI(+) $m/z = 371.01 \text{ (MH}^+)$

Température de fusion : 85°C

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 4.12 (q, $J = 7 \text{ Hz}$, 4H, $2\text{CH}_2(\text{OEt})$), 3.94 (m, 6H, $6\text{CH}_{\text{acétal}}$), 3.74 (m, 2H, $2\text{CH}_{\text{acétal}}$), 2.45 (dd, $J_1 = 14.5 \text{ Hz}$, $J_2 = 2.5 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{CH}_{\text{éq.}(\text{BCO})}$), 2.31 (m, 2H, $2\text{CH}_{\text{éq.}(\text{BCO})}$), 1.99 (d, $J_1 = 14.5 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{CH}_{\text{ax.}(\text{BCO})}$), 1.70 (m, 2H, $2\text{CH}_{\text{ax.}(\text{BCO})}$), 1.24 (t, $J = 7 \text{ Hz}$, 6H, $2\text{CH}_3(\text{OEt})$)

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 172.55 ; 110.11 ; 64.75 ; 60.61 ; 48.83 ; 41.72, 23.99, 14.15.

- 2,5-diéthylèneglycolbicyclo[2,2,2]octane-1,4-diméthanol 4 :



Dans un tricol flammé de 2 L muni d'un réfrigérant et d'un agitateur à hélice motorisée sous argon, 500 ml d'éther diéthylique anhydre sont introduits. Du LiAlH_4 en poudre (25 g, 695.4 mmol) sont ajoutés rapidement. En parallèle, le diester 3 (110 g, 297.2 mmol) est dissous dans environ 500 ml d'éther diéthylique. Cette solution jaune est ajoutée goutte à goutte à la suspension de LiAlH_4 grâce à une ampoule à addition. A la fin de l'ajout, le mélange est chauffé à reflux durant 5 heures. Une fois le mélange ramené à température ambiante, le milieu réactionnel est versé dans un erlenmeyer de 4 L contenant environ 1 L d'acétate d'éthyle préalablement refroidi à l'aide d'un bain de glace. Une fois l'excès de LiAlH_4 neutralisé, environ 400 ml d'eau refroidie sont ajoutés. Le milieu est alors acidifié par ajout d'une solution d'acide chlorhydrique concentré. La phase organique est isolée, séchée sur MgSO_4 , puis filtrée sur coton. L'acétate d'éthyle est

alors évaporé sous pression réduite. Afin d'extraire le plus possible produit, la phase aqueuse est ensuite extraire 5 fois avec de l'acétate d'éthyle (environ 500 ml), en introduisant le tout (phase aqueuse et acétate d'éthyle dans un tricol, et en portant le mélange sous agitation mécanique à ébullition à l'aide d'un bain d'huile. Les différentes phases organiques ainsi récupérées sont ensuite séchées sur MgSO_4 , filtrées sur coton et concentrées à l'évaporateur rotatif. Après 12 h sous vide, l'huile incolore cristallise sous la forme de pavés (72.3 g, 252.6 mmol), soit un rendement de 85%.

Pavés incolores

R = 85%

Formule brute : $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6$

Masse molaire : $286.32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

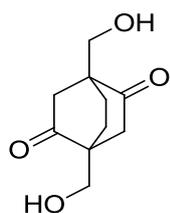
SM(IE) m/e (I%) = 286.9 (MH^+)

Température de fusion : 102°C

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 4.25 (m, 8H, $8\text{CH}_{\text{acétal}}$), 3.66 (d, $J = 11.25 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 3.30 (d, $J = 11.25 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})$), 2.65 (s, 2H, 2OH), 2.16 (dd, $J_1 = 14.25 \text{ Hz}$, $J_2 = 2,5 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{CH}_{\text{éq.}}(\text{BCO})$), 1.75 (m, 2H, $2\text{CH}_{\text{éq.}}(\text{BCO})$), 1.60 (d, $J = 14.25$, 2H, $2\text{CH}_{\text{ax.}}(\text{BCO})$), 1.30 (m, 2H, $2\text{CH}_{\text{ax.}}(\text{BCO})$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 112.29 ; 65.96 ; 63.97 ; 63.85, 41.34, 40.82, 23.67.

- 1,4-bis(hydroxyméthyl)bicyclo[2,2,2]octane-2,5-dione 5 :



Le di-acétal 4 (52g, 181.6mmol) est dissous dans 300 ml d'une solution aqueuse fraîchement préparée d'acide chlorhydrique à $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La solution obtenue est chauffée à reflux durant 72 heures. Durant le chauffage, le milieu réactionnel noircit. A la fin du chauffage, la solution est filtrée à chaud sur coton. Une fois refroidie, le pH du milieu est neutralisé par ajout d'hydroxyde de potassium. L'eau est évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est repris dans l'acétone et filtré à chaud. La solution est séchée sur MgSO_4 , avant d'être filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Ainsi, 41 g d'une huile visqueuse jaune claire est récupérée.

Huile jaune claire

Réaction quantitative

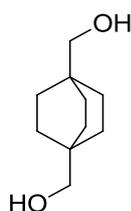
Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$

Masse molaire : 198.22 g.mol⁻¹

SM(EI⁺-DSQ) m/z = 198.9 (MH⁺)

RMN ¹H (Acétone d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 4.26 (m, 4H, 2(CH₂OH)), 3.13 (m, 2H, 2CH(BCO)), 2.98 (m, 2H, 2CH(BCO)), 1.50 (m, 2H, 2CH(BCO)), 1.26 (m, 2H, 2CH(BCO)).

- Bicyclo[2,2,2]octane-1,4-dioldiméthanol 6 :



Le composé 5 (52 g, 262 mmol) est dissous dans 300 ml de diéthylène glycol et introduit dans un tricol flammé sous argon muni d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique. A la solution sont ajoutés 52 ml d'hydrazine monohydrate (1.050 mol) et 83 g d'hydroxyde de potassium préalablement broyés (1.479mol). La solution est chauffée au reflux durant 24 h ($T_{\text{éb}}(\text{diéthylène glycol}) = 245^{\circ}\text{C}$) à l'aide d'un chauffe ballon. Passé ce délai, 26 ml d'hydrazine monohydraté et 42 g d'hydroxyde de potassium broyés sont ajoutés au milieu réactionnel. Puis la réaction est à nouveau chauffée à reflux durant 24 heures. Une fois le tricol à température ambiante, le milieu réactionnel est dilué avec 200 ml d'eau. Le pH de la solution est alors neutralisé par ajout d'acide chlorhydrique concentré. Puis, le mélange est extrait avec de l'éther diéthylique (6 fois 200 ml). Les phases organiques sont regroupées et lavées avec 200 ml d'une solution saturée de carbonate de potassium, puis 200 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium, et enfin avec 200 ml d'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée au rotavapor. Le résidu marron clair obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant AcOEt / Pentane : 50/50 ; R_f Diol = 0.2). Ainsi, 21 g de poudre blanche cristalline sont isolés, soit un rendement de 47%.

Plaquettes incolores

R = 47%

Formule brute : C₁₀H₁₈O₂

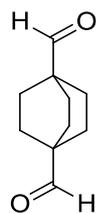
Masse molaire : 170.25 g.mol⁻¹

ESI(+) m/z = 135.19 (MH⁺ - 2H₂O), 153.13 (MH⁺ - H₂O), 193.03 (MH⁺ + Na⁺).

Température de fusion : 106°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 3.27 (s, 4H, CH₂-OH) ; 1.47 (s, 12H, CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 71.48 ; 33.59 ; 27.64.

- Bicyclo[2,2,2]octane-1,4-dicarbaldéhyde 7 :

Dans un tricol flammé contenant 200 ml de dichlorométhane anhydre refroidi à -50°C et sous argon est ajouté 7 ml de chlorure d'oxalyle (81.6 mmol). En parallèle, une solution de 11.8 ml de diméthylsulfoxyde (158.5mmol) dans 65 ml de dichlorométhane est préparée. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la solution de chlorure d'oxalyle à l'aide d'une ampoule à addition. La solution obtenue est agitée durant 15 minutes à -50°C. Une solution de 6 g du bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diyldiméthanol 5 (35.2 mmol) est préparée par dissolution dans 5.4 ml de diméthylsulfoxyde (76.0 mmol) et 22 ml de dichlorométhane. Cette solution est ajoutée goutte à goutte pendant environ 30 minutes à la solution de chlorure d'oxalyle et de diméthylsulfoxyde. Le milieu réactionnel est laissé sous argon et agitation à -50°C durant 15 minutes, puis laissé revenir à -10°C lentement. Une fois cette température atteinte, 19.8 ml de triéthylamine sont ajoutés goutte à goutte en veillant à rester à -10°C. Le milieu réactionnel devient pâteux et il est nécessaire de surveiller que l'agitation fonctionne bien. La réaction est maintenue à -10°C durant 1 heure toujours sous argon. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / n-Hexane : 50/50 ; Diol Rf =0.2 ; Dialdéhyde Rf = 0.7). Une fois la réaction terminée, environ 100 ml d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel qui devient limpide (toujours à -10°C). La phase organique est récupérée et lavée avec 250 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 1%, puis 250 ml d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% en masse, puis avec 250 ml d'une solution de NaCl saturée et enfin avec 250 ml d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être filtrée sur coton et concentrée sous pression réduite. Le produit se présente sous la forme d'une huile jaune pâle instable qui doit directement être engagée dans la réaction suivante sans purifications supplémentaires. (La réaction sera considérée comme totale pour le calcul des quantités de réactifs engagées dans la réaction de Corey-Fuchs qui suit)

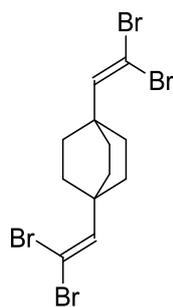
Huile jaune claire

Réaction considérée comme quantitative.

Formule brute : C₁₀H₁₄O₂

Masse molaire : 166.22 g.mol⁻¹

SM(EI⁺-DSQ) m/z = 166.9 (MH⁺)

- 1,4-bis(2,2-dibromovinyl)bicyclo[2,2,2]octane 8 :

La triphénylphosphine (105.05 g, 400.5 mmol) est broyée et ajoutée portions par portion à un tricol sous argon contenant une solution de tétrabromure de carbone dans 620 ml de dichlorométhane anhydre. La solution limpide rouge brique est agitée ainsi durant 30 minutes. Le dialdéhyde précédemment obtenu est dissous dans environ 20 ml de dichlorométhane avant d'être ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition à la solution contenant l'ylure.

L'avancement est suivi par CCM (éluant AcOEt / Hexane : 20/80 ; Dialdéhyde 7 Rf = 0.3 ; Dérivé tétrabromé 8 Rf = 0.9). Après deux heures d'agitation sous argon, la réaction est terminée et environ 200 ml d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour stopper la réaction. La phase organique est récupérée et lavée à l'eau (2 fois 200 ml), séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentré à l'évaporateur rotatif. Le résidu huileux marron obtenu est ensuite chromatographié sur gel de silice. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un grand fritté de 20 cm de diamètre dans lequel se trouve environ 10 cm de silice et de l'hexane comme éluant. Une dizaine de litres de solvant sont nécessaires pour éluer la totalité du dérivé tétrabromé. Ainsi, après évaporation du solvant, 13 g de poudre cristalline blanche sont récupéré, soit un rendement de 77%.

Solide blanc cristallin

R = 77%

Formule brute : C₁₂H₁₄Br₄

Masse molaire : 477.86 g.mol⁻¹

SM(EI⁺-DSQ) m/z = 474.9 (MH⁺)

Température de fusion : 109°C

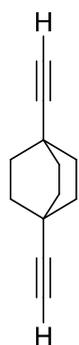
Analyse élémentaire pour C₁₂H₁₄Br₄

Calculée % : C, 59.57 ; H, 6.43

Trouvée % : C, 59.99 ; H, 6.44

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 6.41 (s, 2H, CH_{vinyl}) ; 1.82 (s, 12H, CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 145.49, 85.64, 35.77, 29.75.

- 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane 9 (BCO) :

Le dérivé tétrabromé **8** (12 g, 25.1 mmol) est dissous dans 100 ml de THF fraîchement distillé. La solution limpide est refroidie à l'aide d'un bain acétone-carboglacé à -78°C . Une fois cette température atteinte, du *n*-Butyllithium en solution dans l'hexane (110 mmol, 44 mL, $C = 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$) est ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte. Après 1 heure d'agitation à -78°C , le milieu réactionnel remonte lentement en température. Vers -50°C , un précipité blanc peut être observé. La réaction est agitée durant une heure à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant hexane dérivé bromé $R_f = 0.6$, BCO $R_f = 0.3$). Une fois la réaction terminée, une solution saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée une fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et concentrée au rotavapor. Il faut rester prudent lors de l'évaporation, car le produit se sublime. Le résidu obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane pur), pour fournir après évaporation 3.8 g de produit propre sous la forme d'une poudre blanche cristalline soit 96% de rendement. Des cristaux de ce composé peuvent être obtenus par évaporation lente d'une solution d'hexane.

Solide blanc cristallin

R = 96%

Formule brute : $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$

Masse molaire : $158.24 \text{ g.mol}^{-1}$

Aucun pic détectable en spectrométrie de masse (ni pic moléculaire, ni pic résultant d'une fragmentation)

Température de fusion : 166°C

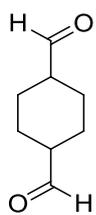
Analyse élémentaire pour $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$

Calculée % : C, 91.08 ; H, 8.92

Trouvée % : C, 90.12 ; H, 9.04

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 2.08 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{alcyne}}$) ; 1.78 (s, 12H, $\text{CH}_2(\text{BCO})$).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 90.99, 68.13, 31.57, 26.00.

- Cyclohexane-1,4-dicarbaldéhyde 10 :Préparation par la réaction de Swern :

Dans un tricol flammé contenant 170 ml de dichlorométhane anhydre refroidi à -50°C et sous argon est ajouté 8.26 ml de chlorure d'oxalyle (96.3 mmol). En parallèle, une solution de 13.9 ml de diméthylsulfoxyde (186.7 mmol) dans 65 ml de dichlorométhane est préparée. Cette solution est ajoutée goutte à goutte à la solution de chlorure d'oxalyle à l'aide d'une ampoule à addition. La solution obtenue est agitée durant 15 minutes à -50°C. Une solution de 6 g du 1,4-diméthanolcyclohexane commercial (41.6 mmol) est préparée par dissolution dans 6.4 ml de diméthylsulfoxyde (90.1 mmol) et 22 ml de dichlorométhane. Cette solution est ajoutée goutte à goutte pendant environ 30 minutes à la solution de chlorure d'oxalyle et de diméthylsulfoxyde. Le mélange réactionnel est laissé sous argon et sous agitation à -50°C durant 15 minutes, puis est ramené lentement à -10°C. Une fois cette température atteinte, 23.4 ml de triéthylamine sont ajoutés goutte à goutte en veillant à rester à -10°C. Le milieu réactionnel devient pâteux et il est nécessaire de surveiller que l'agitation fonctionne bien. La réaction est maintenue à -10°C durant 1 heure toujours sous argon. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt/n-Hexane : 50/50 ; Diol Rf = 0.2 ; Dialdéhyde Rf = 0.7). Une fois la réaction terminée, environ 100 ml d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel qui devient limpide (toujours à -10°C). La phase organique est récupérée et lavée avec 250 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 1%, puis 250 ml d'une solution aqueuse de carbonate de potassium à 5% en masse, puis avec 250 ml d'une solution de NaCl saturée et enfin avec 250 ml d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄ avant d'être filtrée sur coton et concentrée sous pression réduite. Comme pour le bicyclo[2.2.2]octane, le produit se présente sous la forme d'une huile jaune pâle instable qui doit directement être engagée dans la réaction suivante sans purifications supplémentaires. (La réaction sera considérée comme totale pour le calcul des quantités de réactifs engagées dans la réaction de Corey-Fuchs qui suit)

Préparation par oxydation au pyridinium chlorochromate (PCC) :

A une solution de 1,4-diméthanolcyclohexane commercial (6.5g, 45 mmol) dans du dichlorométhane HPLC (50 ml) est ajouté du PCC (40 g, 181 mmol). Après deux heures d'agitation à température ambiante, la réaction (suivie par CCM : éluant AcOEt / hexane : 2/8) est terminée. La solution noire est filtrée une première fois sur hyflo supercel. Le filtrat est

concentré sous pression réduite et chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / hexane : 2/8). Ainsi, 4.9 g de dialdéhyde sont obtenus (R = 77%).

Huile jaune claire

Réaction considérée comme quantitative.

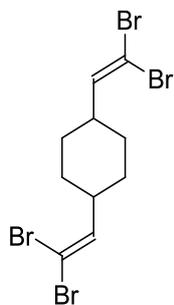
Formule brute : C₈H₁₂O₂

Masse molaire : 140.18 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 9.47 (s_{large}, 2H, aldéhyde), 2.09 (s_{large}, 2H, 2C-C_{aldéhyde}), 1.96 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}), 1.19 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 203.51, 49.16, 24.49.

- 1,4-bis(2,2-dibromovinyl)cyclohexane 11 :



La triphénylphosphine (105.05 g, 400.5 mmol) est broyée et ajoutée portions par portion à un tricol sous argon contenant une solution de tétrabromure de carbone dans 620 ml de dichlorométhane anhydre. La solution limpide rouge brique est agitée ainsi durant 30 minutes. Le dialdéhyde **10** (4.9 g, 35.0 mmol) est dissous dans environ 20 ml de dichlorométhane avant d'être ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition à la solution CBr₄; PPh₃.

L'avancement est suivi par CCM (éluant AcOEt / n-Hexane : 20/80 ; Dialdéhyde **10** R_f = 0.3 ; Dérivé tétrabromé **11** R_f = 0.9). Après deux heures d'agitation sous argon, la réaction est terminée. Environ 200 ml d'eau sont ajoutés au milieu réactionnel pour stopper la réaction. La phase organique est récupérée et lavée à l'eau (2 x 200 ml), séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu huileux marron obtenu est ensuite chromatographié sur gel de silice. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser un grand fritté de 20 cm de diamètre dans lequel se trouve environ 10 cm de silice et de l'hexane comme éluant. Environ 10 L de solvant sont nécessaires pour éluer la totalité du dérivé tétrabromé **11**. Ainsi, après évaporation du solvant, 15.5 g de poudre cristalline blanche sont récupéré, soit un rendement de 98%.

Solide blanc cristallin

R = 98%

Formule brute : C₁₀H₁₂Br₄

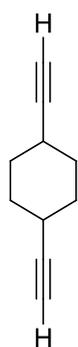
Masse molaire : 451.82 g.mol⁻¹

Température de fusion : 98°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 6.19 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2H_{alcène}), 2.21 (s_{large}, 2H, 2CH-C_{alcène}), 1.80 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}), 1.18 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 138.92, 95.23, 29.60, 21.46.

- 1,4-diéthynylcyclohexane 12 :



Le dérivé tétrabromé 11 (9g, 19.9 mmol) est dissous dans 100 ml de THF fraîchement distillé. La solution limpide est refroidie à l'aide d'un bain acétone-carboglacé à -78°C. Une fois cette température atteinte, du *n*-Butyllithium en solution dans l'hexane (87.2 mmol, 34.9 ml, C = 2.5 mol.L⁻¹) est ajouté au milieu réactionnel goutte à goutte. Après 1 heure d'agitation à -78°C, le milieu réactionnel remonte lentement en température. Vers -50°C, un précipité blanc peut être observé. La réaction est agitée durant une heure à température ambiante. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant hexane dérivé bromé R_f = 0.6, Produit voulu R_f = 0.3). Une fois la réaction terminée, une solution saturée de chlorure d'ammonium est ajoutée au milieu réactionnel. La phase aqueuse est extraite au dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée une fois à l'eau avant d'être séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée au rotavapor. Il faut rester prudent lors de l'évaporation, car le produit se sublime. Le résidu obtenu est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : hexane), pour fournir après évaporation 1.8 g de produit propre sous la forme d'une huile qui se solidifie au congélateur soit 54% de rendement.

Huile incolore

R = 54%

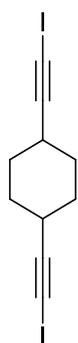
Formule brute : C₁₀H₁₂

Masse molaire : 132.20 g.mol⁻¹

Aucun pic détectable en spectrométrie de masse (ni pic moléculaire, ni pic résultant d'une fragmentation)

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 2.35 (s_{large}, 2H, 2CH-C_{alcyne}), 2.04 (s, 2H, 2CH_{alkyne}), 1.98 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}), 1.42 (m, 4H, 4CH_{cyclohexane}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 88.25, 68.15, 29.21, 28.33.

- 1,4-bis(iodoéthynyl)cyclohexane 13 (BICHE) :

Le 1,4-diéthynylcyclohexane 12 (100 mg, 0.756 mmol) est dissous dans 50 ml de méthanol HPLC et placé sous agitation à 0°C. De l'hydroxyde de potassium (212 mg, 3.78 mmol) est ajouté à la solution qui est agité durant 30 minutes. Puis du N-iodosuccinimide (511 mg, 2.27 mmol) est ajouté au milieu réactionnel. La progression de la réaction est vérifiée par CCM (éluant CS₂ ; produit de départ R_f = 0.2 ; produit final R_f = 0.6). Après 2 heures d'agitation à 0°C, la réaction est terminée. Le méthanol est alors évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est dissous dans du CS₂, et lavé à l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant : CS₂), pour fournir après évaporation 190 mg de produit propre, soit un rendement de 65 %. Le produit obtenu peut être cristallisé dans le chloroforme pour donner des plaquettes incolores dont la structure cristalline a pu être déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Plaquettes incolores cristallines

R = 65%

Formule brute : C₁₀H₁₀I₂

Masse molaire : 384.00 g.mol⁻¹

Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : >211°C

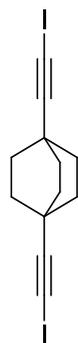
Analyse élémentaire pour C₁₀H₁₀I₂

Calculée % : C, 31.28 ; H, 2.62

Trouvée % : C, 31.00 ; H, 2.58

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 2.51 (s_{large}, 2H, CH₂-CH-CH₂) ; 1.95 (q, J = 8.8 Hz, 4H, 4CH₂_{eq} cyclohexane) ; 1.41 (m, 4H, . 4CH₂_{ax} cyclohexane)

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 98.10 ; 30.73 ; 30.55 ; -6.26.

- 1,4-bis(iodoéthynyl)bicyclo[2.2.2]octane 14 (BIBCO) :

Une solution de 1,4-diéthynylbicyclo[2,2,2]octane 9 (250 mg, 1.58 mmol) dans 40 ml de méthanol HPLC est refroidie à 0°C. De l'hydroxyde de potassium (461 mg, 8.22 mmol) est ajouté à cette solution limpide toujours à 0°C. Après 20 minutes d'agitation à 0°C, le N-iodosuccinimide (850 mg, 3.78 mmol) est ajouté au mélange, l'agitation est maintenue à 0°C pendant 2 heures. Le méthanol est ensuite évaporé sous pression

chromatographié sur colonne de silice (éluant AcOEt / Pentane : 10/90 pour éluer le BCO **9** qui n'a pas réagi, puis le produit dissymétrique voulu **15** ; ensuite un mélange AcOEt / Pentane 20/80 est utilisé pour récupérer le dérivé symétrique qui a réagi deux fois **16**). Après évaporation des fractions, 95 mg de BCO **9** (**R** = 10 %), 870 mg de dérivé BCO(H-OH) **15** sont obtenus (**R** = 64 %) et 440 mg de dérivé BCO(OH)₂ **16** (**R** = 25 %).

Poudre blanche

R = 64%

Formule brute : C₁₅H₂₀O

Masse molaire : 216.32 g.mol⁻¹

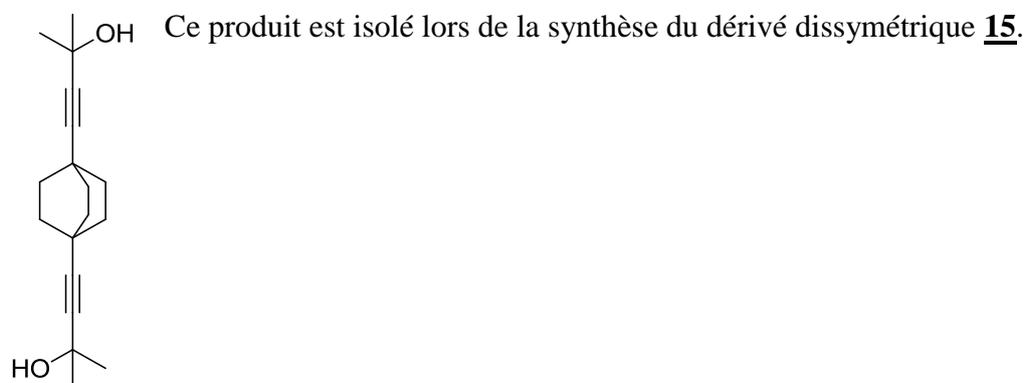
Pas de pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : T = 123°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 2.07 (s, 1H, H_{alcyne}) ; 1.74 (m, 12H, 6CH₂(BCO)) ; 1.45 (s, 6H, 2CH₃(GP))

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 91.17 ; 88.58 ; 85.17 ; 68.04 ; 65.17 ; 31.80 ; 31.69 ; 31.68 ; 26.02 ; 25.91.

- 4,4'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diyl)bis(2-méthylbut-3-yn-2-ol) **16** (BCO(OH)₂) :



Poudre blanche

R = 25%

Formule brute : C₁₈H₂₆O₂

Masse molaire : 274.40 g.mol⁻¹

Pas de pic détecté en spectrométrie de masse.

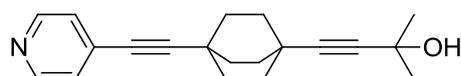
Température de fusion : T = 103°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 1.70 (m, 12H, 6CH₂(BCO)) ; 1.44 (s, 12H, 4CH₃(GP))

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 88.69, 85.11, 65.14, 31.71, 25.89, 14.09..

Il peut ensuite être déprotégé pour fournir à nouveau du BCO non fonctionnalisé **9**. (Pour cela, Il faut solubiliser le produit **16** (440 mg, 1.60 mmol) dans du toluène, y ajouter une quantité 2 équivalents de NaH, et porter la solution à reflux. L'avancement est suivi par CCM (éluant : hexane). Après 1h, la réaction est terminée, le milieu revient à température ambiante et du méthanol est ajouté goutte à goutte pour neutraliser le NaH en excès. La solution est évaporée et extraite avec du dichlorométhane. Une fois la phase organique séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et les solvants évaporés, le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant : hexane) pour isoler 230 mg du **BCO 9** avec 90% de rendement.

- 2-méthyl-4-(4-(pyridin-4-ylethynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)but-3-yn-2-ol BCO(Py-OH) 17 :



Dans un tricol de 250 ml sous argon sont introduits 97 mg de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.139 mmol, 15% molaire), 25 mg de CuI (0.13 mmol, 14% molaire), et 570 mg de 4-iodopyridine (2.77 mmol). En parallèle, 200 mg d'alcyne **BCO(H-OH) 15** (0.924 mmol) sont dissous dans 200 ml de triéthylamine. La solution est précautionneusement dégazée avec de l'argon, et ajoutée en une fois au tricol. Le mélange est alors chauffé à 60°C durant 5 heures sous agitation et atmosphère inerte. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / Pentane : 50/50 ; **BCO(H-OH) 15** $R_f = 0.8$; **BCO(Py-OH) 17** $R_f = 0.4$; 4-iodopyridine $R_f = 0.5$). Une fois la réaction achevée, la triéthylamine est évaporée sous pression réduite, et le résidu solide obtenu est dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est alors lavée avec une solution de chlorure d'ammonium saturée, puis une fois avec de la saumure et enfin à l'eau avant d'être séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est chromatographié sur gel de silice (avec un dépôt solide de l'échantillon), ce qui permet d'isoler 245 mg du produit désiré propre sous forme d'une poudre blanche, soit un rendement de 90%.

Poudre blanche

R = 90%

Formule brute : $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$

Masse molaire : 293.40 g.mol⁻¹

ESI(+) m/z = 294.31 (MH⁺) (calculée : 293.18)

Température de fusion : T = 180°C

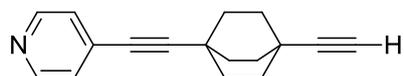
Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₃NO Calculée % : C, 81.87 ; H, 7.90 ; N, 4.77 ; O, 5.45

Trouvée % : C, 81.16 ; H, 7.89 ; N, 4.71 ; O, 5.38

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.49 (d, J = 4.5 Hz, 2H, 2H_α-pyridine), 7.20 (d, J = 4.5, 2H, 2H_β-pyridine), 1.79 (m, 12H, 6CH₂(BCO)), 1.46 (s, 6H, CH₃(GP)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 149.05 ; 135.60 ; 125.88 ; 102.22 ; 88.27 ; 85.38 ; 78.44 ; 65.05 ; 31.81 ; 31.64 ; 31.46 ; 26.96 ; 25.93.

- 4-((4-éthynylbicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine BCO(Py-H) 18 :



A une solution de 200 mg de dérivé protégé **17** (0.682 mmol) dissous dans 50 ml de toluène HPLC est ajouté de l'hydrure

de sodium (65 mg, 2.72mmol). La solution obtenue est agitée et chauffée à reflux durant 1h30. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / Pentane : 50/50 ; **BCO(Py-OH) 17** Rf = 0.4 ; **BCO(Py-H) 18** Rf = 0.2). Une fois la réaction terminée, la solution est ramenée à température ambiante avant d'y ajouter goutte à goutte du méthanol HPLC pour neutraliser l'excès de NaH. Les solvants sont alors évaporés, puis le résidu est dissous dans du dichlorométhane. La solution est alors lavée deux fois à l'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / Pentane : 50/50) pour fournir 154 mg de composé pur, soit un rendement de 96%.

Poudre blanche

R = 96%

Formule brute : C₁₇H₁₇N

Masse molaire : 235.32 g.mol⁻¹

ESI(+) m/z = 235.95 (MH⁺) (calculée : 235.14)

Température de fusion : T = 200°C

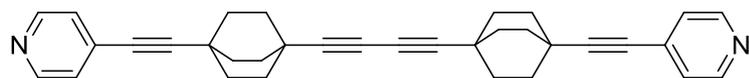
Analyse élémentaire pour C₂₀H₂₃NO Calculée % : C, 86.77 ; H, 7.28 ; N, 5.95

Trouvée % : C, 86.76 ; H, 7.41 ; N, 5.87

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.54 (d, J = 4.5 Hz, 2H, 2H_α-pyridine), 7.23 (d, J = 4.5, 2H, 2H_β-pyridine), 2.09 (s, 1H, CH_{alcyne}), 1.84 (Slarge, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 149.47 ; 132.04 ; 125.88, 101.48 ; 90.82 ; 78.57 ; 68.26 ; 31.54 ; 31.39 ; 26.89 ; 26.04.

- **1,4-bis(4-(pyridin-4-ylethynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)buta-1,3-diyne DbBCOpy 19** :



A une solution de 80 mg de dérivé acétylénique **18** (0.170

mmol) dans 60 ml de N,N-diisopropylamine dans un tricol sous argon, sont ajoutés 35.6 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.05 mmol, 15% molaire) et 8.4 mg de CuI (0.05 mmol, 13% molaire). Puis 0.17 mmol de diiode (43 mg) sont ajoutés au milieu. L'avancement est suivi par CCM (éluant CH₂Cl₂ / Ethanol : 90/10 ; **BCO(Py-H) 18** R_f = 0.8 ; **dbBCOpy 19** R_f = 0.5 ;). Après 2 heures, la réaction est arrêtée et le milieu réactionnel est versé dans un mélange CH₂Cl₂ / solution saturée de chlorure d'ammonium 1 / 1 (200 ml). La phase organique est lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le produit est ensuite isolé par chromatographie sur gel de silice (éluant : CH₂Cl₂ / Ethanol : 90/10) pour fournir 40 mg de poudre blanche avec un rendement de 63 %. Cette poudre peut ensuite être recristallisée dans l'acétonitrile pour fournir soit la phase cinétique, soit la phase thermodynamique.

Poudre blanche

R = 63%

Formule brute : C₃₄H₃₂N₂

Masse molaire : 468.63 g.mol⁻¹

MALDI-TOF (mode +) m/z = 469.3

Température de fusion : T = 200°C

Analyse élémentaire pour C₃₄H₃₂N₂

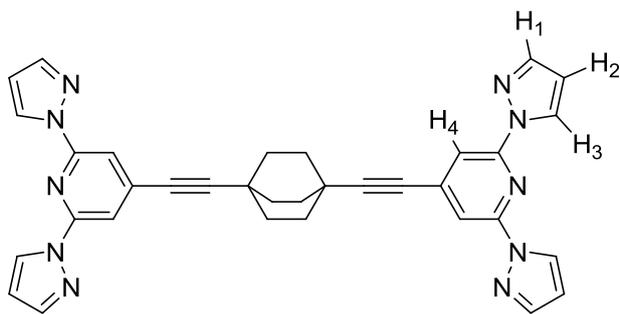
Calculée % : C, 86.77 ; H, 7.28 ; N, 5.95

Trouvée % : C, 86.76 ; H, 7.41 ; N, 5.87

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.50 (d, J = 4.5 Hz, 4H, 4H_α-pyridine), 7.21 (d, J = 4.5 Hz, 4H, 4H_β-pyridine), 1.82 (s_{large}, 24H, 12CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 149.30 ; 132.28 ; 125.86 ; 101.58 ; 84.25 ; 78.63 ; 65.30 ; 31.28 ; 26.88 ; 26.84.

- 1,4-bis((2,6-di(1H-pyrazol-1-yl)pyridin-4-yl)ethynyl)bicyclo[2.2.2]octane **20** :



Dans un tricol de 250 ml sous argon sont introduits 133 mg de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (15% molaire par alcyne, 0.190 mmol), 33.7 mg de CuI (14% molaire par alcyne, 0.177 mmol), et le 4-iodo-2,6-bis(pyrazol-1-yl)pyridine (850 mg, 2.53 mmol). En

parallèle, une solution de 100 mg de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** (0.632 mmol) dissous dans 200 ml de triéthylamine est dégazée avec de l'argon. La solution limpide obtenue est alors ajoutée au contenu du tricol. Le milieu réactionnel est chauffé durant 5 heures à 60°C tout en maintenant l'atmosphère d'argon. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / Pentane : 50/50 ; **BCO 9** Rf = 0.9 ; Produit **20** Rf = 0.4). Une fois la réaction terminée, la triéthylamine est évaporée sous pression réduite et le résidu est dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis avec de l'eau. La solution est séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée sur coton et le dichlorométhane est éliminé sous pression réduite. Le brut réactionnel obtenu est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / Pentane : 50/50). Cela permet d'isoler avec un rendement de 91%, 330 mg du composé sous forme d'un solide légèrement beige.

Poudre beige

R = 91%

Formule brute : $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_{10}$

Masse molaire : $576.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pas de pic détecté en spectrométrie de masse

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8.53 (d, $J = 2.6 \text{ Hz}$, 4H, H_3), 7.81 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 4 H_1), 7.75 (d, $J = 0.8 \text{ Hz}$, 4 H_3), 6.52 – 6.45 (m, 4H, H_2), 1.91 (s, 12H, 12H_{BCO}).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 149.97, 142.39, 137.32, 127.02, 111.57, 108.00, 102.54, 78.53, 76.99, 31.25, 26.98.

- 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoate de diémthyle BCO(*p*-PhCOOMe)₂ **21** :



Dans un tricol de 250 ml sous argon sont introduits 97 mg de

PdCl₂(PPh₃)₂ (15% molaire par alcyne, 0.190 mmol), 33.7 mg de CuI (14% molaire par alcyne, 0.177 mmol), et 4 équivalents de 4-iodobenzoate de méthyle (660 mg, 2.53 mmol). En parallèle, une solution 100 mg de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** (0.632 mmol) dissous dans 200 ml de triéthylamine est dégazée avec de l'argon. La solution limpide obtenue est alors ajoutée au contenu du tricol. La solution obtenue est chauffée durant 10 heures à 60°C tout en maintenant l'atmosphère d'argon. L'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant toluène ; BCO **9** R_f = 0.8 ; Produit **21** R_f = 0.3). Une fois terminée, la triéthylamine est évaporée sous pression réduite et le résidu est dissous dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec une solution de chlorure d'ammonium avant d'être lavée à l'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Une chromatographie sur gel de silice (éluant : toluène) permet d'isoler après évaporation du solvant, 240 mg du produit **21** sous la forme d'une poudre orange claire.

Poudre orange claire

R = 90%

Formule brute : C₂₈H₂₆O₄

Masse molaire : 426.50 g.mol⁻¹

Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : T = 216°C

Analyse élémentaire pour C₂₈H₂₆O₄ Calculée % : C, 78.85 ; H, 6.14 ; O, 15.01

Trouvée % : C, 79.13 ; H, 6.07 ; O, 14.14

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.95 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 4CH_{phényle}), 7.43 (d, J = 8.7 Hz, 4H, 4CH_{phényle}), 3.90 (s, 6H, 2CH_{3(ester)}), 1.90 (s, 12H, 6CH_{2(BCO)})).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 166.62 ; 131.48 ; 129.32 ; 128.86 ; 128.87 ; 99.60 ; 80.29 ; 52.13 ; 31.62 ; 26.94.

- acide 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoïque BCO(*p*-PhCOOH)₂ 22 :



Le diester 21 (230 mg, 0.539 mmol) est dissous dans 100 ml d'un mélange

THF/MeOH 1 : 1. A cette solution est ajoutée une solution de soude à 2 mol.L⁻¹ fraîchement préparée (1.46 ml, 2.91 mmol, 2.7 eq. par site). La solution est chauffée pendant 6h à 60°C. La consommation du diester est vérifiée par CCM (éluant : toluène). Une fois la réaction terminée, le méthanol est évaporé sous pression réduite, puis de l'acide chlorhydrique concentré est ajouté goutte à goutte afin de faire précipiter le produit qui est récupéré par centrifugation. Le précipité blanc est alors dissous dans de l'éther diéthylique pour être lavé 4 fois avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée sous pression réduite. Cela permet d'obtenir après séchage 200 mg de diacide 22 sous la forme d'une poudre blanche.

Poudre blanche

R = 95%

Formule brute : C₂₆H₂₂O₄

Masse molaire : 398.45 g.mol⁻¹

Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : T > 320°C

Analyse élémentaire pour C₂₆H₂₂O₄

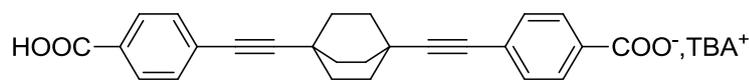
Calculée % : C, 78.37 ; H, 5.57 ; O, 16.06

Trouvée % : C, 77.37 ; H, 5.81 ; O, 15.83

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, 4CH_{phényle}), 7.46 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, 4CH_{phényle}), 1.85 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 125 MHz) δ (ppm) : 166.78, 131.45, 129.91, 129.48, 127.40, 99.67, 80.06, 31.11, 26.54.

- Monocarboxylate de tétrabutylammonium de l'acide 4',4'-(bicyclo[2,2,2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl) dibenzoïque BCO(*p*-PhCOOH-*p*-PhCOO⁻) 23 :

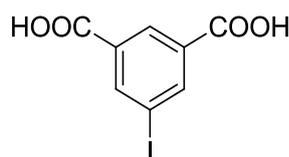


A une solution de 100 mg de diacide 22 (0.250 mmol) dans 20

ml de méthanol est ajouté 1 équivalent d'une solution d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 1 mol.L⁻¹ soit 0.25 ml. La solution est agitée 1 heure, puis le méthanol est évaporé sous

pression réduite. Le sel est séché une nuit au dessiccateur avant d'être engagé dans les expériences d'électrocristallisation sans caractérisations préalables (masse obtenue : 160 mg, $M = 639.91 \text{ g.mol}^{-1}$).

- Acide 5-iodoisophtalique 24 :



Dans un tricol de 100ml, du 5-iodo-*m*-xylene (2g, 1.24 ml, 8.62 mmol) sont dilués dans 20 ml d'un mélange tert-butanol/eau 1/1. A la solution limpide obtenue est ajouté le permanganate de potassium (2.86 g, 18.1 mmol). La solution violette est chauffée à 100°C durant une heure. Ensuite, la même quantité de permanganate de potassium est ajoutée. La solution est chauffée à 100°C durant 20 heures supplémentaires avant d'être refroidie à température ambiante. Un solide noir est filtré sur célite. Le filtrat est refroidi à 0°C à l'aide d'un bain de glace et acidifié par ajout d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc qui se forme est ensuite filtré sur fritté et redissous dans 100 ml d'une solution saturée de NaHCO_3 . Le filtrat est alors lavé 3 fois avec 100 ml de diisopropyléther. La phase aqueuse est ensuite refroidie à 0°C puis acidifiée par ajout précautionneux d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité blanc obtenu est filtré sur fritté et séché sous vide durant plusieurs jours. Ainsi, 2.27 g sont isolés sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90%.

Poudre blanche

R = 90%

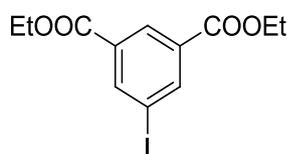
Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_5\text{IO}_4$

Masse molaire : $292.03 \text{ g.mol}^{-1}$

RMN ^1H (DMSO d_6 , 300 MHz) δ (ppm) : 13.29 (s_{large} , 2H, 2OH_{acide}), 8.40 (s, 3H, 3CH_{phényle}).

RMN ^{13}C (DMSO d_6 , 75 MHz) δ (ppm) : 165.2 ; 141.4 ; 133.1 ; 129.1 ; 94.8.

- 5-iodoisophtalate de diéthyle 25 :



L'acide 5-iodoisophtalique 24 (5 g, 17.12 mmol) est dissous dans 50 ml d'éthanol (1.54 ml sont nécessaires pour avoir les deux équivalents, mais insuffisants pour solubiliser le produit), auquel sont ajoutés 1.4 ml d'acide sulfurique concentré. La solution est alors chauffée 3 heures à 100°C.

L'avancement est contrôlé par CCM (éluant éther de pétrole / AcOEt : 98/2 ; diacide **24** Rf = 0 ; Produit **25** Rf = 0.3). A la fin de la réaction, la solution est refroidie et une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée est ajoutée au milieu. La phase obtenue est alors extraite trois fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant : éther de pétrole / AcOEt : 98/2) pour fournir 5.66 g de 5-iodoisophtalate de diéthyle **25** avec un rendement de 95% sous la forme d'un solide orangé.

Solide orange

R = 95%

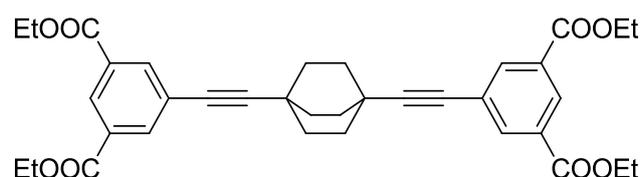
Formule brute : C₁₂H₁₃IO₄

Masse molaire : 348.13 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.61 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H_{en para} de l'iode), 8.52 (q, J = 1.5 Hz, 2H, 2H_{en méta} de l'iode), 4.40 (q, J = 7.1 Hz, 4H, 2CH₂ éthyles), 1.40 (q, J = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃ éthyles).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 166.1, 142.7, 131.6, 128.7, 94.2, 61.0, 14.2.

- **5,5'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl))diisophtalate de tétraéthyle BCO(tétraester) 26:**



Une solution de 200 mg de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane **9** (1.26 mmol) dans 200 ml de triéthylamine est dégazée avec de l'argon. Dans un tricol de

250 ml sous argon muni d'un réfrigérant sont introduits 1.76 g de 5-iodo-isophtalate de diéthyle **25** (5.06 mmol), 266 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (15% par alcyne soit 0.379 mmol) et 67 mg de CuI (14% par alcyne soit 0.354 mmol). La solution de composé diacétylénique **9** dégazée est ajoutée en une seule fois au contenu du tricol. La solution est chauffée à 60°C durant 5 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (éluant AcOEt / EP : 10/90 ; produit voulu **26** Rf = 0.45 ; dérivé iodé **25** Rf = 0.5 ; le produit non réagi **9** Rf = 0.9). Une fois la réaction terminée, le tricol est refroidi à température ambiante. La triéthylamine est évaporée sous pression réduite. Le résidu solide obtenu est alors dissous dans environ 200 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 100 ml d'une

solution saturée de chlorure d'ammonium, puis avec 100 ml d'eau. Après avoir été séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et le solvant évaporé sous pression réduite, le résidu obtenu est chromatographie sur gel de silice à l'aide d'un dépôt solide (éluant EP / AcOEt : 95/5, et enfin EP / AcOEt : 90/10). Ainsi, 690 mg de produit **26** sont isolés avec un rendement de 91%.

Poudre blanc cassé

R = 91%

Formule brute : $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{O}_8$

Masse molaire : $598.68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

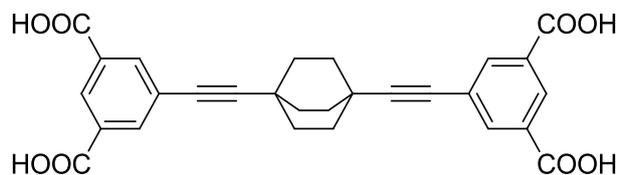
Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : $T = 240^\circ\text{C}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8.55 (t, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 2H, $2\text{H}_{\text{phényl}}$ sur le carbone entre les esters), 8.19 (d, $J = 1.6 \text{ Hz}$, 4H, $4\text{H}_{\text{en méta du BCO}}$), 4.40 (q, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 8H, 4CH_2 éthyliques), 1.2 (s, 12H, $12\text{H}_{(\text{BCO})}$), 1.41 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 12H, 4CH_3 éthyliques).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 166.3, 136.0, 132.3, 124.4, 122.8, 96.2, 81.0, 65.4, 34.2, 15.7, 14.1.

- **Acide 5,5'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(ethyne-2,1-diyl))diisophthalique BCO(tétraacide) **27** :**



Le dérivé **26** (200 mg, 0.334 mmol) est mis en solution dans un tricol contenant 40 ml d'un mélange THF/méthanol 1/1. A cette solution sont ajoutés 1.8 ml d'une solution

aqueuse d'hydroxyde de sodium à $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3.608 mmol, soit 2.7 équivalents par ester). Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C durant 12 heures. Ensuite, le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le THF et l'eau sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter. De l'acide chlorhydrique concentré est alors ajouté à la phase aqueuse pour faire précipiter le produit voulu sous la forme d'une suspension blanche. Le précipité est récupéré par centrifugation puis dissous dans de l'éther diéthylique afin d'être lavé 4 fois avec 100 ml d'eau distillée. La phase organique est alors séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif pour fournir 159 mg de composé **27** sous la forme d'une poudre blanche soit un rendement de 98 %.

Poudre blanche

R = 98%

Formule brute : C₂₈H₂₂O₈

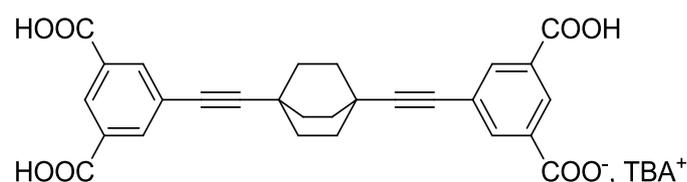
Masse molaire : 486.47 g.mol⁻¹

MALDI-TOF HRMS : [M-H]⁻ théorique = 485.12419, trouvé = 485.1240

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 8.37 (t, *J* = 1.6 Hz, 2H, 2H_{phényl} sur le carbone entre les esters), 8.03 (d, *J* = 1.6 Hz, 4H, 4H_{en méta} du BCO), 1.88 (s, 12H, 12H_(BCO)).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 169.3, 138.2, 129.50, 127.2, 122.8, 99.5, 81.0, 34.2, 14.7.

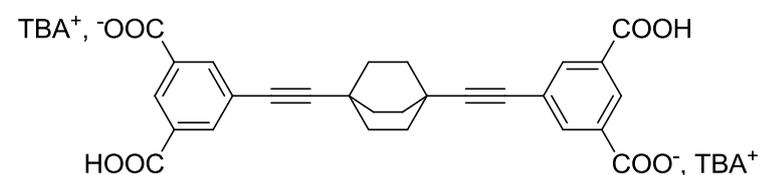
- Monocarboxylate de tétrabutylammonium de l'acide 5,5'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(ethyne-2,1-diyl))diisophtalique BCO(tétraacide mono-anion) 28 :



A une solution de 200 mg de tétra-acide 27 (0.411 mmol) dans 20 ml de méthanol sont ajoutés 1 équivalent d'une solution d'hydroxyde de

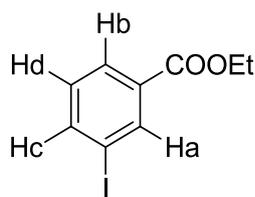
tétrabutylammonium à 1 mol.L⁻¹ soit 0.41 ml. La solution est agitée 1 heure, puis le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le sel est séché une nuit au dessiccateur avant d'être engagé dans les expériences d'électrocristallisation sans caractérisations préalables (masse obtenue : 300 mg, M = 727.93 g.mol⁻¹).

- Dicarboxylate de tétrabutylammonium de l'acide 5,5'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(ethyne-2,1-diyl))diisophtalique BCOtétraacide di-anion 29 :



A une solution de 200 mg de tétra-acide 27 (0.411 mmol) dans 20 ml de méthanol sont ajoutés 2 équivalent d'une solution

d'hydroxyde de tétrabutylammonium à 1 mol.L⁻¹ soit 0.82 ml. La solution est agitée 1 heure, puis le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le sel est séché une nuit au dessiccateur avant d'être engagé dans les expériences d'électrocristallisation sans caractérisations préalables (masse obtenue : 400 mg, M = 969.38 g.mol⁻¹).

- 3-iodobenzoate d'éthyle 30:

L'acide 3-iodobenzoïque commercial (4 g, 16.13 mmol) est dissous dans 50 ml d'éthanol (1.85 ml sont nécessaires pour avoir les deux équivalents, mais insuffisants pour solubiliser le produit), auxquels sont ajoutés 0.65 ml d'acide sulfurique concentré. La solution est alors chauffée 3 heures à reflux. L'avancement est contrôlé par CCM (éluant EP / AcOEt : 98/2 ; acide Rf = 0 ; Produit 30 Rf = 0.2). A la fin de la réaction, le milieu réactionnel est refroidi et une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée est ajoutée. La solution obtenue est alors extraite 3 fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées, séchées sur MgSO₄, filtrées sur coton et concentrées à l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant : EP / AcOEt : 98/2) pour fournir 5.66 g de 3-iodobenzoate d'éthyle 30 avec un rendement de 90% sous la forme d'un solide orange pâle.

Solide orange pâle

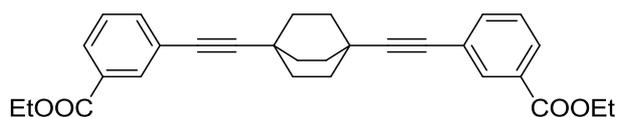
R = 90%

Formule brute : C₉H₉IO₂

Masse molaire : 276.07 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.37 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, H_a), 8.04 – 7.96 (m, 1H, H_b), 7.87 (dd, *J* = 7.8, 1.8, 1H, H_c), 7.17 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, H_d), 4.37 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, CH₂), 1.39 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 165.21, 141.74, 138.52, 132.49, 130.13, 128.83, 93.89, 61.49, 14.41.

- 3,3'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(ethyne-2,1-diyl))dibenzoate de diéthyle BCO(*m*-diester) 31:

Une solution de 200 mg de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane 9 (1.26 mmol) dans 200 ml de triéthylamine est dégazée avec de l'argon. Dans un tricol de 250 ml sous argon muni d'un réfrigérant sont introduits 1.4 g de 3-iodobenzoate de diéthyle 30 (5.06 mmol), 266 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (15% par alcyne soit 0.379 mmol) et 67 mg de CuI (14% par alcyne soit 0.354 mmol). La solution de composé diacétylénique 9 dégazée est ajoutée en une seule fois au contenu du tricol. La

solution est chauffée à 60°C durant 4 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (éluant AcOEt / EP : 10/90 ; produit voulu **31** Rf = 0.4 ; dérivé iodé **30** Rf = 0.6 ; BCO non réagi **2** Rf = 0.9). Une fois la réaction terminée, le milieu est refroidi à température ambiante. La triéthylamine est évaporée sous pression réduite et le résidu solide obtenu est alors dissous dans environ 200 ml de dichlorométhane. La phase organique est lavée avec 100 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis avec 100 ml d'eau. Après avoir été séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et évaporée sous pression réduite, le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice à l'aide d'un dépôt solide (éluant EP / AcOEt : 95/5). Ainsi, 490 mg de produit sont isolés avec un rendement de 85%. Une évaporation lente d'une solution d'acétate d'éthyle permet l'obtention de pavés cristallins étudiés par diffraction des rayons X.

Poudre blanche

R = 85%

Formule brute : C₃₀H₃₀O₄

Masse molaire : 454.56 g.mol⁻¹

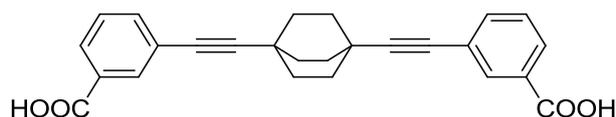
Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : T = 240°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.07 (t, J = 1.4 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 8.01 – 7.90 (m, 2H, 2CH_{phényle}), 7.62 – 7.50 (m, 2H, 2CH_{phényle}), 7.37 (t, J = 7.8 Hz, 2H, 2H_m de l'iode), 4.41 (q, J = 7.1 Hz, 4H, 2CH₂), 1.94 (s, 12H, CH₂(BCO)), 1.43 (t, J = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 166.21, 135.79, 132.80, 130.66, 128.67, 128.35, 124.33, 97.47, 80.00, 61.27, 31.86, 26.95, 14.47.

- Acide **3,3'-(bicyclo[2.2.2]octane-1,4-diylbis(éthyne-2,1-diyl))dibenzoïque BCO(*m*-PhCOOH) **32**:**



Le BCO(*m*-diester) **31** (120 mg, 0.264 mmol) est mis en solution dans un tricol contenant 20 ml d'un mélange THF /

méthanol 1/1. A cette solution sont ajoutés 0.71 ml d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 2 mol.L⁻¹ (1.43 mmol, soit 2.7 équivalents par ester). Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C durant 3 heures. Ensuite, le méthanol est évaporé sous pression réduite. Le THF et l'eau sont séparées à l'aide d'une ampoule à décanter (de l'eau est ajoutée pour aider à

la séparation). De l'acide chlorhydrique concentré est alors ajouté à la phase aqueuse pour faire précipiter le produit voulu sous la forme d'une suspension blanche. Le précipité est récupéré par centrifugation puis dissous dans de l'éther diéthylique afin d'être lavé 4 fois avec 50 ml d'eau distillé. La phase organique est alors séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif pour fournir 100 mg de composé sous la forme d'une poudre blanche soit un rendement de 96 %.

Poudre blanche

R = 96%

Formule brute : C₂₆H₂₂O₄

Masse molaire : 398.45 g.mol⁻¹

MALDI-TOF HRMS : [M-H]⁻ théorique = 397.15453, trouvé = 397.1545

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 13.17 (s, 2H, 2H_{acide}), 7.89 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 7.86 (d, *J* = 1.3 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 7.60 (dd, *J* = 6.4, 1.3 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 7.49 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 1.88 (s, 12H, CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 166.56, 135.21, 131.90, 131.15, 129.05, 128.68, 123.34, 97.53, 79.59, 31.17, 26.39.

- 1,4-bis(pyridin-3-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]octane BCO(*m*-pyridine)₂ 33 :



Une solution de 250 mg de 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane 9 (1.63 mmol) dans 200 ml de triéthylamine est dégazée avec de l'argon. Dans un tricol de 250 ml sous argon muni d'un réfrigérant sont introduits 1.0 g de 3-iodopyridine (4.88 mmol), 340 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (15% par alcyne soit 0.487 mmol) et 86 mg de CuI (14% par alcyne soit 0.455 mmol). La solution de composé diacétylénique 9 dégazée est ajoutée en une seule fois au contenu du tricol. Le milieu réactionnel est chauffé à 60°C pendant 5 heures. L'avancement de la réaction est suivi par chromatographie sur couche mince (éluant AcOEt / pentane : 50/50 ; produit voulu 33 R_f = 0.3 ; dérivé iodé R_f = 0.4 ; BCO non réagi 9 R_f = 0.9). Une fois la réaction terminée, le tricol est refroidi à température ambiante. La triéthylamine est évaporée sous pression réduite. Le résidu solide obtenu est alors dissous dans environ 200 ml de dichlorométhane. La solution est lavée avec 100 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis avec 100 ml d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et évaporée sous pression réduite. Le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice

(éluant AcOEt / pentane : 50/50). Ainsi, 470 mg de produit **33** sont isolés avec un rendement de 95%.

Poudre blanche

R = 95%

Formule brute : C₂₂H₂₀N₂

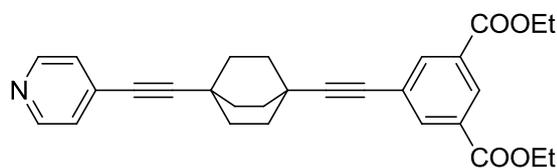
Masse molaire : 312.41 g.mol⁻¹

Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.80 (s, 2H, H_{α N} et BCO), 8.45 (d, *J* = 7.5, Hz, 2H, 2H_{α N}), 7.95 (d, *J* = 7.5, Hz, 2H, 2H_{α BCO}), 7.35 (dd, *J* = 7.5 *J* = 1.5 Hz, Hz, 2H, 2H_{pyridine}), 1.90 (s, 12H, CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 151.2, 149.3, 140.0, 123.6, 116.3, 97.2, 79.4, 31.2, 26.5.

- **5-((4-(pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)isophthalate de diéthyle BCO(Py-*m*-diester) **34** :**



Dans un tricol de 250 ml sont introduits 44 mg de PdCl₂(PPh₃)₂ (0.063 mmol), 11 mg de CuI (0.059 mmol) et 600 mg de diester **25** (1.70 mmol). L'ensemble est placé sous argon et une solution de BCO(Py-H) **18** (100 mg, 0.425 mmol) préalablement dégazée est ajouté au tricol. La solution est alors chauffée durant 10 heures à 60°C. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (éluant AcOEt / pentane : 50/50 ; produit voulu **34** R_f = 0.5 ; dérivé iodé R_f = 0.9 ; BCO(Py-H) **18** R_f = 0.3). Une fois la réaction achevée, la triéthylamine est évaporée sous pression réduite. Le résidu est dissous dans du dichlorométhane et lavé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, puis à l'eau. Après avoir été séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et évaporée sous pression réduite, le résidu obtenu est chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / pentane : 50/50). Cela permet d'obtenir 137 mg de produit sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 71%.

Poudre blanche

R = 71%

Formule brute : C₂₉H₂₉NO₄

Masse molaire : 455.54 g.mol⁻¹

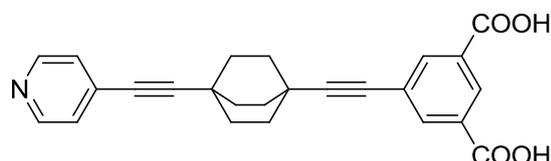
Aucun pic détecté en spectrométrie de masse.

Température de fusion : 180°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.61 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_α pyridine), 8.59 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H, H_{entre ester}), 8.22 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 7.61 (d, *J* = 4.6 Hz, 2H, H_β pyridine), 4.44 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, 2CH₂ester), 1.96 (s, 12H, BCO), 1.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃ester).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 165.0, 149.5, 141.0, 133.1, 132.9 132.0, 129.1, 102.1, 95.2, 90.8, 78.6, 68.3, 61.0, 31.5, 31.4, 26.9, 26.4, 14.2.

- **Acide 5-((4-(pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)isophthalique BCO(Py-*m*-diacide) 35 :**



Le diester 34 (100 mg, 0.22 mmol) est mis en solution dans 25 ml de dioxane. En parallèle, une solution de 15 ml d'hydroxyde de lithium (105 mg, 4.4 mmol) est préparée. Cette solution est alors ajoutée à celle de dioxane et la réaction est suivie par CCM (éluant AcOEt / pentane : 50/50 ; Produit de départ 34 R_f = 0.5, Produit voulu 35 R_f = 0). Après 3 heures d'agitation, la réaction est terminée. Une solution saturée de chlorure d'ammonium (150 ml) est ajoutée au milieu, ce qui permet de faire précipiter le produit qui est ensuite extrait avec de l'acétate d'éthyle. Après séchage de la phase organique sur MgSO₄ et évaporation du solvant, on obtient ainsi 80 mg de produit sous la forme d'une poudre blanche (R = 71%).

Poudre blanche

R = 71%

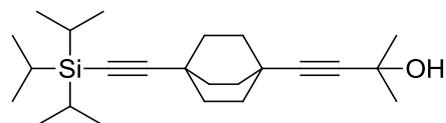
Formule brute : C₂₅H₂₁NO₄

Masse molaire : 399.44 g.mol⁻¹

RMN ¹H (DMSO d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 8.53 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, H_α pyridine), 8.56 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, H_{entre ester}), 8.18 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, 2CH_{phényle}), 7.50 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, H_β pyridine), 1.96 (s, 12H, BCO).

RMN ¹³C (DMSO d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 169.2, 148.6, 136.0, 133.0, 132.8 132.1, 129.4, 101.9, 96.4, 90.7, 78.3, 68.2, 31.7, 31.3, 26.6, 26.2.

- **2-méthyl-4-(4-((triisopropylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)but-3-yn-2-ol BCO(TIPS-OH) 36 :**



Tout d'abord, 650 mg de BCO(H-OH) 15 (3 mmol) sont dissous dans 100 ml de THF fraîchement distillé. La solution sous argon est alors refroidie à -78°C . Du *n*-BuLi en solution dans l'hexane (2.5 mol.L^{-1} , 4 équivalents, 12 mmol, 4.8 ml) est ajouté goutte à goutte à la solution. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation durant 30 minutes avant d'ajouter du chlorure de triisopropylsilyle goutte à goutte (5 équivalents, 15 mmol, 3.2 ml). La solution est agitée sous argon à -78°C durant 2h, puis ramenée à température ambiante. Après 2h30 d'agitation, la réaction est terminée. L'évolution est suivie par CCM (éluant AcOEt / cyclohexane 50 : 50 BCO(H-OH) 15 Rf = 0.6, BCO(TIPS-OH) 36 Rf = 0.9). Du méthanol est alors ajouté au milieu pour stopper la réaction. Le tétrahydrofurane est alors évaporé sous pression réduite. Le résidu huileux obtenu est ensuite dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée 2 fois avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur. Le résidu huileux est ensuite chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / hexane : 25/75). Après évaporation des solvants, le produit est récupéré quantitativement sous la forme d'une huile incolore (1.11 g) qui se solidifie au congélateur.

Huile incolore

Réaction quantitative

Formule brute : $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{OSi}$

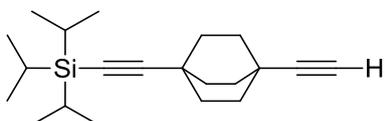
Masse molaire : $372.66 \text{ g.mol}^{-1}$

Pas de pic détecté en spectrométrie de masse.

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 1.74 (m, 12H, $6\text{CH}_2(\text{BCO})$) ; 1.45 (s, 6H, $2\text{CH}_3(\text{hydroxyisopropyle})$), 1.05 (m, 21H, TIPS).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 115.90, 91.32, 88.50, 85.22, 65.15, 32.12, 31.72, 31.55, 27.05, 25.95, 18.72, 11.29.

- **((4-éthynylbicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)triisopropylsilane BCO(TIPS-H) 37 :**



A une solution de BCO(TIPS-OH) 36 (500mg, 1.31 mmol), dissous dans 120 ml de toluène HPLC, sont ajoutés de

l'hydrure de sodium (130 mg, 5.34 mmol). La solution obtenue est chauffée à reflux durant 2 heures avant d'être stoppée. L'évolution est suivie par CCM : éluant AcOEt / hexane 5 : 15 BCO(TIPS-OH) **36** Rf = 0.4, BCO(TIPS-H) **37** Rf = 0.6. Dans l'hexane, seul le produit **37** migre avec un Rf = 0.4. Une fois la réaction terminée, du méthanol est ajouté pour neutraliser l'excès d'hydrure de sodium, puis le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu est ensuite dissous dans du dichlorométhane et la solution est lavée 2 fois avec de l'eau avant d'être séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton. Le solvant est évaporé sous pression réduite et une huile jaune pâle est obtenue et chromatographiée sur gel de silice (éluant : hexane) pour fournir le produit **37** de manière quantitative (420 mg) sous la forme d'une huile incolore.

Huile incolore

Réaction quantitative

Formule brute : C₂₁H₃₄Si

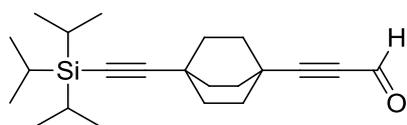
Masse molaire : 314.58 g.mol⁻¹

Pas de pic détecté en spectrométrie de masse.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 2.08 (s, 1H, alcyne), 1.78 (s, 12H, BCO), 1.01 (m, 21H, TIPS).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 115.92, 91.46, 79.56, 68.14, 32.03, 31.88, 27.11, 26.23, 18.75, 11.30.

- 3-(4-(((triisopropylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propionaldéhyde BCO(TIPS-aldéhyde) **38** :



Dans un tricol de 100 ml sous atmosphère inerte contenant 50 ml d'éther diéthylique distillé sont dissous 730 mg de BCO(H-TIPS) **37** (soit 2.32 mmol). La solution est refroidie à -78°C à l'aide d'un bain carboglace / acétone. Du *n*-BuLi (2.5 mol.L⁻¹, 0.93 ml, 2.320 mmol) est alors ajouté goutte à goutte à la solution limpide. Le milieu est agité durant 30 minute à -78°C avant d'ajouter 3.48 mmol de diméthylformamide anhydre (0.27 ml). Le milieu est agité une heure à -78°C avant d'être ramené doucement à température ambiante. La réaction est agitée encore une heure. L'avancement est suivi par CCM (éluant hexane : BCO(TIPS-H) **37** Rf = 0.4 et BCO(TIPS-aldéhyde) **38** Rf = 0.6). Une fois terminée, du méthanol est ajouté à la solution et les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu huileux obtenu est ensuite extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de

l'eau, séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. L'huile incolore obtenue est alors purifiée sur colonne de gel de silice en utilisant de l'hexane comme éluant. Ainsi, 790 mg d'une huile incolore sont obtenus.

Huile incolore

Réaction quantitative

Formule brute : C₂₂H₃₄OSi

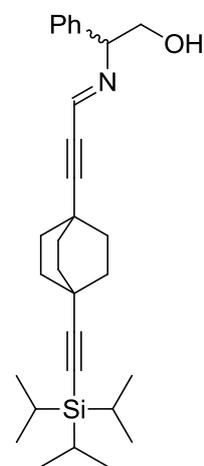
Masse molaire : 342.59 g.mol⁻¹

Pas de pic détecté en spectrométrie de masse.

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 9.16 (s, 1H, aldéhyde), 1.81 (s, 12H, BCO), 1.01 (m, 21H, TIPS).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 177.41, 115.14, 104.51, 81.73, 80.04, 31.63, 30.95, 27.08, 26.97, 18.73, 11.25.

- (E)-2-phényl-2-((3-(4-((triisopropylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)prop-2-yn-1-ylidène)amino)éthanol BCO(TIPS-copule) **39** :



Solide blanc

R = 78%

Formule brute : C₃₀H₄₃NOSi

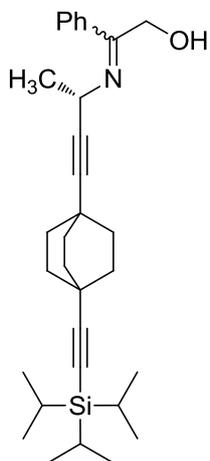
Masse molaire : 461.75 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.52 (s, 1H) 7.35 (d, *J* = 7.3Hz, 2H), 7.28 (t, *J* = 7.3Hz, 2H), 7.20 (tt, *J*₁ = 7.3 Hz, *J*₂ = 1.5 Hz, 1H), 4.25 (m, 1H), 3.80 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.81 (s, 12H, BCO), 1.01 (m, 21H, TIPS).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 144.24, 142.51, 128.98, 126.12, 127.82, 115.14,

104.51, 81.73, 80.04, 67.71, 67.13, 31.63, 30.95, 27.08, 26.97, 18.73, 11.25.

- **(*S,E*)-2-phenyl-2-((4-(4-((triisopropylsilyl)ethynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)but-3-yn-2-yl)imino)ethanol BCO(TIPS-copuleMe) 40** :



A une solution de $\text{CH}_3\text{-Zn-I}$ (1.1 mmol) dans 20 ml de THF refroidie à -10°C est ajoutée une solution d'imine **39** (200 mg, 0.433 mmol dans 30 ml de THF). Le milieu est agité à -10°C durant 30 minutes supplémentaires avant de revenir à -3°C durant 1 heure. Ensuite une solution de chlorure d'ammonium (20 ml à 30 %) et d'acide chlorhydrique (10 ml à 2 mol.L^{-1}) sont ajoutés a milieu réactionnel qui est maintenu à -3°C . Le milieu revient alors à température ambiante et est extrait au dichlorométhane. La phase organique est ensuite lavée avec une solution saturée de NH_4Cl , de l'eau et une solution saturée de NaCl , avant d'être séchée sur MgSO_4 et filtrée sur

coton. Le résidu huileux obtenu après évaporation des solvants est purifié sur gel de silice (éluant hexane / AcOEt 75/25) pour conduire à l'obtention de 170 mg du dérivé **40** avec un rendement de 82%.

Huile orange pâle

R = 82%

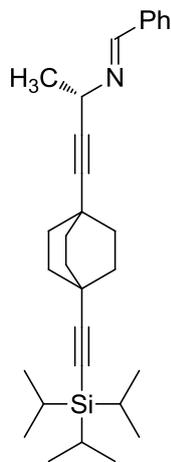
Formule brute : $\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{NOSi}$

Masse molaire : 475.78 g.mol^{-1}

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 7.32 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 7.26 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 7.20 (tt, $J_1 = 7.3\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$, 1H), 4.30 (q, 1H, CH- CH_3), 4.25 (m, 1H), 3.80 (m, 1H), 3.50 (m, 1H), 1.81 (s, 12H, BCO), 1.52, (d, 3H, CH- CH_3), 1.01 (m, 21H, TIPS).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 164.22, 135.31, 128.90, 126.16, 127.82, 115.14, 104.48, 81.73, 80.04, 67.13, 45.12, 31.65, 30.95, 27.09, 26.97, 20.2, 18.73, 11.25.

- **(*S,E*)-N-benzylidène-4-(4-((triisopropylsilyl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)but-3-yn-2-amine BCO(TIPS-copMe) 41** :



Une solution aqueuse de 30 ml contenant 680 mg de periodate de sodium NaIO_4 , est agitée durant 30 min à température ambiante. En parallèle, le dérivé **40** (250 mg, 0525 mmol) est dissous dans l'éthanol (40 ml) et de la méthylamine (0.53 mmol, 45 μL de solution à 40% dans l'eau) est additionnée goutte à goutte. Après 5 minutes d'agitation, la solution de periodate de sodium est ajoutée portion par portion. Une fois l'ajout terminé, le milieu est refroidi durant 3 h à 3°C avec un bain de glace. L'éthanol est évaporé et la solution est extraite au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif avant que le résidu ne soit chromatographié sur gel de silice (éluant toluène, puis toluène / AcOEt 50/50) Ainsi, après évaporation, ce sont 200 mg d'une huile incolore qui sont récupérés (R = 88%).

Huile incolore

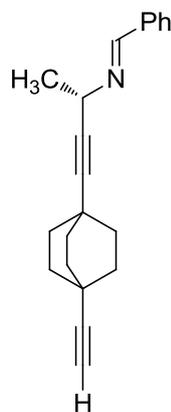
R = 88%

Formule brute : $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{NSi}$

Masse molaire : 445.75 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8.72 (s, 1H, N=CH), 7.32 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H $2\text{CH}_{\text{phényl}}$), 7.20 (tt, $J_1 = 7.3\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$, $3\text{H}_{\text{phényl}}$), 4.30 (q, 1H, CH- CH_3), 1.81 (s, 12H, BCO), 1.52, (d, 3H, CH- CH_3), 1.01 (m, 21H, TIPS).

- **(*S,E*)-N-benzylidène-4-(4-éthynylbicyclo[2.2.2]octan-1-yl)but-3-yn-2-amine BCO(H-copMe) 42** :



A une solution de BCO(TIPS-copMe) **41** (150 mg, 0.34 mmol) dissous dans 25 ml de THF, dégazé sous argon, est ajouté du fluorure de tétrabutylammonium (à 1M en solution dans le THF, 0.84 ml, 0.84 mmol). La solution est agitée à température ambiante durant une heure. L'évolution de la réaction est suivie par CCM (éluant hexane Produit protégé **41** $R_f = 0.5$, dérivé acétylénique **42** $R_f = 0.6$). Le milieu est dilué avec de l'éther diéthylique et lavé avec de l'eau puis une solution saturée de NaCl. La phase organique est séchée sur MgSO_4 ; filtrée sur coton et concentrée à l'évaporateur rotatif. Le

résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant hexane) pour permettre l'obtention de manière quantitative d'un solide blanc (95 mg).

Solide blanc

Réaction quantitative

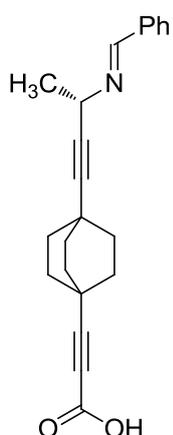
Formule brute : $C_{21}H_{23}N$

Masse molaire : $289.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8.72 (s, 1H, N=C-H), 7.32 (d, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 7.26 (t, $J = 7.3\text{Hz}$, 2H), 7.20 (tt, $J_1 = 7.3 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.5 \text{ Hz}$, 1H), 4.30 (q, 1H, CH-CH₃), 2.09 (s, 1H, CH_{alcyne}), 1.81 (s, 12H, BCO), 1.52, (d, 3H, CH-CH₃).

RMN ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz) δ (ppm) : 164.22, 135.31, 128.90, 126.16, 127.82, 81.73, 80.04, 69.20, 67.13, 45.12, 31.65, 30.95, 27.09, 26.97, 11.25.

- Acide (S,E)-3-(4-(3-(benzylidèneamino)but-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propiolique BCO(COOH-copMe) **43** :



Dans un tricol de 250 ml flammé sous argon sont dissous 150 mg de l'alcyne **42** (0.518 mmol) dans du THF anhydre (50 ml). La solution est refroidie à -78°C avant que du *n*-BuLi 2.5 M en solution dans l'hexane (0.25 ml, 0.62 mmol) ne soit ajouté goutte à goutte. Le milieu est alors agité durant 30 minutes avant que du CO_2 ne soit mis à buller dans le milieu. Après une heure de barbotage à -78°C , le milieu est ramené à température ambiante. L'agitation et le flux de CO_2 est maintenu pendant une heure supplémentaire.

L'avancement est contrôlé par CCM (éluant AcOEt / hexane 1 : 1 : Alcyne **42** Rf = 0.5 et Acide **43** Rf = 0). A la fin de la réaction, le milieu est acidifié par ajout d'acide chlorhydrique. Le milieu est extrait au dichlorométhane, lavé 3 fois à l'eau, séché sur sulfate de magnésium et filtré. La phase organique est alors évaporée sous pression réduite, pour permettre l'obtention d'un solide blanc (140 mg) avec un rendement de 81 %.

Poudre blanche

R = 81 %

Formule brute : $C_{22}H_{23}NO_2$

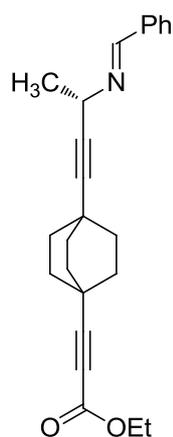
Masse molaire : $333.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

RMN ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz) δ (ppm) : 8.66 (s, 1H, N=C-H), 7.30 (d, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H)

7.32 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H), 7.28 (tt, $J_1 = 7.4\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$, 1H), 4.33 (q, 1H, CH-CH₃), 1.78 (s, 12H, BCO), 1.48, (d, 3H, CH-CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 163.84, 154.32, 135.01, 128.80, 125.94, 127.62, 92.82, 79.97, 74.28, 67.13, 45.12, 31.65, 30.95, 29.90, 25.89, 11.21.

- (S,E)- 3-(4-(3-(benzylideneamino)but-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propionate d'éthyle BCO(COOEt-copMe) **44** :



L'acide carboxylique **43** (130 mg, 0.390 mmol) est dissous dans 50 ml d'éthanol auxquels sont ajoutés une quantité catalytique de H₂SO₄ (0.1 ml). La solution est agitée durant 4 heures. Une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium est ajoutée. La phase aqueuse est extraite trois fois avec du dichlorométhane. Les phases organiques sont séchées sur MgSO₄, filtrées sur coton et évaporées sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors filtré sur gel de silice (éluant : AcoEt / Pentane 10/90). Ainsi 124 mg de composé **44** sont obtenus sous la forme d'un solide blanc (R = 88%).

Solide blanc

R = 88 %

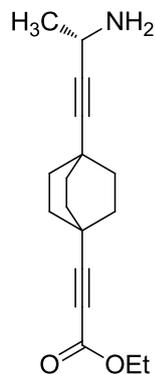
Formule brute : C₂₄H₂₇NO₂

Masse molaire : 361.48 g.mol⁻¹

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 8.66 (s, 1H, N=C-H), 7.30 (d, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H), 7.32 (t, $J = 7.4\text{Hz}$, 2H), 7.28 (tt, $J_1 = 7.4\text{ Hz}$, $J_2 = 1.5\text{ Hz}$, 1H), 4.33 (q, 1H, CH-CH₃), 4.19, (q, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H, CH₂ester) 1.78 (s, 12H, BCO), 1.48, (d, 3H, CH-CH₃), 1.26.(t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H, CH₃ester)

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 163.84, 161.45, 135.01, 128.80, 125.94, 127.62, 92.82, 79.97, 74.28, 67.13, 61.50, 45.12, 31.65, 30.95, 29.90, 25.89, 12.8, 11.21.

- (S)- 3-(4-(3-aminobut-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propiolate d'éthyle BCO(COOEt-MeNH₂) **45** :



Le dérivé protégé **44** (140 mg, 0.387 mmol) est dissous dans 100 ml de THF et refroidi à 0°C. Un équivalent d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS) (74 mg, 0.387 mmol) est alors ajouté au milieu qui est alors agité durant 1 heure. L'évolution est suivie par CCM (éluant AcOEt / pentane 5/95 : Produit **45** Rf = 0.8, Produit **44** Rf = 0.6). A la fin de la réaction, le THF est évaporé et le résidu est chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / pentane : 3/97). Ainsi, l'amine déprotégée **45** est récupérée avec un rendement de 92% (97 mg).

Solide blanc

R = 92 %

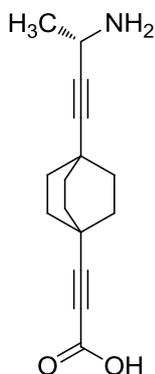
Formule brute : C₁₇H₂₃NO₂

Masse molaire : 273.37 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 5.3 (s_{large}, 2H, NH₂), 4.20, (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂_{ester}), 3.87 (q, 1H, CH-CH₃), 1.49, (d, 3H, CH-CH₃) 1.26 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₃_{ester}), 1.80 (s, 12H, 6CH₂_{BCO}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 161.45, 92.93, 80.02, 74.32, 67.24, 61.56, 45.29, 31.80, 31.02, 29.98, 26.04, 13.1, 11.24.

- Acide (S)-3-(4-(3-aminobut-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propiolique BCO(COOH-MeNH₂) **46** :



L' amino ester **45** (105 mg, 0.385 mmol) est mis en solution dans 50 ml d'un mélange THF/MeOH 1 : 1. A cette solution est ajouté 0.58 ml d'une solution de soude à 1 mol.L⁻¹ (0.58 mmol). Le milieu est agité à température ambiante durant 4 heures. L'avancement est contrôlé par CCM (éluant AcOEt / pentane 5/95 : Produit **45** Rf = 0.6, Produit **46** Rf = 0). Une fois tout l'ester consommé, le pH du milieu est neutralisé par ajout d'acide chlorhydrique. Les solvants sont évaporés sous pression réduite. Le résidu obtenu est alors dissous dans l'éther diéthylique et lavé trois fois avec de l'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée sous pression réduite. Cela permet l'obtention de l'acide aminé **46** avec un rendement de 92% (85 mg de poudre blanche).

Solide blanc

R = 92 %

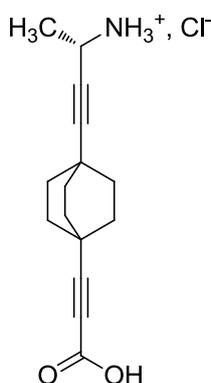
Formule brute : C₁₅H₁₉NO₂

Masse molaire : 242.32 g.mol⁻¹

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 5.3 (s_{large}, 2H, NH₂), 4.33 (q, 1H, CH-CH₃), 1.78 (s, 12H, BCO), 1.25 (d, 3H, CH-CH₃).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 161.40, 92.85, 80.06, 74.33, 67.27, 45.31, 31.75, 31.05, 29.99, 26.02, 11.25.

- **Chlorohydrate de l'acide (S)-3-(4-(3-aminobut-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)propiolique BCO(COOH-NH₃⁺Cl⁻) 47**



A une solution d'acide aminé 46 (80 mg, 0.33 mmol) dissous dans 100 ml d'éther diéthylique anhydre sont ajoutés un équivalent d'une solution d'acide chlorhydrique 1M dans l'éther diéthylique (V = 0.33 ml). Un précipité se forme. Le milieu est laissé sous agitation 30 minutes. Puis l'éther est évaporé sous pression réduite, qui permet l'obtention du sel chlorohydrate de manière quantitative sous la forme d'une poudre blanche (91 mg).

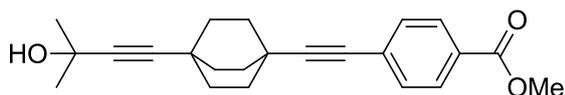
Poudre blanche

Réaction quantitative

Formule brute : C₁₅H₂₀ClNO₂

Masse molaire : 281.78 g.mol⁻¹

- **4-((4-(3-hydroxy-3-méthylbut-1-yn-1-yl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)benzoate de méthyle BCO(pPhCOOMe-OH) 48 :**



Dans un tricol de 250 ml sous argon sont introduits du 4-iodobenzoate de méthyle (610 mg, 2.31 mmol), du Pd(PPh₃)₄ (195 mg, 0.173 mmol) et du CuI (33 mg, 0.173 mmol). En parallèle une solution de BCO(H-OH) 15 (250 mg, 1.157 mmol) est préparée dans 200 ml de triéthylamine. Cette solution est dégazée avec de l'argon et ajoutée au contenu du tricol. Le milieu réactionnel est alors chauffé durant 5 heures à 70°C pour que le composé acétylénique

Poudre blanche

R = 85%

Formule brute : C₁₉H₁₈O₂

Masse molaire : 278.35 g.mol⁻¹

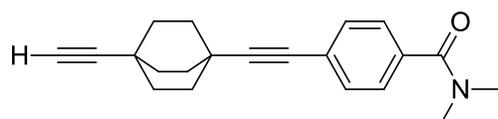
ESI (mode -) m/z = 277.20 (M-H⁺) (trouvée), 277.13 (M-H⁺) (calculée)

Température de fusion : 274°C décomposition

RMN ¹H (DMSO-d₆, 300 MHz) δ (ppm) : 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2CH_{en α(acide)}), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2CH_{en β(acide)}), 2.90 (s, 1H, alcyne), 1.77 (m, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (DMSO-d₆, 75 MHz) δ (ppm) : 166.77, 131.23, 129.29, 129.13, 127.41, 90.68, 86.2, 70.91, 70.15, 31.06, 30.98, 26.36, 25.45.

- **4-((4-éthynylbicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)-N,N-diméthylbenzamide BCO (pPhCONMe₂)-H 50 :**



A une solution d'acide **49** (100 mg, 0.36 mmol) dissous dans 30 ml de dichlorométhane HPLC sont ajoutés 3.6 mmol de chlorure de thionyle (0.26 ml).

Le milieu réactionnel se trouble alors ; après 1h d'agitation, le milieu réactionnel est évaporé à sec et repris plusieurs fois avec du toluène pour éliminer l'excès de SOCl₂. La deuxième partie de la réaction consiste à introduire dans un tricol, dans des conditions anhydres et sous argon, 10 ml d'une solution de HNMe₂ à 2 mol.L⁻¹ dans le THF (20 mmol). A cette solution est alors ajoutée la poudre blanche de chlorure d'acide obtenue préalablement dissoute dans 10 ml de dichlorométhane. Le milieu se trouble à nouveau. Après 1h30 d'agitation, la réaction est achevée (suivi CCM : éluant AcOEt / pentane 50/50 : Chlorure d'acide R_f = 0.1, Produit **50** R_f = 0.4) ; Les solvants sont évaporés et le brut réactionnel chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / pentane 50/50) pour permettre l'obtention d'un solide blanc cristallin (90 mg, R = 82 %) qui peut être cristallisé par évaporation lente de dichlorométhane.

Poudre blanche

R = 82%

Formule brute : C₂₁H₂₃NO

Masse molaire : 305.41 g.mol⁻¹

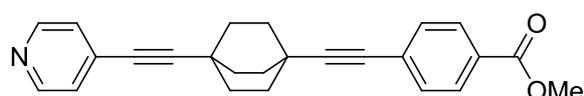
ESI (mode +) m/z = 306.31 (M+H⁺) (trouvée), 306.18 (M+H⁺) (calculée)

Température de fusion : 188°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2CH_{en α}(amide)), 7.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2CH_{en β}(amide)), 3.08 (s, 3H, 1NMe), 2.94 (s, 3H, 1NMe), 2.91 (s, 1H, alcyne), 1.83 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 171.06, 135.14, 131.44, 127.01, 125.18, 97.76, 91.05, 80.13, 68.13, 31.67, 38.80, 31.61, 26.77, 26.07.

- **4-((4-(pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)benzoate de méthyle BCO(py-*p*PhCOOMe) 51 :**



Dans un tricol sous argon de 250 ml sont introduits 0.063 mmol de PdCl₂(PPh₃)₂ (44.7 mg), 0.060 mmol de CuI (11.3 mg) et 1.27 mmol de 3-iodobenzoate de méthyle (330 mg). En parallèle, une solution de 200 ml de triéthylamine contenant 100 mg de BCO(Py-H) 17 (0.425 mmol) est précautionneusement dégazée et ajoutée au contenu du tricol. La solution maintenue sous argon est chauffée durant 12 heures à 60°C. L'avancement est contrôlé par CCM (éluant AcOEt / hexane 1 : 1 BCO(Py-H) 18 R_f = 0.2, BCO(py-*p*PhCOOMe) 51 R_f = 0.5). A la fin de la réaction, la triéthylamine est évaporée et le résidu solide est dissous dans du dichlorométhane. La solution est lavée avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau. La phase organique est alors séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / hexane 1 : 1). Le produit 51 est récupéré sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90 % (140 mg).

Poudre blanche

R = 90%

Formule brute : C₂₅H₂₃NO₂

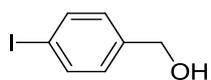
Masse molaire : 369.46 g.mol⁻¹

MALDI-TOF (mode +) m/z = 370.2 (MH⁺)

Température de fusion : 177°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.50 (m, 2H, 2CH_α(Py)), 7.90 (m, 2H, 2CH_β(Py)), 7.30 (m, 4H, 4CH_(Ph)), 3.91 (s, 3H, OMe), 1.91 (s, 12H, 6CH₂(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 166.62, 148.87, 132.84, 131.49, 129.34, 128.94, 128.56, 125.99, 102.36, 99.36, 80.40, 78.58, 52.15, 31.54, 31.47, 27.05, 26.94.

- (4-iodophényl)méthanol 52 :

Le 4-iodobenzoate de méthyle (2 g, 7.63 mmol) est dissous dans 30 ml d'éther diéthylique distillé. La solution orange est refroidie à 0°C avant que de l'hydruire de lithium et d'aluminium soit ajouté à la solution (580 mg, 15.26 mmol). Après deux heures d'agitation à 0°C, la réaction est terminée (suivie par CCM pentane / AcOEt 50 : 50, iodoester Rf = 0.8, iodoalcool 52 Rf = 0.3). La solution est versée dans 200 ml d'acétate d'éthyle refroidi à 0°C, puis le milieu est acidifié par ajout d'acide chlorhydrique. Le milieu est extrait deux fois avec de l'acétate d'éthyle avant d'être séché sur MgSO₄, filtré sur coton, évaporé et chromatographié sur gel de silice (éluant : pentane / AcOEt 50 : 50). Cela permet d'obtenir 1.61 g de produit 52 propre sous la forme d'un solide orangé pour un rendement de 91%.

Solide orange

R = 91%

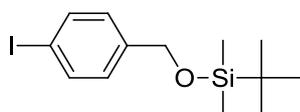
Formule brute : C₇H₇IO

Masse molaire : 234.03 g.mol⁻¹

Température de fusion : 74°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.58 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2CH_(ortho de l'iode)), 6.98 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 2CH_(ortho du méthanol)), 4.49 (s, 2H, CH₂), 2.70 (s, 1H, alcool).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 140.6, 137.8, 128.9, 93.1, 64.8.

- tert-butyl((4-iodobenzyl)oxy)diméthylsilane 53 :

A une solution de (4-iodophényl)méthanol 52 (1.5 g, 6.2 mmol) dissous dans 20 ml de THF est ajouté successivement de l'imidazole (730 mg, 10.5 mmol) et du chlorure de diméthyltertbutylsilane (1.48 g, 9.8 mmol). La solution est agitée durant 12 h, avant d'être versée dans 200 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium. De l'acétate d'éthyle (800 ml) est alors ajouté à la solution obtenue. La phase organique est récupérée et lavée trois fois avec 100 ml d'eau. La phase organique est séchée sur MgSO₄, filtrée sur coton et concentrée sous pression réduite. Le résidu obtenu a ensuite été purifié par chromatographie sur gel de silice (éluant : pentane / AcOEt 50 : 50), pour permettre l'obtention du produit 53 de manière quantitative (2.14 g) sous la forme d'une huile incolore qui solidifie au congélateur.

Huile incolore

Réaction quantitative

Formule brute : C₁₃H₂₁IOSi

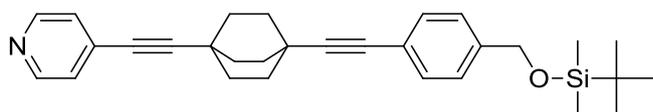
Masse molaire : 348.30 g.mol⁻¹

Température de fusion : 38-39°C

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, I-C=CH), 7.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, CH₂-C=CH), 4.68 (s, 2H), 0.93 (s, 9H, *tert*-butyl), 0.10 (s, 6H, méthyl).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 140.4, 137.7, 128.4, 89.9, 64.5, 25.6, 19.0, -5.4.

- **4-((4-((4-(((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)méthyl)phényl)éthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)pyridine BCO(py-PhCH₂OSi) 54 :**



Dans un tricol sous argon de 250 ml sont introduits 0.063 mmol de PdCl₂(PPh₃)₂ (44.7 mg), 0.060 mmol de CuI (11.3 mg)

et 1.70 mmol de dérivé protégé 53 (600 mg). En parallèle, une solution de 200 ml de triéthylamine contenant 100 mg de BCO(Py-H) 17 (0.425 mmol) est précautionneusement dégazée et ajoutée au contenu du tricol. La solution maintenue sous argon est chauffée durant 12 heures à 60°C. L'avancement est contrôlé par CCM (éluant AcOEt / hexane 1 : 1 BCO(Py-H) 18 R_f = 0.2, BCO(py-PhCH₂OSi) 54 R_f = 0.6). A la fin de la réaction, la triéthylamine est évaporée et le résidu solide est dissous dans du dichlorométhane ; Le milieu est lavé avec une solution saturée de chlorure d'ammonium, avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis à l'eau. La phase organique est alors séchée avec du sulfate de magnésium, filtrée et concentrée sous pression réduite. Le résidu est alors chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / hexane 25 : 75). Le produit 51 est récupéré sous la forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90 % (175 mg).

Poudre blanche

R = 90%

Formule brute : C₃₀H₃₇NOSi

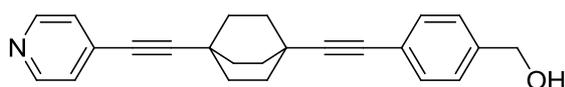
Masse molaire : 455.71 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.55 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H, 2H_{pyridine}), 7.36 (d, *J* = 8.3

Hz, 2H, C=CH_{benzène}), 7.27 (s, 2H), 7.24 (d, 2H $J = 3.7$ Hz, 2H, 2H_{pyridine}), 4.74 (s, 2H, Ph-CH₂), 1.93 (s, 12H, 12H_{BCO}), 0.96 (s, 9H, 9H_{tert-butyle}), 0.11 (s, 6H, 6H_{diméthyle}).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 149.53, 141.14, 131.58, 125.94, 122.34, 102.09, 95.75, 80.95, 78.69, 64.84, 32.06, 31.86, 31.72, 27.15, 26.89, 26.05, 22.82, 18.52, 14.25.

- **4-((4-(pyridin-4-ylethynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)phenyl)méthanol BCO(py-PhCH₂OH) 55** :



A une solution de 150 mg de dérivé protégé **54** (0.33 mmol) dissous dans 50 ml d'acétonitrile est ajouté une quantité catalytique d'acide chlorhydrique concentré. La solution limpide obtenue est agitée durant 1h30 et l'avancement de la réaction est suivi par CCM (éluant AcOEt / hexane 1 : 1 BCO(py-PhCH₂OSi) **54** R_f = 0.6, BCO(py-PhCH₂OH **55** R_f = 0.3). Après évaporation du solvant sous pression réduite, le résidu est directement chromatographié sur gel de silice (éluant AcOEt / hexane 1 : 1), Cela permet d'obtenir quantitativement le dérivé BCO(py-PhCH₂OH) **55** (110 mg).

Poudre blanche

Réaction quantitative

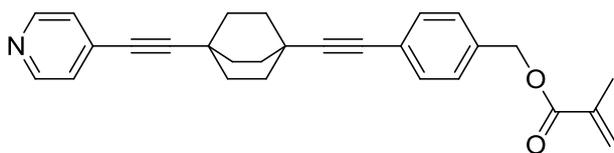
Formule brute : C₂₄H₂₃NO

Masse molaire : 341.45 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ (ppm) : 8.52 (d, $J = 3.5$ Hz, 2H, 2H_{pyridine}), 7.41 – 7.26 (m, 6H, 2H_{pyridine} et 4H_{benzène}), 4.68 (s, 2H, CH₂), 1.90 (s, 12H, 12H_(BCO)).

RMN ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ (ppm) : 149.53, 141.14, 131.58, 125.94, 122.34, 102.09, 95.75, 80.95, 78.69, 64.84, 32.06, 31.86, 27.15, 22.82, 18.52, 14.25.

- **4-((4-(pyridin-4-yléthynyl)bicyclo[2.2.2]octan-1-yl)éthynyl)benzyl méthacrylate BCO(monomère) 56** :



A une solution de 80 mg de l'alcool **55** (0.234 mmol), dissous dans 50 ml de 2-butanone, sont ajoutés 33 μ L de triéthylamine (0.234mmol). La solution obtenue est refroidie à 0°C avant que du chlorure de méthacryloyle (69 μ L, 0.703 mmol) ne soit ajouté goutte à goutte à la solution. Après 4

heures de réaction, 33 μL de triéthylamine et 69 μL de chlorure de méthacryloyle sont à nouveau ajoutés. La solution est maintenue sous agitation durant 8 heures avant que le réactif ne soit complètement consommé. La 2-butanone est alors évaporée sous pression réduite. Le résidu est extrait avec de l'acétate d'éthyle et lavé deux fois à l'eau avant d'être séché sur MgSO_4 , filtré sur coton, concentré à l'évaporateur rotatif et chromatographié sur gel de silice (éluant : pentane / AcOEt 25 : 75, Produit de départ $R_f = 0.3$, Produit final $R_f = 0.5$). Ainsi, ce sont 94 mg d'un solide blanc qui sont obtenus de manière quantitative.

Solide blanc

Réaction quantitative

Formule brute : $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{NO}_2$

Masse molaire : 409.52 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

MALDI-TOF : masse détecté : $(\text{M}+\text{H}^+) = 410.4$; masse calculée : 409.52

RMN ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ (ppm) : 8.50 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H, 2H_{pyridine}), 7.39 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H_{benzène}), 7.32 (m, 4H, 2H_{pyridine} et 4H_{benzène}), 6.18 (m, 1H, H_{alcène}), 5.62 (m, 1H, H_{alcène}), 5.19 (s, 2H, CH_2), 1.99 (m, 3H, CH_3), 1.94 (s, 12H, 12H_{BCO}).

RMN ^{13}C : Non réalisée car produit instable.

- Synthèse du MOF de cuivre :

Du nitrate de cuivre hexahydraté (20 mg, $8.6\cdot 10^{-3}$ mmol) est dissous dans 500 μL d'eau ultrapure. En parallèle, une solution de ligand $\text{BCO}(p\text{-PhCOOH})_2$ **22** est préparée à partir de 1.83 mg de composé ($4.60\cdot 10^{-3}$ mmol) dissous dans du diméthylformamide (750 μL) auquel est ajouté de l'éthanol HPLC (750 μL). La solution de cuivre (II) est déposée au fond d'un tube à essai. La solution limpide de ligand est alors doucement ajoutée au-dessus de la phase aqueuse de manière à former un mélange biphasique. Le tube à essai est bouché et stocké précautionneusement. Après 1 mois, des cristaux bleus de taille suffisante pour des expériences de diffraction des rayons X peuvent être récoltés.

- Synthèse du MOF de Zinc (sur le même modèle que le système de cuivre) :

Du nitrate de zinc hexahydraté (16.3 mg, $8.6\cdot 10^{-3}$ mmol) est dissous dans 500 μL d'eau ultrapure. En parallèle, une solution de ligand $\text{BCO}(p\text{-PhCOOH})_2$ **22** est préparée à partir de 1.83 mg de composé ($4.60\cdot 10^{-3}$ mmol) dissous dans du diméthylformamide (750 μL) auquel est

ajouté de l'éthanol HPLC (750 μ L). La solution de zinc (II) est déposée au fond d'un tube à essai. La solution limpide de ligand est alors doucement ajoutée au-dessus de la phase aqueuse de manière à former un mélange biphasique. Le tube à essai est bouché et stocké précautionneusement. Après 3 mois, des plaquettes cristallines incolores peuvent être récoltées.

- Synthèse du MOF de Zinc sur le modèle du MOF 5 :

Dans un flacon à scintillation en verre lavé à l'eau, à l'acétone, au dichlorométhane, puis séché au four introduire 214.25 mg de nitrate de zinc hexahydraté (0.720 mmol), et le ligand BCO(*p*-PhCOOH)₂ **22** (100 mg, 0.251 mmol). A cette mixture sont ajoutés 6.12 ml de diéthylformamide fraîchement distillé. La solution est agitée durant 20 minutes et les ultrasons sont utilisés pour aider à la solubilisation. Ensuite, la solution est filtrée sur un filtre à seringue en polytétrafluoroéthylène PTFE (diamètre = 0.45 μ m). La solution est répartie entre deux flacons, un premier avec 5 ml de solution et un second avec 1.12 ml. Les flacons sont alors fermés et placés pour 72 h à 85°C. Passé ce délai, les flacons sont sortis du four et laissés à température ambiante durant 24h. Une grande quantité de cubes cristallins transparents peuvent être obtenus, mais ils perdent leur transparence une fois sorti de la solution, et montrent des signes de dégradations après quelques jours passés en solution.

Données cristallographiques

Cette partie comporte les données cristallographiques ainsi que les conditions d'enregistrement des différentes structures cristallines présentées dans ce manuscrit.

Toutes ces structures ont été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données sont acquises sur un diffractomètre de type Kappa-CCD Bruker-Norius équipé d'un tube avec anticathode au molybdène et un monochromateur de graphite (radiation $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Les structures ont été résolues par les méthodes directes ou par la méthode de Patterson avec selon les cas les programmes SHELXS-86 ou SHELXL-97. Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres-carrés en matrice complète avec le programme SHELXL-97. Les corrections d'absorption empiriques des données expérimentales ont été réalisées avec le programme Sadabs ou par correction analytique à partir des programmes de WinGX.

Dans la mesure du possible, les atomes ont été affinés avec des paramètres d'agitations thermiques anisotropes. Les positions des atomes d'hydrogène, qui n'ont pas été trouvées sur la carte de Fourier-différence, ont été placées de manière contrainte par calcul.

- Résolution de la structure cristalline du 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane

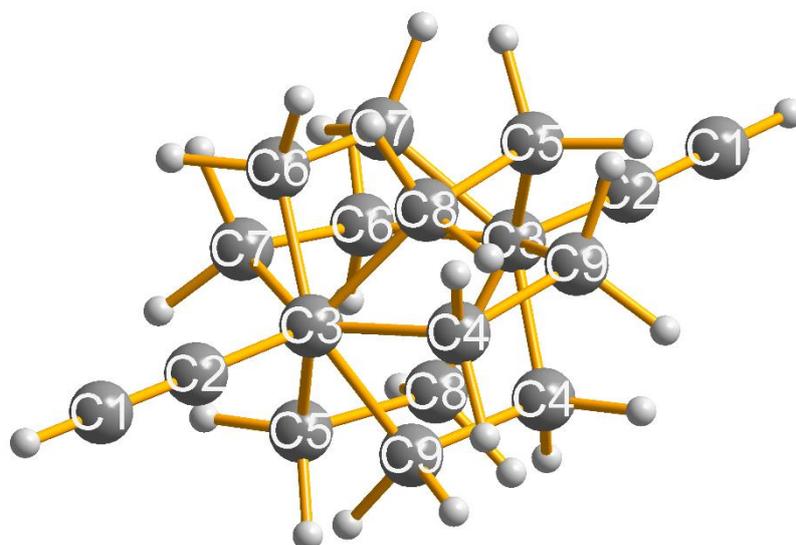


Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octane.

Identification code	sad
Empirical formula	C ₁₂ H ₁₄
Formula weight	158.23
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Tetragonal, P 41 21 2
Unit cell dimensions	a = 6.5687 (10) Å alpha = 90 deg. b = 6.5687 (10) Å beta = 90 deg. c = 22.730 (2) Å gamma = 90 deg.
Volume	980.75 (20) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.07155 Mg/m ³
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.05 mm

Atome	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
C1	0.3439(3)	1.1078(4)	0.0767(1)	
H1	0.25550	1.20240	0.09440	0.0910
C2	0.4548(3)	0.9894(3)	0.0546(1)	
C3	0.5957(3)	0.8465(3)	0.0258(1)	
C4	0.5465(13)	0.6425(9)	0.0475(4)	
H4A	0.41110	0.60090	0.03400	0.1210
H4B	0.54800	0.64040	0.09070	0.1210
C5	0.5631(11)	0.8675(11)	-0.0385(2)	
H5A	0.60810	1.00180	-0.05210	0.1090

Annexes

H5B	0.41870	0.85100	-0.04820	0.1090
C6	0.8055(8)	0.9012(14)	0.0436(4)	
H6A	0.82730	0.86840	0.08520	0.1360
H6B	0.82850	1.04740	0.03800	0.1360
C7	0.7756(10)	0.9546(8)	-0.0041(4)	
H7A	0.86480	1.01260	0.02620	0.1080
H7B	0.72410	1.06680	-0.02830	0.1080
C8	0.6971(14)	0.6916(11)	0.0676(2)	
H8A	0.75500	0.76530	0.10120	0.1100
H8B	0.59230	0.59940	0.08290	0.1100
C9	0.4967(8)	0.7126(11)	-0.0225(3)	
H9A	0.45180	0.80040	-0.05490	0.1190
H9B	0.37590	0.64600	-0.00610	0.1190

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C1	0.0650(15)	0.0770(16)	0.0856(15)	0.0132(12)	0.0170(13)	-0.0115(14)
C2	0.0538(12)	0.0606(12)	0.0553(10)	0.001(1)	0.0040(9)	-0.0013(10)
C3	0.0438(10)	0.0529(11)	0.0455(8)	0.0007(8)	0.0029(9)	-0.0008(8)
C4	0.113(5)	0.066(4)	0.124(6)	0.038(4)	0.072(5)	0.036(4)
C5	0.109(5)	0.117(5)	0.046(2)	0.061(4)	0.006(3)	-0.003(3)
C6	0.050(3)	0.129(7)	0.161(6)	0.021(4)	-0.008(4)	-0.085(6)
C7	0.087(4)	0.040(3)	0.143(5)	0.000(3)	0.064(5)	0.000(3)
C8	0.136(6)	0.090(5)	0.049(2)	0.062(5)	0.026(3)	0.012(3)
C9	0.053(3)	0.118(5)	0.127(5)	0.024(4)	-0.028(3)	-0.079(5)

Selected geometric informations

Atomes 1,2	d 1,2 [Å]	Atoms 1,2	d 1,2 [Å]
C1—C2	1.178(3)	C3—C8	1.545(6)
C2—C3	1.472(3)	C4—C9 ⁱ	1.559(8)
C3—C4	1.464(6)	C5—C8 ⁱ	1.551(8)
C3—C5	1.482(5)	C6—C7 ⁱ	1.564(7)
C3—C6	1.481(6)	C7—C6 ⁱ	1.564(7)
C3—C7	1.537(5)	C8—C5 ⁱ	1.551(8)
C3—C9	1.549(5)	C9—C4 ⁱ	1.559(8)

Atomes 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]	Atoms 1,2,3	Angle 1,2,3 [°]
C1—C2—C3	178.2(2)	C6—C3—C9	136.2(3)
C4—C3—C2	107.1(3)	C7—C3—C9	105.8(4)
C4—C3—C5	112.8(5)	C4—C3—C8	44.3(3)
C2—C3—C5	106.8(2)	C2—C3—C8	114.6(2)
C4—C3—C6	109.6(5)	C5—C3—C8	137.0(3)
C2—C3—C6	108.0(3)	C6—C3—C8	65.8(5)
C5—C3—C6	112.4(5)	C7—C3—C8	104.2(5)
C4—C3—C7	137.9(3)	C9—C3—C8	104.1(4)
C2—C3—C7	112.7(2)	C3—C4—C9 ⁱ	106.5(4)
C5—C3—C7	68.5(4)	C3—C5—C8 ⁱ	106.0(4)
C6—C3—C7	45.0(4)	C3—C6—C7 ⁱ	107.3(4)
C4—C3—C9	68.1(5)	C3—C7—C6 ⁱ	111.7(5)
C2—C3—C9	114.4(3)	C5 ⁱ —C8—C3	114.0(4)
C5—C3—C9	45.1(4)	C3—C9—C4 ⁱ	113.4(4)

(i) y, x, -z.

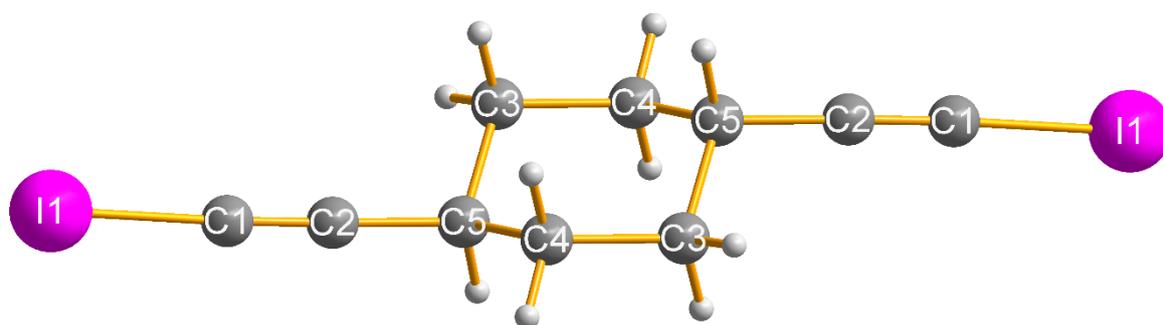
- Structure cristalline du 1,4-diéthynylcyclohexane (BICHE)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,4-bis(iodoethynyl)cyclohexane.

Identification code	sad	
Empirical formula	C ₁₀ H ₁₀ I ₂	
Formula weight	383.98	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 8.0866(3) Å	alpha = 90 deg.
	b = 7.5967(3) Å	beta = 106.316(4) deg.
	c = 9.7925(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	577.34(4) Å ³	
Z, Calculated density	3, 3.313 Mg/m ³	
Absorption coefficient	8.096 mm ⁻¹	
F(000)	528	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.62 to 34.03 deg.	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected / unique	13599 / 2322 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 34.03	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.667 and 0.475	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Annexes

Data / restraints / parameters	2322 / 0 / 55
Goodness-of-fit on F ²	1.162
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1190
R indices (all data)	R1 = 0.1105, wR2 = 0.1605
Largest diff. peak and hole	1.028 and -1.467 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 1,4-bis(iodoethynyl)cyclohexane. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	0.55179(5)	0.86770(5)	0.81043(5)	0.0589(2)
C(1)	0.7219(7)	1.0552(7)	0.8963(6)	0.0433(12)
C(4)	0.8569(7)	1.4591(7)	1.0595(6)	0.0413(11)
C(5)	0.9438(6)	1.3142(6)	0.9979(5)	0.0360(10)
C(3)	1.0195(8)	1.3880(7)	0.8830(6)	0.0421(12)
C(2)	0.8238(7)	1.1690(7)	0.9429(6)	0.0411(11)
H(4A)	0.8159	1.4112	1.1358	0.050
H(4B)	0.7581	1.5026	0.9863	0.050
H(5)	1.0391	1.2676	1.0749	0.043
H(3A)	0.9267	1.4286	0.8030	0.051
H(3B)	1.0807	1.2954	0.8493	0.051

Table 3. Bond lengths [Å] for 1,4-bis(iodoethynyl)cyclohexane.

I(1)-C(1)	1.994(5)
C(1)-C(2)	1.194(7)
C(4)-C(5)	1.519(7)
C(4)-C(3)#1	1.533(7)
C(5)-C(2)	1.468(7)
C(5)-C(3)	1.530(7)
C(3)-C(4)#1	1.533(7)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+2, -y+3, -z+2

Table 4. Bond angles [deg] for 1,4-bis(iodoethynyl)cyclohexane.

C(2)-C(1)-I(1)	177.7(5)
C(5)-C(4)-C(3)#1	111.6(4)
C(2)-C(5)-C(4)	111.0(4)
C(2)-C(5)-C(3)	111.4(4)

Annexes

C(4)-C(5)-C(3)	110.6(4)
C(5)-C(3)-C(4) #1	111.2(4)
C(1)-C(2)-C(5)	177.8(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 -x+2,-y+3,-z+2

Table 5. Anisotropic displacement parameters for 1,4-bis(iodoethynyl)cyclohexane.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I(1)	0.0462(3)	0.0331(2)	0.0900(4)	-0.00272(17)	0.0070(2)	-0.01017(14)
C(1)	0.044(3)	0.030(2)	0.056(3)	0.000(2)	0.014(2)	-0.003(2)
C(4)	0.044(3)	0.041(3)	0.044(3)	-0.006(2)	0.020(2)	-0.009(2)
C(5)	0.035(2)	0.031(2)	0.037(2)	0.0004(18)	0.0022(19)	-0.0045(18)
C(3)	0.048(3)	0.043(3)	0.038(3)	-0.012(2)	0.017(2)	-0.010(2)
C(2)	0.042(3)	0.031(2)	0.050(3)	-0.002(2)	0.012(2)	-0.0006(19)

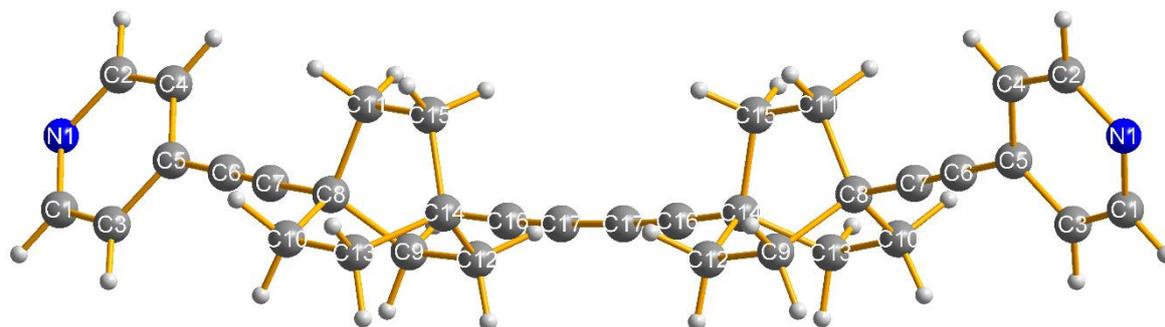
- Résolution de la structure cristalline du dbBCOpy (Phase thermodynamique)

Table 1. Crystal data and structure refinement for DbBCOpythermo.

Identification code	sad
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₂ N ₂
Formula weight	468.62
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 36.831(3) Å alpha = 90 deg. b = 6.1181(4) Å beta = 99.224(7) deg. c = 12.2456(12) Å gamma = 90 deg.
Volume	2723.7(4) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.143 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.066 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.98 to 27.04 deg.
Limiting indices	-46<=h<=46, -7<=k<=7, -15<=l<=15
Reflections collected / unique	22778 / 2941 [R(int) = 0.0829]
Completeness to theta = 27.04	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.997 and 0.849
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Annexes

Data / restraints / parameters	2941 / 0 / 227
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1181
R indices (all data)	R1 = 0.1565, wR2 = 0.1512
Largest diff. peak and hole	0.151 and -0.148 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for DbBCOPythermo. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.28634 (7)	0.2068 (6)	0.9192 (2)	0.0840 (9)
C(2)	0.27330 (7)	-0.1282 (5)	0.8452 (3)	0.0798 (8)
C(3)	0.31251 (6)	0.2438 (5)	0.8534 (2)	0.0657 (7)
C(4)	0.29872 (6)	-0.1058 (5)	0.7757 (2)	0.0654 (7)
C(5)	0.31931 (5)	0.0844 (4)	0.77893 (16)	0.0526 (6)
C(6)	0.34703 (6)	0.1152 (4)	0.70974 (17)	0.0567 (6)
C(7)	0.37072 (6)	0.1415 (4)	0.65439 (16)	0.0541 (6)
C(8)	0.39739 (5)	0.1690 (3)	0.57847 (15)	0.0460 (5)
C(9)	0.38013 (6)	0.3117 (4)	0.48020 (19)	0.0553 (6)
C(10)	0.43300 (6)	0.2798 (5)	0.63401 (17)	0.0549 (6)
C(11)	0.40712 (7)	-0.0551 (4)	0.5340 (2)	0.0559 (6)
C(12)	0.40606 (6)	0.3308 (5)	0.39486 (19)	0.0581 (6)
C(13)	0.45899 (7)	0.3142 (5)	0.54936 (18)	0.0584 (6)
C(14)	0.44265 (5)	0.2150 (3)	0.43673 (15)	0.0452 (5)
C(15)	0.43483 (8)	-0.0281 (4)	0.4544 (2)	0.0576 (6)
C(16)	0.46804 (6)	0.2353 (4)	0.35649 (16)	0.0513 (6)
C(17)	0.48826 (5)	0.2421 (4)	0.28893 (15)	0.0507 (6)
N(1)	0.26661 (6)	0.0235 (5)	0.9172 (2)	0.0895 (8)
H(1)	0.2811 (7)	0.318 (5)	0.970 (2)	0.094 (9)
H(2)	0.2591 (7)	-0.266 (5)	0.841 (2)	0.096 (9)
H(3)	0.3253 (6)	0.385 (4)	0.8578 (18)	0.079 (8)
H(4)	0.3026 (6)	-0.219 (4)	0.7260 (18)	0.068 (7)
H(5)	0.3555 (6)	0.247 (4)	0.4487 (17)	0.076 (7)
H(6)	0.3738 (6)	0.459 (4)	0.5080 (17)	0.071 (7)
H(7)	0.4262 (6)	0.420 (4)	0.6664 (19)	0.084 (8)
H(8)	0.4457 (6)	0.182 (4)	0.6971 (17)	0.067 (6)
H(9)	0.4172 (6)	-0.144 (4)	0.5978 (18)	0.068 (7)
H(10)	0.3843 (7)	-0.128 (4)	0.4982 (18)	0.082 (8)
H(11)	0.3951 (6)	0.264 (4)	0.323 (2)	0.084 (8)
H(12)	0.4101 (7)	0.486 (5)	0.381 (2)	0.095 (9)
H(13)	0.4629 (6)	0.478 (4)	0.5382 (18)	0.082 (8)
H(14)	0.4829 (7)	0.248 (4)	0.5763 (18)	0.079 (7)
H(15)	0.4576 (7)	-0.101 (4)	0.483 (2)	0.093 (9)
H(16)	0.4243 (6)	-0.090 (4)	0.384 (2)	0.084 (8)

Table 3. Bond lengths [Å] for DbBCOPythermo.

C(1)-N(1)	1.334(4)
C(1)-C(3)	1.370(3)
C(1)-H(1)	0.96(3)
C(2)-N(1)	1.330(4)
C(2)-C(4)	1.369(3)
C(2)-H(2)	0.99(3)
C(3)-C(5)	1.386(3)
C(3)-H(3)	0.98(2)
C(4)-C(5)	1.386(3)
C(4)-H(4)	0.95(2)
C(5)-C(6)	1.440(3)
C(6)-C(7)	1.198(3)
C(7)-C(8)	1.467(3)
C(8)-C(10)	1.535(3)
C(8)-C(11)	1.539(3)
C(8)-C(9)	1.539(3)
C(9)-C(12)	1.529(3)
C(9)-H(5)	1.01(2)
C(9)-H(6)	1.01(2)
C(10)-C(13)	1.534(3)
C(10)-H(7)	0.99(3)
C(10)-H(8)	1.03(2)
C(11)-C(15)	1.529(3)
C(11)-H(9)	0.98(2)
C(11)-H(10)	0.99(2)
C(12)-C(14)	1.536(3)
C(12)-H(11)	1.00(2)
C(12)-H(12)	0.98(3)
C(13)-C(14)	1.539(3)
C(13)-H(13)	1.02(3)
C(13)-H(14)	0.98(2)
C(14)-C(16)	1.466(3)
C(14)-C(15)	1.537(3)
C(15)-H(15)	0.97(3)
C(15)-H(16)	0.96(3)
C(16)-C(17)	1.199(2)
C(17)-C(17)#1	1.386(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
#1 $-x+1, y, -z+1/2$

Table 4. Bond angles [deg] for DbBCOPythermo.

N(1)-C(1)-C(3)	124.1(3)
N(1)-C(1)-H(1)	116.0(15)
C(3)-C(1)-H(1)	119.9(16)
N(1)-C(2)-C(4)	124.0(3)
N(1)-C(2)-H(2)	118.3(15)
C(4)-C(2)-H(2)	117.7(15)
C(1)-C(3)-C(5)	119.3(3)
C(1)-C(3)-H(3)	119.3(13)
C(5)-C(3)-H(3)	121.4(13)

C (2) -C (4) -C (5)	119.5 (3)
C (2) -C (4) -H (4)	120.9 (13)
C (5) -C (4) -H (4)	119.6 (13)
C (3) -C (5) -C (4)	117.0 (2)
C (3) -C (5) -C (6)	121.0 (2)
C (4) -C (5) -C (6)	122.0 (2)
C (7) -C (6) -C (5)	178.4 (2)
C (6) -C (7) -C (8)	175.2 (2)
C (7) -C (8) -C (10)	112.42 (16)
C (7) -C (8) -C (11)	109.88 (17)
C (10) -C (8) -C (11)	108.64 (18)
C (7) -C (8) -C (9)	109.01 (16)
C (10) -C (8) -C (9)	108.20 (19)
C (11) -C (8) -C (9)	108.59 (18)
C (12) -C (9) -C (8)	110.65 (17)
C (12) -C (9) -H (5)	113.0 (12)
C (8) -C (9) -H (5)	108.2 (13)
C (12) -C (9) -H (6)	111.5 (12)
C (8) -C (9) -H (6)	109.6 (12)
H (5) -C (9) -H (6)	103.7 (18)
C (13) -C (10) -C (8)	110.04 (17)
C (13) -C (10) -H (7)	112.1 (14)
C (8) -C (10) -H (7)	107.8 (14)
C (13) -C (10) -H (8)	109.2 (11)
C (8) -C (10) -H (8)	109.3 (12)
H (7) -C (10) -H (8)	108.4 (17)
C (15) -C (11) -C (8)	110.28 (18)
C (15) -C (11) -H (9)	111.2 (12)
C (8) -C (11) -H (9)	107.2 (12)
C (15) -C (11) -H (10)	111.9 (13)
C (8) -C (11) -H (10)	109.3 (13)
H (9) -C (11) -H (10)	106.8 (19)
C (9) -C (12) -C (14)	110.32 (18)
C (9) -C (12) -H (11)	111.4 (13)
C (14) -C (12) -H (11)	108.3 (14)
C (9) -C (12) -H (12)	109.0 (15)
C (14) -C (12) -H (12)	110.8 (15)
H (11) -C (12) -H (12)	107 (2)
C (10) -C (13) -C (14)	110.77 (18)
C (10) -C (13) -H (13)	109.9 (13)
C (14) -C (13) -H (13)	108.0 (13)
C (10) -C (13) -H (14)	109.9 (13)
C (14) -C (13) -H (14)	109.9 (13)
H (13) -C (13) -H (14)	108 (2)
C (16) -C (14) -C (12)	110.92 (16)
C (16) -C (14) -C (15)	109.27 (17)
C (12) -C (14) -C (15)	108.62 (19)
C (16) -C (14) -C (13)	111.55 (16)
C (12) -C (14) -C (13)	108.27 (19)
C (15) -C (14) -C (13)	108.1 (2)
C (11) -C (15) -C (14)	110.69 (18)
C (11) -C (15) -H (15)	110.5 (14)
C (14) -C (15) -H (15)	109.0 (15)
C (11) -C (15) -H (16)	108.1 (14)
C (14) -C (15) -H (16)	108.2 (15)
H (15) -C (15) -H (16)	110 (2)
C (17) -C (16) -C (14)	176.8 (2)
C (16) -C (17) -C (17) #1	178.00 (15)

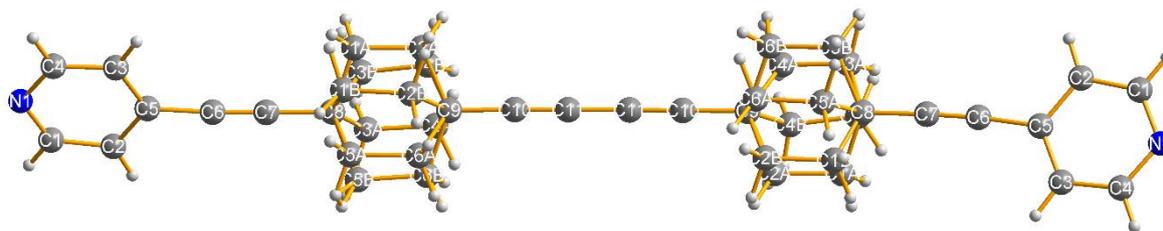
Annexes

C(2)-N(1)-C(1) 116.2(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 -x+1,y,-z+1/2

Table 5. Anisotropic displacement parameters for DbBCOPythermo.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0735(18)	0.103(2)	0.0831(18)	-0.0193(18)	0.0355(15)	-0.0027(17)
C(2)	0.0558(16)	0.081(2)	0.107(2)	0.0001(18)	0.0265(15)	-0.0128(15)
C(3)	0.0545(14)	0.0755(19)	0.0700(15)	-0.0102(14)	0.0190(12)	-0.0077(14)
C(4)	0.0513(13)	0.0723(19)	0.0753(16)	-0.0075(15)	0.0184(12)	-0.0055(13)
C(5)	0.0369(11)	0.0707(16)	0.0505(12)	0.0030(12)	0.0079(9)	0.0020(11)
C(6)	0.0480(12)	0.0667(16)	0.0560(13)	0.0031(12)	0.0102(11)	0.0027(11)
C(7)	0.0474(12)	0.0604(15)	0.0552(12)	0.0020(11)	0.0109(11)	0.0010(11)
C(8)	0.0431(11)	0.0505(13)	0.0462(11)	0.0006(10)	0.0132(9)	-0.0013(10)
C(9)	0.0499(14)	0.0587(16)	0.0576(14)	0.0063(12)	0.0098(11)	0.0077(12)
C(10)	0.0503(13)	0.0704(17)	0.0449(12)	-0.0055(13)	0.0108(10)	-0.0058(12)
C(11)	0.0596(15)	0.0461(15)	0.0646(15)	0.0034(12)	0.0183(12)	-0.0002(12)
C(12)	0.0611(15)	0.0613(17)	0.0526(14)	0.0097(13)	0.0109(11)	0.0054(12)
C(13)	0.0530(15)	0.0776(19)	0.0464(12)	-0.0092(12)	0.0134(11)	-0.0120(14)
C(14)	0.0479(12)	0.0492(13)	0.0402(10)	-0.0012(9)	0.0125(9)	-0.0017(10)
C(15)	0.0673(16)	0.0488(15)	0.0613(15)	-0.0020(12)	0.0235(13)	-0.0003(12)
C(16)	0.0566(13)	0.0534(15)	0.0453(11)	-0.0022(10)	0.0124(11)	-0.0035(11)
C(17)	0.0536(12)	0.0567(15)	0.0425(11)	-0.0012(10)	0.0099(9)	-0.0005(11)
N(1)	0.0696(15)	0.106(2)	0.1023(17)	-0.0041(16)	0.0433(12)	-0.0116(14)

- Résolution de la structure cristalline du dbBCOpy (Phase cinétique)

Crystal data and structure refinement for DbBCOPycinétique.

Identification code	sad
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₂ N ₂
Formula weight	468.62
Temperature	295(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, C 2/c
Unit cell dimensions	a = 36.539(6) Å alpha = 90 deg. b = 8.3673(8) Å beta = 97.164 (8) deg. c = 12.2441(9) Å gamma = 90 deg.
Volume	2682.3(6) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.16038 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.067 mm ⁻¹
F(000)	1000
Crystal size	0.28 x 0.25 x 0.03 mm
Theta range for data collection	3.84 to 29.97 deg.
Limiting indices	-44<=h<=44, -10<=k<=11, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	28020 / 3858 [R(int) = 0.0793]
Completeness to theta = 27.04	98.5 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.997 and 0.849
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3858 / 0 / 218
Goodness-of-fit on F ²	1.008

Annexes

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0765, wR2 = 0.1185
R indices (all data)	R1 = 0.1676, wR2 = 0.2065
Largest diff. peak and hole	0.178 and -0.163 e. \AA^{-3}

- Résolution de la structure cristalline du 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO

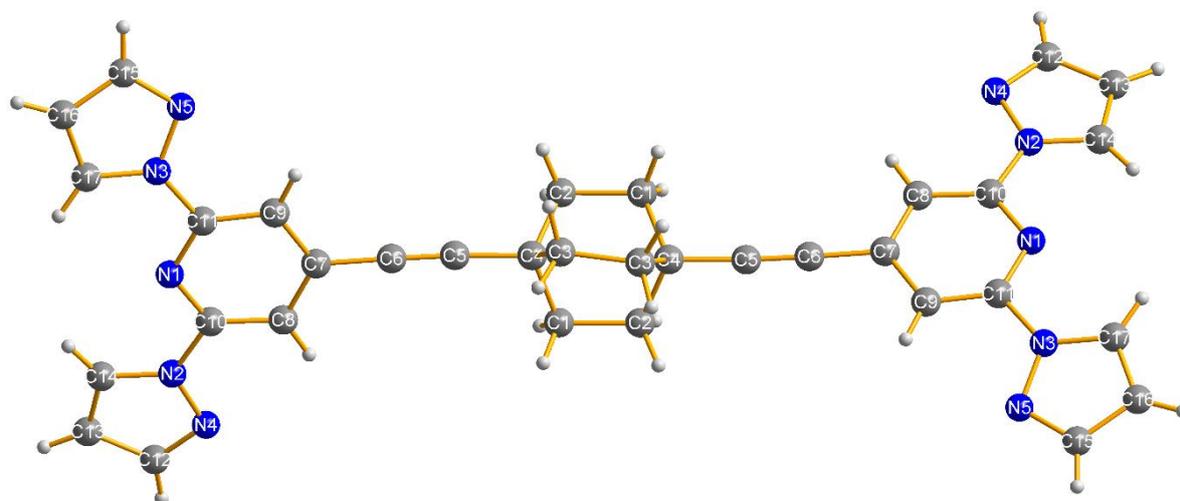


Table 1. Crystal data and structure refinement for 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO.

Identification code	sad	
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₈ N ₁₀	
Formula weight	576.66	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Trigonal, P 31 2 1	
Unit cell dimensions	a = 10.186(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 10.186(2) Å	beta = 90 deg.
	c = 24.646(10) Å	gamma = 120 deg.
Volume	2214.5(11) Å ³	
Z, Calculated density	3, 1.297 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.082 mm ⁻¹	
F(000)	906	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm	
Theta range for data collection	2.31 to 32.05 deg.	
Limiting indices	-12<=h<=15, -15<=k<=13, -36<=l<=29	
Reflections collected / unique	33082 / 2904 [R(int) = 0.0851]	
Completeness to theta = 32.00	98.4 %	

Annexes

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.984 and 0.925
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2904 / 0 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.148
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0494, wR2 = 0.1310
R indices (all data)	R1 = 0.0838, wR2 = 0.1785
Absolute structure parameter	-10(10)
Largest diff. peak and hole	0.471 and -0.494 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(12)	-0.1055(4)	0.0847(4)	0.02293(12)	0.0460(9)
C(13)	-0.0940(3)	0.0501(3)	0.07758(11)	0.0344(6)
C(14)	0.0441(3)	0.1646(3)	0.09370(10)	0.0266(5)
C(15)	0.6591(3)	0.7276(3)	0.21626(10)	0.0302(6)
C(16)	0.5760(4)	0.5783(4)	0.23525(10)	0.0311(6)
C(17)	0.4852(4)	0.4971(3)	0.19267(9)	0.0299(6)
N(2)	0.1069(3)	0.2583(2)	0.05025(8)	0.0230(4)
N(3)	0.5170(2)	0.5960(3)	0.15096(8)	0.0219(4)
N(4)	0.0144(3)	0.2103(3)	0.00618(9)	0.0389(7)
N(5)	0.6239(3)	0.7405(3)	0.16479(8)	0.0284(5)
C(1)	0.4515(4)	0.8330(3)	-0.16987(10)	0.0346(7)
C(2)	0.5600(4)	1.0655(4)	-0.11243(10)	0.0347(7)
C(3)	0.7239(3)	0.9593(4)	-0.13921(10)	0.0306(6)
C(4)	0.5613(3)	0.9178(3)	-0.12278(8)	0.0210(4)
C(5)	0.5144(3)	0.8211(3)	-0.07408(9)	0.0259(5)
C(6)	0.4744(3)	0.7364(3)	-0.03582(9)	0.0263(5)
C(7)	0.4220(3)	0.6325(3)	0.00933(9)	0.0229(5)
C(8)	0.2887(3)	0.4923(3)	0.00473(9)	0.0234(5)
C(9)	0.5037(3)	0.6706(3)	0.05812(9)	0.0247(5)
C(10)	0.2436(3)	0.3978(3)	0.04973(8)	0.0195(4)
C(11)	0.4452(3)	0.5652(3)	0.09986(8)	0.0208(5)
N(1)	0.3194(2)	0.4303(2)	0.09645(7)	0.0206(4)
H(12)	-0.1890	0.0252	0.0011	0.055
H(13)	-0.1645	-0.0319	0.0979	0.041
H(14)	0.0873	0.1765	0.1279	0.032
H(15)	0.7303	0.8083	0.2369	0.036
H(16)	0.5812	0.5421	0.2694	0.037
H(17)	0.4151	0.3938	0.1923	0.036
H(1A)	0.3488	0.8033	-0.1590	0.042

Annexes

H (1B)	0.4549	0.7417	-0.1783	0.042
H (2A)	0.6243	1.1181	-0.0816	0.042
H (2B)	0.4578	1.0430	-0.1041	0.042
H (3A)	0.7950	1.0247	-0.1118	0.037
H (3B)	0.7309	0.8680	-0.1416	0.037
H (8)	0.2326	0.4635	-0.0272	0.028
H (9)	0.5931	0.7625	0.0623	0.030

Table 3. Bond lengths [Å] for 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO.

C (12) -N (4)	1.318 (4)
C (12) -C (13)	1.412 (4)
C (12) -H (12)	0.9300
C (13) -C (14)	1.362 (4)
C (13) -H (13)	0.9300
C (14) -N (2)	1.363 (3)
C (14) -H (14)	0.9300
C (15) -N (5)	1.342 (3)
C (15) -C (16)	1.400 (4)
C (15) -H (15)	0.9300
C (16) -C (17)	1.369 (4)
C (16) -H (16)	0.9300
C (17) -N (3)	1.360 (3)
C (17) -H (17)	0.9300
N (2) -N (4)	1.358 (3)
N (2) -C (10)	1.407 (3)
N (3) -N (5)	1.366 (3)
N (3) -C (11)	1.410 (3)
C (1) -C (4)	1.542 (3)
C (1) -C (2) #1	1.546 (3)
C (1) -H (1A)	0.9700
C (1) -H (1B)	0.9700
C (2) -C (4)	1.532 (4)
C (2) -C (1) #1	1.546 (3)
C (2) -H (2A)	0.9700
C (2) -H (2B)	0.9700
C (3) -C (3) #1	1.532 (4)
C (3) -C (4)	1.544 (4)
C (3) -H (3A)	0.9700
C (3) -H (3B)	0.9700
C (4) -C (5)	1.473 (3)
C (5) -C (6)	1.203 (3)
C (6) -C (7)	1.442 (3)
C (7) -C (8)	1.399 (4)
C (7) -C (9)	1.402 (3)
C (8) -C (10)	1.387 (3)
C (8) -H (8)	0.9300
C (9) -C (11)	1.388 (3)
C (9) -H (9)	0.9300
C (10) -N (1)	1.333 (3)
C (11) -N (1)	1.333 (3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 x-y+1, -y+2, -z-1/3

Table 4. Bond angles [deg] for 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO.

N(4)-C(12)-C(13)	112.9(3)
N(4)-C(12)-H(12)	123.6
C(13)-C(12)-H(12)	123.6
C(14)-C(13)-C(12)	104.1(3)
C(14)-C(13)-H(13)	127.9
C(12)-C(13)-H(13)	127.9
C(13)-C(14)-N(2)	107.0(2)
C(13)-C(14)-H(14)	126.5
N(2)-C(14)-H(14)	126.5
N(5)-C(15)-C(16)	112.1(2)
N(5)-C(15)-H(15)	124.0
C(16)-C(15)-H(15)	124.0
C(17)-C(16)-C(15)	105.0(2)
C(17)-C(16)-H(16)	127.5
C(15)-C(16)-H(16)	127.5
N(3)-C(17)-C(16)	107.0(2)
N(3)-C(17)-H(17)	126.5
C(16)-C(17)-H(17)	126.5
N(4)-N(2)-C(14)	112.2(2)
N(4)-N(2)-C(10)	121.0(2)
C(14)-N(2)-C(10)	126.6(2)
C(17)-N(3)-N(5)	112.1(2)
C(17)-N(3)-C(11)	127.2(2)
N(5)-N(3)-C(11)	120.5(2)
C(12)-N(4)-N(2)	103.8(2)
C(15)-N(5)-N(3)	103.8(2)
C(4)-C(1)-C(2) #1	110.7(2)
C(4)-C(1)-H(1A)	109.5
C(2) #1-C(1)-H(1A)	109.5
C(4)-C(1)-H(1B)	109.5
C(2) #1-C(1)-H(1B)	109.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1
C(4)-C(2)-C(1) #1	109.4(2)
C(4)-C(2)-H(2A)	109.8
C(1) #1-C(2)-H(2A)	109.8
C(4)-C(2)-H(2B)	109.8
C(1) #1-C(2)-H(2B)	109.8
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2
C(3) #1-C(3)-C(4)	110.05(12)
C(3) #1-C(3)-H(3A)	109.7
C(4)-C(3)-H(3A)	109.7
C(3) #1-C(3)-H(3B)	109.7
C(4)-C(3)-H(3B)	109.7
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2
C(5)-C(4)-C(2)	111.2(2)
C(5)-C(4)-C(1)	109.7(2)
C(2)-C(4)-C(1)	108.4(2)
C(5)-C(4)-C(3)	110.0(2)
C(2)-C(4)-C(3)	108.0(2)

Annexes

C(1)-C(4)-C(3)	109.5(2)
C(6)-C(5)-C(4)	176.9(3)
C(5)-C(6)-C(7)	178.3(3)
C(8)-C(7)-C(9)	119.4(2)
C(8)-C(7)-C(6)	120.1(2)
C(9)-C(7)-C(6)	120.6(2)
C(10)-C(8)-C(7)	117.3(2)
C(10)-C(8)-H(8)	121.3
C(7)-C(8)-H(8)	121.3
C(11)-C(9)-C(7)	117.2(2)
C(11)-C(9)-H(9)	121.4
C(7)-C(9)-H(9)	121.4
N(1)-C(10)-C(8)	124.6(2)
N(1)-C(10)-N(2)	113.64(19)
C(8)-C(10)-N(2)	121.7(2)
N(1)-C(11)-C(9)	124.8(2)
N(1)-C(11)-N(3)	114.2(2)
C(9)-C(11)-N(3)	121.0(2)
C(11)-N(1)-C(10)	116.7(2)

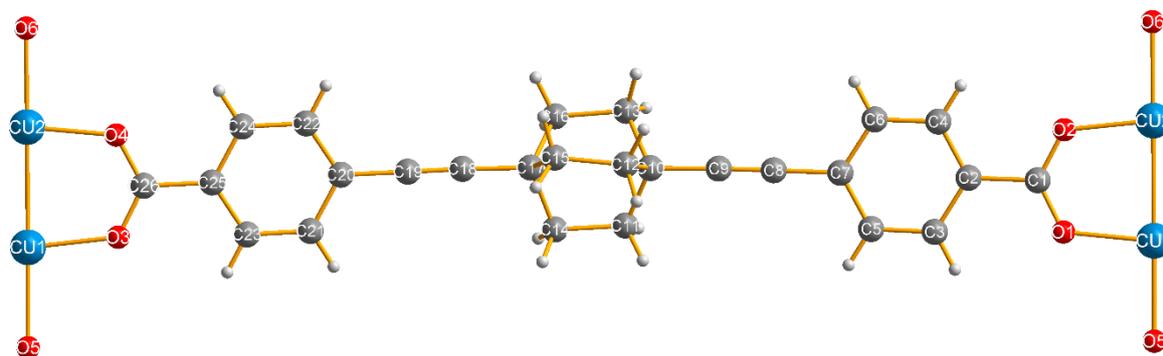
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:
 #1 x-y+1,-y+2,-z-1/3

Table 5. Anisotropic displacement parameters for
 1,4Bis(2,6bis(pyrazol-1-yl)pyridine-BCO.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^*^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0343(15)	0.0260(13)	0.0249(11)	0.0069(10)	-0.0047(10)	0.0011(12)
C(2)	0.057(2)	0.0315(14)	0.0228(10)	0.0067(10)	0.0133(11)	0.0275(15)
C(3)	0.0313(13)	0.0403(16)	0.0254(11)	0.0144(10)	0.0057(10)	0.0220(12)
C(4)	0.0254(12)	0.0202(10)	0.0159(8)	0.0057(7)	0.0024(8)	0.0102(9)
C(5)	0.0282(13)	0.0249(12)	0.0199(9)	0.0055(8)	0.0039(9)	0.0099(11)
C(6)	0.0290(13)	0.0241(12)	0.0207(10)	0.0046(9)	0.0008(9)	0.0095(11)
C(7)	0.0252(12)	0.0244(11)	0.0173(9)	0.0053(8)	0.0038(8)	0.0110(10)
C(8)	0.0265(12)	0.0261(12)	0.0158(8)	0.0033(8)	-0.0010(8)	0.0117(11)
C(9)	0.0249(12)	0.0245(12)	0.0186(9)	0.0028(8)	0.0016(8)	0.0078(10)
C(10)	0.0206(10)	0.0210(11)	0.0157(8)	0.0019(7)	0.0021(7)	0.0094(9)
C(11)	0.0233(11)	0.0242(11)	0.0146(8)	0.0005(8)	0.0014(8)	0.0117(10)
C(12)	0.0357(16)	0.0412(18)	0.0329(14)	0.0041(13)	-0.0120(12)	-0.0018(15)
C(13)	0.0308(14)	0.0277(14)	0.0301(12)	0.0061(11)	0.0009(11)	0.0037(12)
C(14)	0.0281(13)	0.0280(13)	0.0195(9)	0.0071(9)	0.0032(9)	0.0108(11)
C(15)	0.0298(14)	0.0345(15)	0.0222(10)	-0.0068(10)	-0.0029(9)	0.0130(12)
C(16)	0.0402(15)	0.0359(15)	0.0195(9)	-0.0026(9)	-0.0056(10)	0.0208(13)
C(17)	0.0404(15)	0.0256(13)	0.0202(9)	0.0033(9)	-0.0042(10)	0.0138(12)
N(1)	0.0236(10)	0.0205(9)	0.0171(8)	0.0009(6)	0.0009(7)	0.0105(8)
N(2)	0.0248(11)	0.0201(9)	0.0166(8)	0.0024(7)	-0.0008(7)	0.0056(9)
N(3)	0.0219(10)	0.0232(10)	0.0169(7)	0.0016(7)	-0.0013(7)	0.0086(8)
N(4)	0.0386(14)	0.0317(13)	0.0234(10)	0.0050(9)	-0.0108(10)	0.0003(11)
N(5)	0.0279(12)	0.0259(11)	0.0222(9)	-0.0033(8)	-0.0032(8)	0.0066(10)

- Résolution de la structure cristalline du MOF de Cuivre (II)



Phase data

Formula sum	Cu O5 C27.75 H20
Formula weight	497.006 g/mol
Crystal system	orthorhombic
Space-group	C c m b (64)
Cell parameters	a=26.8920 Å b=32.2670 Å c=12.3170 Å
Cell ratio	a/b=0.8334 b/c=2.6197 c/a=0.4580
Cell volume	10687.76 Å ³
Calc. density	0.0772144 g/cm ³

Atome	x/a	y/b	z/c	U [Å ²]
CU2	0.91135	0.00000	0.47901	
CU1	0.84574	0.00000	0.63592	
O6	0.96548	0.00000	0.35023	
O1	0.88849	0.04367	0.69991	
O3	0.81295	0.04258	0.54655	
O5	0.79151	0.00000	0.76767	
O2	0.94381	-0.04266	0.56534	
C1	0.92705	0.05612	0.65309	
C3	0.94027	0.10829	0.80349	
H3	0.91030	0.10002	0.83432	-1.2000
C2	0.95687	0.08989	0.70670	
C26	0.82946	0.05412	0.45661	
C25	0.79943	0.08317	0.39019	
C5	0.96852	0.13871	0.85289	
H5	0.95758	0.15069	0.91727	-1.2000
C4	1.00149	0.10243	0.66068	
H4	1.01263	0.09035	0.59658	-1.2000
C7	1.01322	0.15155	0.80699	
C9	1.06767	0.20841	0.90492	
C10	1.09894	0.23821	0.96510	
C24	0.81745	0.09792	0.29204	
H24	0.84906	0.09034	0.26875	-1.2000
C6	1.02931	0.13302	0.71078	
H6	1.05922	0.14138	0.67984	-1.2000
C11	1.06974	0.26141	1.04742	
H11A	1.05220	0.24179	1.09317	-1.2000
H11B	1.04509	0.27827	1.01060	-1.2000
C12	1.13953	0.21369	1.02755	
H12A	1.12421	0.19633	1.08245	-1.2000
H12B	1.15771	0.19600	0.97778	-1.2000
C17	1.15434	0.28935	1.07257	
C14	1.10180	0.28931	1.11887	
H14A	1.10211	0.27899	1.19283	-1.2000
H14B	1.08850	0.31726	1.11939	-1.2000
C23	0.75279	0.09457	0.42293	
H23	0.74033	0.08496	0.48871	-1.2000
C22	0.78854	0.12392	0.22853	

Annexes

H22	0.80125	0.13406	0.16352	-1.2000
C18	0.68570	0.18237	0.13685	
C21	0.72416	0.12023	0.35898	
H21	0.69259	0.12792	0.38227	-1.2000
C19	0.71061	0.16064	0.19195	
C15	1.17523	0.24479	1.08138	
H15A	1.17965	0.23757	1.15722	-1.2000
H15B	1.20745	0.24343	1.04613	-1.2000
C16	1.15292	0.30188	0.95358	
H16A	1.18653	0.30545	0.92660	-1.2000
H16B	1.13550	0.32804	0.94583	-1.2000
C20	0.74195	0.13479	0.25986	
C13	1.12600	0.26789	0.88703	
H13A	1.10220	0.28057	0.83806	-1.2000
H13B	1.14998	0.25259	0.84397	-1.2000
C8	1.04295	0.18299	0.86006	
O4	0.86948	0.04245	0.41488	

Anisotropic displacement parameters, in Å²

Atome	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
CU2	0.03080	0.02104	0.03241	0.00000	-0.01661	0.00000
CU1	0.03290	0.02175	0.03347	0.00000	-0.01641	0.00000
O6	0.03708	0.05448	0.05005	0.00000	-0.00437	0.00000
O1	0.04686	0.03876	0.04450	-0.01469	-0.01395	-0.00887
O3	0.04530	0.03609	0.04530	0.01172	-0.01306	0.00756
O5	0.08224	0.10907	0.04856	0.00000	0.01340	0.00000
O2	0.05360	0.05120	0.06631	0.02324	-0.00023	0.03411
C1	0.03983	0.02515	0.04216	0.00079	-0.02203	-0.00214
C3	0.04030	0.03618	0.05460	-0.00431	-0.00727	-0.01186
C2	0.04056	0.03046	0.04287	-0.00469	-0.01746	-0.00640
C26	0.04292	0.02743	0.04120	0.00390	-0.01670	-0.00364
C25	0.05999	0.03912	0.04017	0.01793	-0.02133	0.00074
C5	0.04824	0.03915	0.05263	-0.00374	-0.01094	-0.01690
C4	0.05806	0.04333	0.04679	-0.01768	-0.00783	-0.01557
C7	0.04944	0.03268	0.04437	-0.00781	-0.01799	-0.01038
C9	0.05707	0.04548	0.03889	-0.01945	-0.01287	-0.00485
C10	0.05861	0.04532	0.03890	-0.02645	-0.01313	-0.00608
C24	0.06238	0.06850	0.05518	0.02837	-0.01101	0.01580
C6	0.05255	0.05641	0.05314	-0.02562	-0.00401	-0.01547
C11	0.06061	0.09375	0.11262	-0.01375	-0.01299	-0.06424
C12	0.06634	0.06122	0.09619	-0.00911	-0.02459	-0.02583
C17	0.09720	0.06863	0.04098	-0.05388	-0.01975	-0.00114
C14	0.07546	0.05896	0.07577	-0.00879	-0.02273	-0.03286
C23	0.06868	0.07976	0.06818	0.04059	-0.00191	0.02368
C22	0.10237	0.06913	0.05222	0.04236	-0.01791	0.01233
C18	0.10331	0.08028	0.05327	0.05676	-0.02430	0.00049
C21	0.08183	0.10915	0.07638	0.06285	-0.00863	0.02868
C19	0.12460	0.07301	0.06185	0.06433	-0.03093	0.00606
C15	0.04998	0.08960	0.06071	-0.02428	-0.00799	-0.02490
C16	0.21029	0.11351	0.05553	-0.12899	-0.05077	0.02245
C20	0.09219	0.06186	0.05421	0.04596	-0.03162	-0.00005
C13	0.20680	0.11414	0.05686	-0.12112	-0.04733	0.01898
C8	0.05366	0.04179	0.04131	-0.01168	-0.01395	-0.00831
O4	0.05736	0.07845	0.06369	0.03773	0.00300	0.03629
C501	0.06726	0.10120	0.09501	0.00000	-0.01479	0.00000
C502	0.07778	0.19407	0.05175	0.00000	-0.00754	0.00000
C503	0.04046	0.15503	0.12111	0.00000	0.01816	0.00000
C504	0.04790	0.26356	0.03047	0.00000	-0.02196	0.00000
C505	0.07733	0.32652	0.02380	0.00000	0.00581	0.00000
C506	0.15096	0.13468	0.04085	0.00000	0.00269	0.00000
C507	0.02332	0.27703	0.03225	0.00031	-0.02184	-0.00630

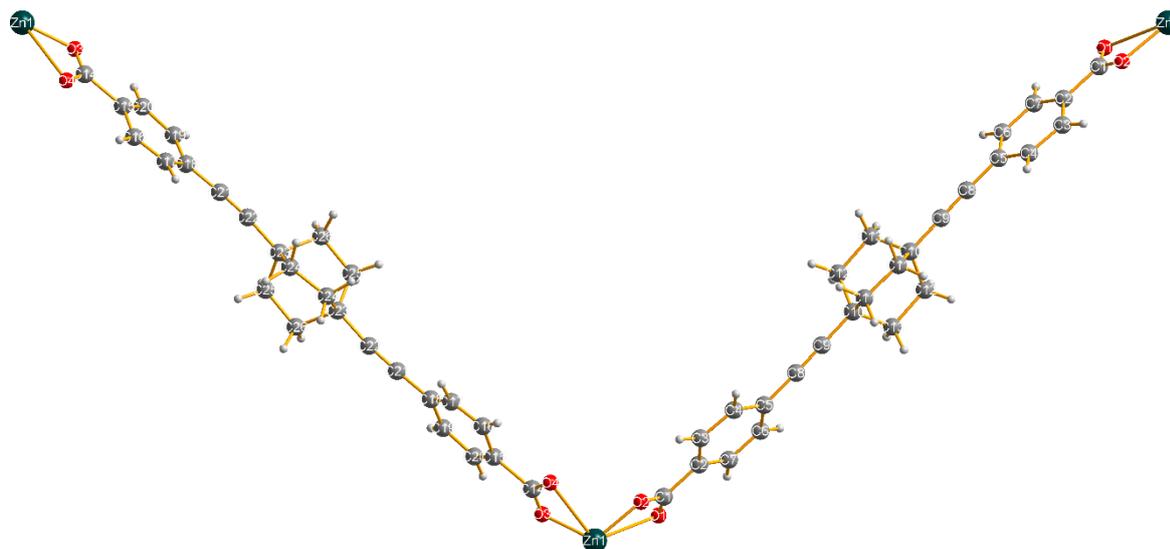
- Résolution de la structure cristalline du MOF de Zinc (II)

Table 1. Crystal data and structure refinement for dipacidZn.

Identification code	dipacidZn	
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₇ N ₆ O _{6.8} Zn	
Formula weight	563.71	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, C 1 2/c 1	
Unit cell dimensions	a = 36.24(1) Å	alpha = 90 deg.
	b = 13.497(2) Å	beta = 95.32(2) deg.
	c = 11.653(3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5675(2) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.320 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.909 mm ⁻¹	
F(000)	2339	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.05 mm	
Theta range for data collection	2.34 to 25.06 deg.	
Limiting indices	-38<=h<=42, -15<=k<=16, -13<=l<=13	
Reflections collected / unique	22600 / 4952 [R(int) = 0.1865]	
Completeness to theta = 25.06	98.5 %	

Annexes

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.956 and 0.784
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4952 / 6 / 354
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)] Fo]	R1 = 0.1692, wR2 = 0.3503 [2355
R indices (all data)	R1 = 0.2908, wR2 = 0.4140
Largest diff. peak and hole	1.906 and -1.089 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for dipacidZn.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	0.7926(6)	0.1045(17)	0.6608(18)	0.051(6)
C(2)	0.8260(5)	0.0968(16)	0.749(2)	0.054(6)
C(3)	0.8293(6)	0.0138(15)	0.8211(17)	0.060(7)
C(4)	0.8607(7)	0.0057(19)	0.898(3)	0.087(9)
C(5)	0.8876(5)	0.0797(18)	0.912(2)	0.058(6)
C(6)	0.8822(6)	0.165(2)	0.841(2)	0.078(8)
C(7)	0.8523(7)	0.1711(17)	0.762(2)	0.065(6)
C(8)	0.9181(6)	0.079(2)	0.9998(18)	0.068(7)
C(9)	0.9428(6)	0.0791(18)	1.076(2)	0.068(7)
C(10)	0.9726(5)	0.0777(17)	1.1675(17)	0.051(5)
C(11)	0.9839(8)	-0.029(2)	1.205(3)	0.100(10)
C(12)	0.9629(9)	0.129(3)	1.273(3)	0.139(16)
C(13)	1.0058(8)	0.124(3)	1.126(2)	0.120(13)
C(14)	0.6783(5)	0.0213(17)	0.6820(16)	0.045(5)
C(15)	0.6476(4)	0.0395(15)	0.7696(16)	0.039(4)
C(16)	0.6403(6)	-0.0290(16)	0.854(2)	0.057(6)
C(17)	0.6148(5)	-0.0062(18)	0.921(2)	0.062(6)
C(18)	0.5972(5)	0.0836(16)	0.9279(16)	0.043(5)
C(19)	0.6056(6)	0.1570(19)	0.849(2)	0.063(6)
C(20)	0.6305(6)	0.1326(15)	0.7710(18)	0.052(5)
C(21)	0.5699(6)	0.1007(19)	1.005(2)	0.065(7)
C(22)	0.5477(6)	0.1106(17)	1.074(2)	0.065(7)
C(23)	0.5231(6)	0.1137(15)	1.1705(19)	0.055(6)
C(24)	0.5149(6)	0.0076(17)	1.210(2)	0.068(7)
C(25)	0.5382(7)	0.167(2)	1.273(2)	0.079(8)
C(26)	0.4852(6)	0.160(2)	1.126(2)	0.075(7)
C(27)	0.7062(5)	-0.1569(13)	0.4632(16)	0.039(5)
C(28)	0.6830(6)	-0.3285(15)	0.4335(18)	0.054(6)
C(29)	0.7304(5)	-0.2506(15)	0.3132(15)	0.045(5)
O(1)	0.7863(5)	0.1825(11)	0.6094(14)	0.076(5)
O(2)	0.7722(3)	0.0266(11)	0.6467(11)	0.049(3)

Annexes

O (3)	0.6849 (4)	0.0850 (11)	0.6129 (12)	0.055 (4)
O (4)	0.6947 (4)	-0.0599 (12)	0.6993 (12)	0.058 (4)
O (5)	0.7259 (3)	-0.0838 (9)	0.4502 (9)	0.035 (3)
O (6)	0.7295 (4)	0.1259 (9)	0.4011 (11)	0.050 (3)
O (7)	0.7285 (8)	-0.033 (3)	0.333 (2)	0.055 (8)
O (8)	0.7268 (10)	0.055 (3)	0.237 (3)	0.057 (8)
Zn (1)	0.72863 (6)	0.04105 (16)	0.54080 (18)	0.0348 (6)
N (1)	0.7066 (4)	-0.2412 (12)	0.4086 (15)	0.046 (4)
H (3)	0.8109	-0.0344	0.8178	0.072
H (4)	0.8639	-0.0516	0.9423	0.105
H (6)	0.8992	0.2162	0.8482	0.093
H (7)	0.8493	0.2273	0.7162	0.078
H (11A)	0.9630	-0.0620	1.2348	0.120
H (11B)	0.9904	-0.0660	1.1383	0.120
H (12A)	0.9406	0.0992	1.2985	0.167
H (12B)	0.9574	0.1979	1.2551	0.167
H (13A)	0.9999	0.1908	1.0984	0.144
H (13B)	1.0141	0.0862	1.0629	0.144
H (16)	0.6532	-0.0886	0.8622	0.068
H (17)	0.6077	-0.0561	0.9696	0.074
H (19)	0.5949	0.2195	0.8488	0.076
H (20)	0.6363	0.1797	0.7172	0.062
H (24A)	0.5075	-0.0332	1.1436	0.081
H (24B)	0.5373	-0.0208	1.2492	0.081
H (25A)	0.5409	0.2366	1.2537	0.095
H (25B)	0.5628	0.1416	1.2972	0.095
H (26A)	0.4889	0.2255	1.0948	0.090
H (26B)	0.4728	0.1192	1.0661	0.090
H (27)	0.6892	-0.1511	0.5179	0.047
H (28A)	0.6637	-0.3075	0.4790	0.081
H (28B)	0.6980	-0.3776	0.4751	0.081
H (28C)	0.6722	-0.3562	0.3623	0.081
H (29A)	0.7154	-0.2484	0.2410	0.067
H (29B)	0.7435	-0.3126	0.3198	0.067
H (29C)	0.7479	-0.1971	0.3168	0.067

Table 3. Bond lengths [Å] for dipacidZn.

C (1)–O (1)	1.22 (2)
C (1)–O (2)	1.29 (2)
C (1)–C (2)	1.51 (3)
C (2)–C (7)	1.38 (3)
C (2)–C (3)	1.40 (3)
C (3)–C (4)	1.38 (3)
C (3)–H (3)	0.9300
C (4)–C (5)	1.40 (3)
C (4)–H (4)	0.9300
C (5)–C (6)	1.42 (3)
C (5)–C (8)	1.44 (3)
C (6)–C (7)	1.35 (3)
C (6)–H (6)	0.9300
C (7)–H (7)	0.9300
C (8)–C (9)	1.20 (3)
C (9)–C (10)	1.44 (3)

C(10)-C(13)	1.48(3)
C(10)-C(12)	1.48(3)
C(10)-C(11)	1.55(3)
C(11)-C(11)#1	1.50(5)
C(11)-H(11A)	0.9700
C(11)-H(11B)	0.9700
C(12)-C(13)#1	1.55(3)
C(12)-H(12A)	0.9700
C(12)-H(12B)	0.9700
C(13)-C(12)#1	1.55(3)
C(13)-H(13A)	0.9700
C(13)-H(13B)	0.9700
C(14)-O(3)	1.22(2)
C(14)-O(4)	1.25(2)
C(14)-C(15)	1.60(2)
C(15)-C(16)	1.39(3)
C(15)-C(20)	1.40(3)
C(16)-C(17)	1.30(3)
C(16)-H(16)	0.9300
C(17)-C(18)	1.38(3)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-C(19)	1.41(3)
C(18)-C(21)	1.42(3)
C(19)-C(20)	1.38(3)
C(19)-H(19)	0.9300
C(20)-H(20)	0.9300
C(21)-C(22)	1.20(3)
C(22)-C(23)	1.50(3)
C(23)-C(25)	1.46(3)
C(23)-C(24)	1.54(3)
C(23)-C(26)	1.55(3)
C(24)-C(24)#2	1.49(4)
C(24)-H(24A)	0.9700
C(24)-H(24B)	0.9700
C(25)-C(26)#2	1.51(3)
C(25)-H(25A)	0.9700
C(25)-H(25B)	0.9700
C(26)-C(25)#2	1.51(3)
C(26)-H(26A)	0.9700
C(26)-H(26B)	0.9700
C(27)-O(5)	1.24(2)
C(27)-N(1)	1.31(2)
C(27)-H(27)	0.9300
C(28)-N(1)	1.50(2)
C(28)-H(28A)	0.9600
C(28)-H(28B)	0.9600
C(28)-H(28C)	0.9600
C(29)-N(1)	1.48(2)
C(29)-H(29A)	0.9600
C(29)-H(29B)	0.9600
C(29)-H(29C)	0.9600
O(2)-Zn(1)	1.921(12)
O(3)-Zn(1)	1.953(13)
O(4)-O(8)#3	1.21(3)
O(5)-O(7)	1.54(3)
O(5)-Zn(1)	1.986(12)
O(6)-Zn(1)	1.993(13)
O(7)-O(8)	1.63(5)

O(8)-O(4) #4 1.21(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, y, -z+5/2$ #2 $-x+1, y, -z+5/2$
 #3 $x, -y, z+1/2$ #4 $x, -y, z-1/2$

Table 4. Bond angles [deg] for dipacidZn.

O(1)-C(1)-O(2)	124(2)
O(1)-C(1)-C(2)	120(2)
O(2)-C(1)-C(2)	116.4(17)
C(7)-C(2)-C(3)	119.4(19)
C(7)-C(2)-C(1)	122(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.8(18)
C(4)-C(3)-C(2)	118(2)
C(4)-C(3)-H(3)	120.9
C(2)-C(3)-H(3)	120.9
C(3)-C(4)-C(5)	123(2)
C(3)-C(4)-H(4)	118.7
C(5)-C(4)-H(4)	118.7
C(4)-C(5)-C(6)	117(2)
C(4)-C(5)-C(8)	124(2)
C(6)-C(5)-C(8)	119(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120(2)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8
C(5)-C(6)-H(6)	119.8
C(6)-C(7)-C(2)	122(2)
C(6)-C(7)-H(7)	119.0
C(2)-C(7)-H(7)	119.0
C(9)-C(8)-C(5)	178(2)
C(8)-C(9)-C(10)	179(3)
C(9)-C(10)-C(13)	109(2)
C(9)-C(10)-C(12)	113(2)
C(13)-C(10)-C(12)	110(2)
C(9)-C(10)-C(11)	112.4(19)
C(13)-C(10)-C(11)	106(2)
C(12)-C(10)-C(11)	106(2)
C(11) #1-C(11)-C(10)	111.5(11)
C(11) #1-C(11)-H(11A)	109.3
C(10)-C(11)-H(11A)	109.3
C(11) #1-C(11)-H(11B)	109.3
C(10)-C(11)-H(11B)	109.3
H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(10)-C(12)-C(13) #1	113(2)
C(10)-C(12)-H(12A)	108.9
C(13) #1-C(12)-H(12A)	108.9
C(10)-C(12)-H(12B)	108.9
C(13) #1-C(12)-H(12B)	108.9
H(12A)-C(12)-H(12B)	107.7
C(10)-C(13)-C(12) #1	109(2)
C(10)-C(13)-H(13A)	109.8
C(12) #1-C(13)-H(13A)	109.8
C(10)-C(13)-H(13B)	109.8
C(12) #1-C(13)-H(13B)	109.8
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.2

O(3)-C(14)-O(4)	127(2)
O(3)-C(14)-C(15)	120.4(18)
O(4)-C(14)-C(15)	112.3(18)
C(16)-C(15)-C(20)	118.4(16)
C(16)-C(15)-C(14)	122.5(17)
C(20)-C(15)-C(14)	118.6(17)
C(17)-C(16)-C(15)	117(2)
C(17)-C(16)-H(16)	121.4
C(15)-C(16)-H(16)	121.4
C(16)-C(17)-C(18)	127(2)
C(16)-C(17)-H(17)	116.5
C(18)-C(17)-H(17)	116.5
C(17)-C(18)-C(19)	116.8(17)
C(17)-C(18)-C(21)	122(2)
C(19)-C(18)-C(21)	121(2)
C(20)-C(19)-C(18)	117(2)
C(20)-C(19)-H(19)	121.3
C(18)-C(19)-H(19)	121.3
C(19)-C(20)-C(15)	122.6(19)
C(19)-C(20)-H(20)	118.7
C(15)-C(20)-H(20)	118.7
C(22)-C(21)-C(18)	176(3)
C(21)-C(22)-C(23)	172(3)
C(25)-C(23)-C(22)	114.9(19)
C(25)-C(23)-C(24)	106(2)
C(22)-C(23)-C(24)	110.1(17)
C(25)-C(23)-C(26)	108.9(18)
C(22)-C(23)-C(26)	110(2)
C(24)-C(23)-C(26)	106.7(18)
C(24)#2-C(24)-C(23)	110.9(10)
C(24)#2-C(24)-H(24A)	109.5
C(23)-C(24)-H(24A)	109.5
C(24)#2-C(24)-H(24B)	109.5
C(23)-C(24)-H(24B)	109.5
H(24A)-C(24)-H(24B)	108.0
C(23)-C(25)-C(26)#2	114(2)
C(23)-C(25)-H(25A)	108.7
C(26)#2-C(25)-H(25A)	108.7
C(23)-C(25)-H(25B)	108.7
C(26)#2-C(25)-H(25B)	108.7
H(25A)-C(25)-H(25B)	107.6
C(25)#2-C(26)-C(23)	108.2(19)
C(25)#2-C(26)-H(26A)	110.1
C(23)-C(26)-H(26A)	110.1
C(25)#2-C(26)-H(26B)	110.1
C(23)-C(26)-H(26B)	110.1
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.4
O(5)-C(27)-N(1)	127.2(17)
O(5)-C(27)-H(27)	116.4
N(1)-C(27)-H(27)	116.4
N(1)-C(28)-H(28A)	109.5
N(1)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5
N(1)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5
N(1)-C(29)-H(29A)	109.5
N(1)-C(29)-H(29B)	109.5

Annexes

H(29A)-C(29)-H(29B)	109.5
N(1)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29C)	109.5
H(29B)-C(29)-H(29C)	109.5
C(1)-O(2)-Zn(1)	115.3(12)
C(14)-O(3)-Zn(1)	106.7(13)
O(8)#3-O(4)-C(14)	116(3)
C(27)-O(5)-O(7)	123.1(18)
C(27)-O(5)-Zn(1)	127.7(11)
O(7)-O(5)-Zn(1)	95.3(16)
O(5)-O(7)-O(8)	159(3)
O(4)#4-O(8)-O(7)	106(3)
O(2)-Zn(1)-O(3)	113.9(6)
O(2)-Zn(1)-O(5)	104.6(5)
O(3)-Zn(1)-O(5)	119.0(6)
O(2)-Zn(1)-O(6)	120.6(6)
O(3)-Zn(1)-O(6)	104.6(6)
O(5)-Zn(1)-O(6)	93.2(5)
C(27)-N(1)-C(29)	118.4(16)
C(27)-N(1)-C(28)	124.0(16)
C(29)-N(1)-C(28)	117.5(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

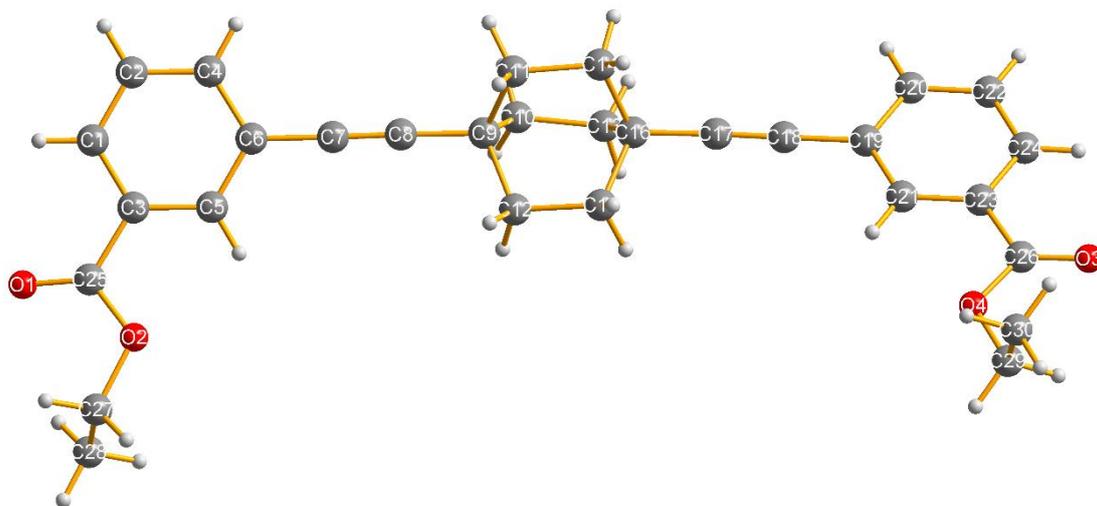
#1 $-x+2, y, -z+5/2$ #2 $-x+1, y, -z+5/2$
 #3 $x, -y, z+1/2$ #4 $x, -y, z-1/2$

Table 5. Anisotropic displacement parameters for dipacidZn.
 The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.052(13)	0.048(14)	0.055(14)	0.016(11)	0.006(10)	0.021(11)
C(2)	0.034(11)	0.049(13)	0.077(16)	-0.007(12)	-0.009(10)	-0.017(10)
C(3)	0.083(16)	0.049(14)	0.042(12)	0.016(10)	-0.025(11)	-0.035(12)
C(4)	0.073(17)	0.053(15)	0.13(3)	-0.022(16)	-0.041(17)	0.028(14)
C(5)	0.031(11)	0.070(16)	0.074(16)	0.012(13)	0.008(10)	0.019(11)
C(6)	0.038(13)	0.14(3)	0.056(15)	0.021(16)	-0.001(11)	-0.022(14)
C(7)	0.079(17)	0.049(14)	0.067(16)	0.009(12)	0.001(13)	0.000(13)
C(8)	0.047(13)	0.11(2)	0.040(12)	-0.028(13)	-0.011(10)	0.019(13)
C(9)	0.055(14)	0.080(17)	0.065(16)	-0.006(13)	-0.022(12)	-0.004(12)
C(10)	0.036(11)	0.073(15)	0.043(12)	-0.005(11)	-0.005(9)	-0.005(10)
C(11)	0.10(2)	0.08(2)	0.11(2)	-0.006(19)	-0.044(18)	0.002(18)
C(12)	0.12(3)	0.15(3)	0.14(3)	-0.06(3)	-0.07(2)	0.10(2)
C(13)	0.13(3)	0.18(3)	0.049(17)	0.044(19)	-0.046(17)	-0.05(2)
C(14)	0.039(11)	0.060(15)	0.033(11)	-0.006(10)	-0.016(8)	0.007(11)
C(15)	0.024(9)	0.045(11)	0.048(11)	0.002(10)	0.008(8)	0.015(9)
C(16)	0.051(12)	0.038(12)	0.081(16)	-0.006(12)	0.008(11)	0.009(10)
C(17)	0.039(12)	0.082(17)	0.068(15)	0.008(13)	0.024(11)	0.001(12)
C(18)	0.037(11)	0.062(13)	0.031(10)	-0.013(10)	0.013(8)	-0.002(10)
C(19)	0.051(13)	0.074(16)	0.068(16)	-0.010(13)	0.022(12)	0.015(12)
C(20)	0.065(14)	0.044(12)	0.051(13)	0.010(10)	0.032(11)	0.005(11)
C(21)	0.052(13)	0.085(18)	0.062(15)	-0.006(13)	0.022(12)	-0.028(13)

Annexes

C(22)	0.060(14)	0.062(15)	0.078(17)	0.003(13)	0.030(13)	0.006(12)
C(23)	0.070(15)	0.041(12)	0.058(14)	-0.022(11)	0.040(12)	-0.010(11)
C(24)	0.062(15)	0.072(16)	0.075(17)	0.009(13)	0.038(13)	-0.002(12)
C(25)	0.079(18)	0.10(2)	0.066(17)	-0.019(15)	0.027(14)	-0.017(15)
C(26)	0.067(16)	0.09(2)	0.065(16)	0.000(15)	0.013(13)	0.006(15)
C(27)	0.036(10)	0.032(11)	0.049(12)	-0.008(9)	0.010(9)	0.013(9)
C(28)	0.061(13)	0.047(13)	0.057(14)	0.000(11)	0.028(11)	-0.011(11)
C(29)	0.043(11)	0.060(13)	0.031(10)	-0.025(10)	0.006(8)	0.008(10)
O(1)	0.099(13)	0.043(9)	0.078(12)	0.005(9)	-0.037(10)	0.003(9)
O(2)	0.041(8)	0.058(9)	0.045(8)	0.000(7)	-0.005(6)	0.002(7)
O(3)	0.055(9)	0.061(9)	0.051(9)	0.009(8)	0.016(7)	0.006(7)
O(4)	0.047(9)	0.076(12)	0.048(9)	-0.018(8)	-0.007(7)	0.004(8)
O(5)	0.046(7)	0.031(7)	0.027(7)	0.003(5)	0.002(5)	-0.006(6)
O(6)	0.065(9)	0.044(8)	0.041(8)	0.006(7)	0.010(7)	-0.003(7)
O(7)	0.051(16)	0.11(2)	0.006(11)	0.011(15)	0.006(11)	-0.001(17)
O(8)	0.057(16)	0.09(2)	0.021(13)	-0.007(15)	0.016(12)	-0.003(17)
Zn(1)	0.0350(11)	0.0407(12)	0.0292(10)	-0.0058(11)	0.0049(8)	0.0000(11)
N(1)	0.021(8)	0.043(10)	0.076(12)	-0.015(9)	0.007(7)	0.010(7)

- Résolution de la structure cristalline du BCO(*m*-benzoate d'éthyle)₂Table 1. Crystal data and structure refinement for BCO(*m*-benzoate d'éthyle)₂.

Identification code	sad	
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₀ O ₄	
Formula weight	454.54	
Temperature	200 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic, P 2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 9.4109 (10) Å	alpha = 90 deg.
	b = 9.1681 (3) Å	beta = 92.057 (10) deg.
	c = 28.392 (3) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2448.1 (4) Å ³	
Z, Calculated density	4, 1.233 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹	
F(000)	968	
Crystal size	0.75 x 0.50 x 0.50 mm	
Theta range for data collection	2.26 to 29.67 deg.	
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 11, -37 ≤ l ≤ 39	
Reflections collected / unique	19835 / 5279 [R(int) = 0.0240]	
Completeness to theta = 20.00	98.9 %	

Annexes

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.960 and 0.832
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5279 / 0 / 307
Goodness-of-fit on F ²	1.216
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1589
R indices (all data)	R1 = 0.0789, wR2 = 0.1862
Largest diff. peak and hole	0.450 and -0.548 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for BCO(m-benzoate d' thyle)2. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(2)	0.57447(14)	0.19199(17)	0.08613(4)	0.0347(4)
C(7)	0.95176(18)	0.4405(2)	0.18648(6)	0.0220(4)
O(1)	0.38942(14)	0.15489(17)	0.13263(5)	0.0359(4)
C(8)	1.06334(19)	0.4982(2)	0.18002(6)	0.0239(4)
C(16)	1.44134(18)	0.6947(2)	0.15383(6)	0.0238(4)
C(6)	0.82093(18)	0.3665(2)	0.19503(6)	0.0194(4)
C(18)	1.68685(19)	0.8198(2)	0.13287(6)	0.0267(4)
C(21)	1.88956(19)	0.8416(2)	0.08107(6)	0.0256(4)
C(5)	0.73130(18)	0.3199(2)	0.15769(6)	0.0209(4)
C(4)	0.78327(19)	0.3340(2)	0.24109(6)	0.0242(4)
C(3)	0.60832(18)	0.2428(2)	0.16644(6)	0.0209(4)
O(4)	2.02912(15)	0.75418(18)	0.00305(5)	0.0374(4)
C(25)	0.51072(19)	0.1922(2)	0.12745(6)	0.0239(4)
C(9)	1.19948(17)	0.5691(2)	0.17097(6)	0.0215(4)
C(19)	1.81954(18)	0.8867(2)	0.12105(6)	0.0241(4)
C(2)	0.6617(2)	0.2561(2)	0.24943(6)	0.0270(4)
O(3)	2.21291(17)	0.9037(2)	0.01903(6)	0.0528(5)
C(23)	2.01726(18)	0.9064(2)	0.06958(6)	0.0250(4)
C(24)	2.07569(19)	1.0171(2)	0.09771(7)	0.0272(4)
C(17)	1.57716(19)	0.7642(2)	0.14297(6)	0.0275(4)
C(20)	1.88076(19)	0.9961(2)	0.14946(6)	0.0264(4)
C(1)	0.57334(19)	0.2098(2)	0.21232(6)	0.0237(4)
C(11)	1.31907(19)	0.5064(2)	0.20328(7)	0.0313(5)
C(22)	2.0075(2)	1.0608(2)	0.13763(7)	0.0289(4)
C(15)	1.3898(2)	0.5997(3)	0.11175(7)	0.0484(7)
C(26)	2.0978(2)	0.8570(2)	0.02833(6)	0.0306(5)
C(14)	1.4564(2)	0.5949(2)	0.19749(7)	0.0339(5)
C(10)	1.1911(2)	0.7341(2)	0.17958(8)	0.0312(5)
C(12)	1.2392(2)	0.5427(3)	0.11965(6)	0.0385(5)
C(27)	0.4933(2)	0.1328(3)	0.04595(7)	0.0428(6)
C(29)	2.1035(2)	0.6951(3)	-0.03678(7)	0.0395(5)
C(30)	2.1985(3)	0.5719(3)	-0.02155(8)	0.0489(6)

Annexes

C (13)	1.3287 (2)	0.8085 (3)	0.16396 (9)	0.0417 (6)
C (28)	0.4002 (3)	0.2466 (4)	0.02343 (9)	0.0630 (8)
H (21)	1.8499	0.7664	0.0617	0.031
H (5)	0.7548	0.3412	0.1262	0.025
H (4)	0.8423	0.3660	0.2669	0.029
H (2)	0.6382	0.2339	0.2809	0.032
H (24)	2.1621	1.0625	0.0895	0.033
H (20)	1.8350	1.0262	0.1771	0.032
H (1)	0.4896	0.1560	0.2182	0.028
H (11A)	1.3359	0.4030	0.1951	0.038
H (11B)	1.2907	0.5105	0.2365	0.038
H (22)	2.0477	1.1356	0.1570	0.035
H (15A)	1.3899	0.6582	0.0824	0.058
H (15B)	1.4555	0.5164	0.1081	0.058
H (14A)	1.5375	0.5275	0.1939	0.041
H (14B)	1.4758	0.6549	0.2260	0.041
H (10A)	1.1781	0.7530	0.2135	0.037
H (10B)	1.1084	0.7751	0.1616	0.037
H (12A)	1.2347	0.4371	0.1126	0.046
H (12B)	1.1705	0.5934	0.0981	0.046
H (27A)	0.4339	0.0507	0.0565	0.051
H (27B)	0.5594	0.0947	0.0225	0.051
H (29A)	2.1610	0.7730	-0.0510	0.047
H (29B)	2.0334	0.6602	-0.0610	0.047
H (30A)	2.2476	0.5340	-0.0488	0.073
H (30B)	2.1414	0.4941	-0.0080	0.073
H (30C)	2.2687	0.6068	0.0022	0.073
H (13A)	1.3080	0.8673	0.1353	0.050
H (13B)	1.3648	0.8750	0.1891	0.050
H (28A)	0.3467	0.2041	-0.0035	0.094
H (28B)	0.4590	0.3272	0.0125	0.094
H (28C)	0.3337	0.2833	0.0464	0.094

Table 3. Bond lengths [Å] for BCO(m-benzoate d'éthyle)2.

O (2) -C (25)	1.337 (2)
O (2) -C (27)	1.455 (2)
C (7) -C (8)	1.196 (3)
C (7) -C (6)	1.434 (2)
O (1) -C (25)	1.206 (2)
C (8) -C (9)	1.467 (2)
C (16) -C (17)	1.471 (3)
C (16) -C (13)	1.522 (3)
C (16) -C (15)	1.542 (3)
C (16) -C (14)	1.543 (3)
C (6) -C (5)	1.398 (2)
C (6) -C (4)	1.399 (2)
C (18) -C (17)	1.195 (3)
C (18) -C (19)	1.442 (2)
C (21) -C (23)	1.390 (3)
C (21) -C (19)	1.396 (2)
C (21) -H (21)	0.9500
C (5) -C (3)	1.386 (2)
C (5) -H (5)	0.9500

C(4)-C(2)	1.376(3)
C(4)-H(4)	0.9500
C(3)-C(1)	1.388(2)
C(3)-C(25)	1.487(2)
O(4)-C(26)	1.337(3)
O(4)-C(29)	1.456(2)
C(9)-C(10)	1.534(3)
C(9)-C(12)	1.537(2)
C(9)-C(11)	1.538(2)
C(19)-C(20)	1.398(3)
C(2)-C(1)	1.385(3)
C(2)-H(2)	0.9500
O(3)-C(26)	1.202(2)
C(23)-C(24)	1.393(3)
C(23)-C(26)	1.489(3)
C(24)-C(22)	1.382(3)
C(24)-H(24)	0.9500
C(20)-C(22)	1.384(3)
C(20)-H(20)	0.9500
C(1)-H(1)	0.9500
C(11)-C(14)	1.540(3)
C(11)-H(11A)	0.9900
C(11)-H(11B)	0.9900
C(22)-H(22)	0.9500
C(15)-C(12)	1.535(3)
C(15)-H(15A)	0.9900
C(15)-H(15B)	0.9900
C(14)-H(14A)	0.9900
C(14)-H(14B)	0.9900
C(10)-C(13)	1.543(3)
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(12)-H(12A)	0.9900
C(12)-H(12B)	0.9900
C(27)-C(28)	1.492(4)
C(27)-H(27A)	0.9900
C(27)-H(27B)	0.9900
C(29)-C(30)	1.495(3)
C(29)-H(29A)	0.9900
C(29)-H(29B)	0.9900
C(30)-H(30A)	0.9800
C(30)-H(30B)	0.9800
C(30)-H(30C)	0.9800
C(13)-H(13A)	0.9900
C(13)-H(13B)	0.9900
C(28)-H(28A)	0.9800
C(28)-H(28B)	0.9800
C(28)-H(28C)	0.9800

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 4. Bond angles [deg] for BCO(m-benzoate d'éthyle)2.

C(25)-O(2)-C(27)	116.68(15)
------------------	------------

C (8) -C (7) -C (6)	177.8 (2)
C (7) -C (8) -C (9)	178.75 (17)
C (17) -C (16) -C (13)	111.02 (17)
C (17) -C (16) -C (15)	109.48 (15)
C (13) -C (16) -C (15)	109.36 (18)
C (17) -C (16) -C (14)	111.71 (15)
C (13) -C (16) -C (14)	107.43 (16)
C (15) -C (16) -C (14)	107.74 (18)
C (5) -C (6) -C (4)	118.53 (16)
C (5) -C (6) -C (7)	120.98 (15)
C (4) -C (6) -C (7)	120.44 (15)
C (17) -C (18) -C (19)	179.56 (19)
C (23) -C (21) -C (19)	120.09 (17)
C (23) -C (21) -H (21)	120.0
C (19) -C (21) -H (21)	120.0
C (3) -C (5) -C (6)	120.32 (15)
C (3) -C (5) -H (5)	119.8
C (6) -C (5) -H (5)	119.8
C (2) -C (4) -C (6)	120.76 (16)
C (2) -C (4) -H (4)	119.6
C (6) -C (4) -H (4)	119.6
C (5) -C (3) -C (1)	120.45 (15)
C (5) -C (3) -C (25)	121.54 (15)
C (1) -C (3) -C (25)	118.01 (16)
C (26) -O (4) -C (29)	116.23 (16)
O (1) -C (25) -O (2)	124.29 (16)
O (1) -C (25) -C (3)	124.04 (16)
O (2) -C (25) -C (3)	111.66 (15)
C (8) -C (9) -C (10)	111.02 (15)
C (8) -C (9) -C (12)	109.87 (14)
C (10) -C (9) -C (12)	108.78 (17)
C (8) -C (9) -C (11)	110.78 (15)
C (10) -C (9) -C (11)	108.32 (15)
C (12) -C (9) -C (11)	107.99 (16)
C (21) -C (19) -C (20)	119.03 (16)
C (21) -C (19) -C (18)	120.08 (17)
C (20) -C (19) -C (18)	120.89 (16)
C (4) -C (2) -C (1)	120.53 (15)
C (4) -C (2) -H (2)	119.7
C (1) -C (2) -H (2)	119.7
C (21) -C (23) -C (24)	120.27 (17)
C (21) -C (23) -C (26)	121.57 (17)
C (24) -C (23) -C (26)	118.12 (17)
C (22) -C (24) -C (23)	119.76 (17)
C (22) -C (24) -H (24)	120.1
C (23) -C (24) -H (24)	120.1
C (18) -C (17) -C (16)	178.21 (18)
C (22) -C (20) -C (19)	120.56 (17)
C (22) -C (20) -H (20)	119.7
C (19) -C (20) -H (20)	119.7
C (2) -C (1) -C (3)	119.40 (16)
C (2) -C (1) -H (1)	120.3
C (3) -C (1) -H (1)	120.3
C (9) -C (11) -C (14)	109.78 (15)
C (9) -C (11) -H (11A)	109.7
C (14) -C (11) -H (11A)	109.7
C (9) -C (11) -H (11B)	109.7
C (14) -C (11) -H (11B)	109.7

H(11A)-C(11)-H(11B)	108.2
C(24)-C(22)-C(20)	120.28(18)
C(24)-C(22)-H(22)	119.9
C(20)-C(22)-H(22)	119.9
C(12)-C(15)-C(16)	110.20(16)
C(12)-C(15)-H(15A)	109.6
C(16)-C(15)-H(15A)	109.6
C(12)-C(15)-H(15B)	109.6
C(16)-C(15)-H(15B)	109.6
H(15A)-C(15)-H(15B)	108.1
O(3)-C(26)-O(4)	123.71(18)
O(3)-C(26)-C(23)	123.55(19)
O(4)-C(26)-C(23)	112.73(16)
C(11)-C(14)-C(16)	110.17(14)
C(11)-C(14)-H(14A)	109.6
C(16)-C(14)-H(14A)	109.6
C(11)-C(14)-H(14B)	109.6
C(16)-C(14)-H(14B)	109.6
H(14A)-C(14)-H(14B)	108.1
C(9)-C(10)-C(13)	110.00(16)
C(9)-C(10)-H(10A)	109.7
C(13)-C(10)-H(10A)	109.7
C(9)-C(10)-H(10B)	109.7
C(13)-C(10)-H(10B)	109.7
H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2
C(15)-C(12)-C(9)	110.02(15)
C(15)-C(12)-H(12A)	109.7
C(9)-C(12)-H(12A)	109.7
C(15)-C(12)-H(12B)	109.7
C(9)-C(12)-H(12B)	109.7
H(12A)-C(12)-H(12B)	108.2
O(2)-C(27)-C(28)	111.0(2)
O(2)-C(27)-H(27A)	109.4
C(28)-C(27)-H(27A)	109.4
O(2)-C(27)-H(27B)	109.4
C(28)-C(27)-H(27B)	109.4
H(27A)-C(27)-H(27B)	108.0
O(4)-C(29)-C(30)	110.83(17)
O(4)-C(29)-H(29A)	109.5
C(30)-C(29)-H(29A)	109.5
O(4)-C(29)-H(29B)	109.5
C(30)-C(29)-H(29B)	109.5
H(29A)-C(29)-H(29B)	108.1
C(29)-C(30)-H(30A)	109.5
C(29)-C(30)-H(30B)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30B)	109.5
C(29)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30A)-C(30)-H(30C)	109.5
H(30B)-C(30)-H(30C)	109.5
C(16)-C(13)-C(10)	110.37(17)
C(16)-C(13)-H(13A)	109.6
C(10)-C(13)-H(13A)	109.6
C(16)-C(13)-H(13B)	109.6
C(10)-C(13)-H(13B)	109.6
H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1
C(27)-C(28)-H(28A)	109.5
C(27)-C(28)-H(28B)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28B)	109.5

Annexes

C(27)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28A)-C(28)-H(28C)	109.5
H(28B)-C(28)-H(28C)	109.5

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

Table 5. Anisotropic displacement parameters for BCO(m-benzoate d'éthyle)2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:
 $-2 \pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	0.0183(9)	0.0212(11)	0.0320(8)	0.0021(7)	0.0053(7)	-0.0037(7)
C(2)	0.0259(10)	0.0307(12)	0.0245(8)	0.0051(7)	0.0046(7)	-0.0013(8)
C(3)	0.0153(9)	0.0195(10)	0.0279(8)	-0.0012(6)	0.0012(6)	-0.0003(7)
C(4)	0.0212(9)	0.0266(11)	0.0247(8)	0.0009(7)	-0.0021(6)	-0.0005(8)
C(5)	0.0170(9)	0.0224(11)	0.0237(7)	-0.0013(6)	0.0034(6)	-0.0003(7)
C(6)	0.0138(8)	0.0170(10)	0.0276(8)	-0.0006(6)	0.0023(6)	-0.0004(7)
C(7)	0.0167(9)	0.0227(11)	0.0266(7)	-0.0023(7)	0.0008(6)	-0.0011(7)
C(8)	0.0186(9)	0.0247(11)	0.0284(8)	-0.0027(7)	0.0013(6)	-0.0014(8)
C(9)	0.0129(8)	0.0246(11)	0.0270(7)	-0.0010(7)	0.0022(6)	-0.0025(7)
C(10)	0.0178(10)	0.0237(12)	0.0527(11)	0.0033(8)	0.0091(8)	-0.0007(8)
C(11)	0.0183(10)	0.0302(12)	0.0451(10)	0.0104(8)	-0.0008(7)	-0.0032(8)
C(12)	0.0248(11)	0.0605(16)	0.0304(9)	-0.0111(9)	0.0054(7)	-0.0166(10)
C(13)	0.0200(11)	0.0288(13)	0.0769(15)	0.0115(11)	0.0101(10)	-0.0014(9)
C(14)	0.0186(10)	0.0363(13)	0.0463(10)	0.0102(9)	-0.0048(8)	-0.0043(9)
C(15)	0.0319(12)	0.083(2)	0.0314(9)	-0.0158(11)	0.0106(8)	-0.0256(12)
C(16)	0.0137(9)	0.0302(12)	0.0277(8)	0.0007(7)	0.0031(6)	-0.0042(7)
C(17)	0.0192(10)	0.0354(12)	0.0279(8)	0.0011(7)	0.0023(7)	-0.0022(8)
C(18)	0.0165(9)	0.0351(12)	0.0286(8)	0.0015(7)	0.0030(6)	-0.0038(8)
C(19)	0.0135(9)	0.0288(11)	0.0299(8)	0.0062(7)	0.0011(6)	-0.0007(7)
C(20)	0.0203(9)	0.0243(11)	0.0348(9)	0.0021(7)	0.0035(7)	0.0022(8)
C(21)	0.0169(9)	0.0327(12)	0.0270(8)	0.0017(7)	-0.0005(6)	-0.0046(8)
C(22)	0.0221(10)	0.0235(11)	0.0410(9)	-0.0015(8)	-0.0002(7)	-0.0020(8)
C(23)	0.0162(9)	0.0305(12)	0.0286(8)	0.0062(7)	0.0024(6)	-0.0003(8)
C(24)	0.0157(9)	0.0252(11)	0.0407(9)	0.0064(8)	0.0026(7)	-0.0025(8)
C(25)	0.0200(9)	0.0203(11)	0.0314(8)	-0.0029(7)	0.0010(7)	-0.0026(8)
C(26)	0.0231(10)	0.0386(13)	0.0305(8)	0.0051(8)	0.0049(7)	-0.0023(9)
C(27)	0.0300(12)	0.0639(17)	0.0342(10)	-0.0217(10)	-0.0020(8)	-0.0098(11)
C(28)	0.0528(17)	0.088(2)	0.0465(13)	-0.0031(13)	-0.0186(11)	-0.0099(15)
C(29)	0.0393(12)	0.0525(15)	0.0272(9)	-0.0031(9)	0.0075(8)	0.0003(11)
C(30)	0.0540(16)	0.0509(16)	0.0425(11)	0.0018(10)	0.0132(10)	0.0031(12)
O(1)	0.0207(7)	0.0454(10)	0.0417(7)	-0.0058(6)	0.0006(5)	-0.0124(6)
O(2)	0.0245(7)	0.0512(10)	0.0286(6)	-0.0127(6)	0.0012(5)	-0.0119(7)
O(3)	0.0342(9)	0.0688(13)	0.0570(9)	-0.0141(8)	0.0250(7)	-0.0215(9)
O(4)	0.0297(8)	0.0500(10)	0.0330(7)	-0.0065(6)	0.0086(6)	-0.0070(7)

Résolution de la structure cristalline du BCO(H-Phamide)

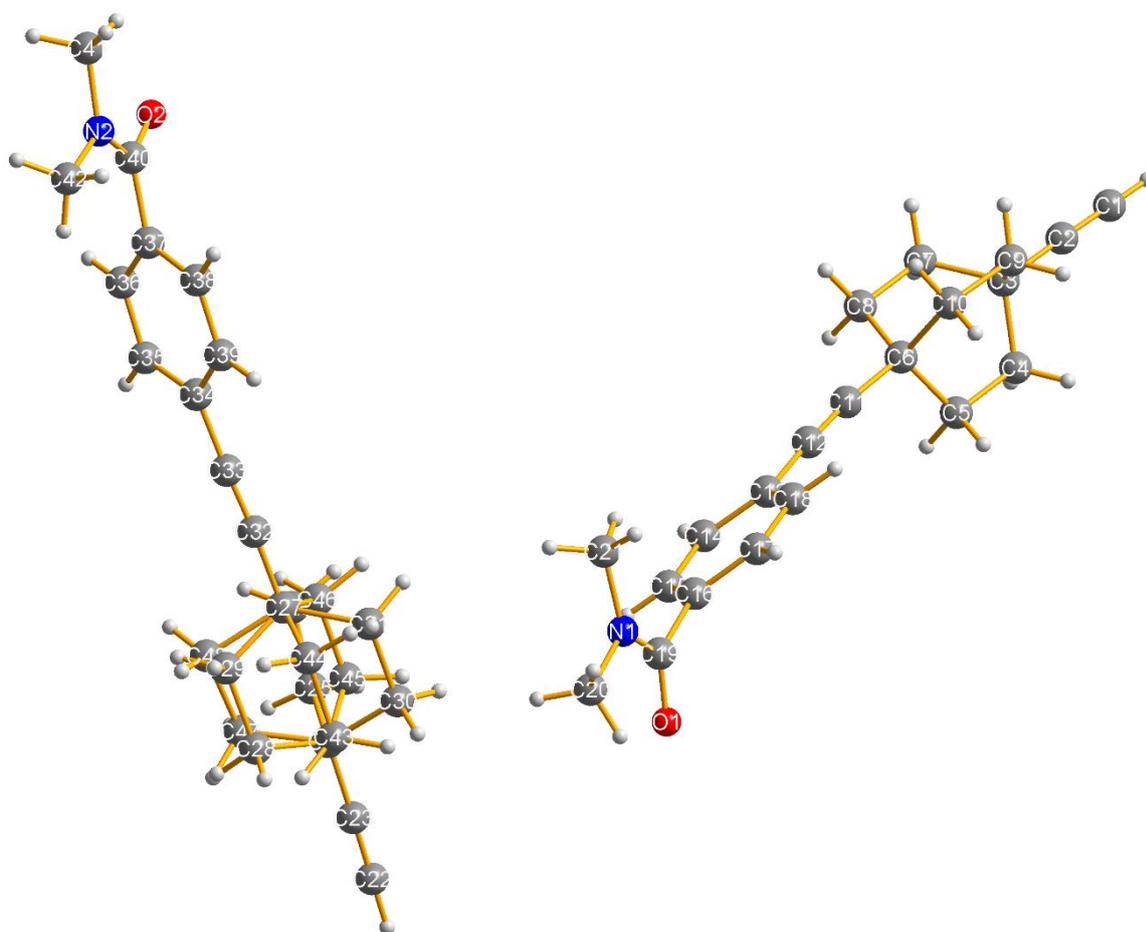


Table 1. Crystal data and structure refinement for BCO(H-Phamide).

Identification code	CL759
Empirical formula	C ₂₁ H ₂₃ N O
Formula weight	305.40
Temperature	293 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P -1
Unit cell dimensions	a = 6.6545 (8) Å alpha = 99.780 (10) deg. b = 12.2583 (7) Å beta = 95.960 (10) deg. c = 23.480 (3) Å gamma = 104.080 (10) deg.
Volume	1809.6 (3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.121 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.068 mm ⁻¹

Annexes

F(000)	656
Crystal size	0.49 x 0.21 x 0.11 mm
Theta range for data collection	2.23 to 28.04 deg.
Limiting indices	-8<=h<=8, -16<=k<=15, -30<=l<=31
Reflections collected / unique	49767 / 8591 [R(int) = 0.0798]
Completeness to theta = 27.00	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.993 and 0.813
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8591 / 1 / 467
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I>2sigma(I)] Fo]	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1466 [3965
R indices (all data)	R1 = 0.1765, wR2 = 0.1936
Largest diff. peak and hole	0.191 and -0.157 e.A ⁻³

Table 2. Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for **BCO(H-Phamide)**.

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1.5463(4)	0.8218(2)	-0.07816(12)	0.0681(7)
C(2)	1.4256(4)	0.79938(19)	-0.04606(11)	0.0567(6)
C(3)	1.2756(3)	0.76911(18)	-0.00578(10)	0.0499(5)
C(4)	1.3713(4)	0.7173(3)	0.04172(12)	0.0804(8)
C(5)	1.2182(4)	0.6840(2)	0.08358(11)	0.0697(7)
C(6)	1.0121(3)	0.71308(18)	0.06614(9)	0.0493(5)
C(7)	1.2094(5)	0.8731(2)	0.02340(13)	0.0814(9)
C(8)	1.0572(5)	0.8411(2)	0.06605(12)	0.0709(7)
C(9)	1.0774(4)	0.6796(2)	-0.03867(11)	0.0707(7)
C(10)	0.9204(4)	0.6492(2)	0.00293(10)	0.0624(6)
C(11)	0.8644(4)	0.67547(19)	0.10563(10)	0.0538(6)
C(12)	0.7479(4)	0.63508(19)	0.13683(10)	0.0538(6)
C(13)	0.6096(3)	0.57904(18)	0.17255(9)	0.0481(5)
C(14)	0.6102(4)	0.62802(19)	0.23040(10)	0.0561(6)
C(15)	0.4851(4)	0.56926(19)	0.26443(10)	0.0555(6)
C(16)	0.3539(3)	0.46066(19)	0.24196(9)	0.0485(5)
C(17)	0.3505(4)	0.4124(2)	0.18424(10)	0.0588(6)
C(18)	0.4763(4)	0.4702(2)	0.14992(10)	0.0581(6)
C(19)	0.2337(4)	0.3954(2)	0.28143(10)	0.0579(6)
C(20)	-0.0933(5)	0.2986(3)	0.30789(16)	0.1125(12)

Annexes

C(21)	-0.0971 (5)	0.4070 (3)	0.22837 (15)	0.0987 (10)
C(22)	-0.3790 (5)	1.3351 (3)	0.43032 (14)	0.1015 (11)
C(23)	-0.2591 (5)	1.3100 (3)	0.46270 (14)	0.0936 (10)
C(24)	-0.1082 (5)	1.2778 (3)	0.50241 (13)	0.0872 (9)
C(25)	-0.2039 (17)	1.1567 (8)	0.5125 (4)	0.086 (3)
C(26)	-0.0554 (15)	1.1270 (7)	0.5577 (4)	0.079 (3)
C(27)	0.1595 (5)	1.2194 (3)	0.57215 (13)	0.0829 (9)
C(28)	0.0799 (12)	1.2736 (15)	0.4765 (4)	0.174 (6)
C(29)	0.2296 (12)	1.2298 (12)	0.5155 (4)	0.174 (6)
C(30)	-0.0755 (13)	1.3539 (6)	0.5646 (3)	0.101 (2)
C(31)	0.0953 (14)	1.3259 (5)	0.6049 (3)	0.108 (3)
C(32)	0.3091 (5)	1.1810 (3)	0.60945 (13)	0.0844 (9)
C(33)	0.4264 (5)	1.1428 (2)	0.63698 (12)	0.0746 (8)
C(34)	0.5603 (4)	1.0947 (2)	0.67215 (11)	0.0612 (6)
C(35)	0.5391 (4)	0.9766 (2)	0.66103 (11)	0.0730 (7)
C(36)	0.6513 (4)	0.9287 (2)	0.69792 (11)	0.0644 (7)
C(37)	0.7903 (3)	0.99711 (19)	0.74577 (9)	0.0486 (5)
C(38)	0.8176 (4)	1.11493 (19)	0.75546 (10)	0.0531 (6)
C(39)	0.7034 (4)	1.1631 (2)	0.71922 (10)	0.0587 (6)
C(40)	0.8889 (4)	0.94265 (19)	0.78991 (10)	0.0533 (6)
C(41)	1.1926 (5)	0.9271 (3)	0.85052 (14)	0.0931 (10)
C(42)	1.2435 (4)	1.0460 (3)	0.77636 (16)	0.0935 (10)
C(43)	0.088 (4)	1.3783 (11)	0.5260 (12)	0.172 (14)
C(44)	0.255 (4)	1.3493 (11)	0.5680 (10)	0.151 (11)
C(45)	-0.197 (4)	1.200 (5)	0.537 (2)	0.20 (2)
C(46)	-0.042 (4)	1.162 (4)	0.5767 (19)	0.21 (2)
C(47)	-0.017 (7)	1.188 (3)	0.4679 (12)	0.150 (12)
C(48)	0.188 (5)	1.170 (2)	0.5075 (13)	0.150 (12)
N(1)	0.0252 (3)	0.36557 (19)	0.27075 (9)	0.0703 (6)
N(2)	1.0972 (3)	0.97384 (17)	0.80482 (9)	0.0634 (6)
O(1)	0.3307 (3)	0.3691 (2)	0.32198 (9)	0.0980 (7)
O(2)	0.7749 (3)	0.87364 (16)	0.81274 (8)	0.0818 (6)
H(1)	1.6420	0.8395	-0.1036	0.082
H(4A)	1.4105	0.6499	0.0236	0.096
H(4B)	1.4973	0.7727	0.0634	0.096
H(5A)	1.2792	0.7248	0.1231	0.084
H(5B)	1.1908	0.6023	0.0828	0.084
H(7A)	1.1432	0.9046	-0.0064	0.098
H(7B)	1.3327	0.9319	0.0443	0.098
H(8A)	1.1172	0.8849	0.1051	0.085
H(8B)	0.9273	0.8600	0.0547	0.085
H(9A)	1.0143	0.7096	-0.0696	0.085
H(9B)	1.1136	0.6109	-0.0565	0.085
H(10A)	0.8846	0.5670	0.0013	0.075
H(10B)	0.7930	0.6697	-0.0093	0.075
H(14)	0.6960	0.7013	0.2463	0.067
H(15)	0.4887	0.6032	0.3032	0.067
H(17)	0.2622	0.3397	0.1683	0.071
H(18)	0.4720	0.4361	0.1111	0.070
H(20A)	-0.0111	0.2532	0.3237	0.169
H(20B)	-0.2210	0.2490	0.2852	0.169
H(20C)	-0.1256	0.3495	0.3393	0.169
H(21A)	-0.0058	0.4662	0.2140	0.148
H(21B)	-0.1996	0.4375	0.2468	0.148
H(21C)	-0.1666	0.3447	0.1964	0.148
H(22)	-0.4739	1.3549	0.4047	0.122
H(25A)	-0.3375	1.1534	0.5261	0.103
H(25B)	-0.2283	1.1014	0.4760	0.103

Annexes

H (26A)	-0.0340	1.0526	0.5427	0.095
H (26B)	-0.1174	1.1224	0.5931	0.095
H (28A)	0.1502	1.3498	0.4715	0.209
H (28B)	0.0415	1.2232	0.4382	0.209
H (29A)	0.2385	1.1555	0.4955	0.209
H (29B)	0.3686	1.2824	0.5220	0.209
H (30A)	-0.0337	1.4343	0.5624	0.121
H (30B)	-0.2059	1.3396	0.5806	0.121
H (31A)	0.0427	1.3090	0.6403	0.130
H (31B)	0.2170	1.3917	0.6158	0.130
H (35)	0.4486	0.9298	0.6284	0.088
H (36)	0.6332	0.8497	0.6905	0.077
H (38)	0.9141	1.1621	0.7868	0.064
H (39)	0.7229	1.2422	0.7265	0.070
H (41A)	1.0859	0.8899	0.8707	0.140
H (41B)	1.2932	0.9882	0.8777	0.140
H (41C)	1.2615	0.8723	0.8332	0.140
H (42A)	1.1722	1.0544	0.7404	0.140
H (42B)	1.3549	1.0112	0.7683	0.140
H (42C)	1.3006	1.1201	0.8015	0.140
H (43A)	0.0451	1.4425	0.5465	0.207
H (43B)	0.1511	1.4022	0.4932	0.207
H (44A)	0.2799	1.3992	0.6062	0.181
H (44B)	0.3862	1.3583	0.5525	0.181
H (45A)	-0.2891	1.1320	0.5108	0.246
H (45B)	-0.2839	1.2351	0.5608	0.246
H (46A)	-0.0669	1.1793	0.6168	0.253
H (46B)	-0.0621	1.0799	0.5654	0.253
H (47A)	0.0242	1.2129	0.4327	0.180
H (47B)	-0.1238	1.1156	0.4562	0.180
H (48A)	0.1861	1.0900	0.5022	0.180
H (48B)	0.3180	1.2134	0.4977	0.180

Table 3. Bond lengths [Å] for BCO(H-Phamide).

C (1) -C (2)	1.174 (3)
C (1) -H (1)	0.9300
C (2) -C (3)	1.471 (3)
C (3) -C (7)	1.526 (3)
C (3) -C (9)	1.529 (3)
C (3) -C (4)	1.530 (3)
C (4) -C (5)	1.521 (3)
C (4) -H (4A)	0.9700
C (4) -H (4B)	0.9700
C (5) -C (6)	1.532 (3)
C (5) -H (5A)	0.9700
C (5) -H (5B)	0.9700
C (6) -C (11)	1.467 (3)
C (6) -C (8)	1.525 (3)
C (6) -C (10)	1.540 (3)
C (7) -C (8)	1.528 (3)
C (7) -H (7A)	0.9700
C (7) -H (7B)	0.9700
C (8) -H (8A)	0.9700
C (8) -H (8B)	0.9700

C(9)-C(10)	1.527(3)
C(9)-H(9A)	0.9700
C(9)-H(9B)	0.9700
C(10)-H(10A)	0.9700
C(10)-H(10B)	0.9700
C(11)-C(12)	1.199(3)
C(12)-C(13)	1.439(3)
C(13)-C(14)	1.388(3)
C(13)-C(18)	1.391(3)
C(14)-C(15)	1.376(3)
C(14)-H(14)	0.9300
C(15)-C(16)	1.383(3)
C(15)-H(15)	0.9300
C(16)-C(17)	1.379(3)
C(16)-C(19)	1.494(3)
C(17)-C(18)	1.378(3)
C(17)-H(17)	0.9300
C(18)-H(18)	0.9300
C(19)-O(1)	1.227(3)
C(19)-N(1)	1.331(3)
C(20)-N(1)	1.458(3)
C(20)-H(20A)	0.9600
C(20)-H(20B)	0.9600
C(20)-H(20C)	0.9600
C(21)-N(1)	1.454(3)
C(21)-H(21A)	0.9600
C(21)-H(21B)	0.9600
C(21)-H(21C)	0.9600
C(22)-C(23)	1.175(4)
C(22)-H(22)	0.9300
C(23)-C(24)	1.469(4)
C(24)-C(45)	1.41(3)
C(24)-C(28)	1.455(6)
C(24)-C(25)	1.534(12)
C(24)-C(47)	1.53(3)
C(24)-C(43)	1.536(19)
C(24)-C(30)	1.557(7)
C(25)-C(26)	1.526(14)
C(25)-H(25A)	0.9700
C(25)-H(25B)	0.9700
C(26)-C(27)	1.556(9)
C(26)-H(26A)	0.9700
C(26)-H(26B)	0.9700
C(27)-C(46)	1.38(3)
C(27)-C(29)	1.471(7)
C(27)-C(32)	1.472(4)
C(27)-C(31)	1.574(7)
C(27)-C(48)	1.58(3)
C(27)-C(44)	1.588(19)
C(28)-C(29)	1.535(7)
C(28)-H(28A)	0.9700
C(28)-H(28B)	0.9700
C(29)-H(29A)	0.9700
C(29)-H(29B)	0.9700
C(30)-C(31)	1.542(6)
C(30)-H(30A)	0.9700
C(30)-H(30B)	0.9700
C(31)-H(31A)	0.9700

C(31)-H(31B)	0.9700
C(32)-C(33)	1.192(4)
C(33)-C(34)	1.446(4)
C(34)-C(39)	1.382(3)
C(34)-C(35)	1.396(4)
C(35)-C(36)	1.380(3)
C(35)-H(35)	0.9300
C(36)-C(37)	1.381(3)
C(36)-H(36)	0.9300
C(37)-C(38)	1.387(3)
C(37)-C(40)	1.503(3)
C(38)-C(39)	1.380(3)
C(38)-H(38)	0.9300
C(39)-H(39)	0.9300
C(40)-O(2)	1.227(3)
C(40)-N(2)	1.336(3)
C(41)-N(2)	1.459(3)
C(41)-H(41A)	0.9600
C(41)-H(41B)	0.9600
C(41)-H(41C)	0.9600
C(42)-N(2)	1.447(3)
C(42)-H(42A)	0.9600
C(42)-H(42B)	0.9600
C(42)-H(42C)	0.9600
C(43)-C(44)	1.557(15)
C(43)-H(43A)	0.9700
C(43)-H(43B)	0.9700
C(44)-H(44A)	0.9700
C(44)-H(44B)	0.9700
C(45)-C(46)	1.53(3)
C(45)-H(45A)	0.9700
C(45)-H(45B)	0.9700
C(46)-H(46A)	0.9700
C(46)-H(46B)	0.9700
C(47)-C(48)	1.65(3)
C(47)-H(47A)	0.9700
C(47)-H(47B)	0.9700
C(48)-H(48A)	0.9700
C(48)-H(48B)	0.9700

Table 4. Bond angles [deg] for BCO(H-Phamide).

C(2)-C(1)-H(1)	180.0
C(1)-C(2)-C(3)	178.8(2)
C(2)-C(3)-C(7)	111.88(18)
C(2)-C(3)-C(9)	110.44(19)
C(7)-C(3)-C(9)	107.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	110.36(19)
C(7)-C(3)-C(4)	108.8(2)
C(9)-C(3)-C(4)	107.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	111.4(2)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.3
C(3)-C(4)-H(4A)	109.3
C(5)-C(4)-H(4B)	109.3
C(3)-C(4)-H(4B)	109.3

H (4A) -C (4) -H (4B)	108.0
C (4) -C (5) -C (6)	110.32 (19)
C (4) -C (5) -H (5A)	109.6
C (6) -C (5) -H (5A)	109.6
C (4) -C (5) -H (5B)	109.6
C (6) -C (5) -H (5B)	109.6
H (5A) -C (5) -H (5B)	108.1
C (11) -C (6) -C (8)	113.38 (18)
C (11) -C (6) -C (5)	109.13 (18)
C (8) -C (6) -C (5)	109.2 (2)
C (11) -C (6) -C (10)	109.55 (18)
C (8) -C (6) -C (10)	106.78 (19)
C (5) -C (6) -C (10)	108.7 (2)
C (3) -C (7) -C (8)	111.38 (19)
C (3) -C (7) -H (7A)	109.4
C (8) -C (7) -H (7A)	109.4
C (3) -C (7) -H (7B)	109.4
C (8) -C (7) -H (7B)	109.4
H (7A) -C (7) -H (7B)	108.0
C (6) -C (8) -C (7)	110.22 (19)
C (6) -C (8) -H (8A)	109.6
C (7) -C (8) -H (8A)	109.6
C (6) -C (8) -H (8B)	109.6
C (7) -C (8) -H (8B)	109.6
H (8A) -C (8) -H (8B)	108.1
C (10) -C (9) -C (3)	110.5 (2)
C (10) -C (9) -H (9A)	109.5
C (3) -C (9) -H (9A)	109.5
C (10) -C (9) -H (9B)	109.5
C (3) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	108.1
C (9) -C (10) -C (6)	110.86 (19)
C (9) -C (10) -H (10A)	109.5
C (6) -C (10) -H (10A)	109.5
C (9) -C (10) -H (10B)	109.5
C (6) -C (10) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10B)	108.1
C (12) -C (11) -C (6)	173.9 (2)
C (11) -C (12) -C (13)	176.1 (2)
C (14) -C (13) -C (18)	118.1 (2)
C (14) -C (13) -C (12)	122.1 (2)
C (18) -C (13) -C (12)	119.8 (2)
C (15) -C (14) -C (13)	120.7 (2)
C (15) -C (14) -H (14)	119.7
C (13) -C (14) -H (14)	119.7
C (14) -C (15) -C (16)	121.2 (2)
C (14) -C (15) -H (15)	119.4
C (16) -C (15) -H (15)	119.4
C (17) -C (16) -C (15)	118.4 (2)
C (17) -C (16) -C (19)	121.8 (2)
C (15) -C (16) -C (19)	119.7 (2)
C (18) -C (17) -C (16)	120.9 (2)
C (18) -C (17) -H (17)	119.5
C (16) -C (17) -H (17)	119.5
C (17) -C (18) -C (13)	120.8 (2)
C (17) -C (18) -H (18)	119.6
C (13) -C (18) -H (18)	119.6
O (1) -C (19) -N (1)	122.1 (2)

O(1)-C(19)-C(16)	118.8(2)
N(1)-C(19)-C(16)	119.0(2)
N(1)-C(20)-H(20A)	109.5
N(1)-C(20)-H(20B)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
N(1)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
N(1)-C(21)-H(21A)	109.5
N(1)-C(21)-H(21B)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
N(1)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
C(23)-C(22)-H(22)	180.0
C(22)-C(23)-C(24)	179.1(4)
C(45)-C(24)-C(28)	123.5(16)
C(45)-C(24)-C(23)	115.3(11)
C(28)-C(24)-C(23)	110.6(3)
C(45)-C(24)-C(25)	27(3)
C(28)-C(24)-C(25)	106.8(7)
C(23)-C(24)-C(25)	109.6(5)
C(45)-C(24)-C(47)	92(3)
C(28)-C(24)-C(47)	41.5(14)
C(23)-C(24)-C(47)	109.6(7)
C(25)-C(24)-C(47)	68.3(18)
C(45)-C(24)-C(43)	123(2)
C(28)-C(24)-C(43)	63.0(13)
C(23)-C(24)-C(43)	111.3(5)
C(25)-C(24)-C(43)	138.8(7)
C(47)-C(24)-C(43)	102.2(19)
C(45)-C(24)-C(30)	76(3)
C(28)-C(24)-C(30)	116.5(7)
C(23)-C(24)-C(30)	110.0(3)
C(25)-C(24)-C(30)	102.9(5)
C(47)-C(24)-C(30)	140.0(8)
C(43)-C(24)-C(30)	57.7(12)
C(26)-C(25)-C(24)	109.7(7)
C(26)-C(25)-H(25A)	109.7
C(24)-C(25)-H(25A)	109.7
C(26)-C(25)-H(25B)	109.7
C(24)-C(25)-H(25B)	109.7
H(25A)-C(25)-H(25B)	108.2
C(25)-C(26)-C(27)	110.7(7)
C(25)-C(26)-H(26A)	109.5
C(27)-C(26)-H(26A)	109.5
C(25)-C(26)-H(26B)	109.5
C(27)-C(26)-H(26B)	109.5
H(26A)-C(26)-H(26B)	108.1
C(46)-C(27)-C(29)	122.4(18)
C(46)-C(27)-C(32)	109.4(10)
C(29)-C(27)-C(32)	110.8(3)
C(46)-C(27)-C(26)	20(2)
C(29)-C(27)-C(26)	105.7(6)
C(32)-C(27)-C(26)	109.6(4)
C(46)-C(27)-C(31)	83(2)
C(29)-C(27)-C(31)	115.8(6)
C(32)-C(27)-C(31)	113.0(3)

C (26) -C (27) -C (31)	101.1 (5)
C (46) -C (27) -C (48)	104 (2)
C (29) -C (27) -C (48)	26.1 (12)
C (32) -C (27) -C (48)	104.5 (10)
C (26) -C (27) -C (48)	84.9 (13)
C (31) -C (27) -C (48)	137.0 (10)
C (46) -C (27) -C (44)	130.1 (19)
C (29) -C (27) -C (44)	67.8 (11)
C (32) -C (27) -C (44)	110.2 (6)
C (26) -C (27) -C (44)	139.1 (8)
C (31) -C (27) -C (44)	54.4 (9)
C (48) -C (27) -C (44)	93.8 (14)
C (24) -C (28) -C (29)	110.7 (4)
C (24) -C (28) -H (28A)	109.5
C (29) -C (28) -H (28A)	109.5
C (24) -C (28) -H (28B)	109.5
C (29) -C (28) -H (28B)	109.5
H (28A) -C (28) -H (28B)	108.1
C (27) -C (29) -C (28)	111.8 (4)
C (27) -C (29) -H (29A)	109.2
C (28) -C (29) -H (29A)	109.2
C (27) -C (29) -H (29B)	109.2
C (28) -C (29) -H (29B)	109.2
H (29A) -C (29) -H (29B)	107.9
C (31) -C (30) -C (24)	109.7 (4)
C (31) -C (30) -H (30A)	109.7
C (24) -C (30) -H (30A)	109.7
C (31) -C (30) -H (30B)	109.7
C (24) -C (30) -H (30B)	109.7
H (30A) -C (30) -H (30B)	108.2
C (30) -C (31) -C (27)	109.6 (4)
C (30) -C (31) -H (31A)	109.7
C (27) -C (31) -H (31A)	109.7
C (30) -C (31) -H (31B)	109.7
C (27) -C (31) -H (31B)	109.7
H (31A) -C (31) -H (31B)	108.2
C (33) -C (32) -C (27)	175.5 (3)
C (32) -C (33) -C (34)	177.1 (3)
C (39) -C (34) -C (35)	118.5 (2)
C (39) -C (34) -C (33)	121.1 (2)
C (35) -C (34) -C (33)	120.3 (2)
C (36) -C (35) -C (34)	120.7 (2)
C (36) -C (35) -H (35)	119.7
C (34) -C (35) -H (35)	119.7
C (35) -C (36) -C (37)	120.6 (2)
C (35) -C (36) -H (36)	119.7
C (37) -C (36) -H (36)	119.7
C (36) -C (37) -C (38)	118.8 (2)
C (36) -C (37) -C (40)	119.8 (2)
C (38) -C (37) -C (40)	121.0 (2)
C (39) -C (38) -C (37)	120.9 (2)
C (39) -C (38) -H (38)	119.6
C (37) -C (38) -H (38)	119.6
C (38) -C (39) -C (34)	120.6 (2)
C (38) -C (39) -H (39)	119.7
C (34) -C (39) -H (39)	119.7
O (2) -C (40) -N (2)	121.9 (2)
O (2) -C (40) -C (37)	118.8 (2)

N(2)-C(40)-C(37)	119.24(19)
N(2)-C(41)-H(41A)	109.5
N(2)-C(41)-H(41B)	109.5
H(41A)-C(41)-H(41B)	109.5
N(2)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41A)-C(41)-H(41C)	109.5
H(41B)-C(41)-H(41C)	109.5
N(2)-C(42)-H(42A)	109.5
N(2)-C(42)-H(42B)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42B)	109.5
N(2)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42A)-C(42)-H(42C)	109.5
H(42B)-C(42)-H(42C)	109.5
C(24)-C(43)-C(44)	113.8(10)
C(24)-C(43)-H(43A)	108.8
C(44)-C(43)-H(43A)	108.8
C(24)-C(43)-H(43B)	108.8
C(44)-C(43)-H(43B)	108.8
H(43A)-C(43)-H(43B)	107.7
C(43)-C(44)-C(27)	105.4(11)
C(43)-C(44)-H(44A)	110.7
C(27)-C(44)-H(44A)	110.7
C(43)-C(44)-H(44B)	110.7
C(27)-C(44)-H(44B)	110.7
H(44A)-C(44)-H(44B)	108.8
C(24)-C(45)-C(46)	115.9(18)
C(24)-C(45)-H(45A)	108.3
C(46)-C(45)-H(45A)	108.3
C(24)-C(45)-H(45B)	108.3
C(46)-C(45)-H(45B)	108.3
H(45A)-C(45)-H(45B)	107.4
C(27)-C(46)-C(45)	109.3(18)
C(27)-C(46)-H(46A)	109.8
C(45)-C(46)-H(46A)	109.8
C(27)-C(46)-H(46B)	109.8
C(45)-C(46)-H(46B)	109.8
H(46A)-C(46)-H(46B)	108.3
C(24)-C(47)-C(48)	111.0(14)
C(24)-C(47)-H(47A)	109.4
C(48)-C(47)-H(47A)	109.4
C(24)-C(47)-H(47B)	109.4
C(48)-C(47)-H(47B)	109.4
H(47A)-C(47)-H(47B)	108.0
C(27)-C(48)-C(47)	103(2)
C(27)-C(48)-H(48A)	111.2
C(47)-C(48)-H(48A)	111.2
C(27)-C(48)-H(48B)	111.2
C(47)-C(48)-H(48B)	111.2
H(48A)-C(48)-H(48B)	109.1
C(19)-N(1)-C(21)	124.2(2)
C(19)-N(1)-C(20)	119.4(2)
C(21)-N(1)-C(20)	116.0(2)
C(40)-N(2)-C(42)	125.3(2)
C(40)-N(2)-C(41)	119.4(2)
C(42)-N(2)-C(41)	115.2(2)

Références bibliographiques

- ¹ C. Joachim, G. Rapenne, *Acs Nano* **2013**, *7*, 11-14.
- ² A. C. Fahrenbach, Z. X. Zhu, D. Cao, W. G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 16275-16288.
- ³ J. P. Sauvage, D. B. Amabilino, *Beauty in Chemistry: Artistry in the Creation of New Molecules* **2012**, *323*, 107-125.
- ⁴ G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 12672-12676.
- ⁵ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.
- ⁶ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107*, 14973-14977.
- ⁷ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7659-7669.
- ⁸ Richard Feynman, "There's plenty of room at the bottom", le **29 décembre 1959**, Conférence donnée à Caltech, USA, Californie
- ⁹ R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Accounts Chem Res* **2001**, *34*, 445-455.
- ¹⁰ H. Li, Z. Zhu, A. C. Fahrenbach, B. M. Savoie, C. Ke, J. C. Barnes, J. Lei, Y.-L. Zhao, L. M. Lilley, T. J. Marks, M. A. Ratner, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *135*, 456-467.
- ¹¹ M. Mohankumar, M. Holler, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, *Chem-Eur J* **2012**, *18*, 12192-12195.
- ¹² V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, M. Venturi, *Chem Soc Rev* **2006**, *35*, 1135-1149.
- ¹³ D. B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, C. L. Brown, A. Credi, J. M. J. Frechet, J. W. Leon, F. M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 12012-12020.
- ¹⁴ J. D. Badjic, C. M. Ronconi, J. F. Stoddart, V. Balzani, S. Silvi, A. Credi, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 1489-1499.
- ¹⁵ A. C. Fahrenbach, Z. X. Zhu, D. Cao, W. G. Liu, H. Li, S. K. Dey, S. Basu, A. Trabolsi, Y. Y. Botros, W. A. Goddard, J. F. Stoddart, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 16275-16288.
- ¹⁶ A. V. Leontiev, C. A. Jemmett, P. D. Beer, *Chem-Eur J* **2011**, *17*, 816-825.
- ¹⁷ P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. GomezLopez, S. E. Lawrence, M. V. MartinezDiaz, M. Montalti, A. Piersanti, L. Prodi, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J Am Chem Soc* **1997**, *119*, 10641-10651.
- ¹⁸ B. L. Feringa, *Accounts Chem Res* **2001**, *34*, 504-513.
- ¹⁹ G. Caroli, M. G. Kwit, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5956-5962.
- ²⁰ H. K. Lee, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Fujisawa, M. Aizawa, B. Lee, *Chem Mater* **1998**, *10*, 1402-1407.
- ²¹ R. Eelkema, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Katsonis, B. S. Ramon, C. W. M. Bastiaansen, D. J. Broer, B. L. Feringa, *Nature* **2006**, *440*, 163-163.
- ²² X. L. Zheng, M. E. Mulcahy, D. Horinek, F. Galeotti, T. F. Magnera, J. Michl, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 4540-4542.
- ²³ M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2005**, *102*, 10771-10776.
- ²⁴ J. D. Kemp et K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **1936**, *4*, 749.
- ²⁵ S. Bell, G. A. Guirgis, S. W. Hur, J. R. Durig, *Spectrochim Acta A* **1999**, *55*, 2361-2374.
- ²⁶ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7659-7669.
- ²⁷ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107*, 14973-14977.
- ²⁸ Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 7719-7727.
- ²⁹ T. A. V. Khuong, H. Dang, P. D. Jarowski, E. F. Maverick, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 839-845.
- ³⁰ S. D. Karlen, C. E. Godinez, M. A. Garcia-Garibay, *Org Lett* **2006**, *8*, 3417-3420.
- ³¹ S. D. Karlen, R. Ortiz, O. L. Chapman, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 6554-6555.
- ³² J. E. Nunez, A. Natarajan, S. I. Khan, M. A. Garcia-Garibay, *Org Lett* **2007**, *9*, 3559-3561.
- ³³ T. C. Bedard, J. S. Moore, *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 10662-10671.
- ³⁴ Z. Dominguez, H. Dang, M. J. Strouse, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 2398-2399.
- ³⁵ A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 2017-2026.
- ³⁶ H. D. Holtz, L. M. Stock, *J Am Chem Soc* **1964**, *86*, 5183-5188.
- ³⁷ R. H. Goldsmith, J. Vura-Weis, A. M. Scott, S. Borkar, A. Sen, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7659-7669.
- ³⁸ C. Lemouchi, C. S. Vogelsberg, L. Zorina, S. Simonov, P. Batail, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 6371-6379.
- ³⁹ Y. W. Zhang, J. Christoffers, *Synthesis-Stuttgart* **2007**, 3061-3067.

- ⁴⁰ H. D. Holtz, L. M. Stock, *J Am Chem Soc* **1964**, *86*, 5183-5188.
- ⁴¹ L. J. Durham, D. J. Mc Leod, J. Cason, *Org. Synth.*, **1963**, *4*, p510.
- ⁴² A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 2017-2026.
- ⁴³ M. V. Russo, C. Lo Sterzo, P. Franceschini, G. Biagini, A. Furlani, *J Organomet Chem* **2001**, *619*, 49-61.
- ⁴⁴ C. Lemouchi, A. L. Barres, C. Meziere, D. Rondeau, L. Zorina, P. Wzietek, P. Batail, *Dalton T* **2011**, *40*, 8075-8078.
- ⁴⁵ C. Lemouchi, L. Zorina, S. Simonov, M. Allain, P. Wzietek, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, K. Iliopoulos, E. Champigny, D. Gindre, and Patrick Batail, soumis
- ⁴⁶ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.
- ⁴⁷ I. Salitros, O. Fuhr, A. Eichhofer, R. Kruk, J. Pavlik, L. Dihan, R. Boca, M. Ruben, *Dalton Transactions*, **2012**, *41*, 5163-5171.
- ⁴⁸ R. Chandrasekar, F. Schramm, O. Fuhr, M. Ruben, *Eur J Inorg Chem* **2008**, 2649-2653.
- ⁴⁹ T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Hetero Cycles (Second Edition)*, Ed. Wiley-VCH, **2003**, 179-180.
- ⁵⁰ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.
- ⁵¹ Q. W. Li, C. H. Sue, S. Basu, A. K. Shveyd, W. Y. Zhang, G. Barin, L. Fang, A. A. Sarjeant, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, *49*, 6751-6755.
- ⁵² M. Koberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kuhn, *Dalton T* **2011**, *40*, 6834-6859.
- ⁵³ G. Li, H. W. Hou, Z. F. Li, X. R. Meng, Y. T. Fan, *New J Chem* **2004**, *28*, 1595-1599.
- ⁵⁴ H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276-279.
- ⁵⁵ S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, *Catal Commun* **2008**, *9*, 1286-1290.
- ⁵⁶ D. P. Saha, Z. J. Wei, S. G. Deng, *Sep Purif Technol* **2009**, *64*, 280-287.
- ⁵⁷ Z. X. Zhao, X. L. Ma, A. Kasik, Z. Li, Y. S. Lin, *Ind Eng Chem Res* **2013**, *52*, 1102-1108.
- ⁵⁸ S. B. Han, Y. H. Wei, C. Valente, I. Lagzi, J. J. Gassensmith, A. Coskun, J. F. Stoddart, B. A. Grzybowski, *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 16358-16361.
- ⁵⁹ S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 3246-3247.
- ⁶⁰ P. Batail, K. Boubekour, M. Fourmigue, J. C. P. Gabriel, *Chem Mater* **1998**, *10*, 3005-3015.
- ⁶¹ F. Wudl, G. M. Smith and E. J. Hufnagel, *J. Chem. Soc. D*, **1970**, 1453-1454.
- ⁶² J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein, *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 948-949.
- ⁶³ P. Batail, *Chem Rev* **2004**, *104*, 4887-4890.
- ⁶⁴ D. Canevet, M. Salle, G. X. Zhang, D. Q. Zhang, D. B. Zhu, *Chem Commun* **2009**, 2245-2269.
- ⁶⁵ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.
- ⁶⁶ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodríguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.
- ⁶⁷ C. R. Tan, S. H. Yang, N. R. Champness, X. A. Lin, A. J. Blake, W. Lewis, M. Schroder, *Chem Commun* **2011**, *47*, 4487-4489.
- ⁶⁸ B. Zheng, R. Yun, J. Bai, Z. Lu, L. Du, Y. Li, *Inorg Chem* **2013**, *52*, 2823-2829.
- ⁶⁹ O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, *Nat Chem* **2010**, *2*, 944-948.
- ⁷⁰ D. Zhao, S. W. Tan, D. Q. Yuan, W. G. Lu, Y. H. Rezenom, H. L. Jiang, L. Q. Wang, H. C. Zhou, *Adv Mater* **2011**, *23*, 90-93.
- ⁷¹ H. Zhou, H. Dang, J. H. Yi, A. Nanci, A. Rochefort, J. D. Wuest, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 13774-13775.
- ⁷² J.-F. Zhao, Y.-B. Li, Z.-Q. Lin, L.-H. Xie, N.-E. Shi, X.-K. Wu, C. Wang, W. Huang, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 9931-9937.
- ⁷³ F. Wessendorf, A. Hirsch, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11480-11489.
- ⁷⁴ X. Song, X. Liu, M. Oh, M. S. Lah, *Dalton T* **2010**, *39*, 6178-6180.
- ⁷⁵ J. R. Li, H. C. Zhou, *Nat Chem* **2010**, *2*, 893-898.
- ⁷⁶ L. Q. Wang, W. J. Lu, *Org Lett* **2009**, *11*, 1079-1082.
- ⁷⁷ X. Song, X. Liu, M. Oh, M. S. Lah, *Cryst Growth Des* **2010**, *10*, 3222-3227.
- ⁷⁸ J. R. Li, J. M. Yu, W. G. Lu, L. B. Sun, J. Sculley, P. B. Balbuena, H. C. Zhou, *Nat Commun* **2013**, *4*.
- ⁷⁹ D. Zhao, D. Q. Yuan, R. Krishna, J. M. van Baten, H. C. Zhou, *Chem Commun* **2010**, *46*, 7352-7354.
- ⁸⁰ E. V. Anokhina, A. J. Jacobson, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 3044-3045.
- ⁸¹ C. Marti-Gastaldo, J. E. Warren, K. C. Stylianou, N. L. O. Flack, M. J. Rosseinsky, *Angewandte Chemie-International Edition* **2012**, *51*, 11044-11048.
- ⁸² J. A. Gould, J. T. A. Jones, J. Bacsá, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky, *Chem Commun* **2010**, *46*, 2793-2795.
- ⁸³ M. J. Ingleson, J. Bacsá, M. J. Rosseinsky, *Chem Commun* **2007**, 3036-3038.
- ⁸⁴ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.

- ⁸⁵ A. El-Ghayoury, C. Meziere, S. Simonov, L. Zorina, M. Cobian, E. Canadell, C. Rovira, B. Nafradi, B. Sipos, L. Forro, P. Batail, *Chem-Eur J* **2010**, *16*, 14051-14059.
- ⁸⁶ C. Lemouchi, S. Simonov, L. Zorina, C. Gautier, P. Hudhomme, P. Batail, *Org Biomol Chem* **2011**, *9*, 8096-8101.
- ⁸⁷ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.
- ⁸⁸ Z. L. Fang, Y. L. Song, T. Sarkar, E. Hamel, W. E. Fogler, G. E. Agoston, P. E. Fanwick, M. Cushman, *J Org Chem* **2008**, *73*, 4241-4244.
- ⁸⁹ R. A. Moss, G. S. Chu, R. R. Sauers, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 2408-2409.
- ⁹⁰ A. K. Awasthi, M. L. Boys, K. J. Cain-Janicki, P. J. Colson, W. W. Doubleday, J. E. Duran, P. N. Farid, *J Org Chem* **2005**, *70*, 5387-5397.
- ⁹¹ H. Kuroda, E. Hanaki, H. Izawa, M. Kano, H. Itahashi, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1913-1920.
- ⁹² M. Higashino, N. Ikeda, T. Shinada, K. Sakaguchi, Y. Ohfune, *Tetrahedron Lett* **2011**, *52*, 422-425.
- ⁹³ N. P. R. Nieland, D. Rennison, J. H. Broadbear, L. Purington, J. H. Woods, J. R. Traynor, J. W. Lewis, S. M. Husbands, *J Med Chem* **2009**, *52*, 6926-6930.
- ⁹⁴ A. Auffrant, B. Jaun, P. D. Jarowski, K. N. Houk, F. O. Diederich, *Chem-Eur J* **2004**, *10*, 2906-2911.
- ⁹⁵ S. Mukherjee, D. Kontokosta, A. Patil, S. Rallapalli, D. Lee, *J Org Chem* **2009**, *74*, 9206-9209.
- ⁹⁶ C. Teng, X. C. Yang, C. Yang, H. N. Tian, S. F. Li, X. N. Wang, A. Hagfeldt, L. C. Sun, *J Phys Chem C* **2010**, *114*, 11305-11313.
- ⁹⁷ A. El-Ghayoury, L. Zorina, S. Simonov, L. Sanguinet, P. Batail, *Eur J Org Chem* **2013**, 921-928.
- ⁹⁸ M. Buck, J. M. Chong, *Tetrahedron Lett* **2001**, *42*, 5825-5827.
- ⁹⁹ L. Mahieu-Williams, S. Gresillon, M. Cuniot-Ponsard, C. Boccara, *J Appl Phys* **2007**, *101*.
- ¹⁰⁰ Amos B. Smith, III, Paul V. Rucker, Ignacio Brouard, B. Scott Freeze, Shujun Xia, Susan Band Horwitz, *Organic Letters*, Vol. 7, No. 23, 2005, 5199-5202
- ¹⁰¹ A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan, *Dalton T* **2008**, 2136-2143.
- ¹⁰² G. Bastien, C. Lemouchi, M. Allain, P. Wzietek, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, K. Iliopoulos, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *Crystengcomm*, **soumis**
- ¹⁰³ R. Kubo, K. Tomita, *J Phys Soc of Japan*, **1954**, vol. 9, n°6, 888-919.
- ¹⁰⁴ S. D. Karlen, H. Reyes, R. E. Taylor, S. I. Khan, M. F. Hawthorne, M. A. Garcia-Garibay, *P Natl Acad Sci USA* **2010**, *107*, 14973-14977.
- ¹⁰⁵ C. Lemouchi, C. Meziere, L. Zorina, S. Simonov, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, P. Wzietek, P. Auban-Senzier, C. Pasquier, T. Giamarchi, M. A. Garcia-Garibay, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2012**, *134*, 7880-7891.
- ¹⁰⁶ C. Lemouchi, C. S. Vogelsberg, L. Zorina, S. Simonov, P. Batail, S. Brown, M. A. Garcia-Garibay, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 6371-6379.
- ¹⁰⁷ Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215.
- ¹⁰⁸ Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theoret. Chimica Acta* **1973**, *28*, 213.
- ¹⁰⁹ Gaussian 09, Revision B1, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian, Inc., Wallingford CT*, **2009**.
- ¹¹⁰ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.
- ¹¹¹ R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* Third edition, Academic Press, 2008, Chapitre 1
- ¹¹² C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.
- ¹¹³ A. Yokozeki, K. Kuchitsu, Y. Morino, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1970**, *43*, 2017-2026.
- ¹¹⁴ C. Lemouchi, K. Iliopoulos, L. Zorina, S. Simonov, P. Wzietek, T. Cauchy, A. Rodriguez-Fortea, E. Canadell, J. Kaleta, J. Michl, D. Gindre, M. Chrysos, P. Batail, *J Am Chem Soc* **2013**, *135*, 9366-9376.
- ¹¹⁵ Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I., *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.



Thèse de Doctorat

Guillaume BASTIEN

Synthèse, structure et dynamique de rotors moléculaires cristallins

Structure and dynamics of synthetic crystalline molecular rotors

Résumé

Dans le contexte du développement des machines moléculaires, l'objet de ce travail est la synthèse de solides cristallins amphidynamiques basés sur des rotors 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (BCO) fonctionnels, auto-assemblés ou organisés par coordination à un métal. Ces rotors chiraux possèdent deux degrés de liberté caractérisés à l'état solide de deux manières indépendantes. Des expériences de relaxation spin-réseau du proton en fonction de la température pour étudier le mouvement de rotation du rotor hélicoïdal sur son axe ont été réalisées. De plus, des expériences d'optique non-linéaire ont mis en évidence la génération d'un signal de seconde harmonique, conséquente au mouvement de torsion des pales de l'hélice au sein de 'mutamères'.

Les expériences de RMN du solide, réalisées sur des échantillons polycristallins statiques (barrières expérimentales de rotation et fréquence des sauts stochastiques du BCO) ont été couplées à des calculs d'énergie d'interaction des rotors avec leur environnement (barrières de rotation). Nous avons montré qu'il est possible d'interpréter la dynamique au sein de ces systèmes et notamment la très grande influence des liaisons hydrogènes au sein de l'environnement proche de la partie mobile sur la rotation du rotor.

En parallèle, des expériences d'optique non linéaire sur monocristal ont mis en évidence la brisure de symétrie d'inversion de l'espace inhérente au changement de configuration hélice-gauche / hélice-droite du BCO. Dans le but d'exploiter cette propriété optique singulière, des stratégies de synthèse organique et d'ingénierie cristalline ont été mises en place afin de diriger l'orientation des rotors lors de leur assemblage au sein des matériaux. Cela permet d'obtenir des objets pour lesquels la présence d'une réponse en optique non-linéaire est directement corrélée à la dimensionnalité du système étudié.

Mots clés

Machine moléculaire, Rotor moléculaire, 1,4-diéthynylbicyclo[2.2.2]octane (BCO), Ingénierie cristalline, RMN du solide, Génération de seconde harmonique (SHG)

Abstract

In the context of spectacular developments in the field of molecular machines, the purpose of this work is to construct crystalline amphidynamic solids incorporating functional 1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octane (BCO) that are either self-assembled or organized by coordination to a metal. These chiral rotors have two degrees of freedom characterized in the solid state by variable temperature ^1H spin-lattice relaxation experiments (rotational degree of freedom) or second-harmonic generation experiments (torsional degree of freedom of the helix blades).

By coupling solid-state NMR experiments on static polycrystalline samples (experimental rotational barriers and frequency of rotational motion) to intermolecular interaction energy calculations of a rotor with its environment (rotational barriers), we show how the analysis of hydrogen bonding interactions is essential to understand the dynamics of the systems.

In parallel, the non-linear optical nonlinearities recorded for every single crystalline rotor is seen as evidence for a random dynamic conformational switching in the handedness of the rotor helices which can undergo mutations while preserving the average space inversion symmetry of the lattice. In order to exploit this property, strategies of organic synthesis and crystal engineering have been implemented to direct the self-assembly of the rotators thereby providing objects for which the presence of a nonlinear optical response may be correlated with the dimensionality of the system.

Key Words

Molecular machines, Molecular rotor, 1,4-diethynylbicyclo[2.2.2]octane, Crystal engineering, Solid state NMR, Second harmonic generation (SHG)