



HAL
open science

Tectonique moléculaire : conception et formation de polymères de coordination chiraux

Patrick Larpent

► **To cite this version:**

Patrick Larpent. Tectonique moléculaire : conception et formation de polymères de coordination chiraux. Autre. Université de Strasbourg, 2013. Français. NNT : 2013STRAF044 . tel-01124238

HAL Id: tel-01124238

<https://theses.hal.science/tel-01124238>

Submitted on 6 Mar 2015

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE

Patrick LARPENT

soutenue le : **20 décembre 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline / Spécialité : Sciences Chimiques

Tectonique moléculaire : Conception et Formation de Polymères de Coordination Chiraux

THÈSE dirigée par :

M. HOSSEINI Mir Wais

M. JOUAITI Abdelaziz

Professeur, Université de Strasbourg, IUF

Ingénieur de recherche, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. CONSTABLE Edwin

M. DUTASTA Jean-Pierre

Professeur, Université de Bâle

Directeur de recherche, ENS de Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. SAUVAGE Jean-Pierre

M. LIVAGE Jacques

Professeur, Université de Strasbourg

Professeur, Collège de France

/// Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Pr. Edwin Constable, le Dr. Jean-Pierre Dutasta, le Pr. Jacques Livage et le Pr. Jean-Pierre Sauvage qui me font l'honneur et le plaisir de juger mes travaux de thèse.

Bien évidemment, mes remerciements suivants sont pour mes encadrants de thèse. Merci au Pr. Mir Wais Hosseini pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour toute la confiance et la motivation qu'il m'a apporté durant ces années. Un immense merci au Dr. Abdelaziz Jouaiti qui a toujours été disponible pour discuter, me guider, me motiver et me transmettre ses compétences en chimie. Mon cher Aziz, Merci !

Je remercie également très chaleureusement notre cristallographe Nathalie Kyritsakas pour avoir passé tant de temps à résoudre mes structures et sans qui les travaux présentés dans cette thèse n'auraient pas lieu d'être.

Merci au magasin de chimie, aux services communs de RMN, de masse et de microanalyse de la faculté. Un merci particulier à Martine Heinrich pour toutes les mesures de polarimétrie. Merci au Pr. Comotti de l'université de Milan et à son équipe pour les mesures d'adsorption qu'ils effectuent actuellement sur mes composés.

Merci également aux autres membres permanents du laboratoire : Valérie Rey, Sylvie Ferlay, Ernest Graf, Audrey Fluck, Véronique Bulach, Jean-Marc Planeix et Aurélie Guenet. Un merci particulier à Stéphane Baudron qui m'a encadré durant mon stage de Master, pour sa bonne humeur et tout ses conseils très bénéfiques !

Merci aux ex- et actuels thésards et stagiaires que j'ai eu la chance de côtoyer au laboratoire : Fabien, le grand Nico, le petit Nico, Thibaut, Antoine, le moyen Nico, Mohamed, Lucas, Sacha, Elena, Chaojie, Ivan, Jean-Baptiste, les deux Maxime, Romain, Hervé, Dimby, Mustapha, Yanan, Fan, Liwen, Léa, Corentin, Ricardo, Clément, Georges, Eliott, Tim, Alexandre, Eric, Sarah, Takumi, Natalia, Tatiana, Thomas et Marina, Dmitry, Catalin, Catherine, Fabrice, Cristina, Elizabeth, Mei-Jin et les autres que j'oublie...

Merci à mes amis qui se reconnaîtront, pour leur soutien et pour les bons moments passés ensemble.

Merci à ma maman, à mon frère et à mes deux sœurs pour m'avoir soutenus moralement tout au long de ces années et particulièrement pendant la rédaction de la thèse.

Finalement, un immense merci à Charlotte pour son soutien, sa patience et son aide précieuse pour la rédaction de ce manuscrit.

/// Remerciements

/// Table des matières

/// Abréviations

Introduction générale	1
I. Chimie supramoléculaire	4
A. Auto-assemblage	4
B. La tectonique moléculaire	5
1. Les facteurs géométriques	6
2. Les facteurs énergétiques	8
3. Complémentarité et auto-complémentarité	8
II. Réseaux moléculaires	9
A. Géométrie et dimensionnalité des réseaux	9
1. Réseaux monodimensionnels (1-D)	9
2. Réseaux bidimensionnels (2-D)	10
3. Réseaux tridimensionnels (3-D)	11
B. Arrangement des réseaux moléculaires à l'état cristallin	12
1. Réseaux 1-D	12
2. Réseaux 2-D	13
3. Réseaux 3-D	13
4. Remarque générale	14
III. Polymères de coordination ou réseaux de coordination	14
A. Les outils	15
1. Les tectons organiques ou ligands	15
2. Les centres métalliques	15
B. Quelques exemples	16
1. Polymères de coordination 1-D	16
2. Polymères de coordination 2-D	18
3. Polymères de coordination 3-D	19
C. Les applications	20
IV. Chiralité et molécules chirales	21
A. Introduction	21
B. Les techniques d'obtention des molécules énantiomériquement pures	22
1. La voie synthétique : synthèse énantiosélective	22
2. La voie séparative : séparation énantiosélective	23
a) Reconnaissance énantiomérique	23
b) Les méthodes	23
V. Polymères de coordination chiraux	24
A. Les outils	24
1. Briques de construction achirales	24
2. Briques de construction chirales	26
3. Modification post-synthétique	27
B. Polymères de coordination chiraux et procédés énantiosélectifs	28
1. Catalyse hétérogène asymétrique	28
2. Séparation énantiosélective	31
3. Catalyse et séparation énantiomérique	33
VI. Projet de recherche	34

Chapitre 1 : Polymères de coordination cuboïdes homochiraux	43
I. Introduction	45
A. Réseaux de type cubique	45
B. Sels métalliques de type MXF_6 pour la formation d'architectures cuboïdes	46
1. Historique	46
2. Formation des architectures cuboïdes	48
II. Conception des tectons pour la formation de polymères de coordination cuboïdes homochiraux	49
A. Structure générale des tectons	49
B. Réseaux cuboïdes cibles	49
C. Les ossatures	50
D. Les groupements chiraux	50
E. Les connecteurs	51
III. Synthèses des tectons	52
A. Ossature 2,5-DBHQ	52
1. Les précurseurs énantiomériquement purs	52
2. Insertion des substituants chiraux sur l'ossature	52
3. Insertion des unités coordinantes sur l'ossature	53
B. Ossature 3,6-DBPA	54
1. Synthèse de l'ossature	54
2. Insertion des substituants chiraux et des sites de coordination sur l'ossature	55
IV. Données cristallographiques des tectons libres	56
A. Tectons 8, 9 et 10 sans connecteur	56
B. Tectons 14, 15 et 18 avec connecteur éthynyl	56
V. Utilisation des tectons pour la formation de polymères de coordination cuboïdes	57
A. Sel de ZnSiF_6	57
1. Tectons 8, 9 et 10 sans connecteur	58
a) Réseau moléculaire $8\cdot 2\text{H}^+\cdot\text{SiF}_6^{2-}$	58
b) Polymère de coordination cuboïde $8\cdot\text{ZnSiF}_6$	59
c) Polymère de coordination cuboïde $9\cdot\text{ZnSiF}_6$	60
d) Polymère de coordination cuboïde $10\cdot\text{ZnSiF}_6$	61
e) Discussion et conclusion	62
2. Tectons 11 à 16 et tecton 18 avec connecteurs éthényle et éthynyle	62
a) Polymère de coordination $15\cdot\text{ZnSiF}_6\cdot\text{DMF}$	64
B. Sel de CoSiF_6	65
1. Polymère de coordination cuboïde $9\cdot\text{CoSiF}_6$	66
2. Discussion et conclusion	67
C. Sels de CuXF_6	67
1. Polymère de coordination $9\cdot\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$	68
2. Discussion et conclusion	69
VI. Conclusion du chapitre	69

Chapitre 2 : Polymères de coordination homochiraux mono- et bi-dimensionnels	73
I. Introduction	75
II. Tectons rigides équipés d'unités 4-pyridine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux	77
A. Tectons basés sur l'ossature 2,5-DBHQ	77
1. Réseaux moléculaires à base de Hg(II)	77
a) Polymère de coordination homochiral 8·HgCl ₂	77
b) Polymère de coordination homochiral 12·HgCl ₂	79
c) Polymère de coordination homochiral 15·HgCl ₂	80
d) Discussion et conclusion	81
2. Réseaux moléculaires à base de Co(II)	82
a) Polymère de coordination homochiral 9·CoCl ₂	82
b) Polymère de coordination homochiral 13·Co(SCN) ₂	83
c) Polymère de coordination homochiral 15·CoBr ₂	84
d) Discussion et conclusion	86
3. Réseaux moléculaires à base de Cd(II)	87
a) Polymères de coordination homochiraux 8·Cd(NO ₃) ₂ et 9·Cd(NO ₃) ₂ dans le système CHCl ₃ /MeOH/DMF	88
b) Polymère de coordination homochiral 10·Cd(NO ₃) ₂ :DMF	89
c) Discussion et conclusion	90
d) Polymères de coordination homochiraux 8·Cd(NO ₃) ₂ :DMSO, 9·Cd(NO ₃) ₂ :DMSO et 10·Cd(NO ₃) ₂ :DMSO	92
B. Tecton basé sur l'ossature 3,6-DBPA	94
1. Polymère de coordination homochiral 18·HgCl ₂	94
2. Polymère de coordination homochiral 18·Cu(hfac) ₂	96
3. Polymère de coordination homochiral 18·Cu ₂ (OAc) ₄	97
4. Polymère de coordination homochiral 18·NiCl ₂	98
III. Tectons rigides équipés d'unités 3-pyridine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux	99
A. Synthèse des tectons	100
B. Polymères de coordination homochiraux	100
1. Réseaux moléculaires à base de Hg(II)	101
2. Réseaux moléculaires à base de Co(II)	103
a) Polymère de coordination homochiral 20·CoCl ₂	103
b) Polymère de coordination homochiral 20·CoBr ₂	104
c) Polymère de coordination homochiral 20·Co(SCN) ₂	106
d) Discussion et conclusion	107
IV. Tectons rigides équipés d'unités pyrimidine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux	108
A. Synthèse des tectons	108
B. Réseaux moléculaires	108
1. Polymère de coordination homochiral 24·HgCl ₂	109
2. Polymère de coordination homochiral 23·Cd(NO ₃) ₂ :DMF	110
V. Tectons semi-rigides équipés d'unités 3-pyridine et 4-pyridine pour la formation de polymères de coordination chiraux	111
A. Introduction	111
B. Synthèse des tectons semi-rigides	113
C. Structures cristallines des tectons	114

D. Combinaisons des tectons avec des sels métalliques	114
VI. Conclusion du chapitre	116
Chapitre 3 : Polymères de coordination chiraux à base d'acides carboxyliques	121
I. Introduction	123
A. Historique	123
B. But du projet	126
II. Tectons rigides pour la formation d'architectures homochirales	127
A. Synthèse des tectons	127
B. Structure cristalline du tecton 34	129
C. Polymères de coordination homochiraux	129
1. Systèmes à un composant	129
a) Réseau moléculaire 1-D 33·Zn	129
b) Réseaux moléculaires 3-D 39·Zn et 40·Zn	131
c) Réseaux moléculaires 3-D 39·Cu et 40·Cu	135
d) Réseaux moléculaires 3-D 39·Co et 40·Co	136
e) Discussion et conclusion	138
2. Systèmes à deux composants	140
III. Tectons semi-rigides pour la formation d'architectures chirales	141
A. Synthèse des tectons	142
B. Polymères de coordination chiraux	143
1. Réseau moléculaire 2-D 45·Co	143
2. Réseau moléculaire 3-D 47·Zn	145
3. Réseau moléculaire 3-D 47·Cu	146
4. Discussion et conclusion	147
IV. Conclusion du chapitre	147
Conclusion générale	153
Experimental part	159
I. General	161
A. Solvents and reagents	161
B. Instruments	161
II. Synthesis of organic compounds	162
A. Compounds of chapter 1	162
B. Compounds of chapter 2	174
C. Compounds of chapter 3	179
Liste des produits	193
Crystallographic part	199
I. General	201
A. Crystallizations	201
B. Instruments	201
II. Single crystal X-Ray diffraction data	202
III. Powder X-Ray diffraction data	250
/// Publications /// Communications	257

/// Abréviations

2-5-DBHQ : 2,5-dibromohydroquinone
3,6-DPBA : 3,6-dibromopyromellitic dianhydride
AcOH : acide acétique
Ac₂O : anhydride acétique
ADN : acide désoxyribonucléique
ATG : analyse thermogravimétrique
BET : Brunauer-Emmett-Teller theory
BINOL : binaphtol
BPDA : 4,4'-biphenyl dicarboxylic acid
cf. : confer
DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
DHP : 3,4-dihydro-2H-pyran
DMAP : 4-diméthylaminopyridine
DMF : diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
DRXP : diffraction des rayons X sur poudre
ESI : electrospray ionization
et al. : et alii (et les autres, et collaborateurs)
Et₂O : éther diéthylique
EtOH : ethanol
GC : gas chromatography
hfac⁻ : hexafluoroacétylacétonate
HPLC : high performance liquid chromatography
IRMOF : isorecticular metal-organic framework
MeOH : methanol
MOF : metal-organic framework
m. p. : melting point
NEt₃ : triéthylamine
OAc⁻ : acétate
pH : potentiel hydrogène
PPh₃ : triphénylphosphine
ppm : partie par million
PPTS : para-toluènesulfonate de pyridinium
RMN : résonance magnétique nucléaire
SBU : secondary building unit
TA : température ambiante
THF : tétrahydrofurane
THP : tétrahydropyrane
TsCl : chlorure de para-toluènesulfonyl

/// Introduction générale

Introduction générale

De tout temps, la nature évolutive et la curiosité de l'Homme lui ont sans cesse permis d'améliorer son confort de vie, notamment par la découverte de matériaux fonctionnels. En puisant son inspiration dans la nature, qu'il a su étudier, il a développé des connaissances et des compétences dans le domaine de la Science, en particulier celui de la Science des matériaux, lui permettant d'élaborer des matériaux de plus en plus complexes et performants. Ainsi, au cours du temps, les domaines de la chimie, de la physique, de la biologie et des mathématiques ont connu un essor considérable. Celui de la chimie, qui traite de l'utilisation et de la compréhension de la matière, est un secteur clé pour l'obtention de tels matériaux. En effet, les outils développés par le chimiste sont particulièrement adaptés car ils permettent de passer de l'état de simples molécules à des systèmes plus complexes de grande taille et fonctionnels.

Dans les années 50, l'idée consistant à manipuler et à contrôler des entités aussi petites que des atomes ou des molécules a été introduite par Richard Feynman^[1] (Prix Nobel de Physique en 1956). Dans une conférence en 1959, il fait part de concepts qui sont devenus aujourd'hui les bases de la nanotechnologie et des nanosciences. Dans son discours visionnaire, il émet l'hypothèse que les lois de la physique n'empêchent en rien la manipulation et le positionnement un à un des atomes pour former des architectures de plus grande taille. Selon lui, il est donc possible d'utiliser les atomes comme des briques de construction en tenant compte des forces s'exerçant entre eux.

Ainsi, contrairement à l'approche dite « top-down » (descendante) qui permet d'obtenir mécaniquement des objets de taille de plus en plus petite, l'approche dite « bottom-up » (ascendante) permet quant à elle de construire des architectures de grande taille (10^{-6} - 10^{-3} m) à partir de composants moléculaires. Cette dernière approche peut être envisagée selon différentes stratégies^[2] largement développées au fil des années par les chimistes :

- *La synthèse moléculaire covalente séquentielle* :

Cette méthode consiste à assembler différentes entités de façon séquentielle par des liaisons chimiques de forte énergie (> 200 kJ/mol) appelées liaisons covalentes. C'est ce qu'on appelle usuellement la synthèse moléculaire organique ou inorganique. Elle est notamment très utilisée dans le domaine pharmaceutique pour la préparation de médicaments. Pour la préparation d'édifices de grande taille, elle nécessite généralement un nombre considérable d'étapes synthétiques. De ce fait, les rendements finaux obtenus sont habituellement assez faibles.

- *La polymérisation covalente :*

Cette méthode, qui consiste en la formation de matériaux de grande taille ou de macromolécules, est largement utilisée dans l'industrie et grand nombre des objets que nous utilisons quotidiennement (résines, plastique, caoutchouc) découlent de ce procédé de fabrication. Elle consiste en des réactions en chaîne, liant de façon covalente un ou plusieurs types d'espèces moléculaires appelées monomères.

- *L'auto-assemblage moléculaire :*

Cette méthode est basée sur l'association spontanée d'entités élémentaires *via* des interactions réversibles et, habituellement, de plus faible énergie que les liaisons covalentes. Ce processus, qui fait l'objet d'étude de cette thèse, se base sur les concepts développés dans le domaine de la chimie supramoléculaire.^[3-5]

I. Chimie Supramoléculaire

La notion de Chimie Supramoléculaire fut initialement introduite par le Professeur Jean-Marie Lehn en 1978,^[6] prix Nobel de Chimie en 1987. Il la décrit comme suit : « Si la chimie moléculaire traite de la conception et de la synthèse d'unités individuelles basées sur la liaison covalente, leur assemblage par interactions faibles est quant à lui dirigé selon les concepts de la chimie supramoléculaire ». La nouveauté de ce concept à cette époque est qu'il est basé sur l'assemblage d'entités discrètes par des interactions intermoléculaires beaucoup moins énergétiques que la liaison covalente, pouvant conduire, de la même manière que cette dernière, à la formation d'architectures moléculaires de grande taille. Parmi les différents concepts de la chimie supramoléculaire, celui de l'auto-assemblage présente un intérêt considérable pour la confection de matériaux supramoléculaires.

A. Auto-assemblage

L'auto-assemblage moléculaire est un procédé spontané, qui implique l'assemblage d'entités discrètes en des agrégats ordonnés stables *via* des interactions faibles et réversibles (liaison hydrogène, π - π , π -cation, van der Waals, interactions électrostatiques, etc.). La nature de ces interactions différencie l'auto-assemblage de la synthèse covalente par au moins deux principes fondamentaux.

- Premièrement, l'auto-assemblage moléculaire est un processus spontané et gouverné par les règles de la thermodynamique. Ainsi, l'état énergétique le plus stable, en d'autres termes celui ayant la plus basse énergie libre de Gibbs sera préférentiellement formé ; les architectures auto-assemblées étant thermodynamiquement plus stables que les unités discrètes non assemblées (Figure 1-A).

- En second lieu, l'utilisation d'interactions de faible énergie permet au système de mettre en place des processus dits « d'auto-réparation ». Ainsi, un équilibre entre tous les états intermédiaires est possible, si la barrière d'activation les séparant n'est pas trop importante au regard de l'agitation thermique (kT). Ce processus permet la succession de ruptures et de formations de liaisons conduisant finalement à l'état thermodynamiquement le plus stable (Figure 1-A et 1-B).

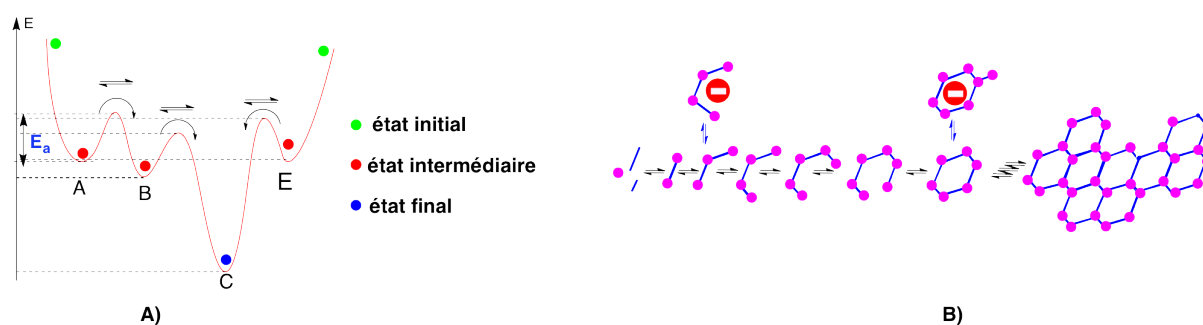


Figure 1 : Représentation schématique des propriétés thermodynamique (A) et d'auto-réparation (B) gouvernant le processus d'auto-assemblage.

Cependant, ce processus d'assemblage est souvent difficile à contrôler et ne permet pas de prédire de manière certaine l'architecture des matériaux obtenus. Alors que la synthèse covalente permet au chimiste un contrôle précis sur la configuration et la conformation des unités au sein de l'édifice, l'approche de l'auto-assemblage se révèle déficiente à ce niveau. L'ensemble des interactions intermoléculaires possibles mises en jeu dans ce processus est, de nos jours, toujours difficile à prévoir. Cependant, par une programmation rigoureuse des unités de construction, un certain contrôle quant aux interactions dominantes peut être envisagé. La tectonique moléculaire,^[7-9] sous-branche de la chimie supramoléculaire, traite de cette approche.

B. La tectonique moléculaire

Le terme « tectonique moléculaire » a été introduit pour la première fois par le Professeur Stephen Mann en 1993.^[7] Il la définit comme la confection d'architectures de grande taille dans un état condensé (solution, gel ou solide cristallin),^[10] par un processus

d'auto-assemblage entre briques de construction complémentaires (ou auto-complémentaires) appelées tectons (du grec tekton : architecte).^[11]

La tectonique moléculaire est donc basée sur des principes de reconnaissance moléculaire^[12] entre tectons possédant des sites d'interaction complémentaires d'un point de vue énergétique (force des interactions) et géométrique (orientation et nature des sites de reconnaissance, taille des tectons). Elle repose également sur l'itération du processus de reconnaissance. Celui-ci permet la formation d'architectures infinies périodiques également appelées réseaux moléculaires, mono-, bi-, ou tri-dimensionnels par translation des motifs de reconnaissance, dans une, deux ou trois dimensions de l'espace (Figure 2).

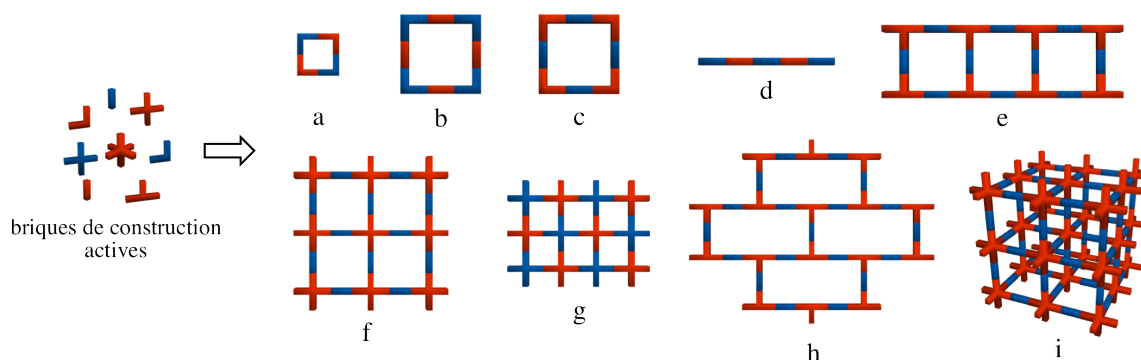


Figure 2 : Représentation schématique d'édifices supramoléculaires pouvant être obtenus par des processus de reconnaissance entre tectons complémentaires de géométrie différente.

Le chimiste peut ainsi contrôler, d'une certaine manière, l'architecture formée en modulant la nature des briques de construction, notamment par le biais de la chimie de synthèse covalente. Comme énoncé précédemment, il peut moduler les facteurs énergétiques (nature, force) conduisant au processus de reconnaissance. Il peut également varier le nombre de tectons différents intervenants ainsi que la nature, la disposition et l'orientation de leurs sites de reconnaissance. Ainsi, des architectures finies (Figure 2a, 2b, 2c) ou infinies (Figure 2d-2i) peuvent être obtenues.

1. Les facteurs géométriques

Un des points clés pour la formation d'architectures supramoléculaires est la disposition et l'orientation des sites de reconnaissance au niveau des tectons. Deux familles distinctes sont à considérer :

- **Les endo-récepteurs :**

Ces molécules sont dotées de sites d'interaction orientés de façon convergente. Par des processus de reconnaissance d'entité atomique ou moléculaire ionique ou neutre, elles conduisent à des systèmes « hôte-invité » appelés complexes d'inclusion.^[13] Parmi les endo-récepteurs les plus connus, on peut citer les cavitants,^[14-16] les cryptands,^[17] les molécules-cages^[18] ou encore les éthers couronnes.^[19] Cette famille conduit à des systèmes discrets ne relevant pas de réseaux moléculaires, elle n'est pas discutée (Figure 3).

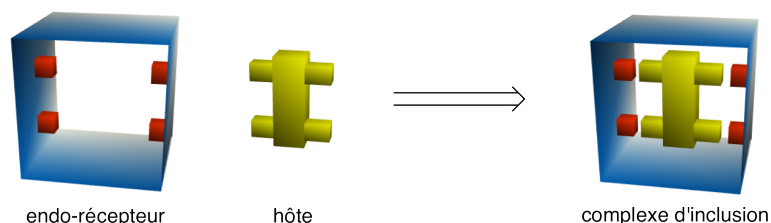


Figure 3 : Représentation schématique de la formation d'un système hôte-invité en combinant un endo-récepteur avec un substrat approprié.

- **Les exo-récepteurs :**

Contrairement aux endo-récepteurs, ces briques de construction sont dotées de sites de reconnaissance orientés de façon divergente. Elles permettent donc à priori l'obtention de réseaux moléculaires. Cependant, la nature du substrat joue ici un rôle primordial. En effet, si ce dernier, de par le nombre et l'orientation de ses sites actifs, ne permet pas les opérations de translation des nœuds de reconnaissance, une entité discrète appelée complexe bouchon est obtenue (Figure 4-A). A l'opposé, si le substrat est doté de sites d'interaction permettant l'itération du processus de construction, un réseau moléculaire monodimensionnel peut, par exemple, être obtenu (Figure 4-B).

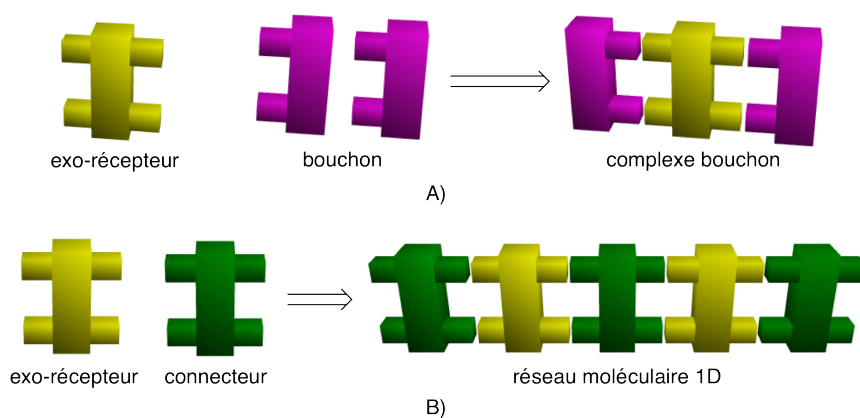


Figure 4 : Représentation schématique de la formation d'un complexe bouchon (A) et d'un réseau moléculaire (B) à partir d'un même exo-récepteur.

Il est également possible, en augmentant le nombre des sites de reconnaissance au niveau des tectons et en modifiant leurs orientations, d'obtenir des architectures infinies bi- ou tri-dimensionnelles (Figure 5).

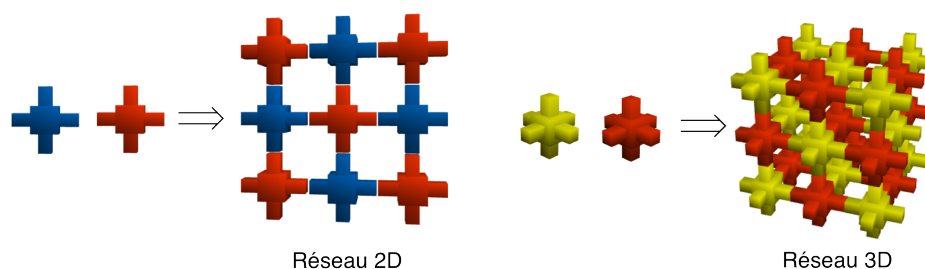


Figure 5 : Représentation schématique de réseaux moléculaires bi- ou tri-dimensionnels possibles, obtenus par des processus d'auto-assemblage.

2. Les facteurs énergétiques

Comme nous l'avons vu précédemment, un autre point clé de la tectonique moléculaire est la nécessité de la mise en place de processus d'auto-réparation. Le système peut ainsi corriger d'éventuels défauts structuraux lors du procédé d'auto-assemblage. Pour ce faire, les interactions entre briques de construction doivent nécessairement être réversibles et, à ce titre, la liaison covalente qui est très énergétique et la plupart du temps irréversible, n'est clairement pas adaptée. Par contre, des interactions de plus faible énergie (Figure 6) et surtout réversibles permettent la formation et la rupture de liaisons conduisant à l'édifice le plus stable thermodynamiquement. Parmi ces interactions, on retrouve par exemple, par ordre croissant d'énergie, les interactions de van der Waals,^[20] les interactions mettant en jeu des doublets π ,^[21, 22] la liaison hydrogène,^[23] les interactions électrostatiques et enfin les liaisons de coordination.^[24, 25]

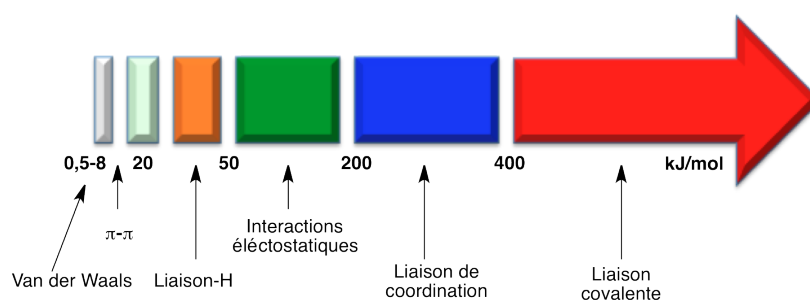


Figure 6 : Echelle d'énergie des interactions possibles entre tectons pour la formation d'assemblages supramoléculaires.

3. Complémentarité et auto-complémentarité

Enfin, contrairement aux exemples présentés plus haut où les édifices supramoléculaires sont obtenus par auto-assemblage d'au moins deux tectons différents

(briques complémentaires), l'utilisation d'un seul et même tecton peut également conduire à de telles architectures. En effet, si celui-ci possède des sites d'interaction complémentaires au sein même de sa structure, il peut former des entités supramoléculaires infinies en s'associant avec lui-même (Figure 7). On parle alors de tectons auto-complémentaires.

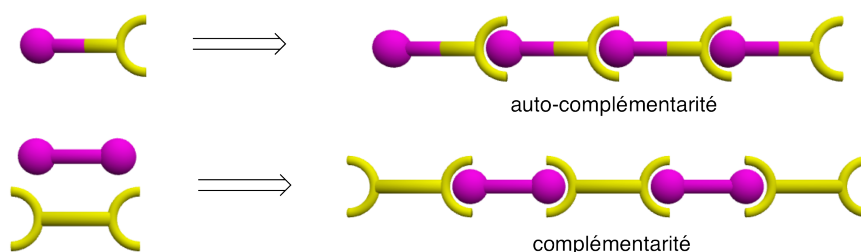


Figure 7 : Représentation schématique de la formation de réseaux moléculaires 1-D, soit par association d'un tecton auto-complémentaire avec lui-même, soit par association de deux tectons complémentaires.

De manière générale, la tectonique moléculaire permet l'obtention soit d'architectures finies, soit d'architectures infinies hautement ordonnées par une conception rationnelle des briques de construction. Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur la formation d'architectures infinies périodiques.

II. Réseaux moléculaires

Les réseaux moléculaires peuvent se présenter à l'état liquide, solide ou de gel. Ils sont formés par des processus d'auto-assemblage entre des tectons possédant des sites d'interaction complémentaires. Par le choix de la nature chimique, du nombre et de l'orientation des sites de reconnaissance des briques de construction, il est possible de former des réseaux moléculaires de géométries variées par l'itération du processus de reconnaissance dans une, deux ou trois dimensions de l'espace (1-D, 2-D ou 3-D). De manière générale, ces architectures peuvent être obtenues par association d'un tecton auto-complémentaire avec lui-même ou par association de plusieurs tectons, complémentaires entre eux.

A. Géométrie et dimensionnalité des réseaux

1. Réseaux monodimensionnels (1-D)

La formation de réseaux 1-D (ou réseaux α) est rendue possible si les tectons qui les composent présentent au moins deux sites de reconnaissance orientés de façon divergente. Ces réseaux peuvent être classés en deux familles : les fils simples et les fils multiples.

Les fils simples sont composés d'un brin unique et peuvent présenter une géométrie linéaire,^[26-32] en zig-zag,^[33-35] en créneau,^[36] ondulée^[37] ou encore en hélice^[38, 39] (Figure 8).



Figure 8 : Représentation schématique de géométries : linéaire (A), en zig-zag (B), ondulée (C), en créneau (D) ou en hélice (E), les plus rencontrées dans les réseaux moléculaires 1-D.

Les fils multiples sont constitués de plusieurs brins interconnectés par des interactions de faible énergie (liaisons H, interactions π - π , liaisons de coordination...). Ils peuvent par exemple être combinés de manière parallèle,^[40] en échelle, ou encore, former des hélices multiples (Figure 9).^[41-43]

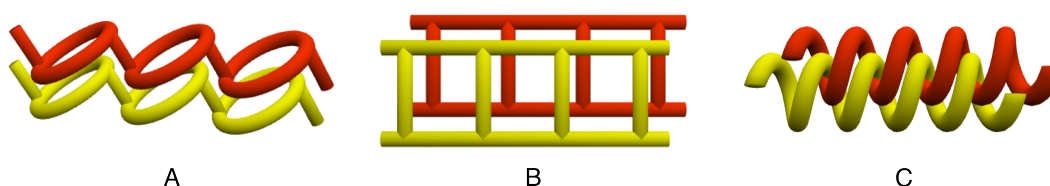


Figure 9 : Représentation schématique de fils multiples : parallèles (A), en échelles (B) ou en hélices multiples (C), obtenus par association de brins simple infinis.

2. Réseaux bidimensionnels (2-D)

La formation de réseaux moléculaires 2-D (ou réseaux β) est quant à elle possible si les tectons qui les composent présentent au moins trois sites de reconnaissance coplanaires orientés de façon divergente. Parmi les réseaux moléculaires 2-D les plus rencontrés, on retrouve notamment des géométries planes, ondulées,^[44] en créneaux ou encore en zig-zag (Figure 10).^[45, 46]

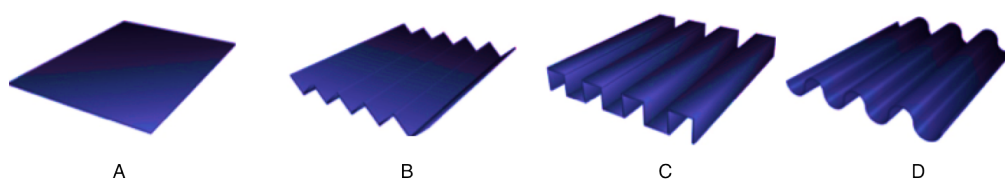


Figure 10 : Représentation schématique de géométries : planes (A), en zig-zag (B), en créneaux (C) ou ondulées (D), les plus rencontrées dans des réseaux moléculaires 2-D.

Ces dernières peuvent être constituées de motifs carrés, rectangulaires,^[47, 48] en losange ou encore hexagonaux (Figure 11).^[49, 50]

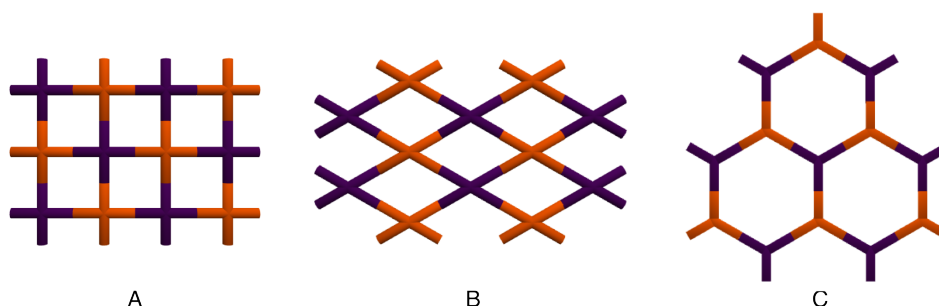


Figure 11 : Représentation schématique de motifs possibles au sein d'un réseau 2-D.

Comme pour les réseaux 1-D, plusieurs réseaux 2-D adoptant les mêmes types de géométrie peuvent être interconnectés par des interactions de faible énergie.^[51-53]

3. Réseaux tridimensionnels (3-D)

Enfin, la formation de réseaux moléculaires 3-D (ou réseaux γ) peut être envisagée si au moins un des tectons utilisés est doté de quatre sites de reconnaissance non-coplanaires et orientés de manière divergente. Ces architectures sont plus complexes et, d'une manière générale, difficile à prédire et à concevoir. D'un point de vue topologique, il en existe trois sortes : cubique, diamant et gyroïde (Figure 12).^[54-57]

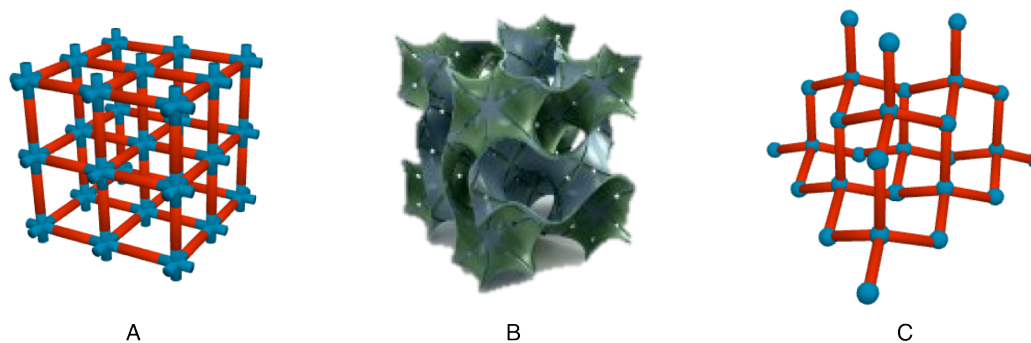


Figure 12 : Représentation schématique d'un réseau moléculaire : de type cubique (A), gyroïde (B) et diamant (C).

Bien que les réseaux cubiques et de type diamant soient largement étudiés, il est important de noter que les réseaux de type gyroïde sont de nos jours très rares et surtout extrêmement difficiles à concevoir.

De manière générale, l'étude structurale des réseaux moléculaires, et ce de manière très précise, est rendue possible notamment par des techniques d'analyses à l'état solide et

plus particulièrement à l'état cristallin. La technique la plus utile et la plus performante est la diffraction des rayons X sur monocristal. Ainsi, l'obtention de cristaux permet par cette méthode d'étudier la dimensionnalité et la géométrie des réseaux moléculaires et d'analyser l'arrangement de ces derniers au sein des cristaux, qui du fait de leur périodicité sont par définition tridimensionnels. Le domaine qui traite de la préparation de matériaux cristallins et de leur étude complète est connu sous le nom d'ingénierie cristalline.^[58-60]

La partie suivante traite de l'organisation des réseaux moléculaires à l'état cristallin.

B. Arrangement des réseaux moléculaires à l'état cristallin

1. Réseaux 1-D

Les réseaux 1-D sont, de par leur définition, constitués de motifs de reconnaissance translétés dans une seule dimension de l'espace. Ainsi, au sein du cristal et en l'absence d'interaction spécifique entre réseaux successifs, ces derniers s'empilent de façon à atteindre un minimum énergétique lors du processus de cristallisation. Selon la géométrie du réseau, il existe un grand nombre de possibilités quant à leur organisation au sein du cristal. Certains exemples sont présentés ici.

Le cas le plus simple est sans doute celui des fils simples linéaires. Si l'on considère deux brins simples parallèles, leur empilement peut avoir lieu en mode éclipsé ou décalé selon l'axe de croissance du réseau (Figure 13).

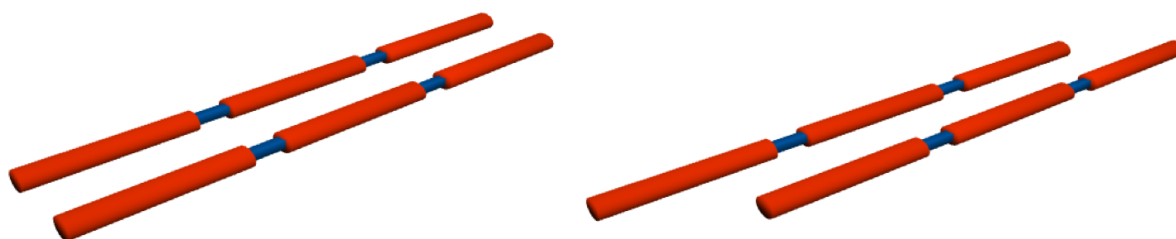


Figure 13 : Représentation schématique de l'arrangement de deux fils simples parallèles en mode éclipsé ou décalé selon l'axe du réseau.

Ces arrangements se limitant uniquement à deux dimensions de l'espace, il est nécessaire, pour décrire la structure 3-D du cristal, de prendre en compte l'empilement des réseaux successifs selon la troisième direction de l'espace. Encore une fois, plusieurs combinaisons sont possibles. Nous présenterons ici quelques exemples. Si l'on représente un réseau linéaire par un cylindre, ces derniers peuvent par exemple être parallèles et s'empiler de façon carrée (Figure 14-A) ou de façon hexagonale (Figure 14-B). Ils peuvent également s'arranger de manière parallèle dans un plan, mais les plans successifs peuvent être orientés

perpendiculairement (Figure 14-C). Bien évidemment, l'angle de rotation entre plans n'est pas limité à 90° et peut théoriquement être compris entre 0 et 90° pour des réseaux non orientés.

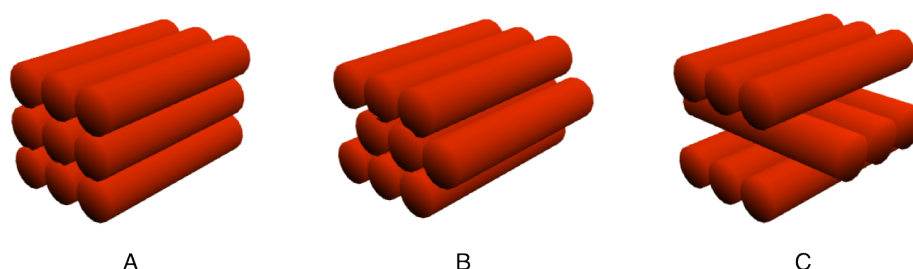


Figure 14 : Arrangements possibles de réseaux 1-D au sein d'un cristal en mode : carré (A), hexagonal (B) ou décalé (C).

2. Réseaux 2-D

Les réseaux 2-D sont quant à eux, par nature, constitués de motifs de reconnaissance translétés dans deux dimensions de l'espace. De ce fait, pour arriver à l'édifice cristallin 3-D, l'auto-organisation dans la direction restante est à considérer. Comme pour les réseaux 1-D, cet arrangement vise à former l'architecture la plus stable thermodynamiquement. Ainsi, en prenant l'exemple d'un réseau moléculaire plan avec des motifs de reconnaissance carrés, un arrangement parallèle-éclipsé (Figure 15-A), parallèle décalé (Figure 15-B) ou encore parallèle-pivoté (d'un angle compris entre 0 et 90° , Figure 15-C) peut être observé.

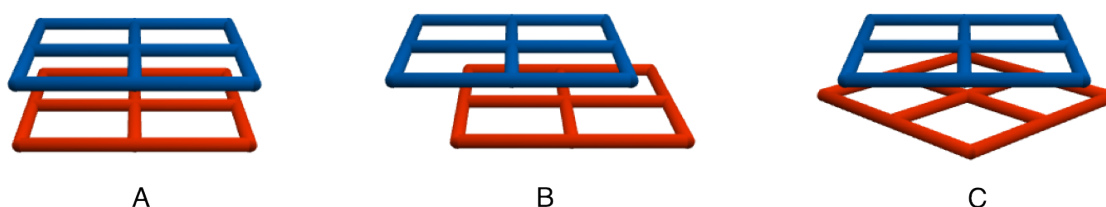


Figure 15 : Arrangements possibles de réseaux 2-D de géométrie carrée plane au sein d'un cristal, en mode : éclipsé (A), décalé (B) ou pivoté (C).

3. Réseaux 3-D

Contrairement aux réseaux 1-D et 2-D, les réseaux 3-D, de par leur connectivité peuvent constituer des cristaux moléculaires à eux seuls. Cependant, lorsqu'ils présentent de grands volumes vides, ces derniers peuvent être occupés par des molécules de solvants ou par un ou plusieurs autres réseaux 3-D. Dans ce dernier cas, on parle d'un phénomène d'interpénétration.^[61-65] Un exemple pour un réseau de type cubique est présenté ci-après (Figure 16-A).

De la même manière, les réseaux 1-D et 2-D peuvent s'interpénétrer au sein d'un cristal (Figure 16-B et 16-C).^[66-69]

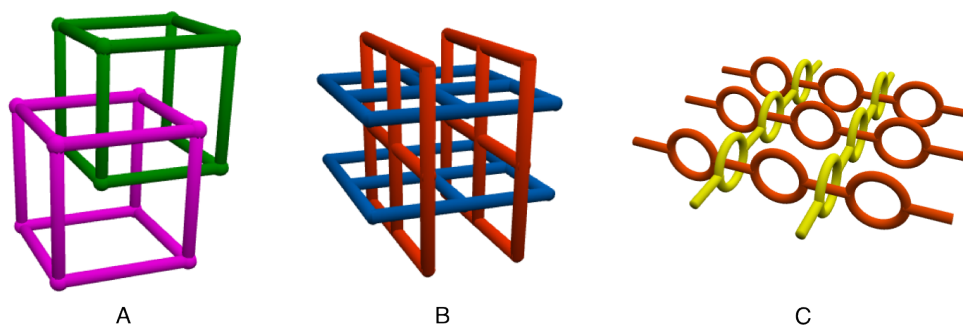


Figure 16 : Exemples de phénomènes d'interpénétration pour des réseaux 3-D (A), 2-D (B) et 1-D (C).

4. Remarque générale

Bien qu'en principe toutes les interactions intermoléculaires réversibles permettent la formation de réseaux moléculaires, à l'heure actuelle, la majorité des cas décrits dans la littérature se concentre sur l'utilisation de la liaison hydrogène^[70] et/ou de la liaison de coordination.^[71, 72] Cette dernière fait l'objet d'étude de cette thèse et de ce fait, la suite de ce chapitre y est consacrée.

III. Polymères de coordination ou réseaux de coordination

Un polymère de coordination, comme son nom l'indique, est basé sur des liaisons de coordination (de 60 à 350 kJ/mol). Il englobe aussi bien les réseaux purement inorganiques que les réseaux « hybrides » organiques-inorganiques (Metal-Organic Frameworks (MOFs)^[73]). De manière générale, ce sont des réseaux moléculaires contenant des centres métalliques comme nœuds de construction auxquels se lient des entités organiques ou inorganiques.^[74] Notons que pour l'itération des processus de reconnaissance, les briques de construction doivent présenter au minimum deux sites d'interaction orientés de façon divergente. Nous présentons ici les polymères de coordination construits par association de tectons organiques et de nœuds métalliques.

Un des premiers polymères de coordination, le bleu de Prusse, fut découvert par hasard par Diesbach en 1704 à Berlin. Très peu d'attention fut portée aux polymères de coordination jusqu'à une communication de R. Robson en 1989^[75] suivie d'un article complet en 1990.^[76] Dès lors, un essor considérable fut observé dans ce domaine et en particulier pour les réseaux métallo-organiques (MOFs).^[73] Leur développement était notamment dû à la

grande variété de combinaisons possibles entre tectons organiques découlant de la chimie de synthèse covalente et à la grande diversité d'entités métalliques à disposition.

A. Les outils

1. Les tectons organiques ou ligands

Les outils de synthèse à disposition permettent d'obtenir une large gamme de ligands organiques. Ces derniers peuvent présenter des sites coordinants (donneurs de densité électronique) neutres (pyridines, nitriles...) ou chargés (carboxylates, phénolates...). Il est également possible de varier leur nombre et leur orientation. On utilise la notion de denticité afin de décrire précisément la disposition de ces sites de reconnaissance. Elle informe, d'une part, sur le nombre de sites accessibles et, d'autre part, sur leurs orientations convergentes ou divergentes. Ainsi, on parlera de ligands monodentates, bidentates, tridentates ou encore tétradentates, s'ils sont dotés respectivement d'un, de deux, de trois ou de quatre sites d'interaction. On qualifiera un ligand bidentate possédant deux sites orientés de façon divergente de bis-monodentate alors qu'un ligand possédant deux sites convergents sera appelé bidentate ou chélate. D'autres exemples sont présentés sur la figure 17. Cette nomenclature sera adoptée dans le cadre de ce travail de thèse.

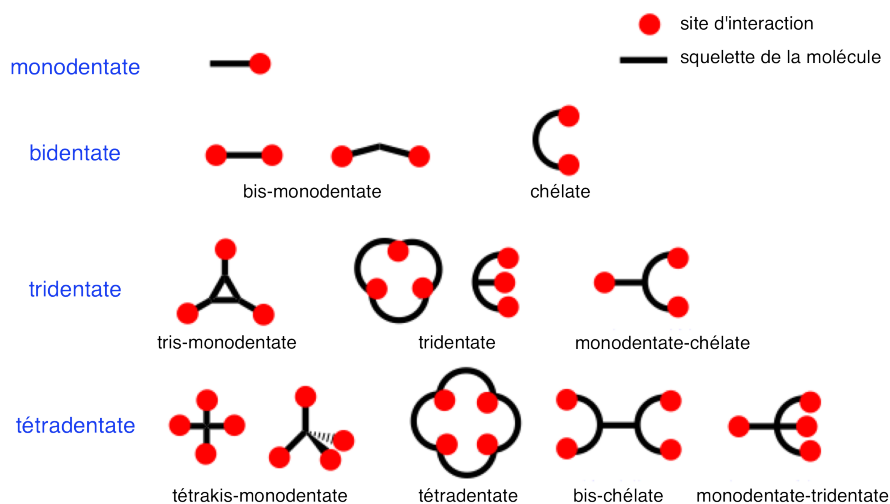


Figure 17 : Représentation schématique de quelques ligands de denticité variée et leur nomenclature.

2. Les centres métalliques

De la même manière que pour les ligands organiques, les centres métalliques peuvent présenter des sites d'interaction très variés. En effet, la grande diversité des métaux du tableau périodique permet d'obtenir des nœuds de construction de géométrie multiple.

Ces derniers peuvent aussi bien être mononucléaires (un seul centre métallique) que polynucléaires (clusters métalliques ou « secondary building units » (SBUs)^[77]). Ils peuvent agir comme centres métalliques "nus" (tous les sites de coordination sont vacants et donc disponibles pour la construction du réseau). Il est également possible d'utiliser des complexes comme nœuds métalliques pour lesquels certains sites de coordination sont occupés par des ligands fortement coordinants. Cette situation conduit, pour une géométrie de coordination donnée, à un nombre plus restreint de sites libres. Dépendant du nombre et de la localisation de ces ligands, la géométrie du nœud de connexion peut être contrôlée. La figure 18 présente quelques exemples de géométries adoptées par certains nœuds métalliques mononucléaires ainsi que les combinaisons possibles de sites bloqués.

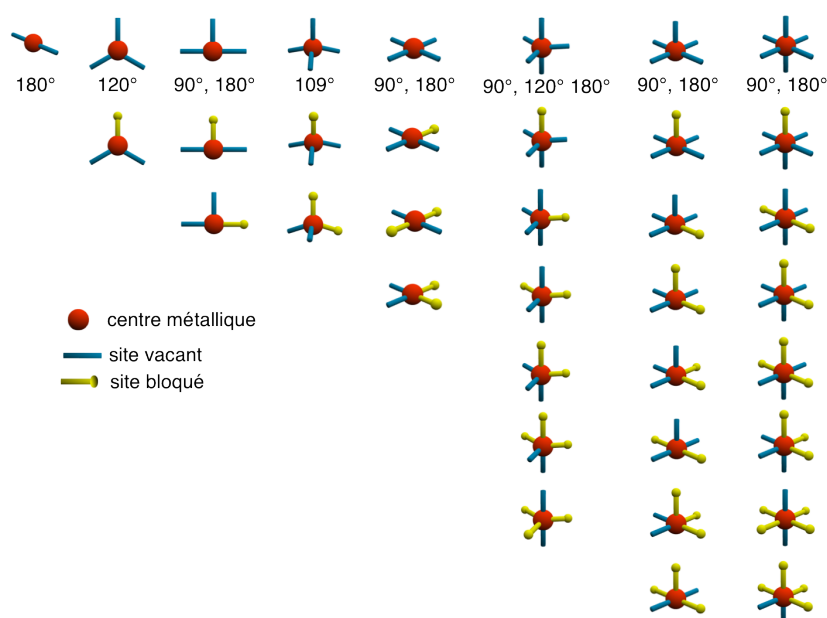


Figure 18 : Quelques exemples de géométries adoptées par des métaux et les possibilités de bloquer des positions.

On se rend compte ici de l'infinité des possibilités de combinaison entre tectons organiques et centres métalliques pouvant conduire à la formation de polymères de coordination. La partie suivante présente quelques exemples qui rendent compte de l'utilisation de tectons organiques avec une denticité imposée et d'entités métalliques adoptant des géométries variées.

B. Quelques exemples

1. Polymères de coordination 1-D

Au laboratoire, le Dr. Abdelaziz Jouaiti a montré par exemple qu'en combinant un tecton organique possédant quatre sites de coordination neutres et formant deux pôles de

coordination divergents (tecton monodentate-tridentate) avec du chlorure de Cobalt(II), un réseau 1-D de géométrie linéaire peut être obtenu.^[78] De manière très intéressante, de par la géométrie adoptée par le centre métallique et la nature dissymétrique du ligand organique, un réseau de coordination directionnel est formé (Figure 19).

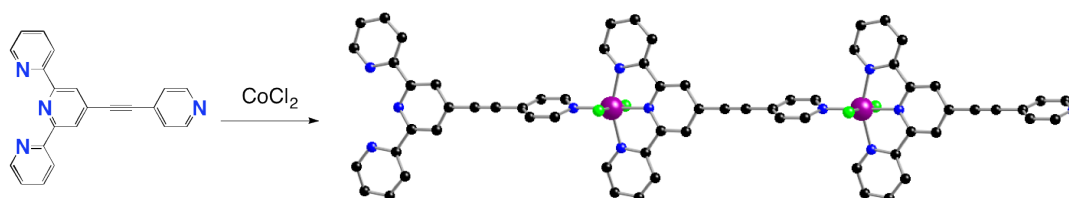


Figure 19 : Portion de la structure cristalline du réseau 1-D directionnel obtenu en combinant un tecton dissymétrique avec du CoCl₂.^[78]

Le centre métallique au degré d'oxydation +2 adopte ici une géométrie octaédrique déformée. Les anions chlorure bloquent deux positions apicales de l'octaèdre laissant ainsi les quatre positions restantes pour la construction de l'architecture infinie.

Un autre exemple développé par le Dr. Kozlova-Lang rend compte de l'utilisation d'un tecton organique de type thia-calixarène possédant quatre sites de coordination neutres orientés de façon divergente. En le combinant avec un sel d'Argent(I), un réseau 1-D de type mono-brin a été obtenu (Figure 20).^[32] Le centre métallique adopte ici une géométrie tétraédrique déformée et ne présente pas de sites bloqués pour la construction du réseau. Les anions peu coordinants qui contrebalancent la charge du cation métallique (ici des PF₆⁻), n'entrent pas en compétition avec le tecton organique.

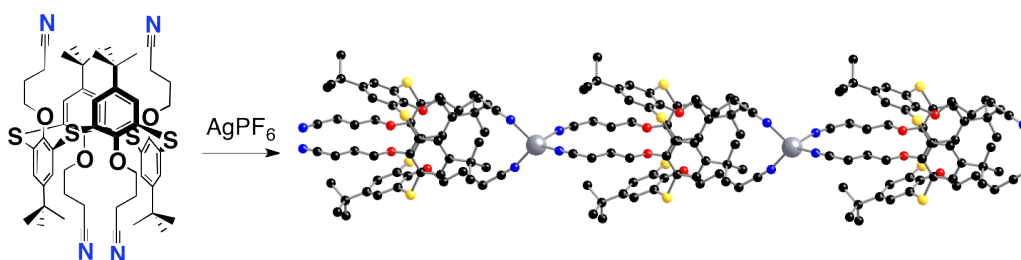


Figure 20 : Portion de la structure cristalline d'un réseau 1-D obtenu en combinant un tecton dérivé de thiacalixarène avec un sel d'Argent(I).^[32] Les anions PF₆⁻ ne sont pas représentés.

2. Polymères de coordination 2-D

Un exemple de réseau 2-D a été obtenu par le groupe du Pr. Fujita en combinant un tecton possédant deux sites de coordination neutres divergents (tecton bis-monodentate) avec un sel de Nickel(II) (Figure 21).^[79]

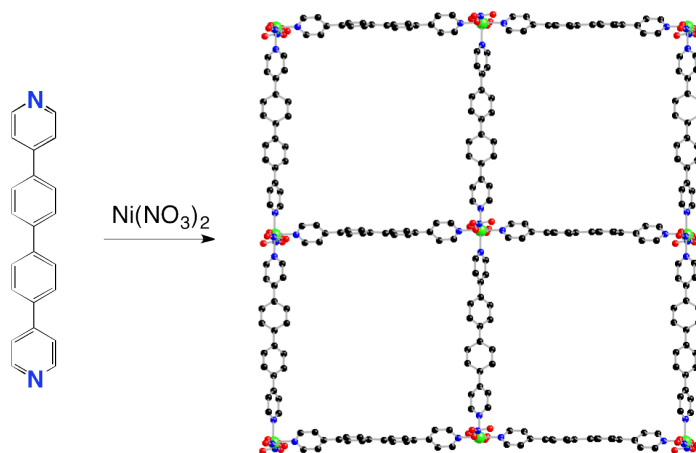


Figure 21 : Portion de la structure cristalline d'un réseau 2-D obtenu en combinant un tecton rigide bis-monodentate avec du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.^[79]

Ici, le réseau est de géométrie plane et présente des motifs carrés. Les nœuds métalliques adoptent une géométrie octaédrique. Deux sites en positions apicales sont bloqués par des anions nitrate laissant les quatre autres sites disponibles pour la construction du réseau *via* des liaisons de coordination avec les tectons. Dans le cristal, les grilles consécutives s'auto-organisent de façon parallèle éclipée conduisant à la formation de canaux 1-D et rendant donc le matériau poreux.

Un autre exemple développé au laboratoire par le Dr. Sguerra, rend compte de l'utilisation d'une porphyrine comme tecton organique. Celle-ci est équipée de deux sites de coordination neutres divergents (bis-monodentate) mais aussi de quatre sites de coordination convergents qui sont le cœur de la porphyrine (site tétradentate). Par combinaison avec un sel de Zinc(II), un réseau de coordination 2-D est obtenu.^[80] Ici, chaque cation Zn^{2+} est situé au cœur d'une porphyrine et adopte une géométrie octaédrique. Les deux positions apicales sont occupées par des unités pyridine appartenant à des porphyrines adjacentes conduisant ainsi à l'architecture supramoléculaire infinie (Figure 22).

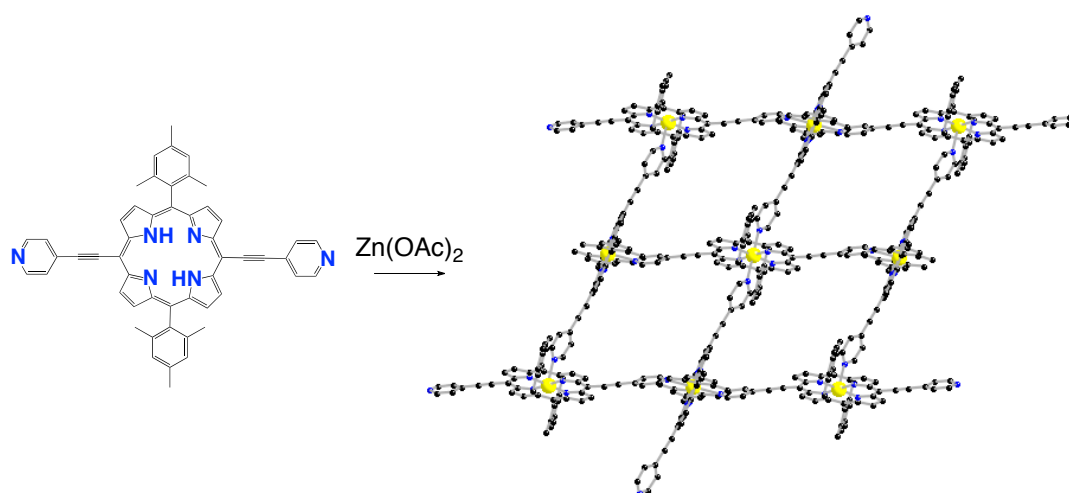


Figure 22 : Portion de la structure cristalline d'un réseau 2-D obtenu en combinant un tecton dérivé de porphyrine et un sel de $Zn(OAc)_2$.^[80]

3. Polymères de coordination 3-D

Le groupe du Pr. Yaghi a montré qu'en combinant des tectons équipés de sites de coordination de type carboxylate avec un sel de $Zn(II)$, il était possible d'obtenir des réseaux de type cubique. L'exemple le plus connu est sans doute celui du MOF-5, obtenu en combinant de l'acide téréphtalique avec du nitrate de Zinc(II).^[81] Ici, les nœuds de construction ne sont plus mononucléaires mais polynucléaires (SBUs). Ils sont constitués de quatre atomes de zinc auxquels sont connectés les tectons téréphtalate de denticité bis-pontant. Il en résulte la formation d'une architecture robuste et poreuse (Figure 23). De plus, le même groupe a montré qu'il était possible, en augmentant la taille des tectons, d'aboutir aux architectures de même dimensionnalité et géométrie, mais possédant des cavités de tailles plus importantes.

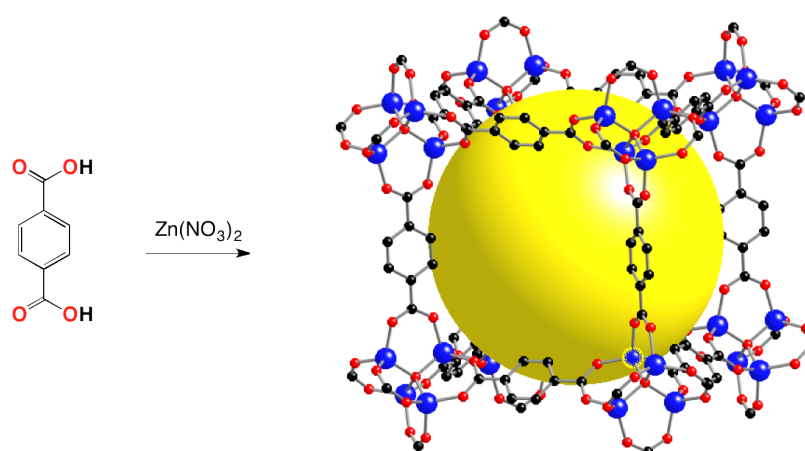


Figure 23 : Portion de la structure cristalline du MOF-5, obtenu en combinant de l'acide téréphtalique et un sel de $Zn(II)$. La sphère jaune représente l'espace vide au sein des cavités.^[81]

C. Les applications

Depuis une vingtaine d'années et sous l'impulsion de quelques groupes,^[76, 82-86] la chimie des polymères de coordination a connu un essor considérable dû à la possibilité d'introduire des propriétés physiques dans des architectures hautement ordonnées. La porosité de ces édifices est une caractéristique très recherchée et par ailleurs la plus étudiée et mise à profit de nos jours. En effet, la combinaison entre des tectons judicieusement conçus et des centres métalliques bien choisis, permet d'obtenir des matériaux cristallins qui de par leurs dimensions et leurs géométries peuvent présenter des cavités de tailles et de géométries diverses. De plus, il est également possible de fonctionnaliser ces cavités soit par l'introduction de groupements actifs sur les tectons avant les processus d'assemblage avec un centre métallique, soit par leur modification après la formation du réseau cristallin. Cette dernière stratégie est connue sous le nom de « Post-synthetic modification ».^[87] Ainsi, un grand nombre d'applications a découlé de cette propriété de porosité. Ces matériaux ont été et sont toujours très étudiés pour du stockage de gaz,^[88] de la catalyse,^[89] de la luminescence^[90] ou encore de la séparation.^[91] Ils sont également utilisés dans les domaines de la biologie et de la médecine en tant que détecteurs chimiques^[92] ou pour du transport de médicaments^[93] par exemple.

Ces édifices supramoléculaires représentent donc une classe importante de matériaux fonctionnels, qui trouvent des applications dans des secteurs multiples et sont d'un grand intérêt pour la société en général.

De nos jours, la préparation et/ou la séparation de molécules chirales est un des domaines les plus en vue de la chimie. En effet, celles-ci sont largement présentes dans les systèmes naturels biologiques et il s'avère que l'orientation des atomes au sein de leurs édifices est d'une importance capitale dans la plupart des transformations chimiques auxquelles elles sont associées. Les industries pharmaceutiques utilisent également des molécules chirales, notamment dans la formulation de médicaments. Il est donc nécessaire de mettre au point des méthodes adaptées permettant de disposer de ces molécules sous leur forme énantiomériquement pure.

IV. Chiralité et molécules chirales

A. Introduction

Par définition, un système ou un édifice est dit chiral s'il ne possède ni plan de symétrie ni centre d'inversion. Il est habituel de dire qu'un édifice est chiral s'il ne se confond pas avec son image miroir. On dira alors que ces entités forment à elles deux, une paire d'énantiomères. Cette notion s'applique aussi bien à des molécules qu'à des assemblages de plus grande taille comme les réseaux moléculaires. Une molécule présente uniquement sous la forme d'un seul énantiomère sera qualifiée d'énantiomériquement pure (ou optiquement pure) et elle sera décrite par sa configuration absolue (R/S, D/L...). Au contraire, un mélange équimolaire de deux énantiomères sera appelé racémate ou mélange racémique.

Les molécules organiques chirales jouent un rôle essentiel notamment dans les systèmes biologiques où elles interviennent dans un nombre important de réactions chimiques. Par exemple, la molécule d'ADN qui s'enroule de façon hélicoïdale est chirale, car une hélice l'est intrinsèquement. D'autre part, hormis la glycine, les acides aminés naturels qui constituent les protéines ont la même configuration énantiotopique (L). On retrouve également des molécules chirales dans les médicaments et selon l'énantiomère présent, les conséquences sur l'organisme peuvent être bien différentes. On peut citer l'exemple de la molécule de thalidomide, qui a été utilisée notamment comme sédatif pour les femmes enceintes. En 1960, cette dernière était commercialisée sous forme racémique sans qu'on connaisse précisément l'effet de chaque énantiomère. Il s'est avéré par la suite (1979) qu'un des deux énantiomères était toxique pour l'embryon. On peut également citer l'exemple de la terfénadine : un anti-histaminique. Commercialisée sous sa forme racémique, elle engendre des vertiges et un dessèchement de la bouche alors que l'énantiomère (S) ne produit pas ces désagréments.

On comprend l'intérêt majeur de mettre au point des techniques permettant de disposer de composés sous leur forme énantiomériquement pure. De ce fait, une importance économique et sanitaire non-négligeable est attachée à leur obtention. Pour y parvenir, il existe actuellement différentes techniques développées par les chimistes.

B. Les techniques d'obtention des molécules énantiomériquement pures

Actuellement, deux voies majeures permettent d'obtenir des composés optiquement purs. Ils peuvent être obtenus par une approche synthétique ou par leur séparation à partir de racémates. De manière générale, ces deux méthodes nécessitent l'intervention d'une espèce ou d'un support chiral.

1. La voie synthétique : synthèse énantiosélective

Parmi les méthodes synthétiques développées, la catalyse chirale (ou catalyse asymétrique) en phase homogène, qui utilise habituellement des complexes métalliques chiraux comme support de réaction, est de loin la plus utilisée car elle est très efficace en terme de rendement et d'énantiosélectivité. Elle permet notamment la formation de molécules optiquement pures à partir de molécules achirales. On peut par exemple citer des réactions énantiosélectives d'hydrogénation, d'époxidation ou encore de réduction. Cependant, elle reste très peu utilisée au niveau industriel notamment dû au coût élevé des catalyseurs chiraux et à la difficulté de les récupérer et les réutiliser après réaction.^[94]

Une autre méthode de synthèse énantiosélective qui permet de surmonter ce problème est la catalyse asymétrique non plus en phase homogène mais en phase hétérogène. Celle-ci permet aisément de récupérer le catalyseur qui reste en suspension dans le milieu réactionnel. Les catalyseurs hétérogènes sont habituellement préparés par l'immobilisation des complexes métalliques chiraux actifs sur des supports solides *via* des liaisons covalentes ou d'autres interactions physiques. Parmi les supports les plus utilisés, on retrouve la silice mésoporeuse, les polymères organiques ou encore les zéolites.^[95-97]

Cependant, cette méthode montre également ces limites. En effet, il est difficile de contrôler précisément l'arrangement des sites actifs au sein du support et leur distribution est la plupart du temps aléatoire. Certains sites sont souvent inaccessibles au substrat réduisant ainsi l'efficacité et l'énantiosélectivité du processus catalytique comparé à son homologue en catalyse homogène.^[97, 98]

2. La voie séparative : séparation énantiosélective

Contrairement à l'approche synthétique, la voie séparative est basée sur l'obtention de molécules optiquement pures à partir d'un mélange racémique. Elle repose donc sur la reconnaissance spécifique d'un énantiomère donné.

a) Reconnaissance énantiomérique

De manière générale, cette reconnaissance est rendue possible par des interactions spécifiques entre un hôte (ou support) chiral et un invité chiral (« host-guest chemistry »^[3, 13]). On parle alors de reconnaissance énantiomérique. Pour ce faire, le support utilisé (molécules, architectures...) doit nécessairement présenter un environnement asymétrique lui permettant d'interagir différemment avec deux énantiomères ou spécifiquement avec un énantiomère, *via* des interactions intermoléculaires.^[99] Ces dernières peuvent être des liaisons hydrogène, des interactions dipôle-dipôle, des interactions π - π , des liaisons de coordination, ou encore des interactions de van der Waals. De plus, comme la chiralité est directement liée, dans le cas des molécules, à l'arrangement spatial des atomes au sein de leur structure, des phénomènes stériques (ou répulsion de Pauli) peuvent également conduire à des différences d'affinité entre un hôte chiral et deux énantiomères.^[100]

b) Les méthodes

Elles reposent sur la formation d'entités secondaires (diastéréoisomères par exemple) par réaction entre un agent optiquement pur et un racémate conduisant à l'obtention d'énantiomères séparés. On parle dans ce cas de résolution chirale. Parmi les méthodes les plus utilisées, on retrouve principalement :

- la résolution par cristallisation (*via* des complexes d'inclusion par exemple)^[101-104]
- les techniques d'extraction liquide-liquide^[105]
- la chromatographie (HPLC, GC) ou l'électrophorèse capillaire avec des phases stationnaires chirales (cellulose (chiralpack@), β -cyclodextrine etc.)^[106, 107]

Bien que la résolution par cristallisation soit largement utilisée dans le domaine industriel, les autres méthodes se limitent habituellement à leurs utilisations à l'échelle du laboratoire, notamment dû à leur coût de revient et à la nécessité d'un appareillage spécifique.^[108]

Il paraît donc nécessaire de mettre au point des techniques plus accessibles et plus performantes afin d'obtenir des molécules chirales sous leur forme énantiomériquement pure. Les polymères de coordination peuvent répondre à cette demande.

V. Polymères de coordination chiraux

Depuis une dizaine d'année, une attention particulière est portée à la formation et l'utilisation de polymères de coordination chiraux (homochiraux) pour des procédés énantiosélectifs tels que la catalyse hétérogène asymétrique et/ou la séparation énantiosélective^[91, 109-113]. En effet, ces matériaux peuvent présenter une porosité dotée d'un environnement chiral par une conception rationnelle des briques de construction.

De plus, ils sont généralement insolubles dans les solvants usuels et sont préparés dans des conditions assez douces comparé, par exemple, à leurs homologues les zéolites. De ce fait, ils peuvent théoriquement servir à eux seuls, à la fois de supports solides et de sélecteurs chiraux pour des processus énantiosélectifs en phase hétérogène.

A l'opposé des supports chiraux « classiques », ils possèdent également la particularité de présenter des structures hautement organisées avec des cavités chirales bien définies. Il est possible d'adapter de façon contrôlée la taille et la forme de leurs pores ainsi que la densité des sites actifs chiraux à l'intérieur de ces derniers, maximisant ainsi leur efficacité en terme de rendement et de sélectivité.

Enfin, ces matériaux cristallins peuvent, en théorie, combiner les avantages des procédés énantiosélectifs en phase homogène (efficacité, reproductibilité,...) et hétérogène (stabilité, récupération aisée du support,...).

La partie qui suit rend compte des différentes possibilités pour générer des polymères de coordination chiraux.

A. Les outils

1. Briques de construction achirales

L'analyse structurale des polymères de coordination est rendue possible par la diffraction des rayons X sur monocristal. Celle-ci permet de décrire précisément l'arrangement des atomes au sein de l'architecture. Un réseau moléculaire est notamment décrit par le groupe d'espace dans lequel il cristallise. Il existe en tout 230 groupes d'espace qui résultent de la combinaison des 32 groupes ponctuels de symétrie et des 14 réseaux de Bravais. Parmi ces 230 groupes d'espace, 65 sont non-centrosymétriques et parmi ces derniers, 22 sont énantiomorphes deux à deux et donc intrinsèquement chiraux. Il est donc

possible de construire des polymères de coordination chiraux sans l'utilisation de tectons asymétriques.

L'exemple le plus courant est sans doute celui des hélices. Par définition, une hélice est une courbe s'enroulant autour d'un cylindre et est intrinsèquement chirale. On la décrit notamment par son hélicité qui rend compte de son sens de torsion observé selon l'axe de l'hélice. Ainsi, si la torsion tourne à droite, on parlera d'une hélice droite et elle sera notée (P) et dans le cas contraire elle sera dite gauche et notée (M) (Figure 24).

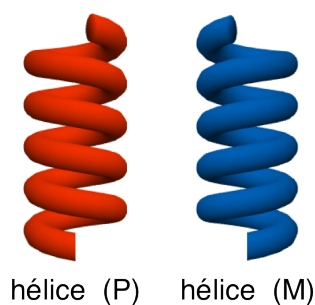


Figure 24 : Représentation schématique d'une hélice (P) et d'une hélice (M).

Il est donc possible d'obtenir ce type d'architecture en combinant un tecton organique flexible avec un centre métallique adéquat.^[41, 85, 114-117] Cependant, cette approche ne permet pas le contrôle de la chiralité à l'échelle cristalline. Ainsi, un cristal peut être formé d'hélices (P) et (M) conduisant à un groupe d'espace centré. On parle de racémate interne. Il est possible d'obtenir des cristaux composés uniquement soit d'hélices (P) soit d'hélices (M) mais encore une fois, le milieu est habituellement un mélange de ces deux types de cristaux conduisant à un racémate externe (ou conglomérat).

Il existe d'autres exemples de réseaux de coordination chiraux 2-D et 3-D construits à partir de tectons achiraux par des processus dit « d'auto-résolution »^[114, 118-122] mais de manière générale cette approche ne permet pas d'obtenir des matériaux cristallins homochiraux et dans la majorité des cas un mélange de cristaux énantiomorphes est obtenu.

Il est cependant possible d'obtenir des polymères de coordination chiraux à partir de tectons achiraux en favorisant la formation d'un énantiomère par le biais d'agents templates (matrices) optiquement purs. Ces derniers pouvant être par exemple des solvants de cristallisation, des contre ions ou encore des ligands auxiliaires.^[123-125]

Par exemple, Morris *et al.* ont montré qu'en combinant de l'acide trimésique avec un sel de Ni(II) en présence d'un liquide ionique énantiomériquement pur, le 1-butyl-3-methylimidazolium *L*-aspartate, la formation d'un réseau 3-D chiral est favorisée et l'ensemble des cristaux présente la même chiralité.^[126]

La formation de polymères de coordination homochiraux par des tectons achiraux semble cependant toujours difficile à mettre en œuvre et à contrôler.

2. Briques de construction chirales

L'utilisation de tectons organiques énantiomériquement purs est actuellement la méthode la plus utilisée et la plus performante pour l'obtention de polymères de coordination chiraux. En effet, l'utilisation de telles briques de construction assure leur formation et élimine la possibilité d'obtenir un mélange de cristaux énantiomorphes. Quelques exemples sont présentés ici.

Les premiers polymères de coordination basés sur cette approche ont été développés en utilisant des ligands commerciaux tels que les acides aminés ou les hydroxy-acides. Cependant, il s'est avéré difficile de contrôler la formation d'architectures poreuses présentant des cavités suffisamment grandes et accessibles, notamment du à la grande flexibilité des ligands.^[127]

En 2002, Kim *et al.* ont rapporté le premier exemple d'un polymère de coordination avec des cavités chirales bien définies montrant une activité catalytique.^[128] En combinant un ligand chiral semi-flexible dérivé de l'acide tartrique avec un sel de Zn(II), un réseau 2-D présentant de large cavités de forme triangulaire a été obtenu (Figure 25).

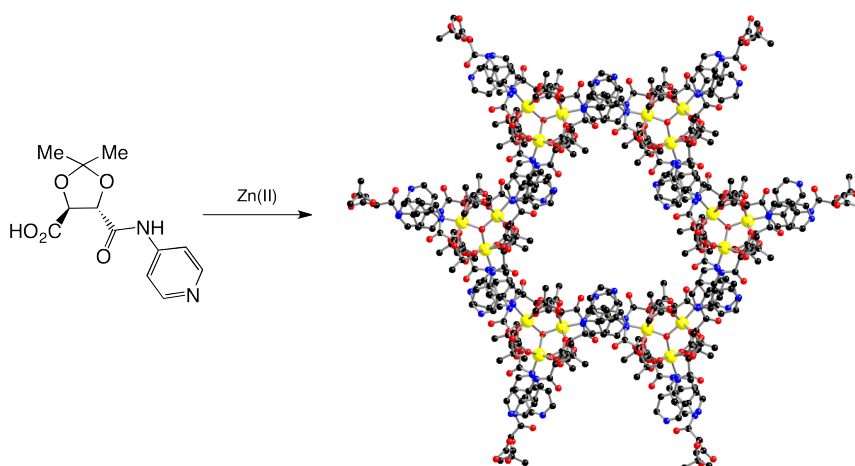


Figure 25 : Portion de la structure cristalline d'un réseau 2-D présentant des cavités chirales, obtenu par Kim *et al.*^[128]

Plus tard, Lin *et al.* ont utilisé un ligand chiral rigide basé sur une unité Binaphтол (BINOL) pour la formation d'architectures 2-D et 3-D. En combinant un dérivé de BINOL possédant deux sites de reconnaissance de type carboxylate avec un sel de Zn(II), ils ont obtenu un réseau homochiral 3-D de type cubique (Figure 26).^[129] Dans ce cas, la taille

importante des cavités conduit à des réseaux 3-D interpénétrés rendant le système compact. Cependant, ce matériau a montré son potentiel pour du stockage d'hydrogène.

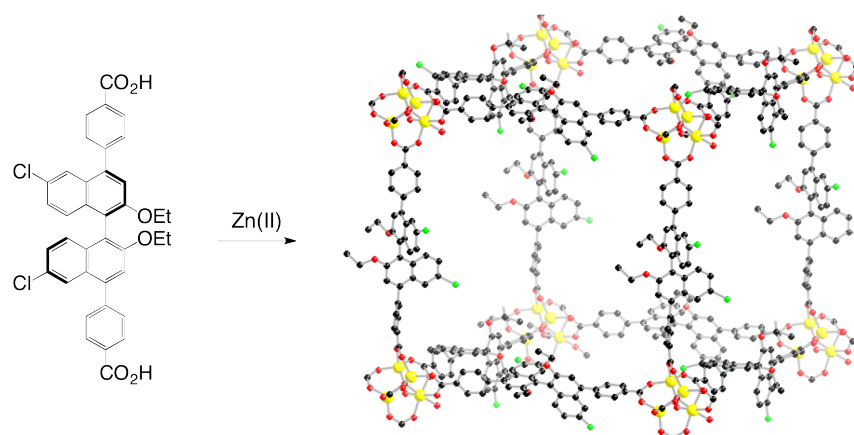


Figure 26 : Portion de la structure cristalline d'un réseau chiral 3-D obtenu par Lin *et al.* [129]

D'autres exemples de polymères de coordination formés à partir de ligands énantiomériquement purs seront présentés par la suite ainsi que leurs applications à des processus énantiosélectifs.

Il existe cependant une autre méthode pour obtenir de tels matériaux.

3. Modification post-synthétique

La méthode dite de « Post-synthetic modification » repose quant à elle sur la formation d'un réseau de coordination à partir de ligands organiques achiraux possédant des groupements réactifs, qui, par la suite, sont utilisés pour introduire des sites chiraux par des méthodes de synthèse covalente.

En 2009, Cohen *et al.* ont rapporté des réseaux homochiraux 3-D obtenus par cette méthode.^[130] En combinant un dérivé de l'acide téréphtalique doté d'un groupement amino avec un sel de Zn(II), un polymère de coordination achiral 3-D de type cubique est obtenu (connu sous le nom de IRMOF-3^[131]). Les groupements $-NH_2$ libres présents dans les cavités de l'architecture ont ensuite été condensés avec un anhydride chiral conduisant à un réseau homochiral (Figure 27). D'autres groupes ont également montré la faisabilité de cette méthode.^[132, 133]

De manière générale, cette approche reste difficile à mettre en pratique car les conditions de réaction visant à introduire les sites chiraux doivent permettre le maintien de la structure cristalline.

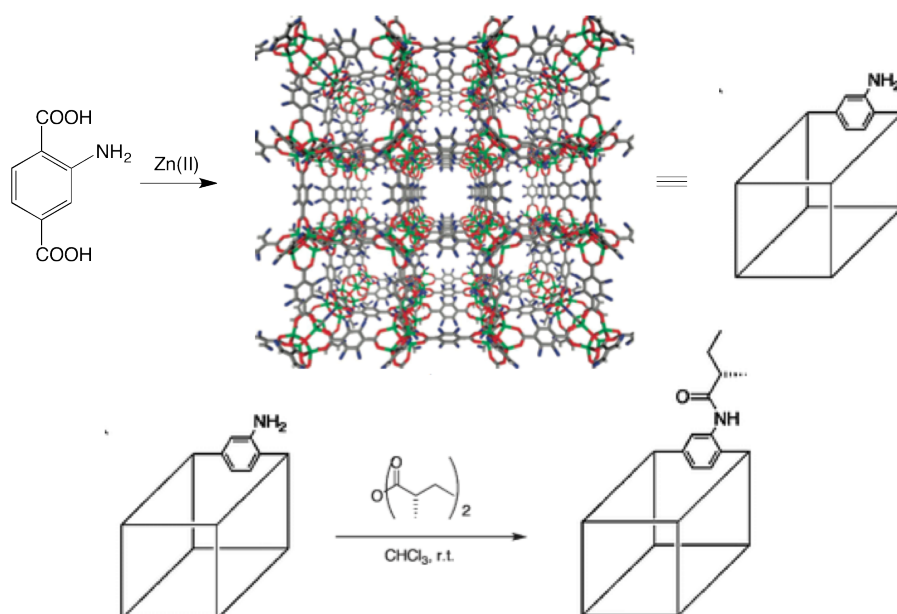


Figure 27 : Portion de la structure cristalline du réseau IRMOF-3 et schéma réactionnel de la post-modification rapportée par Cohen *et al.*^[130]

La partie suivante présente des exemples de polymères de coordination chiraux utilisés pour des procédés énantiosélectifs.

B. Polymères de coordination chiraux et procédés énantiosélectifs

1. Catalyse hétérogène asymétrique

En 2006, Hupp *et al.* ont rapporté un polymère de coordination chiral présentant des propriétés catalytiques.^[134] En combinant un ligand chiral dérivé d'un complexe de type salen au Mn(III), avec de l'acide biphenyle dicarboxylique (bpda) et en présence de Zn(II), un réseau 3-D est obtenu (Figure 28).

D'un point de vue structural, la combinaison des ligands bpda et des cations Zn(II) forme des réseaux 2-D de type grille. Ces derniers sont interconnectés par les ligands chiraux bis-monodentates qui complètent les sphères de coordination des centres métalliques, jouant ainsi le rôle de piliers.

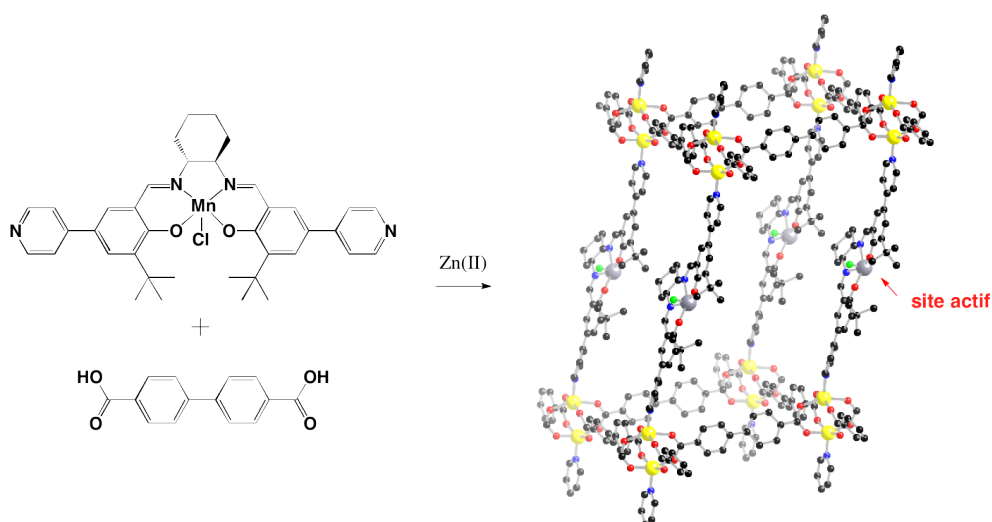


Figure 28 : Portion de la structure cristalline d'un réseau chiral 3-D possédant des propriétés catalytiques, obtenu par Hupp *et al.*^[134]

La taille importante des cavités générées conduit à de l'interpénétration d'ordre 2 au sein du cristal. Le matériau présente cependant des pores de taille suffisante permettant l'accès et le passage de substrat. Hupp *et al.* ont ainsi montré que les sites de Mn(III) accessibles au sein des cavités pouvaient servir de centres catalytiques pour des réactions d'époxydation énantiosélectives. Ainsi, l'époxydation du 2,2-diméthyl-2H-chromène au sein des cavités, en présence d'un oxydant, le 2-(tert-butylsulfonyl)iodosylbenzène, a permis l'obtention sélective de l'époxyde (S,S) avec un excès énantiomérique de 82 % (Figure 29).

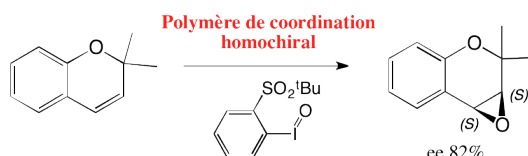


Figure 29 : Schéma réactionnel de la réaction d'époxydation énantiosélective au sein du polymère de coordination homochiral rapportée par Hupp *et al.*^[134]

Un autre exemple de réseau à propriété catalytique a été rapporté par Lin *et al.*^[135] En combinant un ligand bis-monodentate de type Binaphthol présentant une chiralité axiale avec du chlorure de Cadmium(II), un réseau de coordination 3-D a été obtenu (Figure 30). D'un point de vue structural, les ligands chiraux interconnectent des réseaux 1-D formés de cations métalliques pontés par des anions chlorure, conduisant ainsi à l'architecture 3-D. Le matériau présente de grandes cavités (1,6 x 1,8 nm) qui sont décorées par les groupements hydroxyle des ligands organiques.

Introduction générale

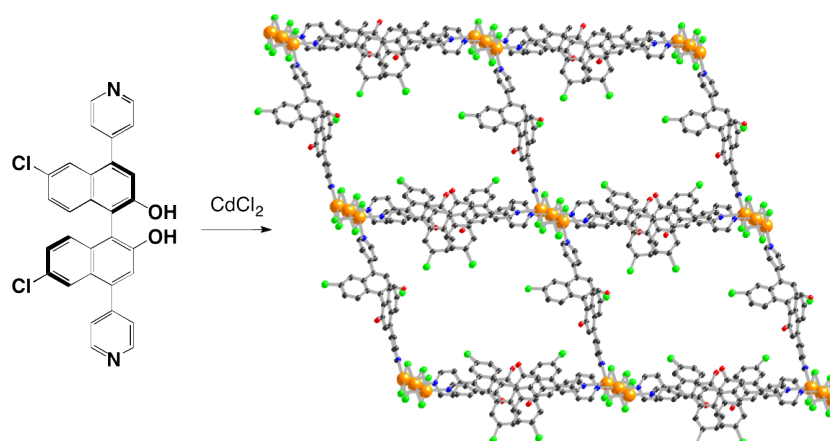


Figure 30 : Portion de la structure cristalline du réseau chiral 3-D obtenu par Lin *et al.*^[135]

Ces derniers ont ensuite été utilisés comme points d'ancrage pour des sites catalytiques à base de titane(IV) (post-modification). Par réaction avec $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, les cavités de l'édifice sont fonctionnalisées par des sites actifs de type $(\text{BINOLate})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2$. Ces unités sont des acides de Lewis, connus pour catalyser des réactions d'addition de ZnEt_2 sur des aldéhydes aromatiques pour l'obtention d'alcools secondaires. Ainsi, l'utilisation de ce polymère de coordination « activé » a permis par exemple la transformation du 1-naphtaldéhyde en (R)-1-(1-naphtyl)propanol avec une conversion complète et un excès énantiomérique de 93 %, contre 94 % pour la même réaction en phase homogène (Figure 31). Ce groupe a également étendu cette réaction à d'autres aldéhydes et pour la majorité des cas, les excès énantiomériques obtenus rivalisent avec ceux observés en catalyse homogène.

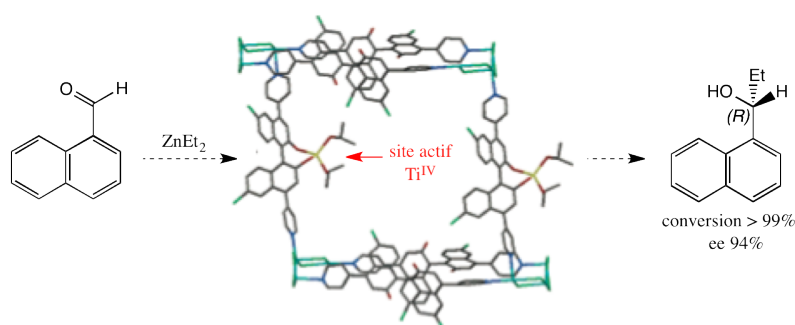


Figure 31 : Représentation schématique du processus de catalyse asymétrique hétérogène rapporté par Lin *et al.*^[135]

Ces deux groupes (Hupp et Lin) ainsi que d'autres ont rapporté de nombreux exemples de polymères de coordination chiraux pour de la catalyse énantiosélective. Une très bonne revue de Kim *et al.* de 2012 rend compte de l'avancée actuelle dans ce domaine.^[112]

2. Séparation énantiosélective

Comme nous l'avons énoncé précédemment, les polymères de coordination chiraux peuvent également servir d'hôte pour des processus de reconnaissance énantiosélectifs.

En 2001, Che *et al.* ont rapporté un polymère de coordination homochiral pouvant reconnaître sélectivement un énantiomère à partir d'un mélange racémique.^[136] En combinant un ligand organique optiquement pur dérivé de quinine, avec du dihydroxyde de Cadmium(II), un réseau 3-D de type diamant est obtenu (Figure 32). Ce matériau possède de larges cavités, de géométrie similaire à celle de l'adamantane.

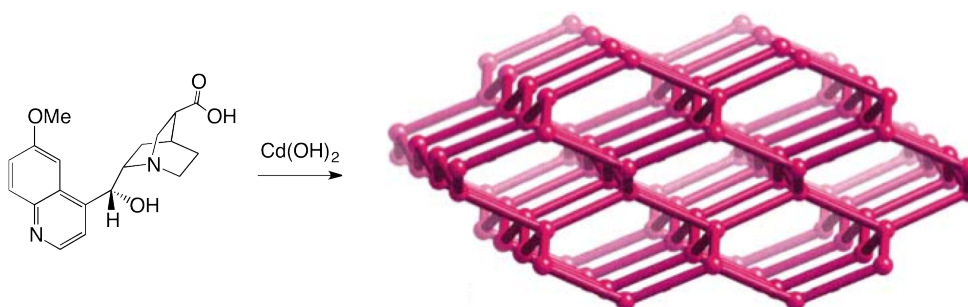


Figure 32 : Représentation topologique du réseau homochiral 3-D de type diamant obtenu par Che *et al.*^[136]

De la poudre de ce matériau a ensuite été mise en suspension dans un mélange racémique de 2-butanol à chaud pendant 3 jours, conduisant à la formation de monocristaux. Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a montré l'inclusion sélective du (S)-2-butanol au sein de l'architecture. De plus, après désorption de ce dernier, son pouvoir rotatoire spécifique s'est révélé identique au pouvoir rotatoire standard du (S)-2-butanol pur avec un excès énantiomérique estimé à 98,2 %. Le même procédé a été répété avec un mélange racémique de 2-méthyl-1-butanol. De façon similaire, l'inclusion sélective de l'énantiomère (S) a été observée (Figure 33).

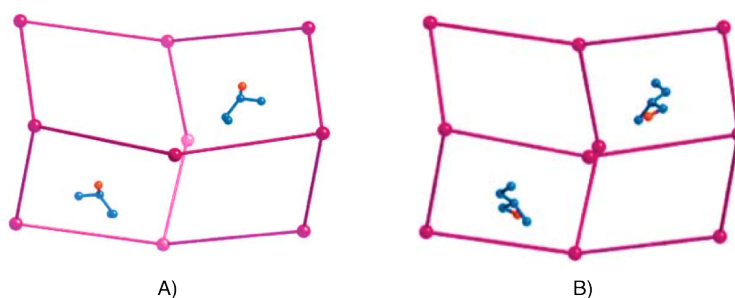


Figure 33 : Représentation simplifiée de la structure de type diamant montrant l'inclusion sélective du (S)-2-butanol (A) et du (S)-2-méthyl-1-butanol (B), rapportée par Che *et al.*^[136]

Plus récemment, Cui *et al.* ont rapporté un réseau permettant également de reconnaître spécifiquement des énantiomères à partir de racémates.^[137] En combinant un ligand chiral dérivé de Binaphthol, possédant quatre groupements acide carboxylique à sa périphérie, avec un sel de Dysprosium(III) dans des conditions de cristallisation particulières, un réseau 3-D énantiomériquement pur est obtenu (Figure 34). Ce dernier possède de larges cavités chirales décorées par les fonctions hydroxyle des ligands organiques. En adoptant le même procédé synthétique que Che *et al.*, ils ont montré que ce matériau permet d'inclure sélectivement des énantiomères dérivés de mandelates au sein des cavités à partir de racémates. Par exemple, en utilisant un mélange racémique de méthyl-mandelate, l'inclusion sélective de l'énantiomère (L) a été confirmée par HPLC chirale et a montré un excès énantiomérique de 93,1 %.

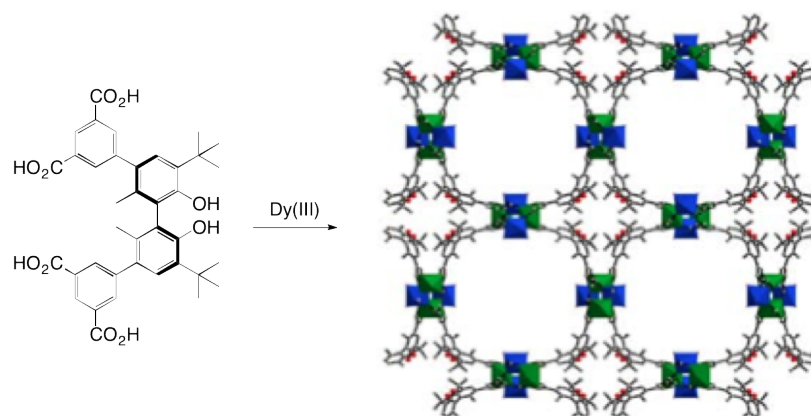


Figure 34 : Portion de la structure cristalline du réseau homochiral 3-D permettant de la reconnaissance énantiosélective, obtenu par Cui *et al.*^[137] Les atomes métalliques sont représentés par des polyèdres.

Certains groupes ont par ailleurs étudié l'utilisation de polymères de coordination chiraux comme phase stationnaire pour la séparation chromatographique.

En 2011, Yuan *et al.* ont rapporté la préparation d'une phase stationnaire chirale par recouvrement de particules de silice par un polymère de coordination chiral.^[138] Ils ont ensuite étudié sa capacité de séparation énantiosélective par de la chromatographie de haute résolution en phase gaz. Ils ont mis en évidence une excellente sélectivité et reconnaissance *vis-à-vis* de mélanges racémiques d'alcane ou d'alcools par exemple.

De la même manière, Ohnishi *et al.* ont rapporté en 2012 l'utilisation d'une phase stationnaire chirale pour de la résolution par chromatographie, cette fois-ci en phase liquide (HPLC).^[139] Celle-ci permet une très bonne séparation énantiomérique pour des dérivés de sulfoxydes.

Très récemment, une communication de Yuan *et al.* rend compte de l'utilisation d'un réseau homochiral (Figure 35) comme phase stationnaire, pour la séparation d'énantiomères d'alcools, de cétones ou encore d'amides *via* de la chromatographie en phase liquide (HPLC).^[140] La grande différence ici repose sur l'utilisation d'une phase stationnaire uniquement constituée de particules du polymère de coordination (5 μm), donc sans l'utilisation de silice comme support.

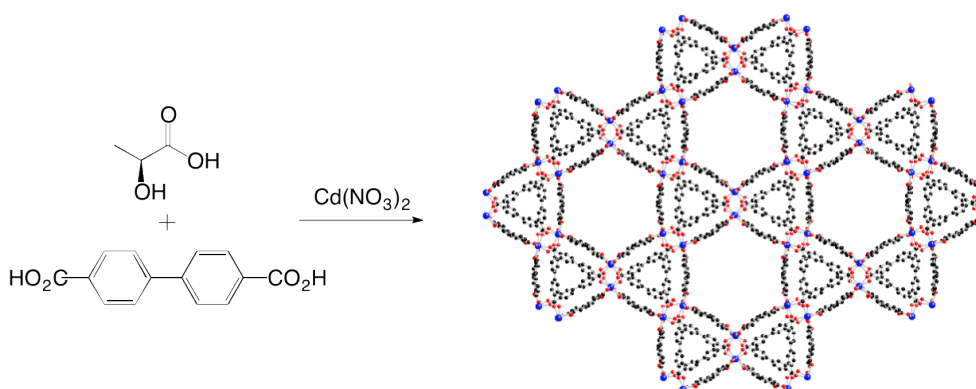


Figure 35 : Portion de la structure cristalline du polymère de coordination 3-D présentant de large canaux tubulaires,^[141] utilisé comme phase stationnaire par Yuan *et al.*^[140]

3. Catalyse et séparation énantiomérique

En 2007, Fedin *et al.* ont rapporté l'utilisation d'un polymère de coordination homochiral pour de la catalyse et de la séparation énantiomérique de façon concertée.^[142]

En combinant de l'acide (L)-lactique et de l'acide téréphtalique en présence de $\text{Zn}(\text{II})$, un réseau de coordination homochiral 3-D poreux a été obtenu (Figure 36).^[143] Ce matériau a ensuite été utilisé comme phase stationnaire pour de la chromatographie sur colonne en phase liquide (HPLC). Ce groupe a montré qu'en chargeant une colonne contenant la phase stationnaire chirale avec un thioéther et de l'eau oxygénée, il était possible, d'une part, de catalyser la réaction d'oxydation du thioéther en sulfoxides, et d'autre part, de séparer les énantiomères formés par élution à travers la colonne (Figure 36).

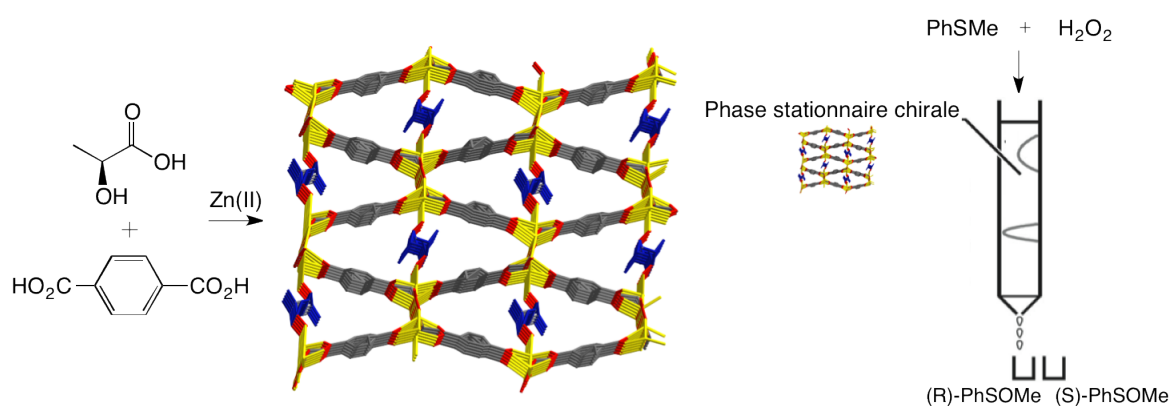


Figure 36 : Portion de la structure cristalline du réseau homochiral poreux utilisé par Fedin *et al.*, et représentation schématique du procédé de catalyse et de séparation énantiomérique.^[142]

Par exemple, l'oxydation du méthyl-phényl-sulfane à travers cette colonne permet la séparation des deux énantiomères sulfoxides formés avec des rendements de réaction de 35 % pour chacun d'entre eux et des excès énantiomériques de 100 % !

VI. Projet de recherche

Ce travail de thèse est basé sur la conception et la formation de polymères de coordination chiraux pouvant servir comme matériaux fonctionnels pour des processus énantiosélectifs. Parmi les différentes possibilités d'introduire la chiralité dans de telles architectures, celle utilisant des tectons énantiomériquement purs se révèle être la mieux adaptée et la plus efficace. De ce fait, c'est cette approche qui a été mise en pratique dans ce travail. La synthèse de nouveaux tectons chiraux est présentée et leur propension à former des réseaux de coordination chiraux par auto-assemblage avec des centres métalliques est décrite. De manière générale, l'étude structurale de ces matériaux a été rendue possible par leur obtention à l'état cristallin et plus particulièrement à l'état de monocristal. Leur analyse par diffraction des rayons X a rendu compte de la dimensionnalité et de la géométrie adoptées par les réseaux moléculaires ainsi que leur auto-organisation au sein du cristal.

Plusieurs types de tectons ont été synthétisés (Figure 37). Ils sont tous basés sur une ossature organique chirale qui peut être rigide ou semi-rigide, sur laquelle sont ancrés des sites de coordination orientés de façon divergente. Ces derniers sont de denticité diverse et sont soit neutres (de type pyridine), soit chargés (de type carboxylate).

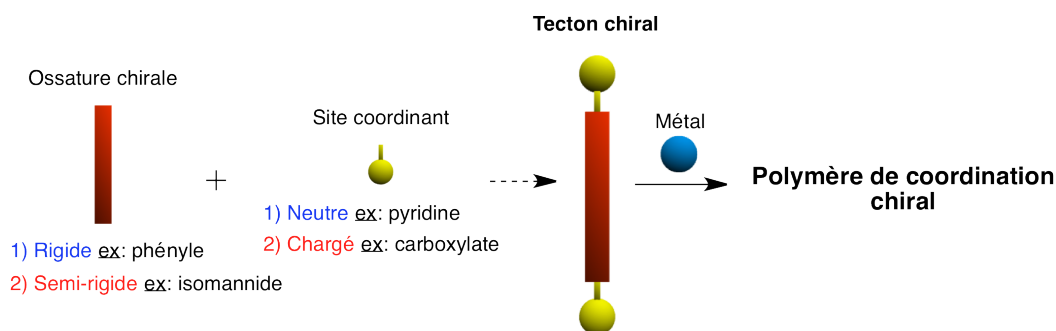


Figure 37 : Représentation schématique des tectons chiraux utilisés pour la formation de polymères de coordination.

Leur combinaison avec des centres métalliques a été envisagée de deux manières différentes :

1. La première méthode repose sur la formation de matériaux cristallins par association de tectons chiraux possédant des sites de coordination neutres avec des sels métalliques, par des techniques de diffusion liquide-liquide ou de vapeurs à température ambiante. Les deux premiers chapitres de ce travail y sont consacrés.

Le premier chapitre porte sur la préparation de polymères de coordination homochiraux 3-D de type cuboïde, à partir de tectons bis-monodentates rigides dotés d'unités 4-pyridine coordinantes et de sels métalliques de type MXF_6 .

Le deuxième chapitre est centré sur l'utilisation de ces mêmes tectons pour l'obtention de réseaux de coordination de dimensionnalités et de géométries variées, par combinaison avec divers sels de métaux de transition. D'autres ligands chiraux dotés de sites coordinants de type 3-pyridine et pyrimidine sont également présentés et leurs combinaisons avec des centres métalliques sont étudiées (cobalt(II), mercure(II), nickel(II), cadmium(II)...).

2. La deuxième méthode de cristallisation est basée sur des processus à chaud et sous pression. Les polymères de coordination obtenus présentent des nœuds métalliques de construction polynucléaires (SBUs). Le troisième chapitre y est consacré. Il porte sur la formation de réseaux de coordination chiraux par combinaison de tectons dotés de sites de coordination chargés (carboxylate) avec des sels de zinc(II), de cuivre(II) et de cobalt(II). La synthèse des tectons est présentée et leur propension à former des architectures chirales étudiée.

- [1] R. P. Feynman, *Plenty of Room at the Bottom*, American Physical Society, **1959**.
- [2] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*, **1991**, 254, 1312.
- [3] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH, **1995**.
- [4] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1988**, 27, 89.
- [5] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1990**, 29, 1304.
- [6] J. M. Lehn, *Pure & Appl. Chem.*, **1978**, 50, 871.
- [7] S. Mann, *Nature*, **1993**, 365, 499.
- [8] M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 318.
- [9] M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
- [10] J. S. Lindsey, *New. J. Chem.*, **1991**, 15, 153.
- [11] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
- [12] J. M. Lehn, *La Chimie Supramoléculaire: Concepts et perspectives*, De Boeck Université, **1997**.
- [13] J. D. Cram, J. M. Cram, *Container Molecules and Their Guests*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [14] D. M. Rudkevich, G. Hilmersson, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 9911.
- [15] E. Román, C. Peinador, S. Mendoza, A. E. Kaifer, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 2577.
- [16] A. Rafai Far, D. M. Rudkevich, T. Haino, J. Rebek, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 3465.
- [17] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 34, 2889.
- [18] L. R. M. Gilliway, J. L. Atwood, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1999**, 38, 1018.
- [19] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
- [20] M. W. Hosseini, A. D. Cian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1998**, 727.
- [21] A. Arnaud, J. Belleney, F. Boué, L. Bouteiller, G. Carrot, V. Wintgens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 1718.
- [22] C.-Q. Wan, X.-D. Chen, T. C. W. Mak, *CrystEngComm*, **2008**, 10, 475.
- [23] C. B. Aakeröy, *Acta Cryst.*, **1997**, B53, 569.
- [24] R. Robson, *Solid-State Supramolecular Chemistry: v.6 Crystal Engineering, Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Elsevier, Oxford, **1996**.
- [25] M. Fujita, *Synth. Org. Chem., Jpn.*, **1996**, 54, 79.
- [26] F. Hajek, E. Graf, M. W. Hosseini, X. Delaigue, A. De Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37, 1401.
- [27] F. Hajek, M. W. Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, 36, 1760.
- [28] J. Martz, E. Graf, M. Wais Hosseini, A. De Cian, J. Fischer, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2331.
- [29] G. Mislin, E. Graf, M. Wais Hosseini, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1998**, 2545.
- [30] A. Harriman, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, 171, 331.
- [31] S. Ferlay, A. Jouaiti, M. Loi, M. W. Hosseini, A. De Cian, P. Turek, *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 1801.
- [32] M. N. Kozlova, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2007**, 5126.
- [33] A. S. Batsanov, M. J. Begley, P. Hubberstey, J. Stroud, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1996**, 1947.
- [34] C. Klein, E. Graf, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas-Gruber, *Transactions ACA*, **2004**, 39, 103.
- [35] E. Deiters, V. Bulach, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 1508.
- [36] M. J. Irwin, J. J. Vittal, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 13101.

- [37] A. S. Beswick, C. Lopez-Caideo, M. A. Paver, P. R. Raithby, C. A. Russell, A. Steiner, D. S. Wright, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1997**, 109.
- [38] D. Whang, J. Heo, C. A. Kim, K. Kim, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 307.
- [39] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 414.
- [40] C. He, B.-G. Zhang, C.-y. Duan, J.-h. Li, Q.-J. Meng, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 2000, 2549.
- [41] W. Jaunky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, N. Kyritsakas, J. Fischer, *Chem. Commun.*, **1999**, 2313.
- [42] D.-R. Xiao, E.-B. Wang, H.-Y. An, Y.-G. Li, Z.-M. Su, C.-Y. Sun, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 6528.
- [43] J. Bourlier, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2007**, 31, 25.
- [44] B. F. Abrahams, T. A. Hudson, R. Robson, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 796, 2.
- [45] S. Ferlay, T. Mallah, J. Vaissermann, F. Bartolome, P. Veillet, M. Verdaguer, *Chem. Commun.*, **1996**, 2481.
- [46] J. T. Brewer, S. Parkin, R. B. Grossman, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 4, 591.
- [47] A. Neels, H. Stoeckli-Evans, A. Escuer, R. Vicente, *Inorg. Chem.*, **1995**, 34, 1946.
- [48] A. Escuer, R. Vicente, M. A. S. Goher, F. A. Mautner, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3440.
- [49] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, S. Lee, *Nature*, **1995**, 374, 792.
- [50] M. L. Tong, S. L. Zheng, X. M. Chen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 561.
- [51] K. Nicole Power, T. L. Hennigar, M. J. Zaworotko, *New. J. Chem.*, **1998**, 22, 177.
- [52] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, **1999**, 375.
- [53] S.-i. Noro, R. Kitaura, M. Kondo, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2568.
- [54] A. H. Schoen, *NASA Technical Note No. D-5541*, **1970**, Washington DC.
- [55] A. L. Mackay, *Nature*, **1985**, 314, 604.
- [56] A. B. Mallik, S. Lee, E. B. Lobkovsky, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, 5, 609.
- [57] X.-P. Zhou, M. Li, J. Liu, D. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 134, 67.
- [58] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering. The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [59] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, 34, 2311.
- [60] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8342.
- [61] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.
- [62] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 156.
- [63] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8239.
- [64] S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. D. Cian, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 218.
- [65] V. A. Blatov, L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 378.
- [66] B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2952.
- [67] G. Fergusson, C. Glidewell, R. M. Gregson, E. S. Lavender, *Acta Cryst., Sect. B*, **1999**, 55, 57.
- [68] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7287.
- [69] M. Kondo, M. Shimamura, S.-i. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1288.
- [70] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2229.
- [71] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483.
- [72] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.

- [73] J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1213.
- [74] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*, Royal Society of Chemistry, **2009**.
- [75] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5962.
- [76] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546.
- [77] J. Kim, M. Eddaoudi, H. K. Chae, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature*, **2003**, 423, 705.
- [78] A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2001**, 1114.
- [79] K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3843.
- [80] F. Sguerra, V. Bulach, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 14683.
- [81] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, *Nature*, **1999**, 402, 276.
- [82] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151.
- [83] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, 34, 2127.
- [84] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10401.
- [85] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 920.
- [86] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13519.
- [87] Z. Wang, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1315.
- [88] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 11887.
- [89] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1450.
- [90] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1330.
- [91] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 869.
- [92] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1105.
- [93] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1232.
- [94] H. U. Blaser, F. Spindler, M. Studer, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, 221, 119.
- [95] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 4732.
- [96] D. C. Sherrington, *Catal. Today*, **2000**, 57, 87.
- [97] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 108.
- [98] D. Pini, A. Mandoli, S. Orlandi, P. Salvadori, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1999**, 10, 3883.
- [99] N. M. Maier, S. Schefzick, G. M. Lombardo, M. Feliz, K. Rissanen, W. Lindner, K. B. Lipkowitz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8611.
- [100] W. H. Pirkle, T. C. Pochapsky, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 347.
- [101] F. Faigl, E. Fogassy, M. Nógrádi, E. Pálovics, J. Schindler, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 519.
- [102] E. Fogassy, M. Nogradi, D. Kozma, G. Egri, E. Palovics, V. Kiss, *Org. Bio. Chem.*, **2006**, 4, 3011.
- [103] M. Leeman, G. Brasile, E. Gelens, T. Vries, B. Kaptein, R. Kellogg, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1287.
- [104] X. X. Zhang, J. S. Bradshaw, R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3313.
- [105] B. Schuur, B. J. V. Verkuijl, A. J. Minnaard, J. G. de Vries, H. J. Heeres, B. L. Feringa, *Org. Bio. Chem.*, **2011**, 9, 36.
- [106] V. A. Davankov, *J. Chromtogr. A*, **1994**, 666, 55.

- [107] T. Jira, A. Bunke, M. G. Schmid, G. Gübitz, *J. Chromtogr. A*, **1997**, 761, 269.
- [108] M. Steensma, N. J. M. Kuipers, A. B. Haan, G. Kwant, *Chirality*, **2006**, 18, 314.
- [109] W. Lin, *J. Solid State Chem.*, **2005**, 178, 2486.
- [110] W. Lin, *MRS Bull.*, **2007**, 32, 544.
- [111] H. Ngo, W. Lin, *Top. Catal.*, **2005**, 34, 85.
- [112] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1196.
- [113] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1248.
- [114] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W.-S. Li, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, 36, 2327.
- [115] L. Carlucci, G. Ciani, D. W. v. Gudenberg, D. M. Proserpio, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3812.
- [116] B. Schmaltz, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2001**, 1242.
- [117] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2003**, 472.
- [118] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1997**, 36, 636.
- [119] R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1993**, 32, 703.
- [120] X.-D. Chen, M. Du, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.*, **2005**, 4417.
- [121] B. F. Abrahams, P. A. Jackson, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2656.
- [122] C. J. Kepert, M. J. Rosseinsky, *Chem. Commun.*, **1998**, 31.
- [123] C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5158.
- [124] D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 6106.
- [125] S.-T. Wu, Y.-R. Wu, Q.-Q. Kang, H. Zhang, L.-S. Long, Z. Zheng, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8475.
- [126] Z. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4880.
- [127] J. D. Ranford, J. J. Vittal, D. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1114.
- [128] K. Kim, *Nature*, **2000**, 404, 982.
- [129] B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 72.
- [130] S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 7341.
- [131] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, 295, 469.
- [132] M. Banerjee, S. Das, M. Yoon, H. J. Choi, M. H. Hyun, S. M. Park, G. Seo, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7524.
- [133] S. C. Jones, C. A. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12516.
- [134] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, **2006**, 2563.
- [135] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8940.
- [136] R.-G. Xiong, X.-Z. You, B. F. Abrahams, Z. Xue, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 4422.
- [137] Y. Peng, T. Gong, Y. Cui, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8253.
- [138] S.-M. Xie, Z.-J. Zhang, Z.-Y. Wang, L.-M. Yuan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 11892.
- [139] K. Tanaka, T. Muraoka, D. Hirayama, A. Ohnishi, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 8577.
- [140] M. Zhang, Z.-J. Pu, X.-L. Chen, X.-L. Gong, A.-X. Zhu, L.-M. Yuan, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 5201.
- [141] X.-R. Hao, X.-L. Wang, C. Qin, Z.-M. Su, E.-B. Wang, Y.-Q. Lan, K.-Z. Shao, *Chem. Commun.*, **2007**, 4620.
- [142] A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12958.

Introduction générale

- [143] D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 916.

/// Chapitre 1
Polymères de coordination cuboïdes homochiraux

Le premier chapitre de ces travaux porte, d'une part, sur la synthèse de nouveaux tectons organiques chiraux dotés d'unités 4-pyridine coordinantes et, d'autre part, sur leurs combinaisons avec des sels métalliques de type MXF_6 connus pour former des architectures 3-D de type cuboïde.

I. Introduction

A. Réseaux de type cubique

De nos jours, l'obtention de polymères de coordination de type cubique présente un grand intérêt particulièrement dû aux propriétés de porosité qu'ils peuvent présenter.^[1, 2] Ces matériaux sont largement étudiés pour, par exemple, du stockage de gaz ou pour des processus de séparation.^[3]

Ces architectures peuvent être construites aussi bien à partir de nœuds métalliques mononucléaires que de nœuds métalliques polynucléaires (SBUs). Nous nous concentrerons dans ce chapitre sur ceux présentant des nœuds mononucléaires.

D'un point de vue structural, un cube peut être vu comme la combinaison d'un centre métallique (M) jouant le rôle de nœud octaédrique et de trois tectons organiques jouant le rôle de connecteurs (T). Ainsi, trois approches peuvent être envisagées pour sa formation.

Le cas le plus simple est la combinaison de trois tectons identiques ($3T_1$) avec un centre métallique adéquat conduisant à un système cubique ($M-3T_1$, $a = b = c$, Figure 1-A). La majorité des exemples rapportés dans la littérature appartient à cette catégorie.

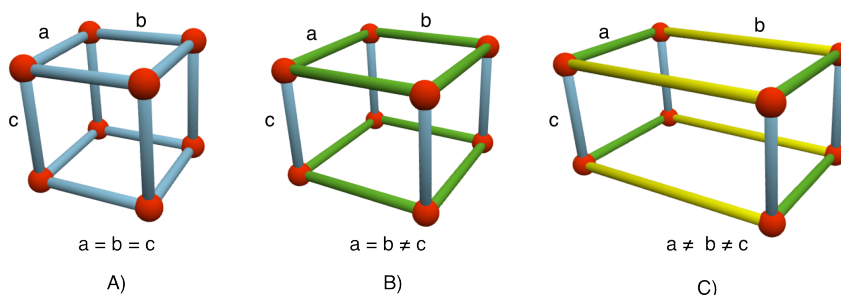


Figure 1 : Représentation schématique d'une portion d'un polymère de coordination : cubique (A), cuboïde (B) et prismatique rectangulaire (C).

Le deuxième cas consiste en une combinaison de trois tectons dont deux identiques ($1T_1$ et $2T_2$). Une telle combinaison conduit à la formation d'une architecture cuboïde ($M-1T_1-2T_2$, $a = b \neq c$, Figure 1-B). La conception de cette dernière nécessite une stratégie plus sophistiquée. En effet, il est nécessaire de différencier le mode de connectivité des deux

tectons *vis-à-vis* du centre métallique pour éviter l'obtention de réseaux cubiques de types M-3T₁ et M-3T₂. C'est cette approche qui a été mise en pratique dans le cadre de ce travail.

Enfin, la troisième approche est la combinaison de trois tectons différents (1T₁, 1T₂ et 1T₃) conduisant à un réseau dit prismatique rectangulaire (M-T₁-T₂-T₃, a ≠ b ≠ c, Figure 1-C). À l'heure actuelle et à notre connaissance, aucun réseau de coordination de ce type n'est rapporté.

B. Sels métalliques de type MXF₆ pour la formation d'architectures cuboïdes

1. Historique

Depuis quelques années et sous l'impulsion des groupes de Zaworotko et Kitagawa, l'utilisation de sels métalliques de type MXF₆ (avec M = Zn²⁺, Co²⁺ ou Cu²⁺ et X = Si, Sn ou Ti) comme nœuds de construction pour la formation de réseaux de coordination a émergé.^[4, 5]

Ces sels métalliques sont fort intéressants car ils permettent, en association avec des tectons possédant des sites de coordination divergents (principalement des unités de type pyridine), l'obtention de matériaux cristallins poreux. Ces derniers sont par exemple de bons candidats pour le stockage de gaz (CO₂, H₂, CH₄).^[5-9] Ces sels peuvent être vus comme la combinaison d'un centre métallique M (Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺) et d'un tecton bis-monodentate inorganique T₁ (SiF₆²⁻, SnF₆²⁻, TiF₆²⁻). Ainsi, en les combinant avec des tectons organiques T₂ possédant des sites d'interaction neutres, les prérequis nécessaires à la formation d'un réseau cuboïde, à savoir M, T₁, 2T₂, sont rassemblés. Parmi les tectons organiques déjà utilisés pour la formation de tels édifices, notamment au laboratoire et par d'autres groupes, on retrouve principalement des dérivés de la 4,4'-bipyridine (Figure 2).^[10-12]

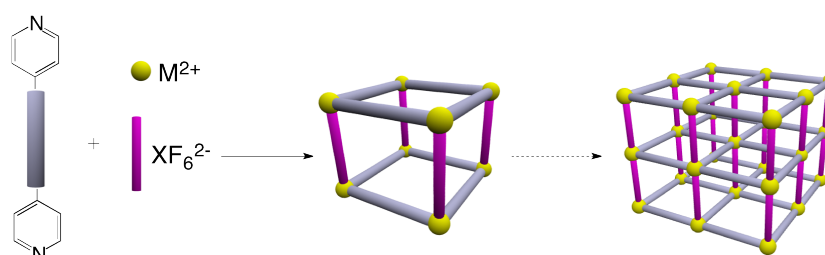


Figure 2 : Représentation schématique de la formation d'un polymère de coordination cuboïde, obtenu en combinant un tecton bis-monodentate dérivé de la 4,4'-bipyridine avec un sel de type MXF₆.

En jouant sur la nature des tectons, par exemple en insérant des connecteurs de longueurs différentes entre les sites coordinants, il est possible de moduler la taille des cavités

offertes par le réseau cuboïde. Au cours de ses travaux de thèse au laboratoire, le Dr. Lin a ainsi pu obtenir un panel de réseaux cuboïdes possédant des propriétés de porosité différentes en combinant des tectons rigides de tailles différentes avec de l'hexafluorosilicate de zinc(II) (ZnSiF_6).^[10] Deux exemples sont présentés sur la figure 3.

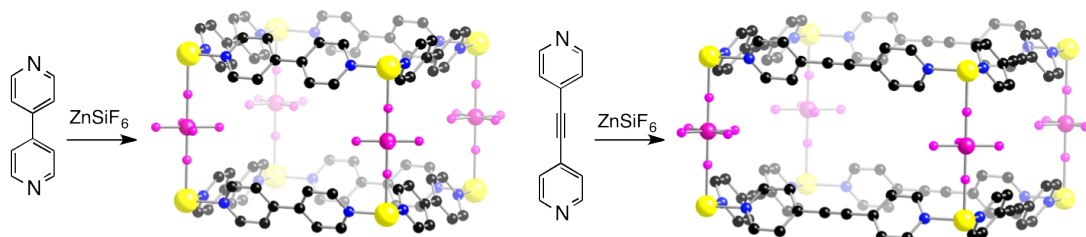


Figure 3 : Portions de structures cristallines de deux réseaux cuboïdes présentant des propriétés de porosité différentes, obtenus au laboratoire par le Dr. Lin.^[10]

Cependant, il existe une limite quant à la taille des cavités formées. Comme nous l'avons décrit dans l'introduction générale, si ces dernières sont de taille importante, elles peuvent être occupées soit par des molécules de solvants, soit par un ou plusieurs autres réseaux indépendants conduisant au phénomène d'interpénétration (Figure 4).^[13-15]

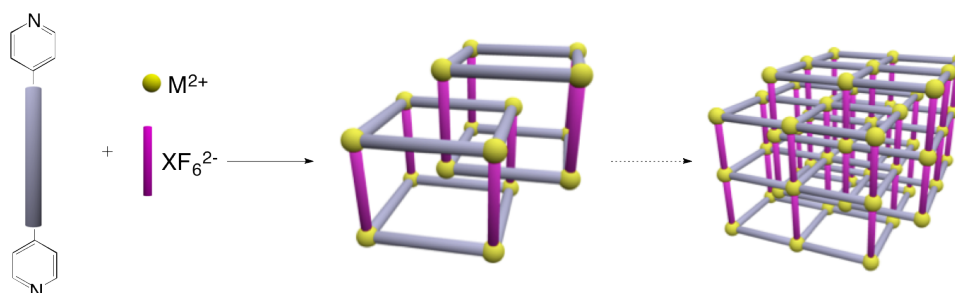


Figure 4 : Représentation schématique de la formation d'un cristal présentant des réseaux cuboïdes interpénétrés, obtenu en combinant un tecton bis-monodentate de grande taille avec un sel de type MXF_6 .

Le Dr. Lin a également obtenu des réseaux cuboïdes interpénétrés en combinant des tectons de taille importante avec ZnSiF_6 .^[11] La figure 5 présente deux exemples.

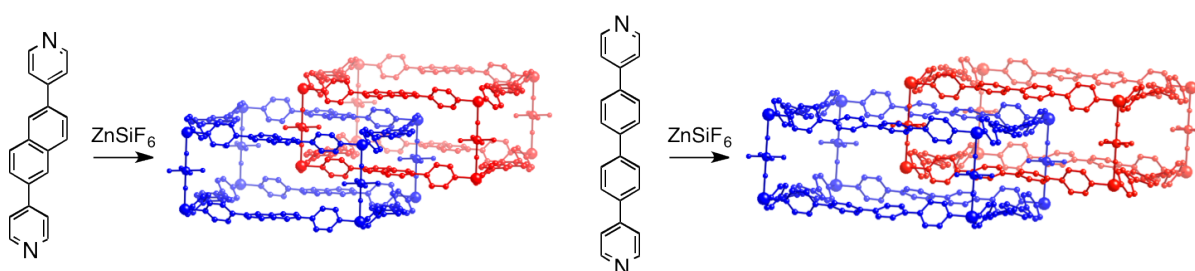


Figure 5 : Portions de structures cristallines formées de réseaux cuboïdes interpénétrés.^[11]

L'objectif de ce travail étant d'obtenir des polymères de coordinations homochiraux présentant des cavités de taille suffisante pour le passage de molécules au sein de leurs édifices, il convient donc de prendre en compte ces paramètres pour la conception des tectons chiraux.

2. Formation des architectures cuboïdes

D'un point de vue structural, la formation de ces réseaux est rendue possible par la combinaison de plusieurs paramètres importants, à savoir :

- le degré d'oxydation du cation métallique M et la géométrie qu'il adopte
- la nature di-anionique et la géométrie adoptée par les entités XF_6^{2-}
- la nature rigide des tectons organiques, l'orientation divergente et la neutralité de leurs sites coordinants.

En effet, dans ces architectures, le centre métallique est au degré d'oxydation +2 et adopte une géométrie octaédrique déformée. Ses deux positions apicales sont occupées par deux atomes de fluor appartenant à deux entités XF_6^{2-} distinctes, laissant ainsi libres les quatre sommets formant la base carrée de l'octaèdre pour la coordination avec quatre tectons organiques. L'espèce di-anionique XF_6^{2-} de géométrie octaédrique, permet d'interconnecter deux centres métalliques par deux liaisons F-M *via* ses deux atomes de fluor en positions apicales. Il en résulte la formation d'un pilier neutre monodimensionnel infini résultant de l'interconnexion de cations M^{2+} et d'anions XF_6^{2-} , selon l'axe formé par les liaisons M-F (Figure 6). La formation du réseau 3-D peut alors être vu comme l'interconnexion de ces piliers par les tectons bis-monodentates (liaisons N-M) dans les deux autres dimensions de l'espace (Figure 6).

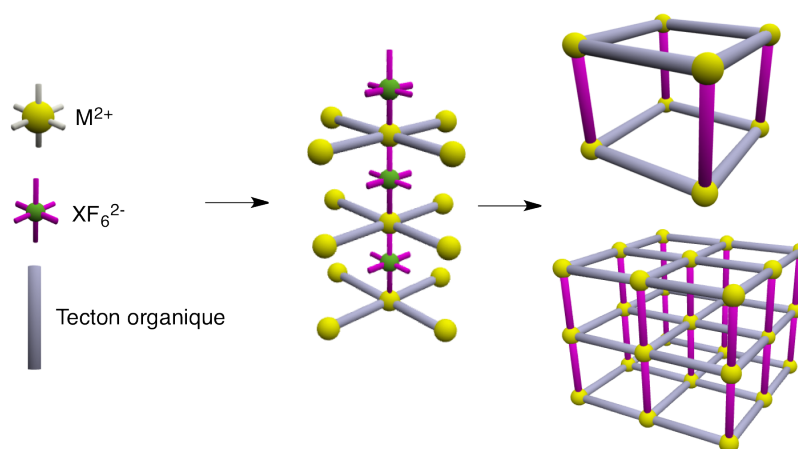


Figure 6 : Représentation schématique d'un processus possible pour la formation d'un réseau cuboïde à base de MXF_6 .

En se basant sur les travaux préalablement réalisés, il apparaît donc possible d'obtenir des polymères de coordination cuboïdes présentant des cavités chirales par une conception adéquate des tectons organiques. Si ces derniers étaient optiquement purs et possèdent des sites de coordination appropriés, des réseaux cuboïdes homochiraux seraient obtenus. C'est cette approche qui a été mise en pratique dans ce travail. La suite de ce chapitre est consacrée à la synthèse de nouveaux tectons chiraux et à leurs combinaisons avec des sels de type MXF_6 .

II. Conception des tectons pour la formation de polymères de coordination cuboïdes homochiraux

A. Structure générale des tectons

Les tectons synthétisés sont formés d'une ossature rigide sur laquelle sont fixés deux substituants chiraux ainsi que deux sites coordinants orientés de façon divergente. L'ossature possède initialement quatre sites réactifs et identiques deux à deux (A et B). Deux sites identiques (A) permettent tout d'abord l'introduction des groupements chiraux alors que les deux sites restants (B) servent de points d'ancrage pour les sites de coordination de type 4-pyridine. De plus, différents connecteurs sont introduits entre l'ossature et les sites coordinants (Figure 7).

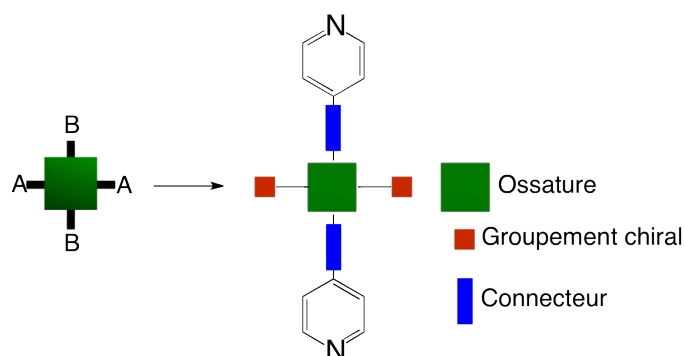


Figure 7 : Structure générale des tectons chiraux préparés.

B. Réseaux cuboïdes cibles

En combinant ces tectons avec des sels de type MXF_6 , la formation de réseaux cuboïdes homochiraux est attendue. De ce fait, les architectures générées devraient présenter des cavités ou des canaux 1-D décorés par les groupements chiraux introduits au niveau du tecton (Figure 8). La nature chimique et la taille de ces pores sont ainsi modulées par la nature des substituants chiraux ainsi que par la taille des tectons.

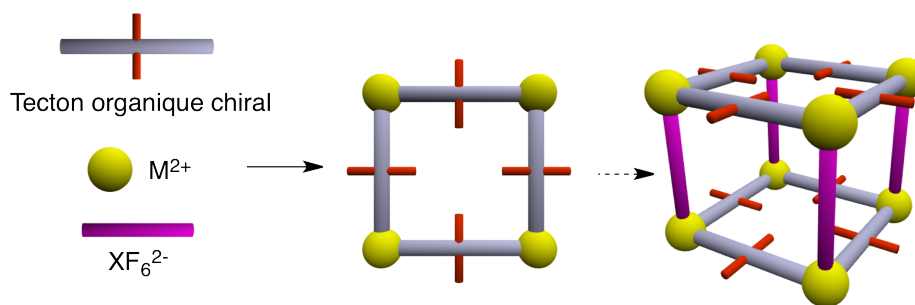


Figure 8 : Représentation schématique des réseaux cuboïdes cibles présentant des cavités chirales.

C. Les ossatures

Deux ossatures différentes ont été utilisées. Il s'agit de la 2,5-dibromohydroquinone (2,5-DBHQ) et du dianhydride de l'acide 3,6-dibromopyromellitique (3,6-DBPA) (Figure 9).

La 2,5-DBHQ est commerciale mais peut également être synthétisée en grande quantité par une double bromation de l'hydroquinone. Cette ossature permet l'introduction de substituants chiraux *via* ses deux fonctions OH de type phénole. Les deux positions bromées sont idéales pour l'introduction des sites coordinants par des réactions de couplage.

Le 3,6-DBPA a été synthétisé en trois étapes à partir du 1,2,4,5-tetraméthylbenzène (ou durène). Ses deux fonctions anhydride permettent l'introduction de groupements chiraux. Enfin, ses deux positions bromées servent de point de jonction pour les unités 4-pyridine coordinantes, également introduites par des réactions de couplage.

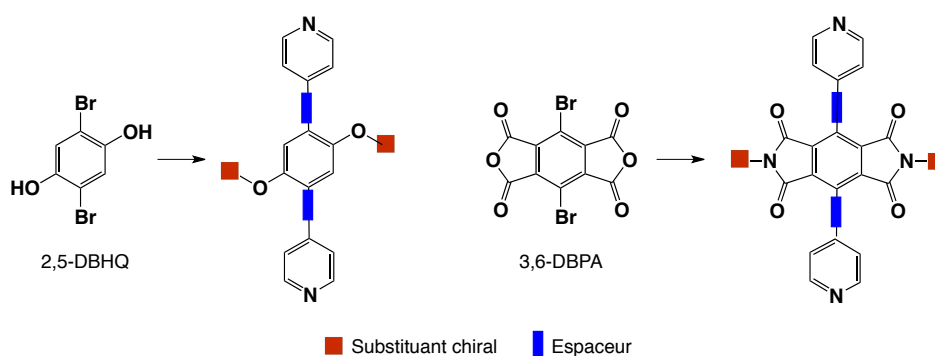


Figure 9 : Les ossatures utilisées et les tectons chiraux dérivés.

D. Les groupements chiraux

Les groupements chiraux ont été choisis en particulier en fonction de leur taille et de leur nature chimique. En effet, dans le but de décorer les cavités des architectures cuboïdes, il est nécessaire d'équiper les tectons de substituants n'empêchant pas la formation de l'édifice

par des phénomènes d'encombrement stérique. De ce fait, des chaînes chirales de faible taille ont été sélectionnées.

Pour l'ossature 2,5-DBHQ, les composés de départ sont des alcools commerciaux optiquement purs. Ils seront par la suite activés pour être introduits sur l'ossature. Trois composés ont été retenus. Il s'agit du (S)-(+)-2-butanol, du (S)-(-)-2-méthyl-1-butanol et du (R)-(-)-propane-1,2-diol (Figure 10).

Pour l'ossature 3,6-DBPA, une amine secondaire chirale est nécessaire. Le (S)-(+)-2-aminobutane a été retenu (Figure 10).

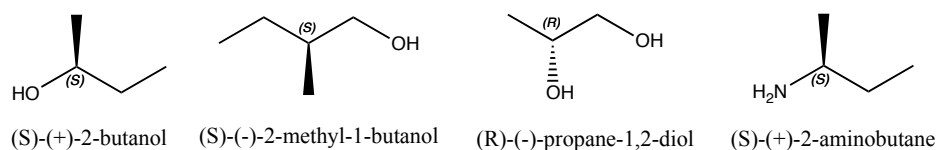


Figure 10 : Composés de départ énantiomériquement purs.

E. Les connecteurs

Pour moduler la taille des cavités des architectures cuboïdes, trois connecteurs de taille différente ont été utilisés (Figure 11). Le premier est une liaison directe C-C entre l'ossature et les unités 4-pyridine. Les tectons dérivés seront décrits par la suite comme « sans connecteur ». Le deuxième connecteur utilisé est une liaison éthényle introduite par couplage de la 4-vinylpyridine sur l'ossature. Enfin, le troisième, est une liaison éthynyle introduite par couplage de la 4-éthynylpyridine.

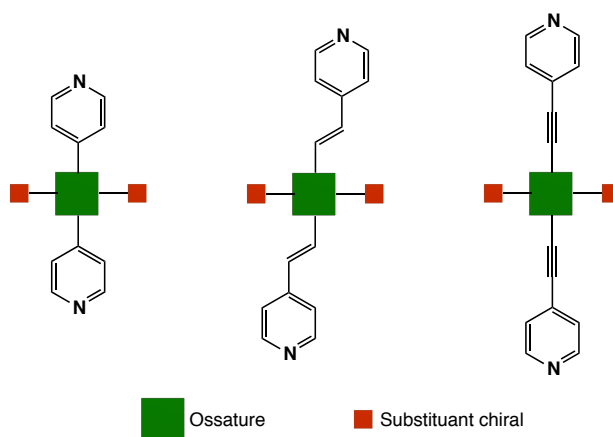


Figure 11 : Les connecteurs utilisés entre les ossatures et les unités coordinantes 4-pyridine.

III. Synthèse des tectons

A. Ossature 2,5-DBHQ

1. Les précurseurs énantiomériquement purs

Comme décrit précédemment, l'introduction des substituants chiraux sur cette ossature nécessite dans un premier temps l'activation des fonctions alcool des composés commerciaux. Pour ce faire, des groupements partants de type tosylate ont été choisis.

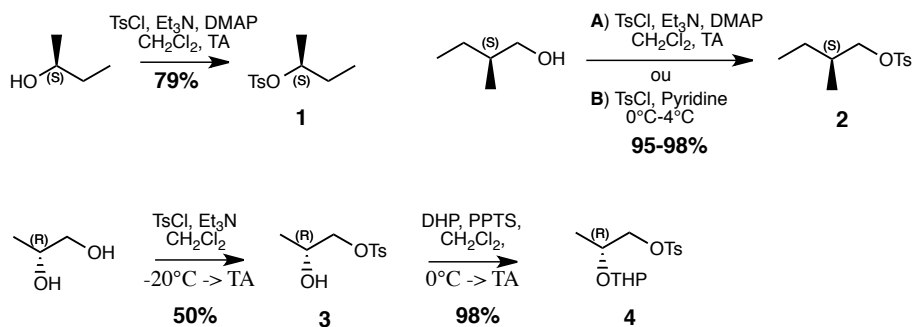


Figure 12 : Synthèse des précurseurs optiquement purs 1, 2 et 4.

Ainsi, le composé **1** a été obtenu avec un rendement de 79 % après réaction entre le (S)-(+)-2-butanol et du TsCl en présence de NEt_3 avec de la DMAP catalytique dans le CH_2Cl_2 . Ces conditions de réaction, peuvent aussi être utilisées pour activer le (S)-(-)-2-méthyl-1-butanol en composé **2** avec un rendement de 98 %. Cependant, la réaction de tosylation peut également être conduite en faisant réagir l'alcool avec du TsCl dans la pyridine, qui sert à la fois de solvant et de base. Le rendement obtenu est similaire.

Le composé **3** a été obtenu par une réaction de mono-tosylation du (R)-(-)-propane-1,2-diol en présence de TsCl et de NEt_3 dans le CH_2Cl_2 à froid. Le rendement est de 50 %. Cette réaction conduit également à la formation du produit di-tosylé qui est facilement séparable du composé **3** par chromatographie sur colonne. Une réaction supplémentaire de protection est nécessaire sur le composé **3** possédant un groupement -OH libre avant l'insertion sur l'ossature. Par réaction du composé **3** avec du DHP dans le CH_2Cl_2 en présence de PPTS catalytique, le composé **4** a été obtenu avec un rendement de 98 %.

2. Insertion des substituants chiraux sur l'ossature

La deuxième étape pour l'obtention des tectons est l'introduction des substituants chiraux sur l'ossature 2,5-DBHQ *via* des réactions de substitution nucléophile (Figure 13). Ainsi, le composé **5** a été obtenu avec un rendement de 86 % par réaction du précurseur tosylé **1** avec la 2,5-DBHQ en présence de Cs_2CO_3 dans le DMF à 100 °C. Le composé **6** a été

obtenu avec un rendement de 85 % en faisant réagir le composé tosylé **2** avec la 2,5-DBHQ en présence de Cs₂CO₃ dans les mêmes conditions.

La synthèse du composé **7** a, quant à elle, été réalisée en deux étapes successives. Le composé **4** a été mis à réagir avec la 2,5-DBHQ en présence de Cs₂CO₃ dans le DMF, puis les groupements protecteurs THP ont été retirés en présence d'HCl dans le MeOH pour obtenir le composé **7** avec un rendement global de 60 %.

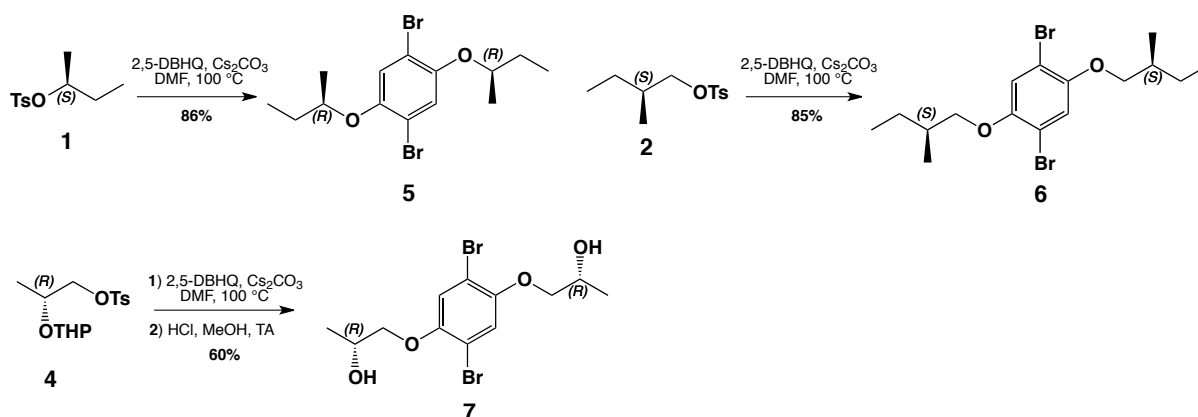


Figure 13 : Schémas réactionnels pour la synthèse des intermédiaires chiraux **5**, **6** et **7**.

3. Insertion des unités coordinantes sur l'ossature

La dernière étape pour l'obtention des tectons est l'insertion des sites de coordination de type 4-pyridine. L'ossature présentant deux positions bromées, des réactions de couplage catalysées au Palladium ont été utilisées.

Les tectons **8**, **9** et **10** ont été obtenus par des couplages de Suzuki en faisant réagir respectivement les composés **5**, **6** et **7** avec l'acide 4-pyridine boronique en présence de Pd(PPh₃)₄ catalytique et de Cs₂CO₃ dans le DMF à 100 °C. Les rendements sont de l'ordre de 75 % (Figure 14).

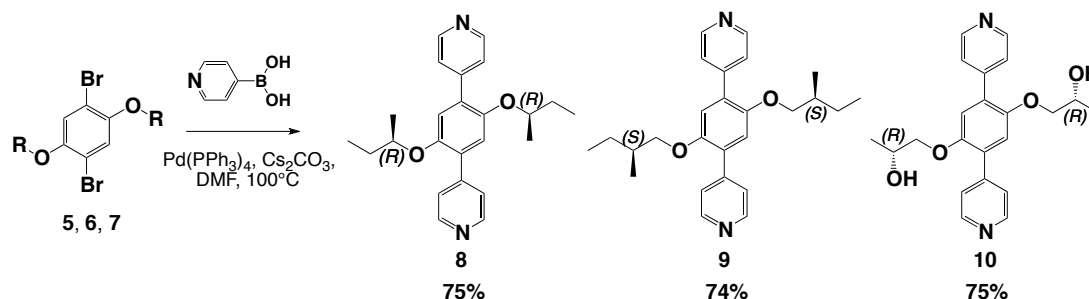


Figure 14 : Schéma réactionnel pour la synthèse des tectons **8**, **9** et **10**.

Pour l'introduction des connecteurs éthényle, des couplages de Heck ont été utilisés (Figure 15). Les composés **11**, **12** et **13** ont été obtenus par réaction des composés **5**, **6** et **7**

respectivement avec la 4-vinylpyridine en présence de Pd(OAc)₂ et de PPh₃ catalytiques dans la NEt₃. Les rendements sont de 70 % pour **11**, 72 % pour **12** et 60 % pour **13**.

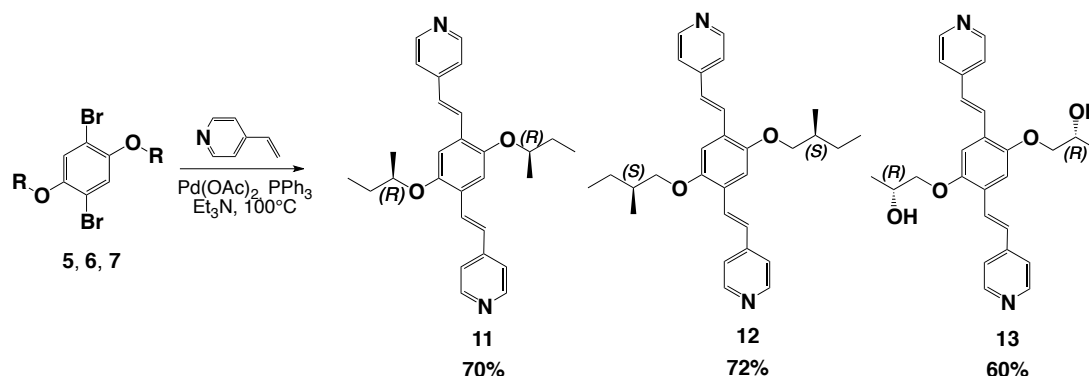


Figure 15 : Schéma réactionnel de synthèse pour les tectons 11, 12 et 13.

Pour l'introduction des connecteurs éthyne, des couplages de Sonogashira ont été utilisés (Figure 16). Ainsi, les composés **14**, **15** et **16** ont été obtenus par réaction des composés **5**, **6** et **7** respectivement avec la 4-éthynylpyridine en présence de Pd(PPh₃)₂Cl₂ et de CuI catalytiques dans la NEt₃ à 90 °C. Les rendements sont de 70 % pour **14**, 72 % pour **15** et 77 % pour **16**.

Contrairement au cas de l'acide 4-pyridine boronique et celui de la 4-vinylpyridine commerciaux, la 4-éthynylpyridine nécessite d'être préalablement synthétisée. Elle a été préparée selon une procédure décrite par Lindsey *et al.*^[16]

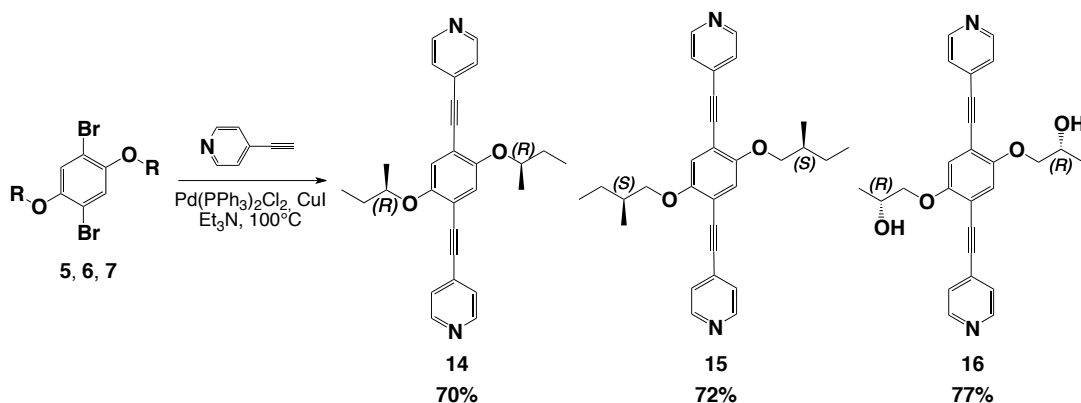


Figure 16 : Schéma réactionnel pour la synthèse des tectons 14, 15 et 16.

B. Ossature 3,6-DBPA

1. Synthèse de l'ossature

Ce composé n'étant pas commercial, une synthèse en trois étapes a permis son obtention (Figure 17). Il a été préparé selon des procédures décrites dans la littérature.^[17-19]

La première étape consiste en la double bromation du 1,2,4,5-tétraméthylbenzène en présence de I_2 catalytique et de Br_2 dans le CH_2Cl_2 .

Ensuite, les quatre groupements méthyle ont été oxydés en acides carboxyliques par réaction à chaud avec du $KMnO_4$ avec un rendement de 38 %.

Finalement le 3,6-DBPA a été obtenu par conversion du dérivé tétra-acide dans l'AcOH en présence d'Ac₂O à chaud avec un rendement de 68 %.

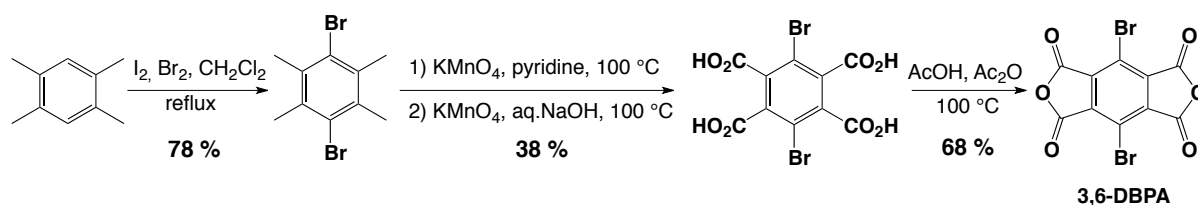


Figure 17 : Schéma réactionnel pour la préparation de l'ossature 3,6-DBPA.

2. Insertion des substituants chiraux et des sites de coordination sur l'ossature

Pour cette ossature, l'insertion des substituants chiraux est possible par réaction avec une amine secondaire. Par réaction du 3,6-DBPA avec le (S)-(+)-2-aminobutane dans l'AcOH à 100 °C, l'intermédiaire **17** a été isolé avec un rendement de 90 % (Figure 18). Ce dernier a ensuite été mis à réagir respectivement avec l'acide 4-pyridine boronique, la 4-vinylpyridine ou la 4-éthynylpyridine. À ce jour, uniquement les unités 4-éthynylpyridine ont pu être introduites et ce malgré les nombreuses tentatives de couplage.

Le tecton **18** a ainsi été synthétisé par un couplage de Sonogashira entre le composé **17** et la 4-éthynylpyridine en présence de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ et de CuI catalytiques dans la NEt_3 (Figure 18). Le rendement est de 73 %.

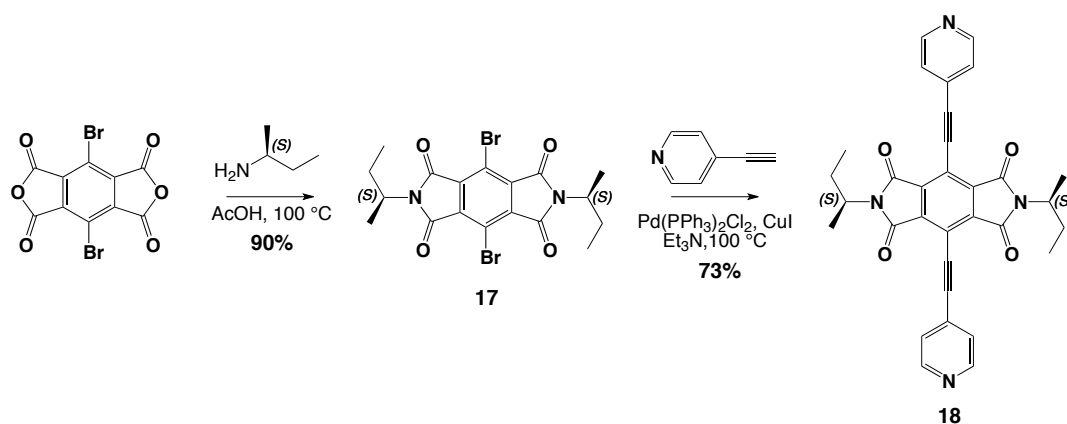


Figure 18 : Schéma réactionnel pour la préparation du tecton 18.

IV. Données cristallographiques des tectons libres

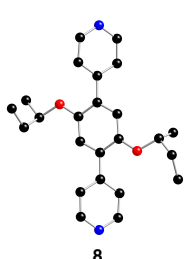
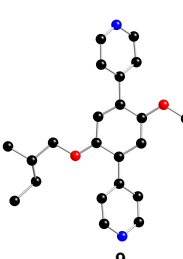
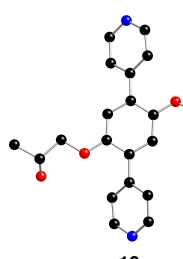
En plus des techniques courantes de caractérisation en solution (RMN, polarimétrie...), analyse élémentaire, certains des tectons synthétisés ont pu être étudiés à l'état cristallin par diffraction des rayons X sur monocristal.

A. Tectons 8, 9 et 10 sans connecteur

Par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution du tecton **8** ou du tecton **9** dans du CHCl_3 , des monocristaux incolores ont été obtenus après environ une semaine. Concernant le tecton **10**, des monocristaux légèrement jaunâtres ont été obtenus par évaporation lente d'une solution de celui-ci dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$.

Dans les trois cas, la diffraction des rayons X sur monocristal a confirmé la structure des ligands. Comme attendu, ces derniers cristallisent dans des groupes d'espace chiraux à savoir $P2_12_12_1$ pour **8**, $P1$ pour **9** et $P2_1$ pour **10**. La distance entre les atomes d'azote des deux unités pyridine pour les trois tectons est d'environ 11,4 Å. De plus, les angles entre les plans des unités pyridine et le plan de l'ossature se situent entre 35 et 40° (Table 1).

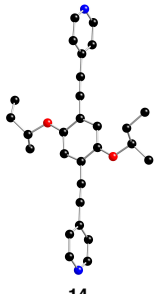
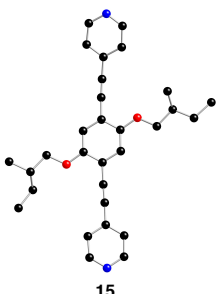
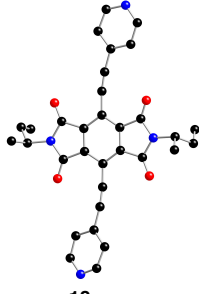
Table 1 : Structures cristallines des tectons 8, 9, 10 et récapitulatif des données cristallographiques. Les atomes d'hydrogène sont omis pas soucis de clarté.

			
	8	9	10
Système	Orthorhombic	Triclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$	$P1$	$P2_1$
d(N-N) en Å	11,45	11,42	11,41
Angles de rotation des pyridines en °	49,67 ; 48,20	39,58 ; 43,66	39,14 ; 35,46

B. Tectons 14, 15 et 18 avec connecteur éthyne

Par évaporation lente d'une solution du tecton **14** ou du tecton **15** dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$, des monocristaux ont été obtenus après environ deux semaines. Concernant le tecton **18**, des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution de ce dernier dans le CHCl_3 . Comme précédemment, l'analyse par diffraction des rayons X a confirmé la structure des tectons. Ces derniers cristallisent dans des groupes d'espaces chiraux à savoir $P1$ pour **14** et $P2_1$ pour **15** et **18** (Table 2).

Table 2 : Structures cristallines des tectons 14, 15, 18 et récapitulatif des données cristallographiques. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

			
	14	15	18
Système	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Groupe d'espace	$P1$	$P2_1$	$P2_1$
d(N-N) Å	16,48	16,49	16,47
Angles de rotation des pyridines en °	88,67 ; 88,45	14,94 ; 7,27	17,16 ; 3,56

La distance entre les atomes d'azote des deux unités pyridine de chaque tecton est d'environ 16,4 Å. Les unités pyridine des tectons **15** et **18** forment des angles de 3 à 18° par rapport aux plans de leur ossature alors que pour le tecton **14**, ces angles sont d'environ 88°.

V. Utilisation des tectons pour la formation de polymères de coordination cuboïdes

Dans la suite de ce chapitre, les structures cristallographiques présentées sont issues de l'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal. Les cristaux ont été obtenus par des techniques de diffusion liquide-liquide. De façon générale, une solution du sel métallique dans l'alcool a été mise à diffuser dans une solution d'un tecton dans un solvant halogéné. Pour la formation de réseaux cuboïdes, trois centres métalliques différents ont été utilisés à savoir du zinc(II), du cobalt(II) et du cuivre(II). De ce fait, la suite de chapitre est organisée par type de sel métallique.

A. Sel de $ZnSiF_6$

Le premier sel métallique utilisé est $ZnSiF_6$. Ce dernier est commercial et il est bien soluble dans l'alcool ce qui facilite son utilisation pour les techniques de diffusion liquide-liquide.

1. Tectons **8**, **9** et **10** sans connecteur

Les premiers essais de cristallisation ont été effectués en faisant diffuser une solution de ZnSiF_6 dans l'EtOH, dans une solution des tectons **8** ou **9** dans le CHCl_3 , à travers une zone tampon de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$. Le tecton **10** étant moyennement soluble dans le CHCl_3 , il est nécessaire d'ajouter un peu d'EtOH pour le solubiliser entièrement. De la même manière, une solution de ZnSiF_6 dans l'EtOH a été mise à diffuser dans la solution du tecton **10** à travers une zone tampon de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$.

Dans les trois cas, des cristaux incolores prismatiques ont été obtenus après environ une semaine de diffusion mais de qualité insuffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal. De ce fait, le système de solvant a été modifié. Le CHCl_3 a été remplacé par un solvant moins volatile à savoir le $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Des monocristaux de qualité suffisante ont pu être obtenus avec le tecton **8**. L'utilisation des tectons **9** et **10** n'a pas permis l'obtention de cristaux de bonne qualité.

a) Réseau moléculaire $\mathbf{8}\cdot\mathbf{2H}^+\cdot\mathbf{SiF}_6^{2-}$

Par diffusion lente d'une solution de ZnSiF_6 dans l'EtOH, dans une solution du tecton **8** dans le $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ à travers une zone tampon de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ des monocristaux ont été obtenus après une semaine de diffusion. Le réseau obtenu est basé uniquement sur des interactions électrostatiques entre le tecton **8** et les espèces SiF_6^{2-} (Figure 19). Le système cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$.

Le cristal est composé du tecton **8** pour lequel les deux pyridines sont protonées, d'unités SiF_6^{2-} et de molécules de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Chaque pyridine protonée (Py-H^+) est en interaction électrostatique avec une entité SiF_6^{2-} contrebalançant sa charge. Chaque tecton, possédant deux sites protonés, forme donc deux interactions avec deux unités SiF_6^{2-} distinctes. Ces dernières étant dianioniques, elles s'entourent de deux Py-H^+ donnant lieu à un réseau moléculaire 3-D globalement neutre. Les molécules de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ occupent les cavités de l'architecture sans interaction spécifique avec le réseau.

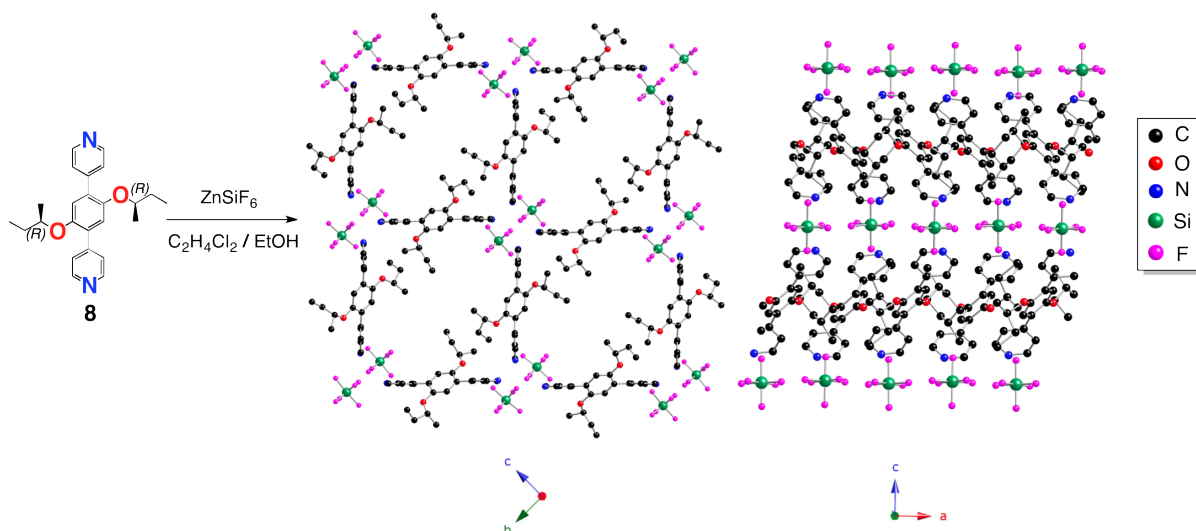


Figure 19 : Portion de la structure cristalline selon l'axe *a* et l'axe *b* du réseau moléculaire $8 \cdot 2\text{H}^+ \cdot \text{SiF}_6^{2-}$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Pour l'obtention de réseaux cuboïdes, le système de solvants a encore une fois dû être modifié. Cette fois, c'est la zone tampon qui a été variée. Le mélange de solvant chloré/alcool jusqu'à présent utilisé a été remplacé par du DMSO.

En faisant diffuser une solution de ZnSiF_6 dans l'EtOH, dans une solution des tectons **8** ou **9** dans le CHCl_3 ou dans une solution du tecton **10** dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, à travers une zone tampon de DMSO, des monocristaux de qualité suffisante ont été obtenus après environ une semaine de diffusion. L'analyse par diffraction des rayons X a montré dans les trois cas la formation de polymères de coordination cuboïdes homochiraux.

b) Polymère de coordination cuboïde $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$

Le cristal de $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$ est composé de tectons organiques **8**, de cations Zn^{2+} , d'anions SiF_6^{2-} et de molécules de CHCl_3 . Seulement trois de ces dernières ont pu être localisées au sein des cavités, c'est pourquoi la fonction squeeze a dû être utilisée pour résoudre la structure cristallographique.

Le réseau cristallise comme attendu dans un groupe d'espace chiral $P4$. Chaque centre métallique Zn^{2+} de géométrie octaédrique déformée, coordine quatre tectons **8** distincts par des liaisons N-Zn ($d_{\text{N-Zn}} = 2,05$ à $2,25$ Å) et deux espèces SiF_6^{2-} par des liaisons F-Zn ($d_{\text{F-Zn}} = 2,05$ à $2,15$ Å).

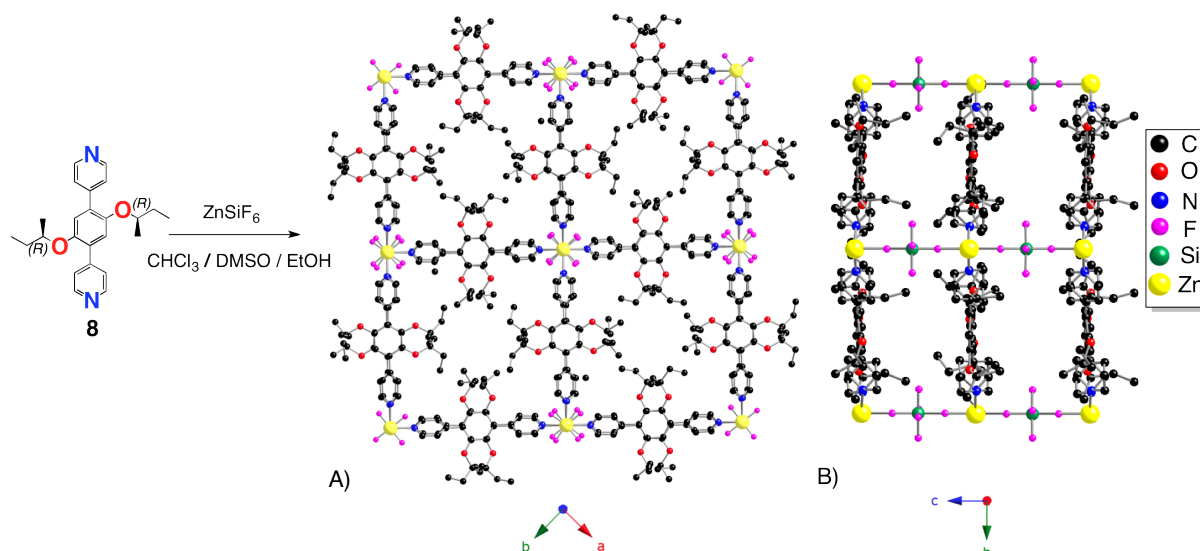


Figure 20 : Portion de la structure cristalline du réseau de coordination $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$ vue selon l'axe c et l'axe a .^[20] Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Les tectons bis-monodentates interconnectent les nœuds métalliques dans le plan ab , formant ainsi des réseaux 2-D avec des distances Zn-Zn de l'ordre de 16,61 Å (Figure 20-A).

Ces derniers sont interconnectés selon l'axe c par les piliers SiF_6^{2-} conduisant à l'architecture cuboïde, avec des distances Zn-Zn selon cet axe de 7,61 et 7,65 Å (Figure 20-B).

Concernant les tectons organiques, leurs chaînes alkyle sont désordonnées sur deux positions avec une probabilité de présence de 50 % sur chacune d'entre elle. Alors que leur ossature est coplanaire avec le plan moyen formé par les cations métalliques et les tectons (plan ab), leurs deux unités pyridine sont tournées respectivement de 48 et 51° par rapport au plan de leur ossature.

c) Polymère de coordination cuboïde $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$

Le cristal de $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$ est composé de tectons organiques **9**, de cations Zn^{2+} , d'anions SiF_6^{2-} et de molécules de CHCl_3 . Seulement deux de ces dernières ont pu être localisées au sein des cavités, c'est pourquoi, comme précédemment, la fonction squeeze a dû être utilisée.

Le réseau cristallise dans le groupe d'espace chiral $I4$ contrairement à $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$ ($P4$).

Les nœuds de construction sont identiques à ceux observés pour $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$. Chaque centre métallique forme quatre liaisons de coordination avec les tectons **9**, avec des distances N-Zn de 2,11 à 2,13 Å et deux liaisons avec deux unités SiF_6^{2-} avec des distances F-Zn de 2,06 à 2,08 Å.

Dans le plan ab , les centres métalliques sont interconnectés par les tectons bis-monodentates avec des distances Zn-Zn de l'ordre de 16,62 Å (Figure 21-A).

Selon l'axe c , les piliers SiF_6^{2-} interconnectent les réseaux 2-D avec des distances Zn-Zn de 7,59 à 7,65 Å (Figure 21-B).

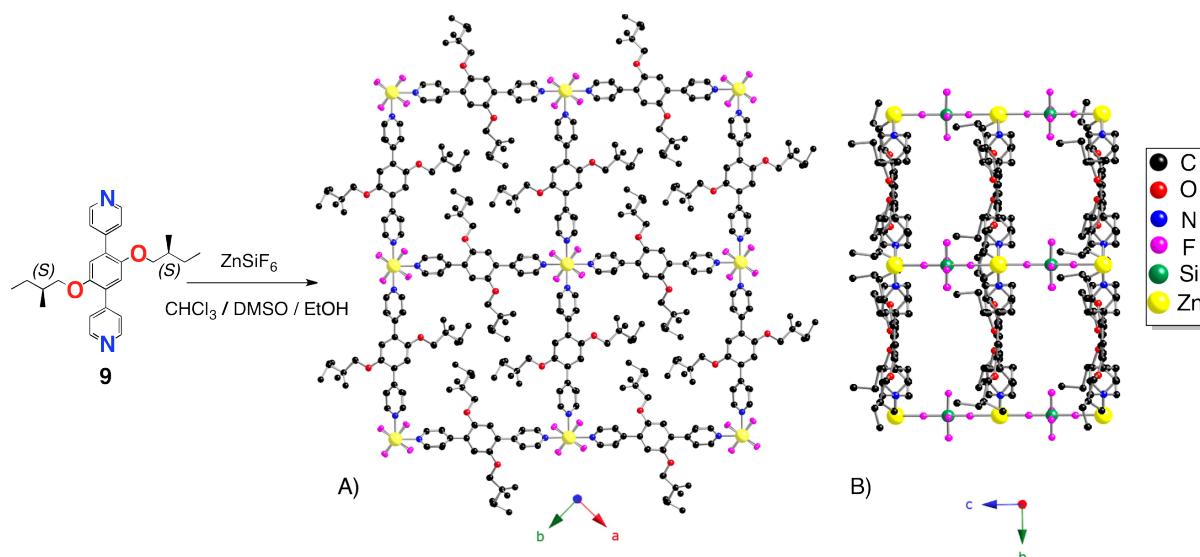


Figure 21 : Portions de la structure cristalline du réseau de coordination $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$ vue selon l'axe c et l'axe a .^[20] Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Comme précédemment, les chaînes alkyle des tectons sont désordonnées sur deux positions avec une probabilité de présence de 50 % sur chacune d'entre elle. L'ossature du tecton est quasiment coplanaire avec le plan moyen formé par ces derniers et les nœuds métalliques (plan ab) et ses deux unités pyridine sont tournées respectivement de 52 et 56° par rapport à l'ossature.

d) Polymère de coordination cuboïde $10 \cdot \text{ZnSiF}_6$

Le cristal de $10 \cdot \text{ZnSiF}_6$ est composé de tectons organiques **10**, de cations Zn^{2+} , d'anions SiF_6^{2-} et de molécules de CHCl_3 . Uniquement une de ces dernières a pu être localisée au sein des cavités, c'est pourquoi encore une fois la fonction squeeze a dû être utilisée. Le réseau cristallise dans le groupe d'espace chiral $P4$, identique à celui de $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$.

Les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique et coordinent comme auparavant quatre tectons organiques avec des distances N-Zn de 2,11 à 2,13 Å et deux unités SiF_6^{2-} avec des distances F-Zn de 1,98 à 2,15 Å.

Dans le plan ab , les distances Zn-Zn sont de l'ordre de 15,59 Å (Figure 22-A) et selon l'axe c , elles sont comprises entre 7,54 et 7,59 Å (Figure 22-B).

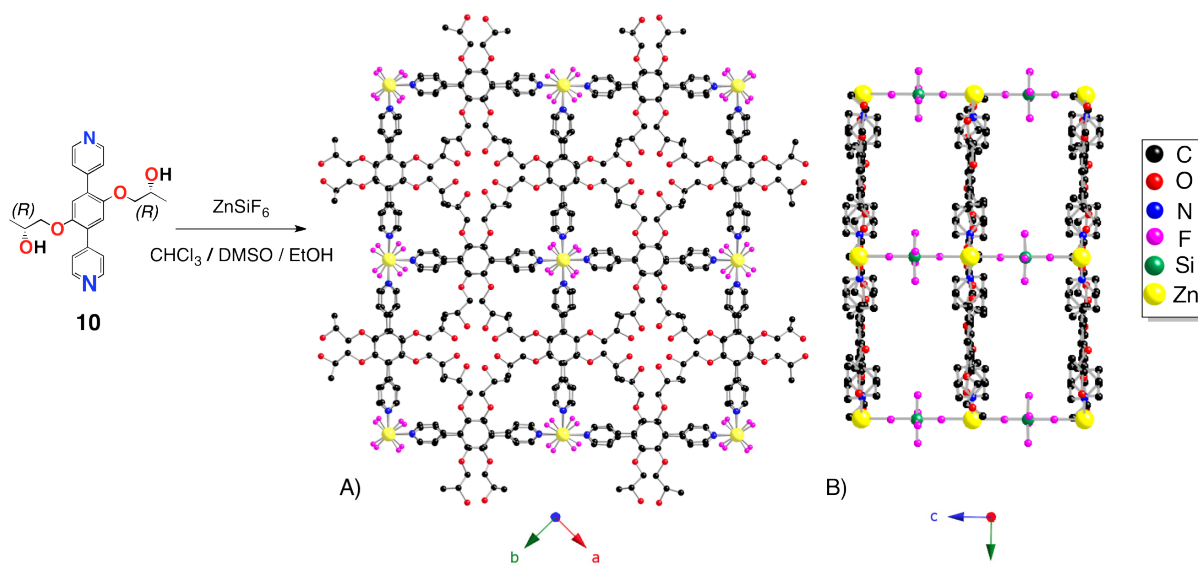


Figure 22 : Portions de la structure cristalline du réseau de coordination $10 \cdot \text{ZnSiF}_6$ vues selon l'axe c et l'axe a .^[20] Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Contrairement aux réseaux $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$ et $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$, aucun désordre n'est observé pour les chaînes des tectons. Cela est dû à l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements $-\text{OH}$ libres au sein des cavités avec des distances O-O de 2,7 à 2,9 Å. Comme précédemment, l'ossature des tectons est coplanaire avec le plan moyen formé par les tectons et les nœuds métalliques (plan ab). Les deux unités pyridine de chaque tecton sont tournées respectivement de 48 et 50° *vis-à-vis* de l'ossature.

e) Discussion et conclusion

De par leur nature non-symétrique, les tectons organiques connectant deux centres métalliques peuvent présenter deux orientations relatives (+) ou (-) à l'état cristallin (Figure 23). Ces notations sont arbitraires et serviront ici à décrire les structures cristallines. Ainsi, en considérant une unité répétitive formée de quatre centres métalliques et de quatre tectons non-symétriques, six combinaisons sont possibles quant à l'orientation de ces derniers (Figure 23). En considérant cette fois-ci plusieurs réseaux 2-D successifs interconnectés par les piliers SiF_6^{2-} , une multitude de combinaisons est alors envisageable.

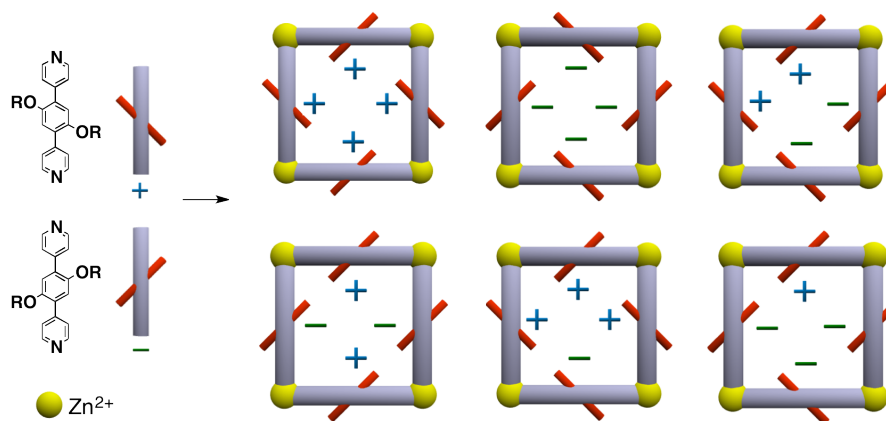


Figure 23 : Représentation schématique des combinaisons d'orientation relatives des tectons au sein d'une unité formée de quatre Zn^{2+} et de quatre tectons.

Les orientations relatives des tectons observées dans les trois polymères de coordination cuboïdes diffèrent.

Dans $8 \cdot ZnSiF_6$ et $10 \cdot ZnSiF_6$, au sein de chaque réseau 2-D (plan ab), les tectons présentent la même orientation, c'est à dire, soit uniquement (+) soit uniquement (-) (Figure 24). Cependant, les plans successifs selon l'axe c présentent des orientations relatives opposées ((+, +, +, +)-(-, -, -, -)-(+, +, +, +)...). Par contre, pour $9 \cdot ZnSiF_6$, à la fois au sein de chaque réseau 2-D que dans le cristal dans son ensemble, la même orientation relative (-) est adoptée par les tectons (Figure 24).

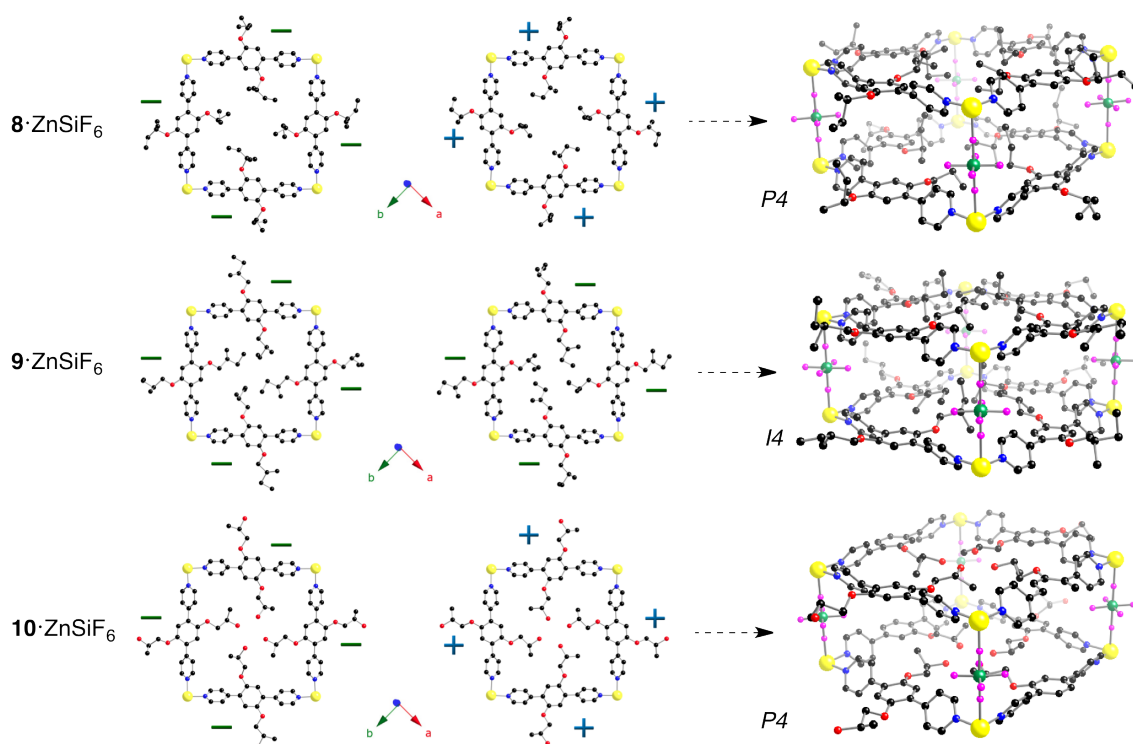


Figure 24 : Orientations relatives des tectons observées au sein des réseaux cuboïdes.

Concernant les cavités des architectures, elles sont décorées dans les trois cas par les substituants chiraux introduits sur les tectons. Elles sont de nature plutôt hydrophobe pour $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$ et $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$, alors que pour $10 \cdot \text{ZnSiF}_6$, elles sont plutôt hydrophiles dû aux groupements -OH libres. Le volume vide accessible aux solvants calculé avec le logiciel PLATON est de 47,4 % pour $8 \cdot \text{ZnSiF}_6$, 43,7 % $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$ et 49,7 % pour $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$.

Ces matériaux cristallins semblent donc être de bons candidats pour des processus de séparation énantiosélectifs. Malheureusement, ils sont très instables une fois hors solution et leur structure cristalline s'effondre en quelques minutes, probablement dû à l'évaporation des molécules de solvant qui permettent leur maintien. De ce fait, aucune étude supplémentaire n'a pu être conduite.

2. Tectons 11 à 16 et tecton 18 avec connecteurs éthényle et éthyne

Les tectons **11** à **16** basés sur l'ossature 2,5-DBHQ et équipés de connecteurs éthényle et éthyne ainsi que le tecton **18** basé sur l'ossature 3,6-DBPA, ont été mis à cristalliser avec ZnSiF_6 dans une multitude de systèmes de solvants. De manière générale les cristallisations ont conduit à la formation de poudres amorphes. Cependant, dans un cas, des monocristaux ont pu être obtenus.

a) Polymère de coordination $15 \cdot \text{ZnSiF}_6 \cdot \text{DMF}$

Par diffusion lente d'une solution de ZnSiF_6 dans le MeOH, dans une solution du tecton **12** dans le DMF à travers une zone tampon d'un mélange DMF/MeOH, des monocristaux ont été obtenus après environ un mois de diffusion. Le réseau obtenu, qui cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_1$, est 1-D et présente une géométrie en escalier (Figure 25).

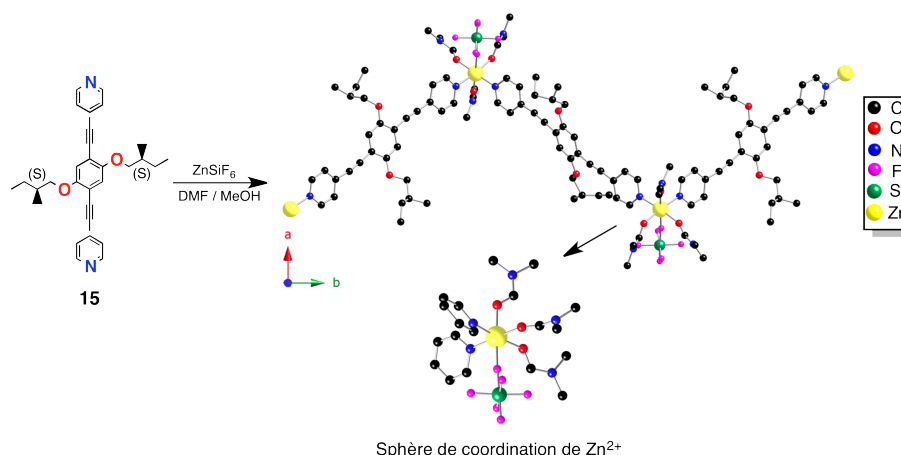


Figure 25 : Portion de la structure cristalline de $15 \cdot \text{ZnSiF}_6 \cdot \text{DMF}$. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté

Le cristal est formé de tectons **12**, de cations Zn^{2+} , d'anions SiF_6^{2-} , de molécules de DMF coordonnées aux cations et de molécules de MeOH libres.

Chaque centre métallique Zn^{2+} adopte une géométrie octaédrique et coordine deux tectons organiques *via* deux sommets de la base carré de l'octaèdre en position *cis*, par des liaisons N-Zn de 2,09 à 2,16 Å et des angles (N-Zn-N) de 94,7 à 96,1°. Sa sphère de coordination est complétée par une espèce dianionique SiF_6^{2-} par une liaison F-Zn d'environ 2,10 Å et par trois molécules de DMF qui coordinent *via* les oxygènes de leur fonction carbonyle avec des distances O-Zn de 2,04 à 2,11 Å.

Chaque tecton bis-monodentate interconnecte deux centres métalliques avec des distances Zn-Zn de 20,67 et 20,69 Å formant ainsi le réseau 1-D.

Dans le cristal, ces réseaux s'empilent sans interaction spécifique entre eux conduisant à un système compact (Figure 26). Les molécules de MeOH occupent les interstices entre réseaux sans interaction avec eux.

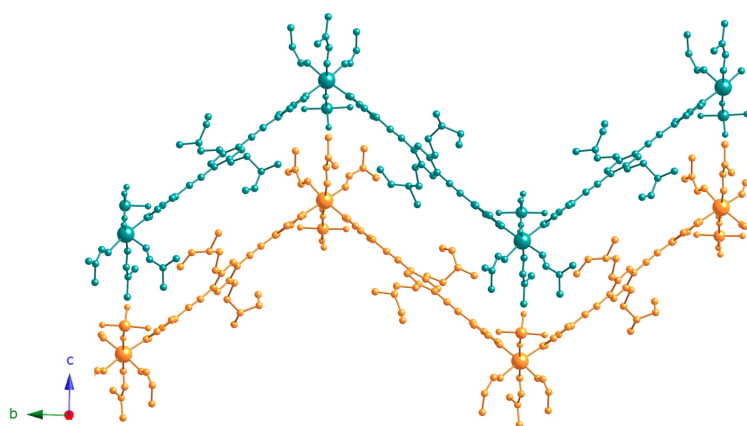


Figure 26 : Portion de la structure cristalline montrant le compactage au sein du cristal de $15 \cdot \text{ZnSiF}_6 \cdot \text{DMF}$.

B. Sel de CoSiF_6

La propension des tectons **8** à **16** et **18** à former des architectures cuboïdes, associés à du CoSiF_6 , a été étudiée. Ainsi, et ce de manière systématique, les tectons synthétisés ont été combinés avec du CoSiF_6 en variant les conditions de cristallisation.

Pour les tectons **8** à **10** (sans connecteur), les cristallisations ont conduit dans les trois cas à la formation de cristaux. Cependant, seule l'utilisation du tecton **9** a permis l'obtention de monocristaux de qualité satisfaisante pour la diffraction des rayons X. Les tectons avec connecteur éthényle et éthynyle ont tous conduits à la formation de poudres amorphes.

1. Polymère de coordination cuboïde $9 \cdot \text{CoSiF}_6$

Par diffusion lente d'une solution de CoSiF_6 dans le MeOH, dans une solution du tecton **9** dans le CHCl_3 à travers d'une zone tampon de DMSO, des monocristaux roses ont été obtenus après deux semaines de diffusion.

Le cristal est composé de tectons organiques **9**, de cations Co^{2+} , d'anions SiF_6^{2-} et de molécules de CHCl_3 désordonnées. Encore une fois, la fonction squeeze a dû être utilisée. Le réseau cristallise dans le groupe d'espace chiral $I4$ comme pour $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$.

Chaque centre métallique Co^{2+} adopte une géométrie octaédrique déformée, et coordine quatre tectons organiques par des liaisons N-Co de 2,12 à 2,14 Å et deux unités SiF_6^{2-} par des liaisons F-Co de 1,80 à 2,18 Å.

Dans le plan ab , les tectons bis-monodentates interconnectent les nœuds métalliques avec des distances Co-Co de 15,63 Å (Figure 27-A).

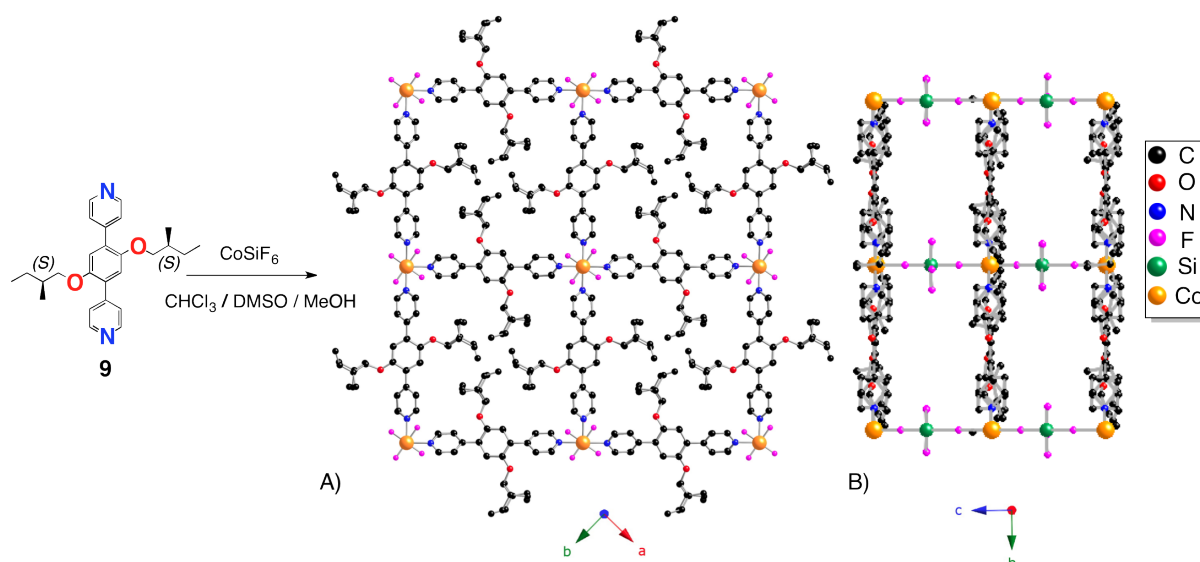


Figure 27 : Portions de la structure cristalline du réseau de coordination $9 \cdot \text{CoSiF}_6$ selon l'axe c et l'axe a . Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Le réseau 3-D est obtenu par les piliers SiF_6^{2-} connectant les réseaux 2-D selon l'axe c , avec des distances Co-Co d'environ 7,60 Å (Figure 27-B).

Concernant le tecton organique, son ossature est coplanaire avec le plan moyen formé par les cations Co^{2+} et les tectons **9** (plan ab). Ses deux unités pyridine sont tournées de 46° par rapport au plan de l'ossature.

2. Discussion et conclusion

Concernant l'orientation relative des tectons à l'état cristallin, uniquement l'orientation (-) est observée aussi bien au sein de chaque plan *ab* que dans le cristal dans son ensemble, comme pour $9 \cdot \text{ZnSiF}_6$ (Figure 28).

De même, les cavités formées sont de nature plutôt hydrophobe.

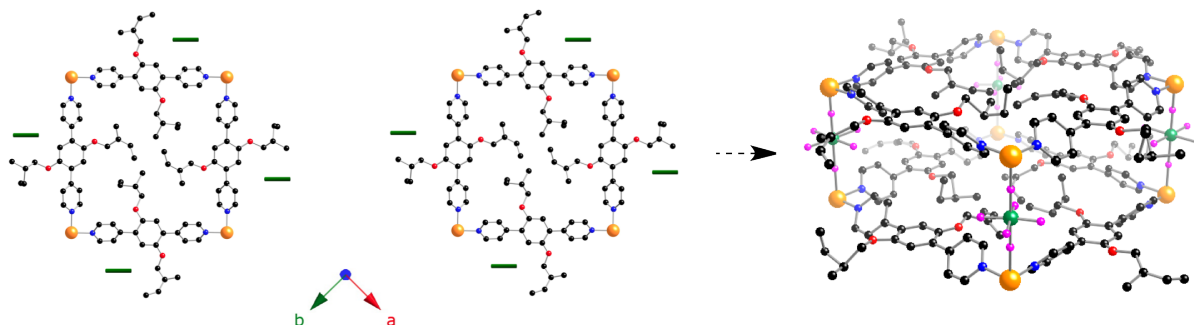


Figure 28 : Orientations relatives observées pour les tectons 9 au sein du polymère de coordination cuboïde $9 \cdot \text{CoSiF}_6$.

De manière similaire aux polymères de coordination à base de Zn(II), $9 \cdot \text{CoSiF}_6$ est instable hors solution et sa structure s'effondre en quelques minutes après l'évaporation des solvants de cristallisation.

Dans le but de surmonter ce problème d'instabilité, la nature du centre métallique a encore une fois été modifiée. Ainsi, du Cu(II) a été sélectionné comme cation.

C. Sels de CuXF_6

Dans la littérature, des réseaux cuboïdes robustes ont été rapportés avec des sels de CuSiF_6 , CuSnF_6 et CuTiF_6 .^[21] Ces sels métalliques sont très peu solubles dans la plupart des solvants organiques et, de ce fait, leur préparation *in situ* par des processus d'assemblage supramoléculaire avec les tectons organiques est généralement utilisée en combinant du $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ou du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ avec des sels d'ammonium de type $(\text{NH}_4)_2\text{XF}_6$.^[22]

Ainsi, les différentes combinaisons possibles entre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ ou $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ avec $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SnF}_6$ et $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ ont été testées avec nos ligands chiraux dans une multitude de systèmes de solvants. Malheureusement, la plupart des systèmes ont conduit à la formation de poudres amorphes. Seulement un d'entre eux a permis l'obtention de monocristaux.

1. Polymère de coordination $9 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$

Par diffusion lente d'un mélange de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **9** dans le CHCl_3 à travers une zone tampon de DMSO, des monocristaux bleus ont été obtenus après deux semaines de diffusion.

Le réseau de coordination formé, qui cristallise dans le groupe d'espace chiral PI , est 1-D et de géométrie linéaire (Figure 29). Le cristal est composé de tectons **9**, de cations Cu^{2+} , d'anions NO_3^- et de molécules de DMSO coordonnées aux centres métalliques. Les anions SiF_6^{2-} ne sont pas présents dans le réseau.

Chaque centre Cu^{2+} adopte une géométrie octaédrique déformée et coordine deux tectons **9** par des liaisons N-Cu de l'ordre de 1,99 Å, deux molécules de DMSO *via* des liaisons O-Cu d'environ 1,99 Å et deux anions monodentates NO_3^- par des liaisons O-Cu de 2,47 et 2,44 Å.

Chaque tecton bis-monodentate interconnecte deux centres métalliques formant ainsi le réseau 1-D avec des distances Cu-Cu de 15,34 Å (Figure 29).

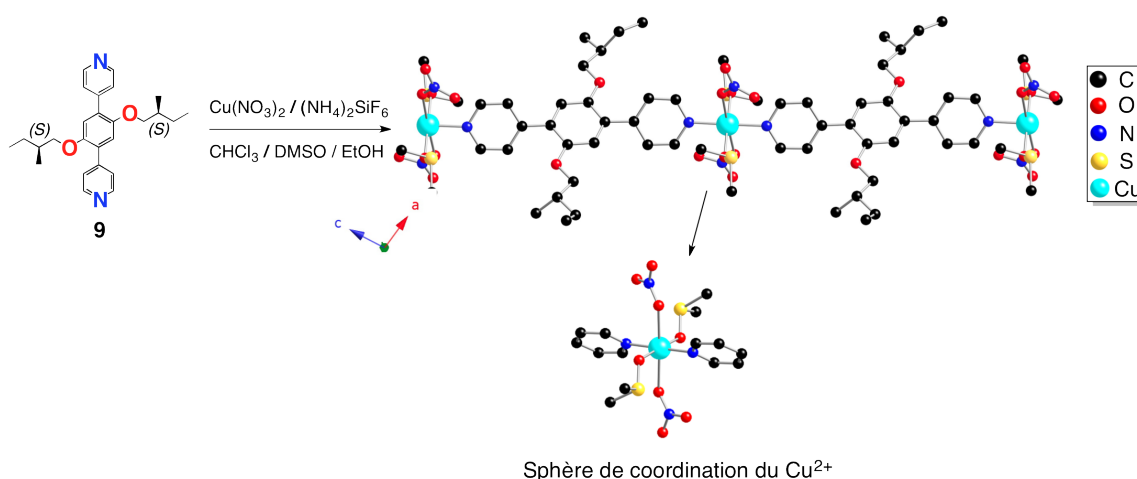


Figure 29 : Portion de la structure cristalline de $9 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$ et sphère de coordination du centre métallique. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

Dans le cristal, ces réseaux s'auto-organisent de manière parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux conduisant à un système compact (Figure 30). Les distances Cu-Cu les plus courtes entre deux réseaux sont de l'ordre de 7,29 Å.

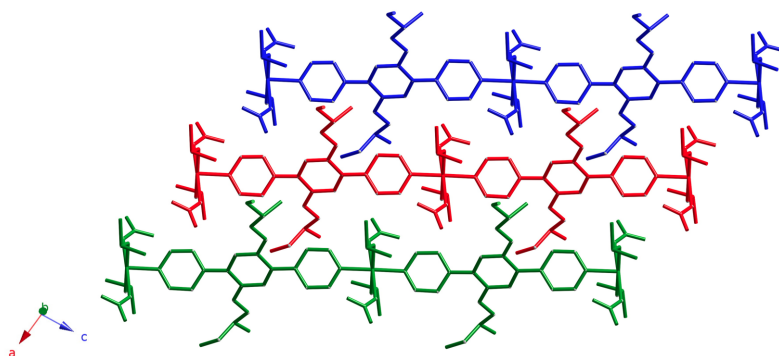


Figure 30 : Portion de la structure cristalline montrant le compactage au sein du cristal $9 \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$.

2. Discussion et conclusion

Pour cette partie portant sur l'utilisation de sels de Cu(II), aucun polymère de coordination cuboïde homochiral n'a pu être obtenu.

La grande difficulté ici, vient principalement de la faible solubilité des sels de CuXF_6 dans les solvants organiques usuels. Les différents essais de cristallisation, soit en utilisant directement les sels de CuXF_6 commerciaux, soit en les préparant *in situ*, ont conduit à la formation de poudres amorphes.

Des cristallisations à chaud ont également été conduites, mais encore une fois sans succès.

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, la synthèse de tectons organiques énantiomériquement purs, possédant deux sites de coordination de type 4-pyridine orientés de façon divergente ainsi que deux substituants chiraux a été présentée. Ces tectons diffèrent par la nature de leur ossature, par la nature des substituants chiraux ou encore par la taille du connecteur introduit entre l'ossature et les unités coordinantes.

Dans le but de former des réseaux de coordination 3-D poreux et homochiraux, ces briques de construction ont été combinées avec des entités métalliques de type MXF_6 , connues pour mener, par des processus d'auto-assemblage, à des architectures poreuses de type cuboïde.

L'utilisation d'un sel de ZnSiF_6 a conduit à la formation d'architectures cuboïdes homochirales par combinaison avec les tectons **8**, **9** et **10**. Ces édifices présentent des cavités décorées par les substituants chiraux de nature plutôt hydrophobe pour $\mathbf{8} \cdot \text{ZnSiF}_6$ et $\mathbf{9} \cdot \text{ZnSiF}_6$ et plutôt hydrophile pour $\mathbf{10} \cdot \text{ZnSiF}_6$. De plus, de par la nature non-symétrique des tectons, les

différentes orientations relatives observées par ces derniers au sein des réseaux 3-D ont été discutées.

Ces matériaux cristallins sont malheureusement très instables hors solution, ce qui rend impossible leur utilisation notamment pour des processus de séparation énantiomérique.

Les tentatives de cristallisation avec les tectons de plus grande taille possédant des connecteurs éthényle ou éthynyle (tectons **11** à **16** et **18**) avec ZnSiF_6 n'ont malheureusement pas permis de mettre en évidence la formation de réseaux cuboïdes.

Dans le but de surmonter ce problème de stabilité, la nature du centre métallique a été variée. Un réseau cuboïde a pu être obtenu en combinant le tecton **9** avec un sel de CoSiF_6 . Malheureusement, une fois hors solution, ce dernier perd sa structure cristalline de façon irréversible.

La nature du cation métallique a, une nouvelle fois, été modifiée. Des sels de Cu(II) ont été utilisés. Le désavantage majeur de ces sels est leur très faible solubilité dans les solvants organiques usuels, conduisant dans la majorité des cas à la formation de poudres amorphes lors des processus de cristallisation avec les tectons présentés dans ce chapitre. Les techniques consistant à former *in situ* les entités CuXF_6 ont également été testées.

Malgré un grand nombre de conditions de cristallisation utilisées, à ce jour, aucun polymère de coordination cuboïde homochiral et robuste, n'a pu être obtenu.

- [1] M. John Plater, M. R. St J. Foreman, J. M. S. Skakle, *Crystal Engineering*, **2001**, *4*, 293.
- [2] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **2004**, *73*, 3.
- [3] N. Rosi, M. Eddaoudi, D. Vodak, J. Eckert, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *Science*, **2003**, *300*, 1127.
- [4] S. Subramanian, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1995**, *34*, 2127.
- [5] S.-i. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 2081.
- [6] S. D. Burd, S. Ma, J. A. Perman, B. J. Sikora, R. Q. Snurr, P. K. Thallapally, J. Tian, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 3663.
- [7] S. Fan, F. Sun, J. J. Xie, J. Guo, L. M. Zhang, C. Wang, Q. Pan, G. Zhu, *J. Mater. Chem.*, **2013**, 11438.
- [8] P. S. Nugent, V. L. Rhodus, T. Pham, K. Forrest, L. Wojtas, B. Space, M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 10950.
- [9] T. Pham, K. A. Forrest, K. McLaughlin, B. Tudor, P. Nugent, A. Hogan, A. Mullen, C. R. Cioce, M. J. Zaworotko, B. Space, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 9970.
- [10] M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 189.
- [11] M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 776.
- [12] K. Uemura, A. Maeda, T. K. Maji, P. Kanoo, H. Kita, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 2329.
- [13] S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 1460.
- [14] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 156.
- [15] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keefe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8239.
- [16] L. Yu, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 7402.
- [17] D. H. Suh, E. Y. Chung, Y.-T. Hong, K.-Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, *254*, 33.
- [18] T. H. Rhee, T. Choi, E. Y. Chung, D. H. Suh, *Macromol. Chem. Physic.*, **2001**, *202*, 906.
- [19] S.-i. Kato, Y. Nonaka, T. Shimasaki, K. Goto, T. Shinmyozu, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 4063.
- [20] P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 4468.
- [21] P. Nugent, Y. Belmabkhout, S. D. Burd, A. J. Cairns, R. Luebke, K. Forrest, T. Pham, S. Ma, B. Space, L. Wojtas, M. Eddaoudi, M. J. Zaworotko, *Nature*, **2013**, *495*, 80.
- [22] P. Nugent, V. Rhodus, T. Pham, B. Tudor, K. Forrest, L. Wojtas, B. Space, M. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1606.

/// Chapitre 2
Polymères de coordination
homochiraux mono- et bi-dimensionnels

Le deuxième chapitre de ces travaux de thèse porte sur la formation de polymères de coordination chiraux de topologies et de géométries variées. Ces architectures sont générées par association de tectons organiques chiraux portant des sites coordinants neutres avec divers sels de métaux de transition. La propension des tectons présentés dans le chapitre précédent à former d'autres réseaux de coordination sera présentée. La synthèse de nouveaux ligands organiques rigides possédant des sites coordinants comme la 3-pyridine ou la pyrimidine ainsi que leur utilisation pour la formation de réseaux de coordination seront exposées. Finalement, la préparation de tectons chiraux basés sur une ossature semi-rigide sera décrite. Ces derniers ont également été utilisés pour la préparation de matériaux cristallins chiraux.

I. Introduction

Dans le but de former des polymères de coordination chiraux présentant des propriétés de porosité utiles, divers sels de métaux de transition ont été combinés avec des tectons organiques chiraux possédants des sites coordinants neutres. Alors que le chapitre 1 traitait uniquement de l'utilisation de tectons équipés d'unités 4-pyridine, d'autres ligands rigides, qui diffèrent par l'orientation et le nombre de leurs sites de coordination, ont été préparés. Ils sont basés sur l'ossature 2,5-DBHQ, portent les mêmes substituants chiraux, mais sont dotés d'unités 3-pyridine ou pyrimidine. De plus, des tectons « semi-rigides » basés sur une ossature d'*isommanide* et dotés d'unités 4-pyridine ou 3-pyridine ont été synthétisés. La figure 1 résume les différents tectons utilisés pour l'obtention de polymères de coordination.

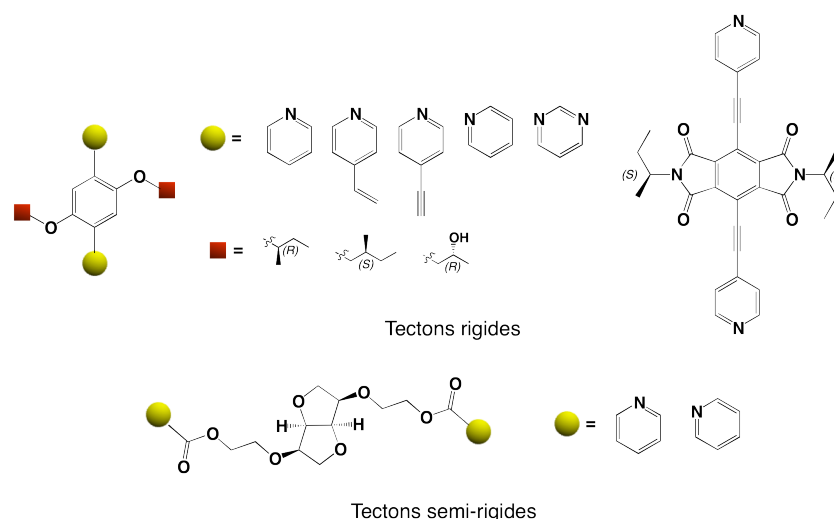


Figure 1 : Tectons chiraux équipés d'unités coordinantes neutres, utilisés pour la formation de polymères de coordination.

Le comportement de ces tectons *vis-à-vis* de sels de cobalt(II), de mercure(II), de cadmium(II), de nickel(II) ou encore de cuivre(II) a été étudié. Ces sels métalliques sont

connus pour conduire à la formation d'architectures aussi bien 1-D, 2-D que 3-D dû aux différentes géométries qu'ils peuvent adopter lors des processus de cristallisation.^[1-3] Par exemple, des centres métalliques de Co(II) et de Cu(II) peuvent adopter des géométries tétraédriques,^[4-6] octaédriques,^[7-11] carrées planes^[12, 13] ou encore pyramidales à base carrée.^[14, 15] Par association avec des tectons neutres, les cations Hg²⁺ peuvent aussi présenter diverses géométries (linéaires, tétraédriques, octaédriques,...) ou encore former des nœuds polynucléaires. L'utilisation de sels de Hg(II) pour la formation de réseaux moléculaires a largement été étudiée, notamment au laboratoire^[16-20] et par les groupes de Puddephatt,^[21-24] Vittal^[25, 26] et Morsali.^[27, 28] Des sels de Cd(II) sont également très utilisés pour la formation de réseaux de coordination chiraux par Wenbin et *al.*^[29-33]

Selon la nature du sel métallique utilisé et selon la force de coordination des contre-ions, il est aussi possible de moduler la dimensionnalité et la géométrie des réseaux formés par association avec des tectons organiques. Cependant, l'utilisation de contre-ions très peu coordinants (PF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻) n'est généralement pas adoptée pour la formation d'architectures poreuses à partir de tectons neutres : ces derniers occupant la plupart du temps les cavités des édifices. De ce fait, les sels métalliques utilisés dans ce chapitre sont principalement formés de contre-ions coordinants (halogénures, nitrates...).

De manière générale, la formation d'édifices poreux a été envisagée soit par la formation de réseaux de coordination intrinsèquement 3-D, soit par l'auto-organisation de réseaux 1-D ou 2-D au sein des cristaux.

Cette dernière approche peut être envisagée par l'empilement successif de réseaux indépendants, sans interaction spécifique entre eux et conduisant à la formation de cavités, ou par des interactions spécifiques entre ces derniers par l'établissement, par exemple, de liaisons hydrogène, d'interactions métal-métal ou encore de liaisons π - π .

Dans la suite de ce chapitre, les résultats obtenus sont regroupés par familles de tectons puis par cations métalliques.

II. Tectons rigides équipés d'unités 4-pyridine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux

A. Tectons basés sur l'ossature 2,5-DBHQ

Comme décrit dans le chapitre 1, des tectons possédant deux substituants chiraux ainsi que deux sites de coordination neutres de type 4-pyridine orientés de façon divergente ont été synthétisés (**8** à **16**). Ces derniers, basés sur une ossature 2,5-DBHQ, sont dotés de deux substituants chiraux de type éther et possèdent des connecteurs de taille croissante entre l'ossature et les sites coordinants.

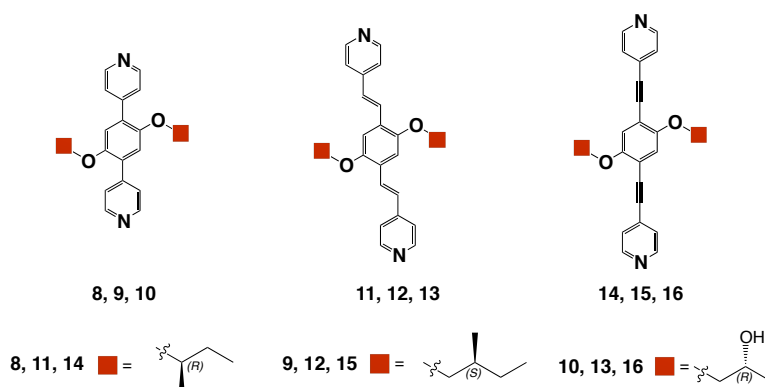


Figure 2 : Tectons chiraux basés sur l'ossature 2,5-DBHQ et équipés d'unités 4-pyridine coordinantes.

Leurs comportements *vis-à-vis* de sels de Hg(II), de Co(II) et de Cd(II) ont été étudiés. Les polymères de coordination obtenus sont présentés ci-après.

1. Réseaux moléculaires à base de Hg(II)

Par diffusion lente d'une solution de HgCl₂ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **8**, **12** ou **15** dans le CHCl₃ à travers une zone tampon de CHCl₃/EtOH, des monocristaux ont été obtenus après quelques jours de diffusion. Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé, dans les trois cas, la formation de réseaux moléculaires 2-D.^[34]

a) Polymère de coordination homochiral **8**·HgCl₂

Le réseau de coordination obtenu avec le tecton **8** cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_1$ et est composé de tectons organiques **8**, de cations Hg²⁺ et d'anions Cl⁻. Aucune molécule de solvant n'est présente dans le cristal.

Chaque centre métallique au degré d'oxydation +2 adopte une géométrie tétraédrique déformée. Il forme deux liaisons de coordination avec deux anions Cl⁻, avec des distances Cl-Hg d'environ 2,37 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) de l'ordre de 142°. Les deux positions restantes

servent de nœuds de construction en forme de « V » et sont occupées par deux tectons organiques **8** *via* des liaisons de coordination N-Hg ($d_{\text{N-Hg}}$ de l'ordre de 2,38 Å) et des angles (N-Hg-N) de 85 à 90°.

Chaque tecton bis-monodentate interconnecte deux nœuds métalliques successifs conduisant au réseau 1-D infini avec des distances Hg-Hg de l'ordre de 16,10 Å (Figure 3).

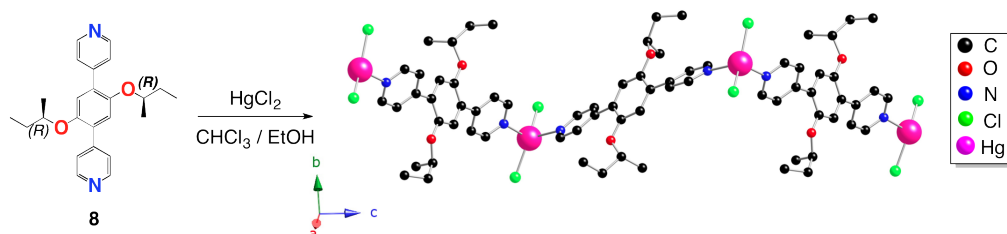


Figure 3 : Portion de la structure cristalline $8 \cdot \text{HgCl}_2$. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal et selon l'axe *a* (Figure 4-A), des interactions π - π s'établissent entre les tectons organiques appartenant à des réseaux 1-D successifs, formant des plans de réseaux 1-D (plan *ac*), avec la distance Csp^2 - Csp^2 la plus courte de 3,44 Å. Ces plans s'auto-organisent de façon parallèle décalée selon l'axe *b* sans interaction spécifique entre eux. (Figure 4-B).

Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles de 29 à 40° par rapport au plan de leur ossature.

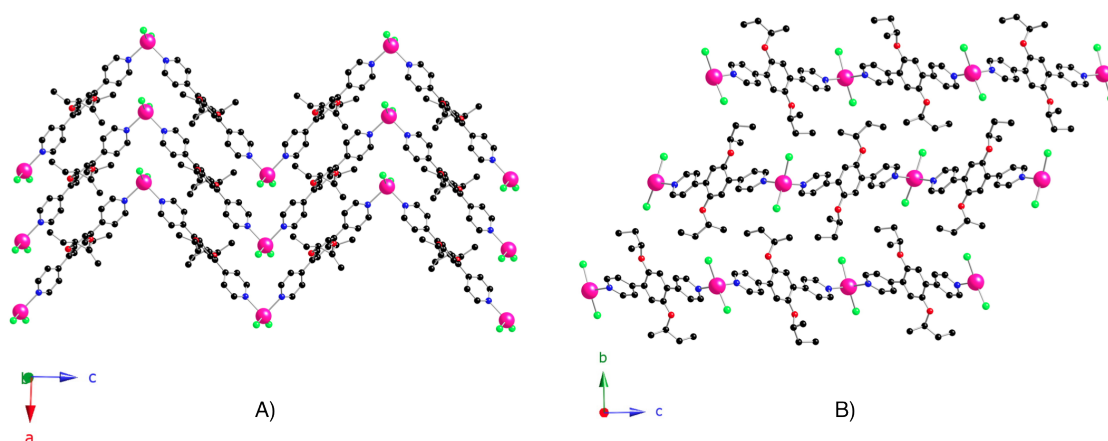


Figure 4 : Portions de la structure cristalline de $8 \cdot \text{HgCl}_2$ montrant le compactage au sein du cristal.

Ce matériau a pu être caractérisé par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP). Une seule phase cristalline est observée (*cf.* partie cristallographique, page 250).

b) Polymère de coordination homochiral 12·HgCl₂

Le polymère de coordination obtenu avec le tecton **12** cristallise dans le groupe d'espace chiral *P1*. Le cristal est composé de tectons organiques **12**, de cations Hg²⁺, d'anions Cl⁻ et de molécules de CHCl₃. Chaque centre métallique adopte comme précédemment une géométrie tétraédrique. Il coordine deux unités Cl⁻ avec des distances Cl-Hg de 2,24 à 2,39 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) d'environ 150°, et deux tectons organiques par des liaisons N-Hg (d_{N-Hg} de l'ordre de 2,40 Å) et des angles (N-Hg-N) d'environ 97°.

Chaque tecton bis-monodentate interconnecte deux centres métalliques conduisant au réseau 1-D infini avec des distances Hg-Hg de 20,7 Å (Figure 5).

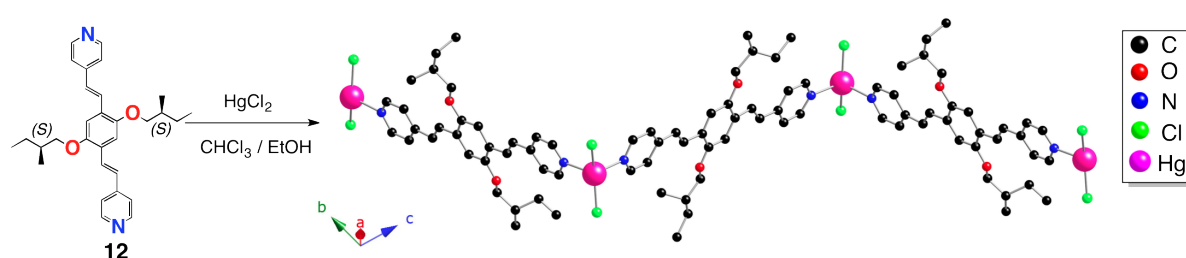


Figure 5 : Portion de la structure cristalline de 12·HgCl₂. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Comme précédemment, au sein du cristal et selon l'axe *a*, des interactions π - π s'établissent entre les tectons organiques appartenant à des réseaux successifs formant des réseaux 2-D, avec la distance Csp²-Csp² la plus courte observée de 3.42 Å (Figure 6-A). Ces derniers s'auto-organisent, selon la troisième direction de l'espace, de façon parallèle décalée sans interaction spécifique (Figure 6-B). Les molécules de CHCl₃ sont intercalées entre les réseaux 2-D sans interaction spécifique avec eux. Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles de 1 à 6° par rapport au plan de leur ossature.

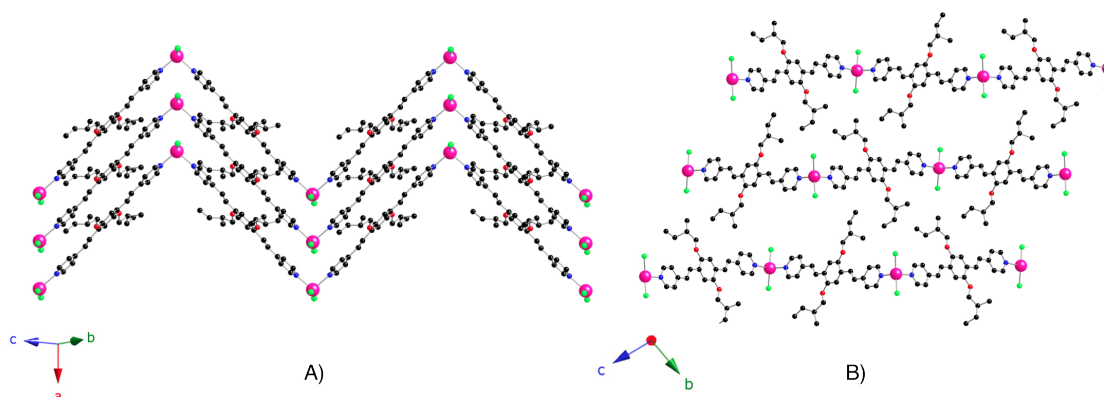


Figure 6 : Portions de la structure cristalline de 12·HgCl₂ montrant le compactage au sein du cristal.

c) Polymère de coordination homochiral $15 \cdot \text{HgCl}_2$

Le réseau $15 \cdot \text{HgCl}_2$ cristallise quant à lui dans le groupe d'espace chiral C_2 . Le cristal est composé du tecton organique **15**, de cations Hg^{2+} et d'anions Cl^- . Aucune molécule de solvant n'est présente dans l'édifice. Chaque cation métallique de géométrie tétraédrique déformée coordine deux anions Cl^- , avec des distances Cl-Hg de l'ordre de 2,34 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) d'environ 155° , et deux tectons organiques via des liaisons N-Hg de l'ordre de 2,45 Å et des angles (N-Hg-N) d'environ 80° . Le réseau 1-D est formé par l'interconnexion des nœuds métalliques par les tectons bis-monodentates avec des distances Hg-Hg de 21,33 Å (Figure 7).

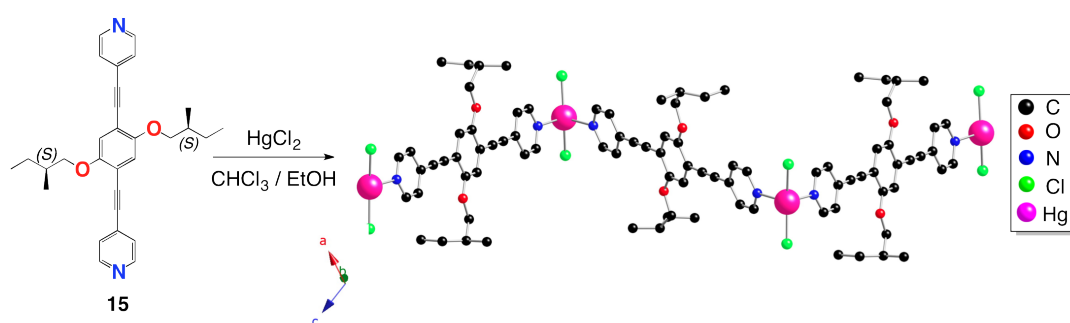


Figure 7 : Portion de la structure cristalline de $15 \cdot \text{HgCl}_2$. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal et selon l'axe b (Figure 8-A), les tectons organiques des réseaux successifs interagissent par des liaisons π - π , avec la distance Csp^2 - Csp^2 la plus courte de 3,36 Å, formant comme précédemment des plans de réseaux 1-D. Ces derniers s'empilent de façon parallèle décalée dans la troisième direction de l'espace sans interaction spécifique entre eux (Figure 8-B). Concernant les tectons, leurs unités pyridine forment des angles de 1 à 3° par rapport au plan de leur ossature.

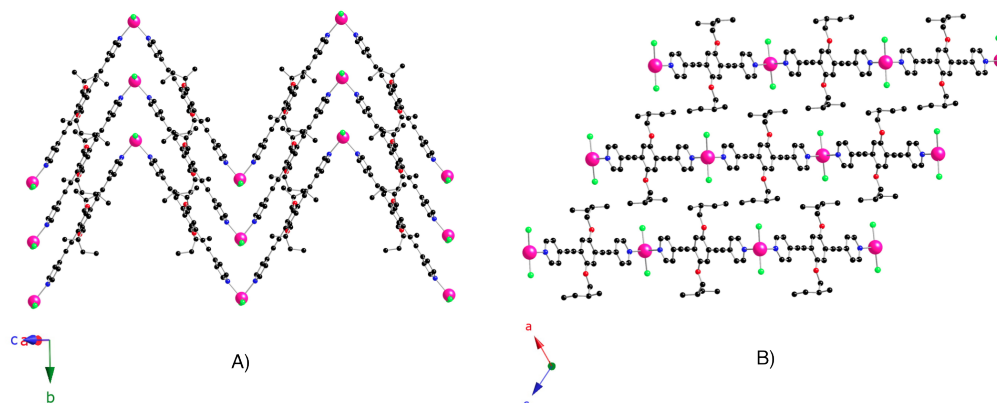


Figure 8 : Portions de la structure cristalline de $15 \cdot \text{HgCl}_2$ montrant le compactage au sein du cristal.

d) Discussion et conclusion

Les trois polymères de coordination obtenus ici sont de même topologie et de même géométrie. Au sein de chaque cristal, les réseaux de coordination 1-D s'auto-organisent en réseaux 2-D par le biais d'interaction π - π entre les tectons organiques rigides, riches en électrons π . Ces matériaux diffèrent cependant par la nature des substituants chiraux (configuration du centre stéréogène, taille) et par leurs orientations relatives.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, dû à sa nature non-symétrique, un tecton connectant deux centres métalliques peut adopter deux orientations relatives à l'état cristallin (notée + ou -). De ce fait, une multitude de combinaisons sont possibles quant à l'orientation au sein d'un réseau 1-D mais également pour ce qui est des réseaux successifs au sein du cristal. Les orientations relatives adoptées par les tectons dans $8 \cdot \text{HgCl}_2$, $12 \cdot \text{HgCl}_2$, $15 \cdot \text{HgCl}_2$ diffèrent.

Ainsi, au sein de chaque réseau 1-D de $8 \cdot \text{HgCl}_2$, les tectons présentent soit uniquement l'orientation (+), soit uniquement l'orientation (-). Selon l'axe *a*, les réseaux successifs interagissant par des interactions π - π , présentent les mêmes orientations alors que selon l'axe *b*, les orientations s'alternent (+, -, +, -...) (Figure 9-A).

Pour $12 \cdot \text{HgCl}_2$, au sein de chaque réseau 1-D, les tectons successifs présentent des orientations relatives opposées (+) et (-). Cette combinaison est observée pour tous les réseaux formant le cristal (Figure 9-B).

Par contre, pour $15 \cdot \text{HgCl}_2$, dans chaque réseau 1-D et dans le cristal en général, une seule orientation relative (+) est observée (Figure 9-C).

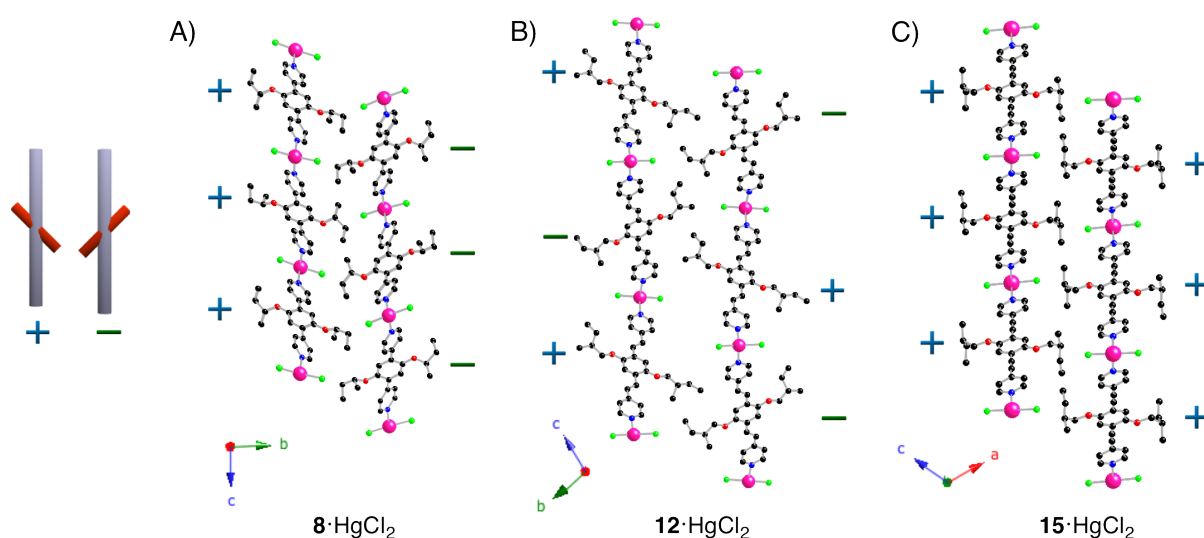


Figure 9 : Orientations relatives adoptées par les tectons 8, 12 et 15 dans $8 \cdot \text{HgCl}_2$, $12 \cdot \text{HgCl}_2$ et $15 \cdot \text{HgCl}_2$.

Les distances entre cations métalliques successifs au sein des réseaux 1-D sont également modulées par la nature des connecteurs. Cependant, ces systèmes se révèlent compacts et ne présentent pas de porosité. La combinaison de ces tectons avec HgCl_2 ne semble donc pas adaptée à la formation d'architectures cristallines poreuses.

2. Réseaux moléculaires à base de Co(II)

Les tectons **8** à **16** ont été combinés respectivement avec des sels de Co(II) à savoir CoCl_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{SCN})_2$ et $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Dans trois cas, des monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal ont pu être obtenus et ont montré la formation de réseaux de coordination 2-D. Les résultats sont présentés ci-après. Dans les autres cas, les cristallisations ont conduit à la formation de poudres polycristallines ou amorphes.

a) Polymère de coordination homochiral **9**· CoCl_2

Par diffusion lente d'une solution de CoCl_2 dans le MeOH, dans une solution du tecton **9** dans le CHCl_3 et à travers une zone tampon d'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, des monocristaux roses ont été obtenus après une semaine de diffusion.

Le réseau 2-D obtenu cristallise dans le groupe d'espace chiral *P1* et est composé de tectons **9**, de cations Co^{2+} et d'anions Cl^- (Figure 10). Aucune molécule de solvant n'est présente dans le cristal. Les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique déformée. Leurs deux positions apicales sont occupées par des anions Cl^- avec des distances Cl-Co de l'ordre de 2.41 Å, laissant ainsi libres les quatre positions formant la base carrée de l'octaèdre pour la construction du réseau.

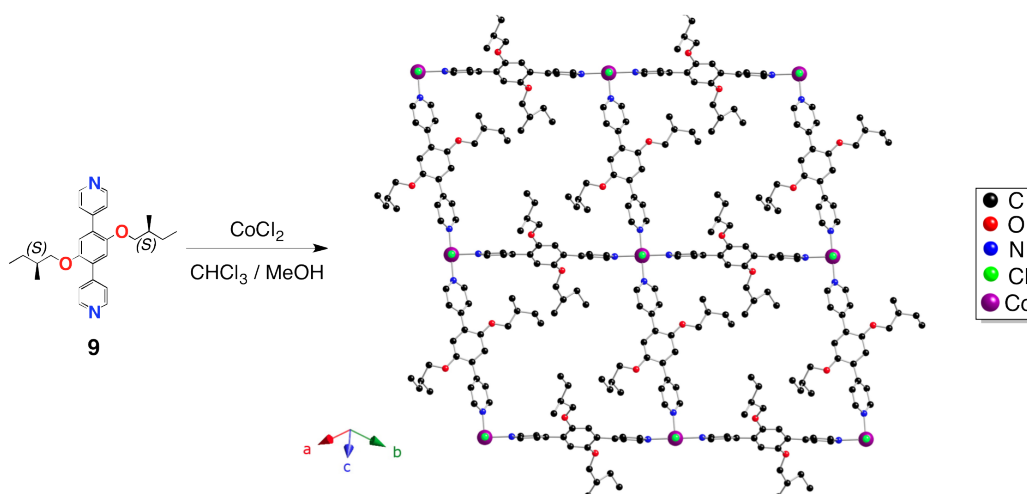


Figure 10 : Portion de la structure cristalline de **9· CoCl_2 . Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.**

Ainsi, chaque centre Co^{2+} coordine quatre tectons organiques **9** par des liaisons N-Co de 2,17 à 2,30 Å. Le réseau 2-D est obtenu par l'interconnexion des centres métalliques par les tectons bis-monodentates avec des distances Co-Co de 15,70 et 16,00 Å (Figure 10).

Au sein du cristal, les grilles successives s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre elles (Figure 11). La distance la plus courte entre deux plans moyens formés par les cations métalliques est d'environ 4,9 Å. Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles compris entre 35 et 53° par rapport au plan de leur ossature.

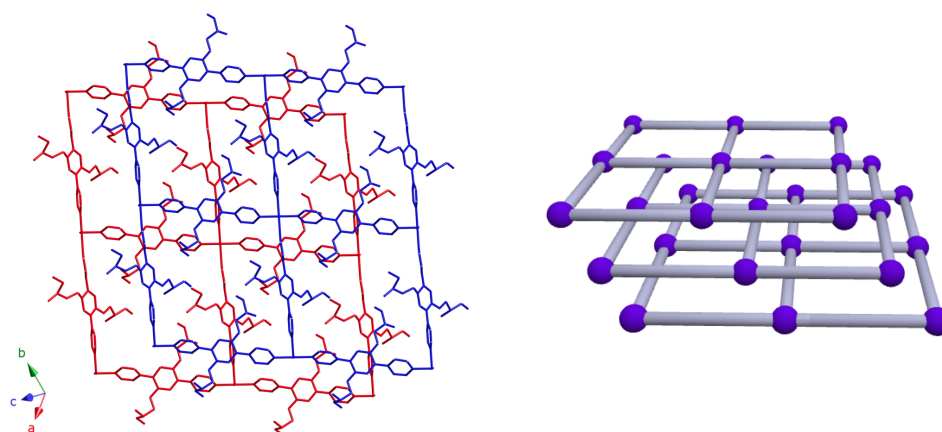


Figure 11 : Portion de la structure cristalline de 9-CoCl_2 et représentation schématique du compactage au sein du cristal.

b) Polymère de coordination homochiral $13\text{-Co}(\text{SCN})_2$

Par diffusion lente d'une solution de $\text{Co}(\text{SCN})_2$ dans le MeOH, dans une solution du tecton **13** dans le CHCl_3 à travers une zone tampon d'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, des monocristaux roses ont été obtenus après environ deux semaines de diffusion.

Le réseau 2-D obtenu cristallise dans le groupe d'espace chiral $P1$. Le cristal est composé de tectons **12**, de cations Co^{2+} , d'anions SCN^- et de molécules de solvants. Ces dernières sont hautement désordonnées, c'est pourquoi la fonction squeeze a dû être utilisée. Cependant, trois molécules de CHCl_3 , une molécule de MeOH et quatre molécules d' H_2O ont pu y être localisées.

Comme précédemment, les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique. Leurs positions apicales sont occupées par des anions SCN^- coordinant *via* leur atome d'azote avec des distances N-Co d'environ 2,10 Å. Les quatre sites vacants des octaèdres sont occupés par quatre tectons organiques **13** *via* des liaisons de coordination N-Co de 2,14 à 2,18 Å. L'interconnexion des nœuds métalliques par les tectons bis-monodentates conduit au réseau 2-D, avec des distances Co-Co de 20,21 et 20,29 Å (Figure 12).

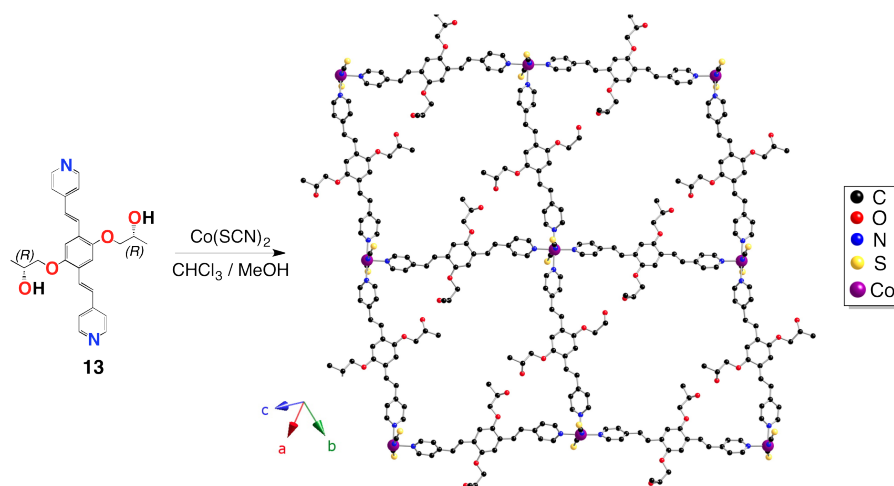


Figure 12 : Portion de la structure cristalline de $13 \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Dans le cristal, les grilles successives s'empilent comme précédemment de manière parallèle décalée sans interaction spécifique entre elles (Figure 13). Les molécules de solvants sont situées dans les cavités de chaque réseau 2-D et ne forment pas d'interaction spécifique avec eux. La distance la plus courte entre plans moyens formés par les cations métalliques et de l'ordre de 4,31 Å.

Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles compris entre 43 et 51° par rapport au plan de leur ossature.

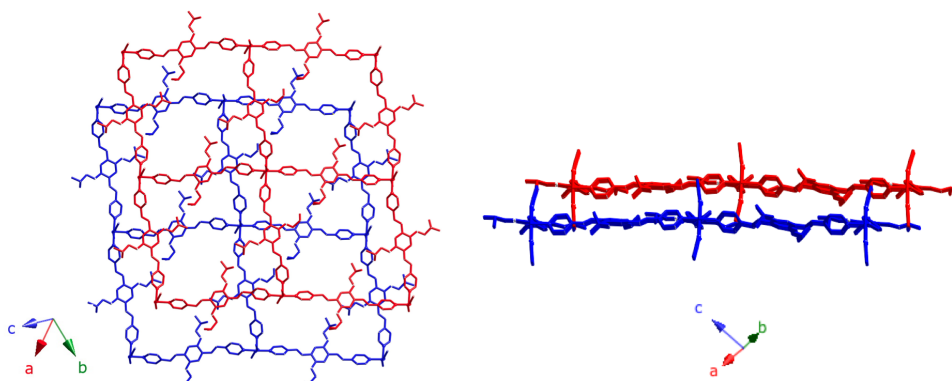


Figure 13 : Portions de la structure cristalline de $13 \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$ montrant le compactage au sein du cristal.

c) Polymère de coordination homochiral $15 \cdot \text{CoBr}_2$

Par diffusion lente d'une solution de CoBr_2 dans le MeOH, dans une solution du tecton **15** dans le CHCl_3 à travers une zone tampon d'un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, quelques monocristaux roses ont été obtenus après environ trois semaines de diffusion. Le réseau 2-D obtenu cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_1$. Le cristal est composé du tecton **15**, de

cations Co^{2+} , d'anions Br^- et de molécules de solvants à savoir sept molécules de CHCl_3 , une molécule de MeOH et deux molécules de H_2O . Les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique déformée. Leurs deux positions apicales sont occupées par les anions Br^- avec des distances Br-Co de 2,62 et 2,59 Å. Les quatre positions restantes sont occupées par les tectons organiques **15** *via* des liaisons de coordination N-Co de 2,13 à 2,19 Å. Les tectons bis-monodentates interconnectent les nœuds métalliques formant ainsi le réseau 2-D avec des distances Co-Co de 20,73 et 20,75 Å (Figure 14).

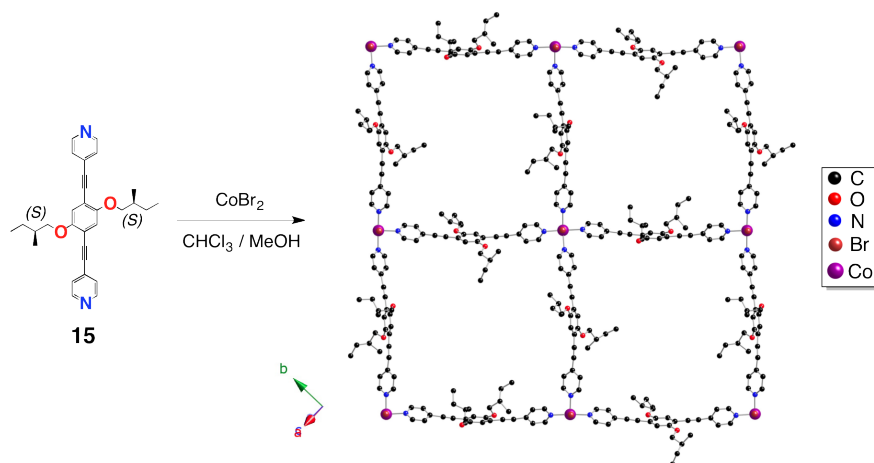


Figure 14 : Portion de la structure cristalline de $15 \cdot \text{CoBr}_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal, les grilles successives s'empilent comme précédemment, de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre elles (Figure 15). Les molécules de solvants sont localisées dans les cavités de chaque réseau 2-D sans interaction spécifique avec eux. La distance la plus courte entre plans moyens formés par les cations métalliques est d'environ 4,12 Å. Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles différents allant de 21 à 71° par rapport au plan de leur ossature.

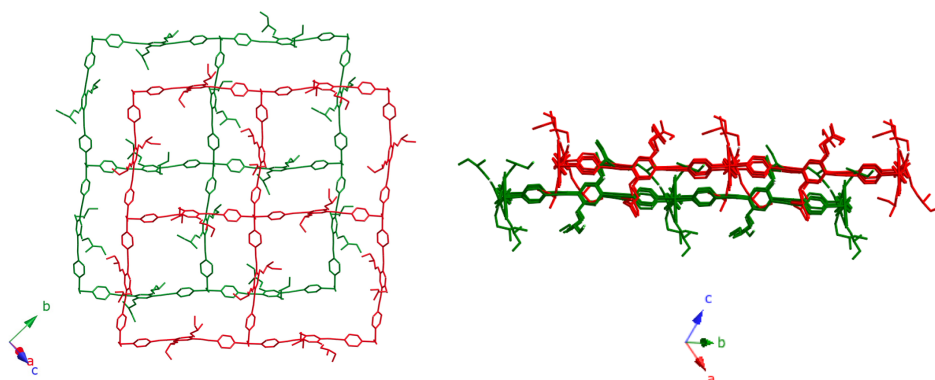


Figure 15 : Portions de la structure cristalline de $15 \cdot \text{CoBr}_2$ montrant le compactage au sein du cristal.

d) Discussion et conclusion

La combinaison des tectons **9**, **13** et **15** avec des sels de Co(II) a conduit, dans les trois cas, à la formation de polymères de coordination 2-D de géométrie plane présentant des motifs rhombiques et pour lesquels les cations métalliques adoptent une géométrie octaédrique. Des nœuds octaédriques peuvent en principe, conduire à la formation de réseaux 3-D par combinaison avec des tectons judicieusement choisis. Cependant, ici, dû au pouvoir coordinant des espèces anioniques Cl^- , Br^- et SCN^- , et à la neutralité des sites coordinants des tectons, deux des sites offerts par le centre métallique sont occupés par ces anions. Les positions apicales des cations Co^{2+} sont occupées par ces derniers laissant libres les quatre autres positions pour la construction des réseaux 2-D par coordination avec les tectons. Dans les trois cas, des cavités sont façonnées au sein des motifs formés par quatre nœuds métalliques et quatre tectons organiques (Figure 16).

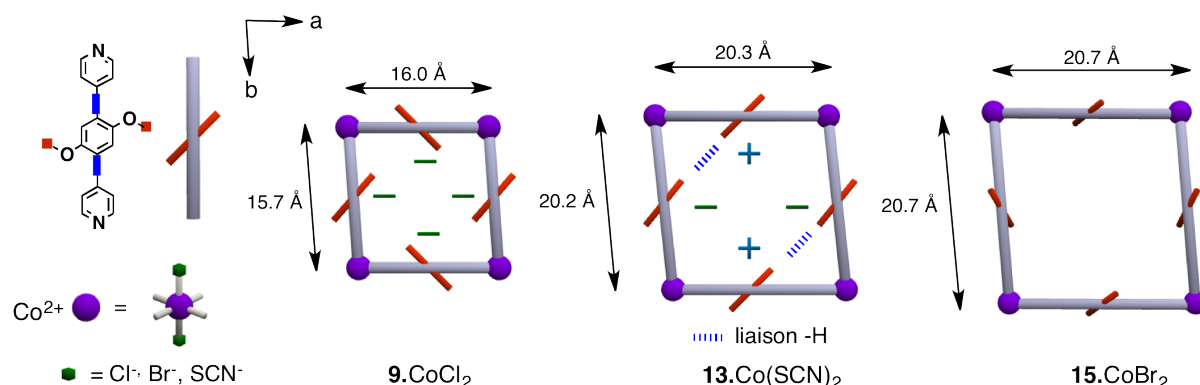


Figure 16 : Représentations schématiques des motifs observés au sein des réseaux homochiraux 2-D à base de Co(II).

Les cavités des trois réseaux diffèrent par leur taille, leur nature chimique et l'orientation des substituants chiraux. Pour décrire ces cavités, nous utiliserons un repère arbitraire (*a*, *b*).

Ainsi, pour **9**·CoCl₂, les ossatures des tectons forment, par rapport au plan moyen formé par les cations métalliques (plan *ab*), des angles de 4° selon *a* et de 55° selon *b*. De ce fait, les substituants chiraux selon *b* pointent plutôt hors du plan du réseau 2-D. Par contre pour **13**·Co(SCN)₂ les angles observés sont de 6° et 8° respectivement selon *a* et *b*. Dans ce cas, les substituants chiraux sont quasiment coplanaires au plan du réseau et des liaisons hydrogène sont observées entre les groupements –OH des tectons selon *a* et *b* avec des distances O-O de 2,6 à 2,8 Å. A l'opposé, pour **15**·CoBr₂, les angles observés sont de 79° et 78° respectivement selon *a* et *b*. De ce fait, les substituants chiraux sont quasiment perpendiculaires au plan du réseau 2-D.

Comme nous l'avons vu précédemment, un tecton interconnectant deux centres métalliques peut présenter deux orientations relatives à l'état cristallin (notée + ou -). Ainsi, pour **9**·CoCl₂, les tectons présentent la même orientation (-) selon *a* et *b* alors que pour **13**·Co(SCN)₂, les tectons présentent une orientation relative (+) selon *a* et (-) selon *b*. Dû à l'orientation quasi perpendiculaire des substituants chiraux par rapport au plan *ab* dans **15**·CoBr₂, il est difficile d'attribuer une orientation relative aux tectons.

L'insertion de connecteurs de taille croissante entre l'ossature et les sites coordinants des tectons, permet également de moduler la taille des cavités sans altérer la dimensionnalité et la géométrie du réseau. Ainsi, les cavités passent d'environ 16 x 16 Å pour **9**·CoCl₂ à environ 21 x 21 Å pour **15**·CoBr₂.

Enfin, la nature des substituants chiraux permet de moduler la nature chimique des cavités. Tandis que celles de **9**·CoCl₂ et **15**·CoBr₂ sont plutôt hydrophobes dû à la présence de chaînes alkyle, celles de **13**·Co(SCN)₂ sont plutôt hydrophiles dû aux groupements -OH libres présents dans l'architecture.

Cependant, dû à l'empilement des réseaux 2-D au sein des cristaux, ces matériaux se révèlent compacts.

3. Réseaux moléculaires à base de Cd(II)

Les tectons **8** à **16** ont été combinés, par des techniques de diffusion liquide-liquide, avec des sels de Cd(II) à savoir CdCl₂, CdBr₂, CdI₂ et Cd(NO₃)₂. Dans tous les cas, des poudres amorphes ont été obtenues. De ce fait, les conditions de cristallisation ont été modifiées. Ainsi, les polymères de coordination présentés dans cette partie ont été obtenus par des techniques de diffusion de vapeurs.

Selon des conditions décrites dans la littérature,^[35] des vapeurs de Et₂O ont été mises à diffuser dans une solution composée du tecton organique et de Cd(NO₃)₂. Pour cette dernière, deux systèmes de solvants ont été utilisés à savoir un mélange CHCl₃/MeOH/DMF et un mélange CHCl₃/MeOH/DMSO. Des monocristaux ont été obtenus après quelques jours de diffusion pour les tectons **8**, **9** et **10** dans les deux systèmes de solvants. Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de réseaux de coordination 1-D et 2-D. Ces derniers sont présentés ci-après.

L'utilisation des tectons **11-16**, de plus grande taille, n'a pas permis à ce jour l'obtention de monocristaux de qualité satisfaisante.

a) Polymères de coordination homochiraux $8 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et $9 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans le système $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{DMF}$

L'utilisation des tectons **8** et **9** a conduit à la formation de réseaux de coordination homochiraux 2-D de type grille à motifs rectangulaires (Figure 17). Ces derniers cristallisent tous deux dans le groupe d'espace chiral *P1*. Les cristaux de $8 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et $9 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ sont composés des tectons organiques **8** ou **9**, de cations Cd^{2+} , d'anions NO_3^- et de molécules d' Et_2O .

Les centres métalliques adoptent une géométrie bipyramidale pentagonale déformée (Figure 17). Deux unités NO_3^- , se comportant comme des tectons chélatants, coordinent chacune le centre métallique par deux liaisons O-Cd de 2,31 à 2,51 Å. Les trois autres sites vacants sont occupés par trois tectons organiques **8** ou **9** via des liaisons de coordination N-Cd de 2,27 à 2,36 Å.

Chaque tecton bis-monodentate interconnecte deux nœuds métalliques, formant ainsi le réseau 2-D, avec des distances Cd-Cd d'environ 16 Å (Figure 17).

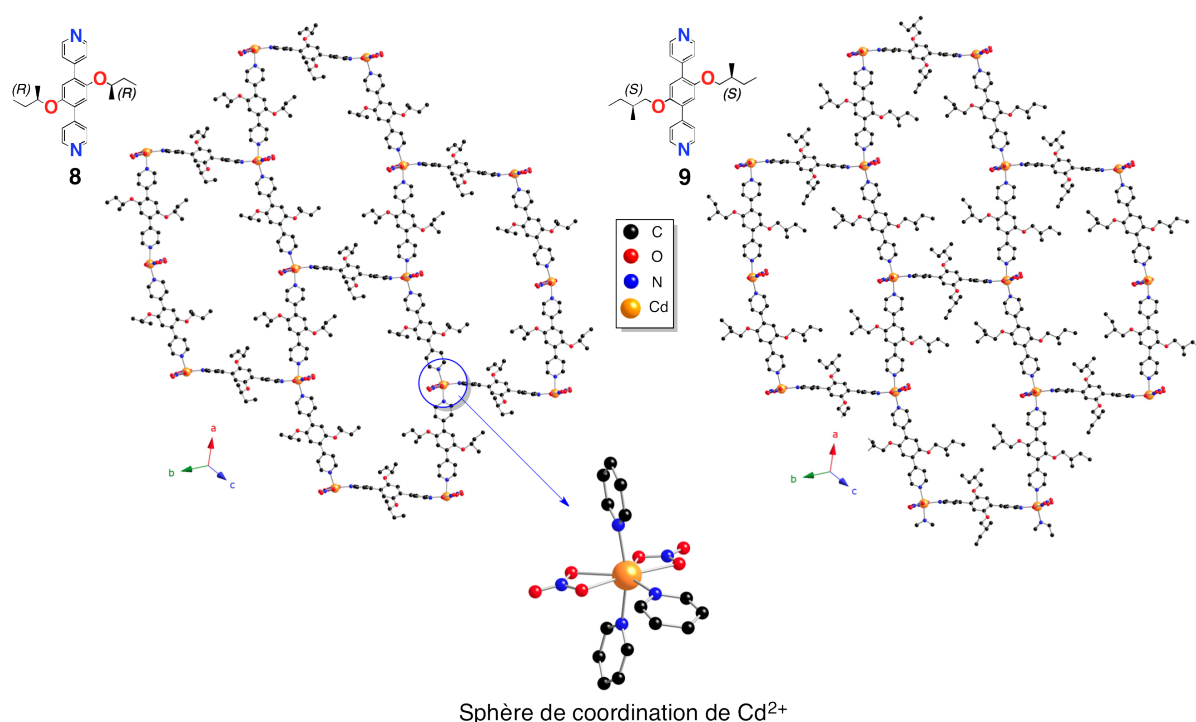


Figure 17 : Portions des structures cristallines de $8 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et $9 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et sphère de coordination des centres métalliques. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment, par rapport au plan de leur ossature, des angles différents allant de 33 à 45° pour $8 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et de 7 à 45° pour $9 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Dans les deux réseaux, les ossatures des tectons ne sont pas coplanaires avec le

plan moyen formé par les centres métalliques et forment avec lui des angles allant de 10 à 40°.

Au sein des cristaux, les réseaux 2-D s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux (Figure 18). Les molécules d'Et₂O sont situées dans les cavités de chaque réseau sans interaction spécifique avec lui. La distance la plus courte entre plans moyens formés par les centres métalliques est d'environ 3,8 Å.

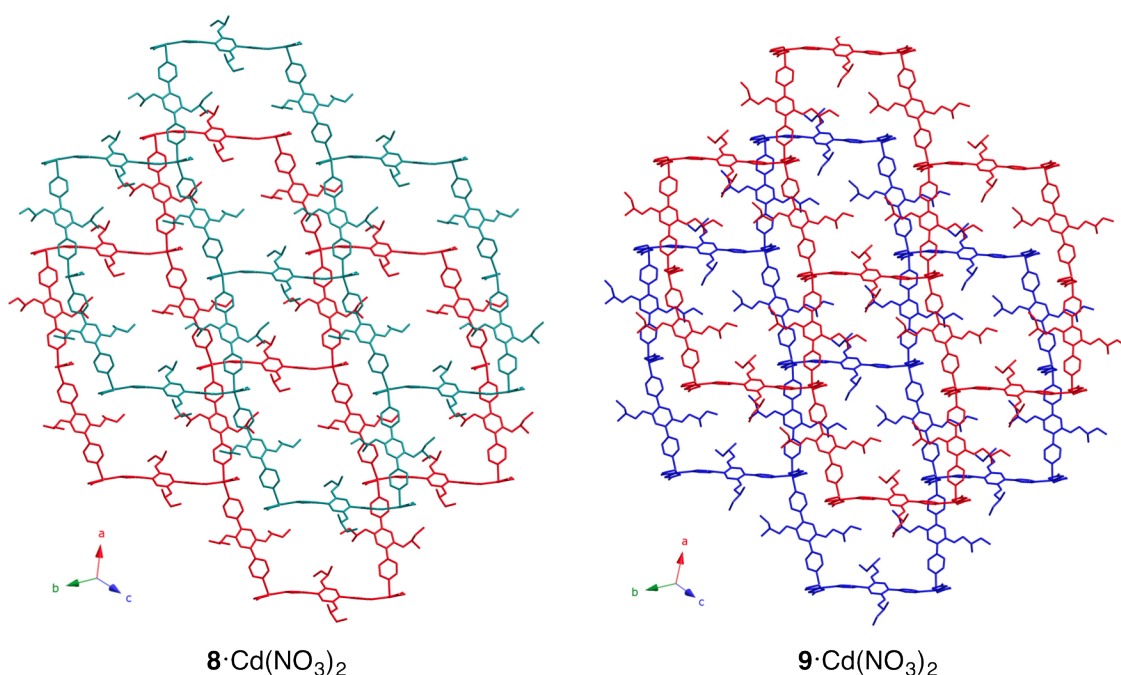


Figure 18 : Compactage observé au sein des cristaux de 8·Cd(NO₃)₂ et 9·Cd(NO₃)₂.

b) Polymère de coordination homochiral 10·Cd(NO₃)₂·DMF

Contrairement aux réseaux 2-D précédents, le tecton **10** a conduit à la formation d'un réseau 1-D de géométrie linéaire (Figure 19). Il cristallise dans le groupe d'espace chiral *PI*. Le cristal est composé du tecton **10**, de cations Cd²⁺, d'anions NO₃⁻ et de molécules de DMF.

Les cations métalliques adoptent une géométrie pentagonale bipyramidale déformée et coordinent une unité chélatante NO₃⁻ *via* deux liaisons O-Cd de 2,42 et 2,62 Å, une unité monodentate NO₃⁻ *via* une liaison O-Cd d'environ 2,43 Å et deux molécules de DMF par des liaisons O-Cd avec une distance de l'ordre de 2,36 Å. Les deux sites restants, en position *trans*, sont occupés par les tectons organiques **10** *via* des liaisons de coordination N-Cd de 2,26 et 2,29 Å (Figure 19).

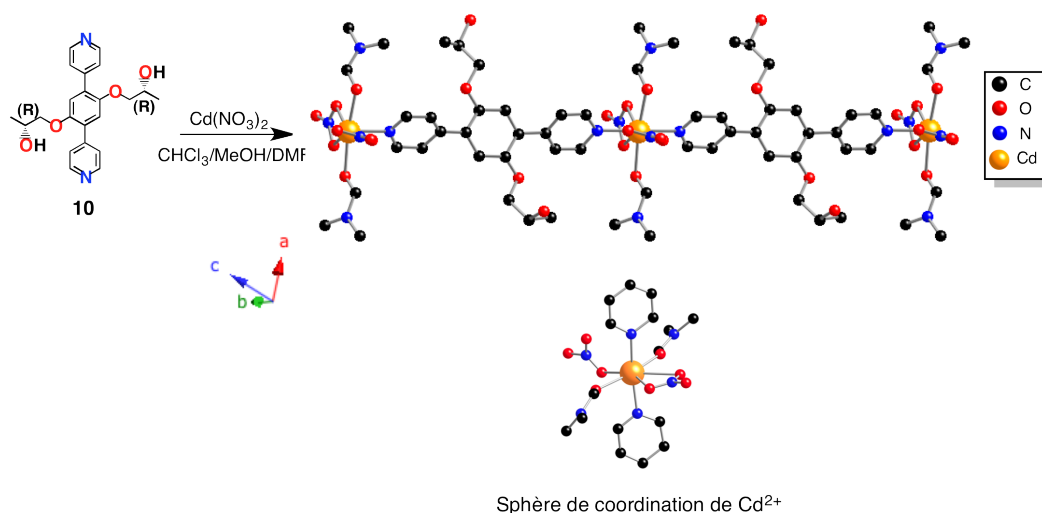


Figure 19 : Portion de la structure cristalline de 10·Cd(NO₃)₂·DMF

Chaque tecton **10** interconnecte deux nœuds métalliques conduisant au réseau 1-D linéaire avec des distances Cd-Cd de 15,92 Å (Figure 19).

Dans le cristal, les réseaux s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux (Figure 20).

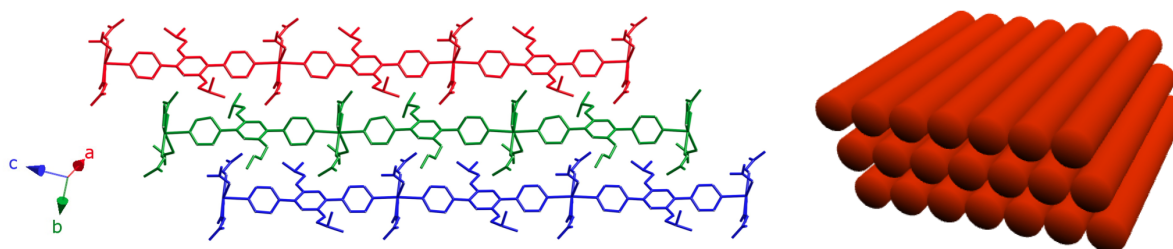


Figure 20 : Portion de la structure cristalline de 10·Cd(NO₃)₂·DMF montrant le compactage au sein du cristal et sa représentation schématique.

Ce matériau a pu être caractérisé par DRXP. Une seule phase cristalline est observée (*cf.* partie cristallographique, page 251).

c) Discussion et conclusion

La combinaison des tectons **8**, **9** et **10** respectivement avec du Cd(NO₃)₂ dans le système de solvants CHCl₃/MeOH/DMF, a conduit dans les trois cas, à la formation de polymères de coordination homochiraux.

L'utilisation des tectons **8** et **9** a permis l'obtention de réseaux 2-D isomorphes de type grille à motifs rectangulaires (**8**·Cd(NO₃)₂ et **9**·Cd(NO₃)₂). Les orientations relatives observées pour les tectons (+ ou -) au sein des deux réseaux sont identiques (Figure 21-A). De ce fait, ces derniers diffèrent uniquement par la taille des substituants chiraux des tectons. Le compactage observé est le même dans les deux cas et conduit à des systèmes compacts.

Par ailleurs, dans les mêmes conditions de cristallisation, l'utilisation du tecton **10**, qui diffère des tectons **8** et **9** uniquement par la nature chimique de ses substituants chiraux (-OH libres), a conduit à la formation d'un réseau de coordination 1-D de type mono-brin (**10**·Cd(NO₃)₂·DMF). Au sein aussi bien d'un réseau 1-D que dans le cristal en général, les tectons adoptent les mêmes orientations relatives (+) (Figure 21-B) et les réseaux successifs s'empilent de façon parallèle décalée conduisant également à un système compact.

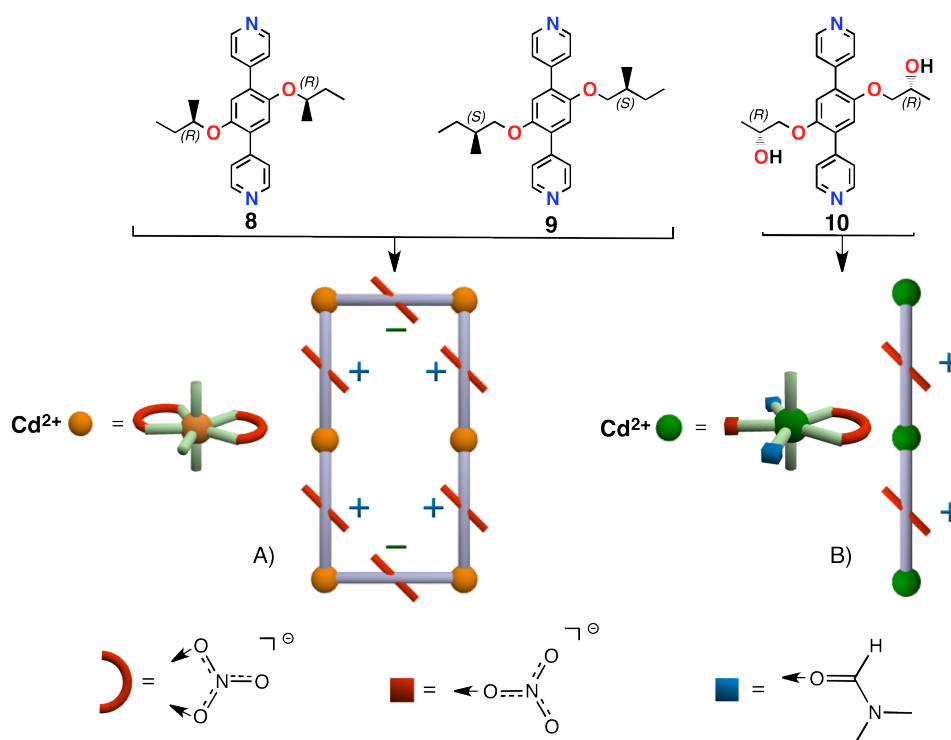


Figure 21 : Comparaison schématique des réseaux 8·Cd(NO₃)₂, 9·Cd(NO₃)₂ et 10·Cd(NO₃)₂·DMF.

La différence de dimensionnalité observée est due à la sphère de coordination du cation métallique. Ainsi, dans les trois réseaux, le cation métallique Cd²⁺ adopte la même géométrie pentagonale bipyramidale mais n'offre pas le même nombre de sites vacants pour la construction du réseau. Alors que dans les réseaux 2-D, les cations métalliques présentent trois sites vacants, les autres sites étant bloqués par des unités NO₃⁻ chélatantes (Figure 21-A), dans le réseau 1-D, les cations métalliques présentent uniquement deux sites pour la construction du réseau, les cinq autres étant bloqués par des unités NO₃⁻ et des molécules de DMF (Figure 21-B). Il apparaît donc que la nature des substituants chiraux, permet d'influencer la nature des cristaux formés lors des processus de cristallisation. Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons combiné respectivement ces mêmes tectons (**8**, **9** et **10**) avec du Cd(NO₃)₂ mais dans un autre système de solvants à savoir un mélange CHCl₃/MeOH/DMSO.

d) Polymères de coordination homochiraux
8·Cd(NO₃)₂·DMSO, 9·Cd(NO₃)₂·DMSO et 10·Cd(NO₃)₂·DMSO

L'utilisation des tectons **8**, **9** et **10** a conduit à la formation de réseaux 1-D linéaires de type mono-brin (Figure 22). Alors que **8**·Cd(NO₃)₂·DMSO et **9**·Cd(NO₃)₂·DMSO cristallisent dans le groupe d'espace chiral *P1*, **10**·Cd(NO₃)₂·DMSO cristallise quant à lui dans le groupe d'espace chiral *C2*. Dans les trois cas, les cristaux sont composés des tectons organiques **8**, **9** ou **10**, de cations Cd²⁺, d'anions NO₃⁻ et de molécules de DMSO coordonnées aux centres métalliques.

Ces derniers adoptent une géométrie octaédrique déformée et coordinent deux molécules de DMSO en positions apicales, par des liaisons O-Cd de 2,24 à 2,39 Å et deux anions monodentates NO₃⁻ *via* des liaisons O-Cd de 2,28 à 2,62 Å. Les deux sites restants, en position *trans*, sont occupés par deux tectons organiques **8**, **9** ou **10** par des liaisons N-Cd de 2,26 à 2,30 Å.

L'interconnexion des nœuds métalliques par les tectons bis-monodentates conduit à la formation des réseaux 1-D avec des distances Cd-Cd d'environ 15,9 Å (Figure 22).

Concernant les tectons organiques, leurs unités pyridine forment des angles de 30 à 40° par rapport au plan de leur ossature.

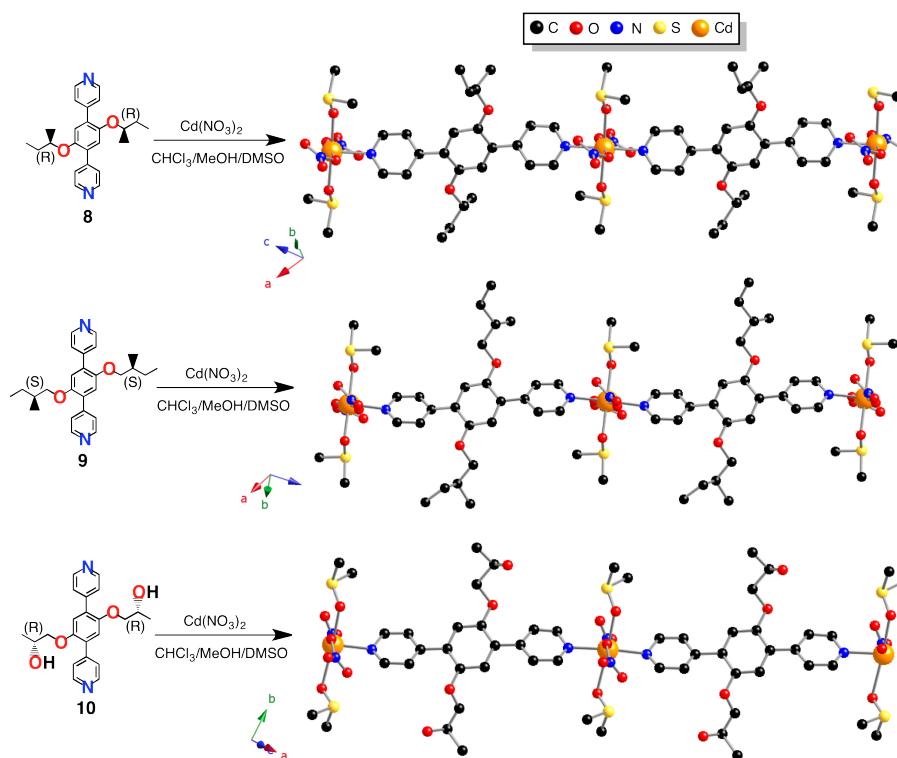


Figure 22 : Portions des structures cristallines de 8·Cd(NO₃)₂·DMSO, 9·Cd(NO₃)₂·DMSO et 10·Cd(NO₃)₂·DMSO. Les hydrogènes sont omis par soucis de clarté.

Ces trois réseaux diffèrent cependant par l'empilement des réseaux 1-D au sein des cristaux. Ainsi, ceux de $8\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ et $9\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ sont formés par l'empilement de réseaux 1-D de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux (Figure 23). À noter que tous les tectons organiques présentent la même orientation relative, au sein, aussi bien d'un réseau 1-D que dans le cristal en général.

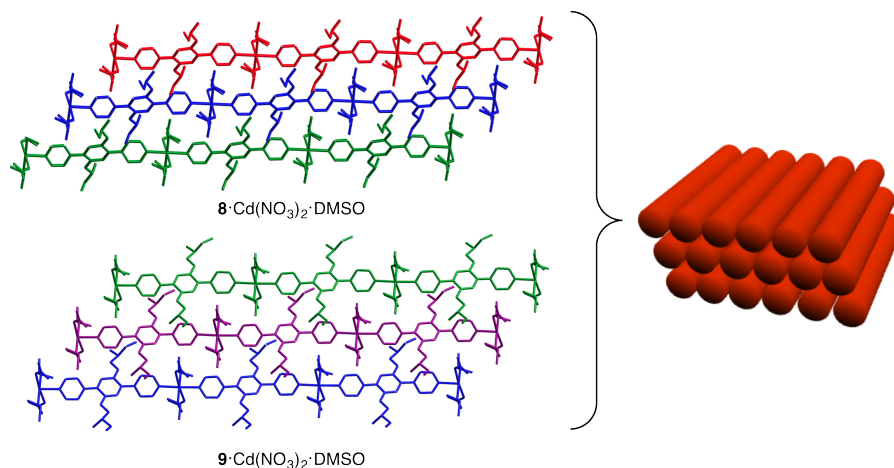


Figure 23 : Portions des structures cristallines de $8\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ et $9\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ montrant le compactage au sein des cristaux et sa représentation schématique.

De manière différente, le cristal de $10\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ est formé par l'empilement de couches de réseaux 1-D ; ces derniers étant parallèles au sein d'une couche (rouge ou bleue) mais orientés dans une direction différente selon les couches successives (rouge puis bleue) (Figure 24), conduisant à des motifs en forme de losange. L'angle formé par les réseaux 1-D appartenant à deux couches successives est d'environ 61° . Au sein de chaque couche, les tectons adoptent la même orientation relative mais les couches successives présentent des orientations relatives opposées (+, -, +, -). Aucune interaction spécifique n'est observée entre réseaux 1-D au sein du cristal.

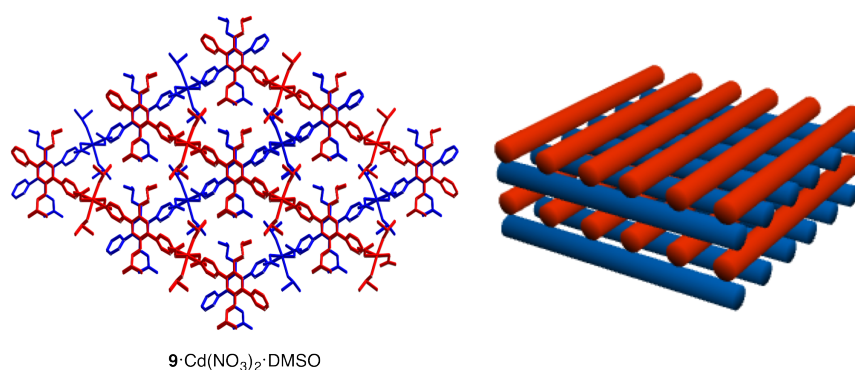


Figure 24 : Portion de la structure cristalline de $10\cdot\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{DMSO}$ montrant le compactage au sein du cristal et sa représentation schématique.

Contrairement aux réseaux obtenus avec le système de solvants contenant du DMF, qui présentaient des dimensionnalités différentes, ici, les trois réseaux sont de même topologie et de même géométrie. Cependant, encore une fois, l'utilisation du tecton **10** conduit à un système différent dû au compactage dans le cristal. Il semble donc que, d'une part, la nature du solvant, et, d'autre part, la nature chimique des substituants chiraux portés par les tectons, permet d'obtenir des matériaux cristallins de nature différente. Malheureusement, ces derniers ne sont pas poreux. Ils ont cependant pu être caractérisés par DRXP. Pour chacun d'entre eux, une seule phase cristalline est observée (*cf.* partie cristallographique, pages 250-251).

B. Tecton basé sur l'ossature 3,6-DBPA

Comme décrit dans le chapitre 1, un tecton basé sur l'ossature 3,6-DBPA a été préparé (tecton **18**). Il est doté de deux substituants alkyle chiraux ainsi que de deux sites coordinants de type 4-pyridine. Un connecteur éthyne a été introduit entre l'ossature et les sites de coordination (Figure 25).

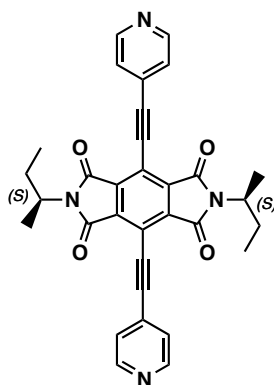


Figure 25 : Structure du tecton **18**.

Son comportement *vis-à-vis* de divers sels de métaux de transition a été étudié. Des monocristaux ont été obtenus en le combinant avec des sels de Hg(II), de Cu(II) et de Ni(II). Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de réseaux moléculaires 1-D et 2-D.

1. Polymère de coordination homochiral **18**·HgCl₂

Des monocristaux de **18**·HgCl₂ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de HgCl₂ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **18** dans le CHCl₃ à travers une zone tampon CHCl₃/EtOH. Le réseau obtenu est 1-D et de géométrie de type escalier (Figure 26). Il

cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$. Le cristal est composé du tecton organique **18**, de cations Hg^{2+} et d'anions Cl^- .

Les centres métalliques adoptent une géométrie tétraédrique déformée et coordinent chacun deux anions Cl^- avec des distances Cl-Hg de l'ordre de 2,34 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) d'environ 155°, et deux tectons organiques **18** *via* des liaisons N-Hg de l'ordre de 2,45 Å et des angles (N-Hg-N) de 78 à 80°.

Chaque tecton organique interconnecte deux nœuds métalliques conduisant au réseau 1-D avec des distances Hg-Hg de 21,44 Å (Figure 26). Les deux unités pyridine des tectons forment respectivement des angles de 7 et 8° par rapport au plan de l'ossature.

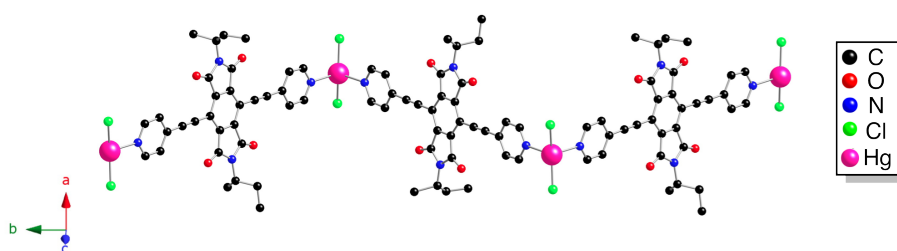


Figure 26 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{HgCl}_2$. Les hydrogènes sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal et selon l'axe c (Figure 27-A), des interactions π - π s'établissent entre tectons **18** successifs. Elles se font principalement entre le connecteur éthynyl d'un tecton et l'ossature d'un tecton successif avec la distance $\text{C}_{\text{sp}}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ la plus courte de 3,36 Å. Il en résulte la formation de réseaux 2-D selon cet axe.

Le cristal est ainsi formé par l'empilement de ces derniers de façon parallèle décalée selon l'axe a sans interaction spécifique entre eux (Figure 27-B). Cet arrangement conduit à un système compact. Ce matériau a pu être caractérisé par DRXP. Une seule phase cristalline est observée (*cf.* partie cristallographique, page 251).

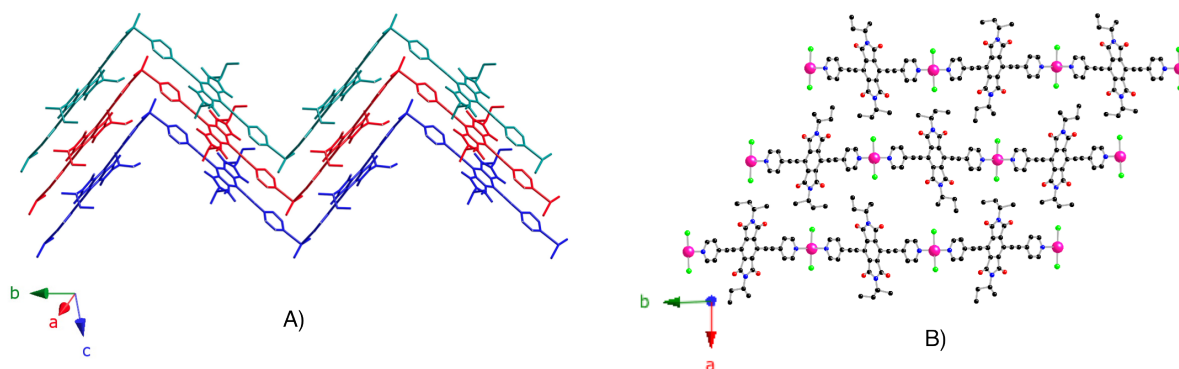


Figure 27 : Portions de la structure cristalline de $18 \cdot \text{HgCl}_2$ montrant le compactage au sein du cristal.

2. Polymère de coordination homochiral $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$

Des monocristaux de $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **18** dans le $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ à travers une zone tampon $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{EtOH}$.

Le réseau 1-D obtenu est de géométrie linéaire et cristallise dans le groupe d'espace chiral $P1$ (Figure 28). Le cristal est composé du tecton organique **18**, de cations Cu^{2+} , d'anions hfac^- et de molécules de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique. La base carrée de leur octaèdre est occupée par deux anions chélatants hfac^- via des liaisons O-Cu de 1,99 à 2,27 Å. Les deux positions apicales sont quant à elles occupées par deux tectons organiques **18** par des liaisons de coordination N-Cu de l'ordre de 2,05 Å et des angles (N-Cu-N) de 180° .

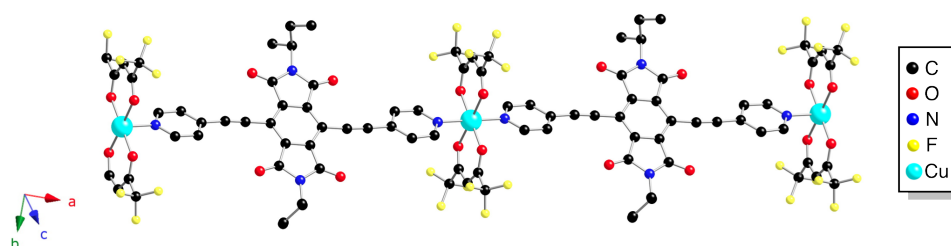


Figure 28 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

Les tectons bis-monodentates interconnectent les nœuds métalliques conduisant au réseau 1-D avec des distances Cu-Cu de 20,62 Å (Figure 28). Les deux unités pyridine de chaque tecton forment respectivement des angles de 27° et 24° par rapport au plan de l'ossature.

Au sein du cristal, les réseaux successifs s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux conduisant à un système compact (Figure 29). Les molécules de $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ sont localisées entre les réseaux sans interaction particulière avec eux.

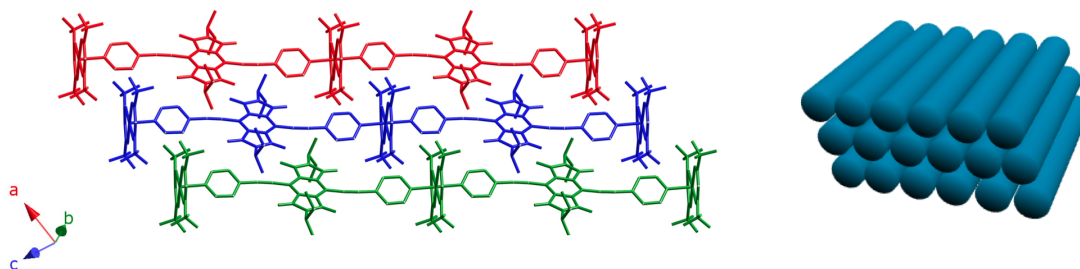


Figure 29 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$ montrant le compactage au sein du cristal et sa représentation schématique.

3. Polymère de coordination homochiral $18 \cdot \text{Cu}_2(\text{OAc})_4$

Des monocristaux de $18 \cdot \text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **18** dans le CHCl_3 . Le réseau de coordination 1-D formé est de géométrie linéaire et cristallise dans le groupe d'espace chiral $P1$ (Figure 30). Le cristal est composé du tecton organique **18**, de cations Cu^{2+} , d'anions OAc^- et de molécules de CHCl_3 .

Contrairement à $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$, les nœuds métalliques sont ici binucléaires et sont formés par des dimères de $\text{Cu}(\text{II})$ communément appelés « paddlewheel » ou lanterne. Deux cations Cu^{2+} sont pontés par quatre anions OAc^- via des liaisons O-Cu de 1,94 à 1,99 Å. La distance entre deux Cu^{2+} au sein d'une lanterne est de 2,59 Å. La sphère de coordination de chaque centre métallique est complétée par un tecton organique **18** par une liaison de coordination N-Cu de 2,14 et 2,19 Å.

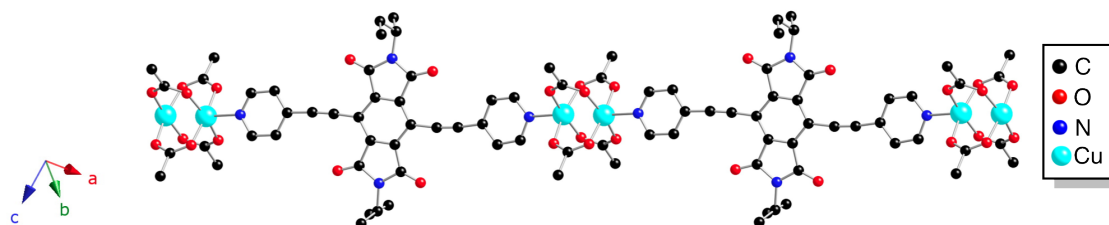


Figure 30 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{Cu}_2(\text{OAc})_4$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.

La formation du réseau est assurée par les tectons bis-monodentates interconnectant les nœuds métalliques (Figure 30). La distance entre deux motifs de type lanterne consécutifs dans le réseau est d'environ 20,7 Å.

Concernant les tectons organiques, leurs deux unités pyridine forment des angles allant de 7 à 19° par rapport au plan de l'ossature.

De manière similaire à $18 \cdot \text{Cu}(\text{hfac})_2$, au sein du cristal, les réseaux 1-D s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux conduisant à un système compact (Figure 31). Les molécules de CHCl_3 occupent les interstices entre les réseaux.

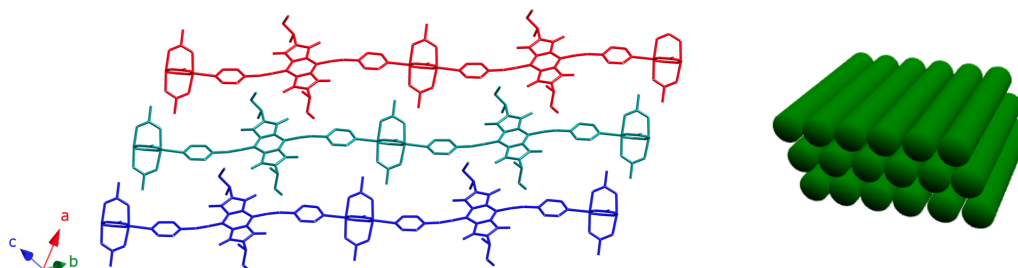


Figure 31 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ montrant le compactage au sein du cristal et sa représentation schématique.

4. Polymère de coordination homochiral $18 \cdot \text{NiCl}_2$

Des monocristaux de $18 \cdot \text{NiCl}_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de NiCl_2 dans l'EtOH, dans une solution du tecton **18** dans le $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ à travers une zone tampon $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4/\text{EtOH}$. Le réseau obtenu est 2-D et de géométrie grille à motifs rhombiques (Figure 32). Il cristallise dans le groupe d'espace chiral C_2 . Le cristal est composé du tecton organique **18**, de cations Ni^{2+} , d'anions Cl^- et de molécules de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et d' H_2O . Ces dernières sont hautement désordonnées au sein du cristal, pour cette raison la fonction squeeze a dû être utilisée pour résoudre la structure cristallographique. Cependant, trois molécules de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ et deux molécules d' H_2O ont pu y être localisées.

Les centres métalliques Ni^{2+} adoptent ici une géométrie octaédrique déformée. Ils coordinent chacun deux anions Cl^- *via* leurs positions apicales avec des distances Cl-Ni de 2,43 et 2,45 Å. Les quatre sommets de la base carrée de leur octaèdre servent de sites vacants pour la construction du réseau et sont occupés par quatre tectons organiques **18** par des liaisons de coordination N-Ni de 2,12 à 2,14 Å.

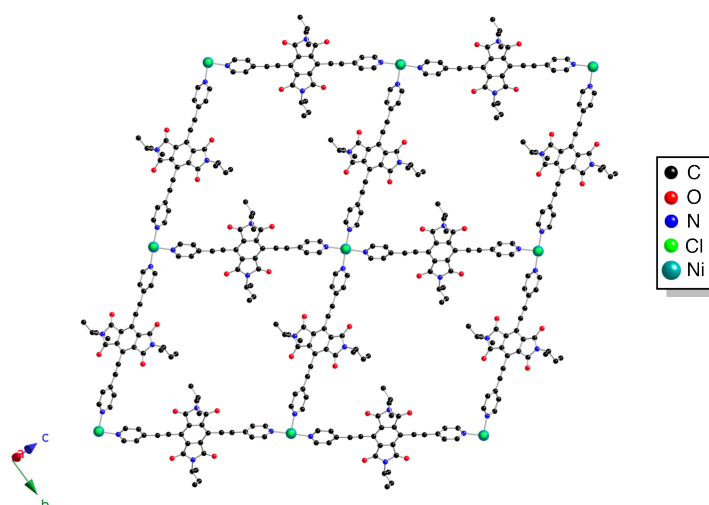


Figure 32 : Portion de la structure cristalline de $18 \cdot \text{NiCl}_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Le réseau 2-D est ainsi formé par l'interconnexion des nœuds métalliques par les tectons bis-monodentates avec des distances Ni-Ni de 20,74 Å (Figure 32).

Concernant les tectons organiques, leurs deux unités pyridine forment respectivement des angles de 14° et 86° par rapport au plan de leur ossature. De plus, ces dernières ne sont pas coplanaires au plan moyen formé par les cations Ni²⁺ et forment avec lui un angle de 36°.

Au sein du cristal, les réseaux 2-D s'empilent de façon parallèle décalée (Figure 33-A). La distance entre deux plans moyens, formés par les cations métalliques, est de 6,08 Å.

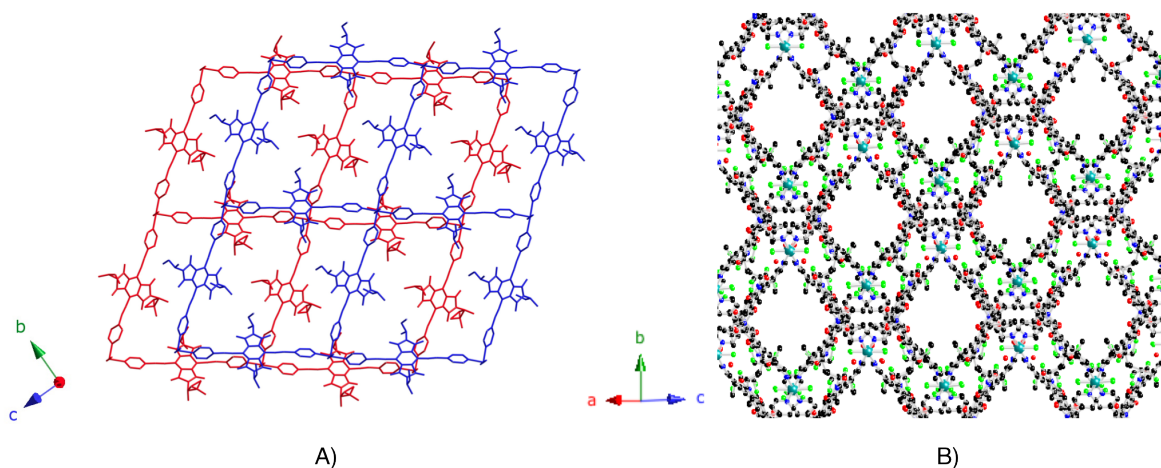


Figure 33 : Portions de la structure cristalline de 18-NiCl₂ montrant le compactage et la formation de canaux 1-D au sein du cristal.

De manière intéressante, le cristal présente des canaux 1-D en forme de losange avec des sections d'environ 14 x 20 Å et un espace vide accessible aux solvants de 50,6 % (Figure 33-B). Cependant, une fois hors solution et à température ambiante, il perd sa structure cristalline de façon irréversible probablement dû à l'évaporation des solvants présents à l'intérieur des cavités. De ce fait, aucune analyse supplémentaire n'a pu être conduite.

III. Tectons rigides équipés d'unités 3-pyridine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux

Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, des tectons chiraux basés sur l'ossature 2,5-DBHQ et équipés de deux sites coordinants 3-pyridine orientés de façon divergente ont été préparés (Figure 34). Ces tectons possèdent les même substituants chiraux que les tectons **8** à **16** mais leurs sites coordinants sont orientés différemment *vis-à-vis* de leur ossature.

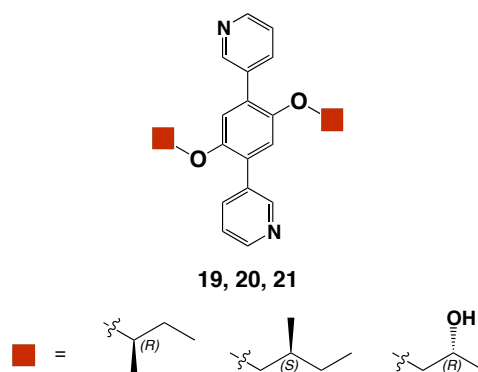


Figure 34 : Structure générale des tectons équipés d'unités 3-pyridine coordinantes.

A. Synthèse des tectons

Les tectons **19**, **20** et **21** ont été préparés par des réactions de couplage de Suzuki, à partir des intermédiaires **5**, **6** et **7** dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 1.

Ainsi, en faisant réagir les dérivés **5**, **6** et **7** respectivement avec l'ester pinacolique de l'acide 3-pyridine boronique, en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ catalytique et de Cs_2CO_3 dans le DMF, les tectons **19**, **20** et **21** ont été isolés avec des rendements respectifs de 84, 82 et 50 % (Figure 35).

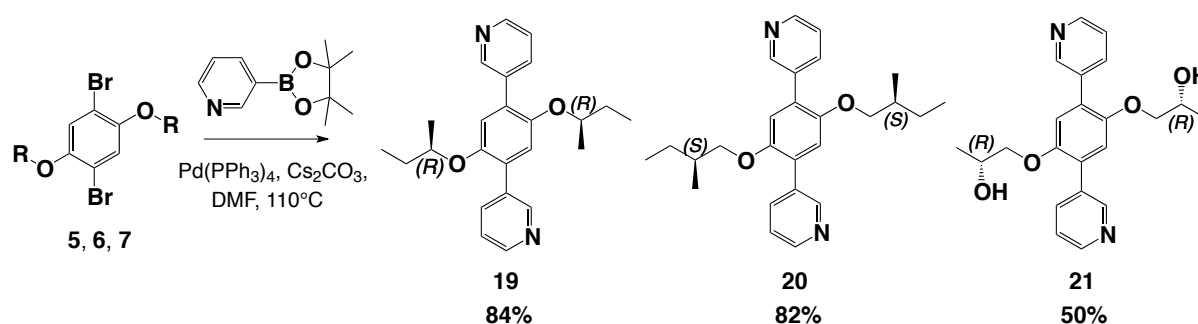


Figure 35 : Schéma réactionnel pour la synthèse des tectons 19, 20 et 21.

B. Polymères de coordination homochiraux

Le comportement de ces tectons *vis-à-vis* de divers sels de métaux de transition a été étudié. Les structures cristallines présentées ci-après découlent de l'analyse de monocristaux par diffraction des rayons X.

Ces tectons étant, comme les tectons **8** à **16**, non-symétriques, plusieurs orientations relatives peuvent être observées pour un tecton interconnectant deux centres métalliques. Contrairement aux tectons dotés d'unités 4-pyridine, ceux contenant des unités 3-pyridine peuvent présenter plus d'orientations relatives à l'état cristallin. En effet, en plus des deux orientations (+) et (-) introduites jusque là, les unités 3-pyridine peuvent respectivement être

orientées de manière *syn* ou *anti*. Ainsi, huit orientations relatives différentes peuvent théoriquement être observées en phase solide. Bien évidemment, ces notations sont arbitraires et serviront uniquement, quand c'est possible, à décrire de façon simplifiée les structures cristallines obtenues.

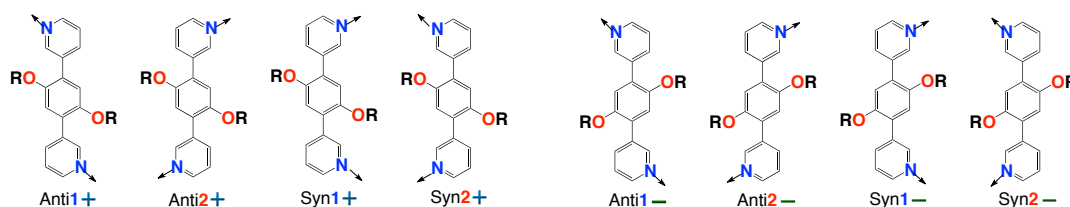


Figure 36 : Les différentes orientations relatives possibles pour les tectons 18, 19 et 20 interconnectant deux centres métalliques.

1. Réseaux moléculaires à base de Hg(II).

Par diffusion lente d'une solution de HgCl_2 dans l'EtOH dans une solution du tecton **19**, **20** ou **21** dans le CHCl_3 ou le CH_2Cl_2 , des monocristaux de $\mathbf{19}\cdot\text{HgCl}_2$, $\mathbf{20}\cdot\text{HgCl}_2$ et $\mathbf{21}\cdot\text{HgCl}_2$ ont été obtenus après environ une semaine.

Les trois réseaux formés sont 1-D et de géométrie escalier (Figure 37). Ils cristallisent dans le groupe d'espace chiral C_2 . Les cristaux sont composés des tectons organiques **19**, **20** ou **21**, de cations Hg^{2+} et d'anions Cl^- . Seul le cristal de $\mathbf{20}\cdot\text{HgCl}_2$ contient des molécules de solvants. Ces dernières ne forment par d'interaction spécifique avec les réseaux.

Chaque centre métallique adopte une géométrie tétraédrique déformée et coordine deux anions Cl^- avec des distances Cl-Hg de 2,35 à 2,39 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) de 134 à 138°, et deux tectons organiques **19**, **20** ou **21** *via* des liaisons N-Hg d'environ 2,38 Å et des angles (N-Hg-N) de 103 à 108°.

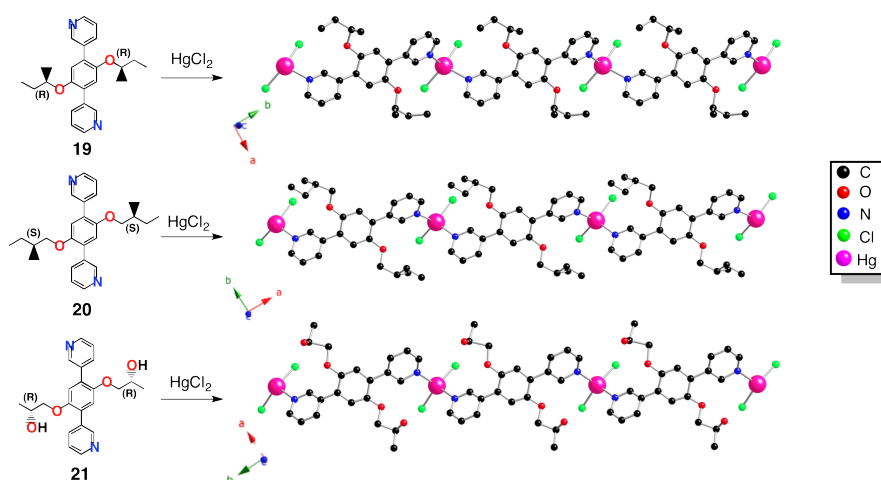


Figure 37 : Portions des structures cristallines de $\mathbf{19}\cdot\text{HgCl}_2$, $\mathbf{20}\cdot\text{HgCl}_2$ et $\mathbf{21}\cdot\text{HgCl}_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Chaque tecton interconnecte deux nœuds métalliques avec des distances Hg-Hg de l'ordre de 13,0 Å formant ainsi le réseau 1-D. Concernant les tectons organiques, leurs deux unités 3-pyridine forment des angles de 35 à 40° par rapport au plan de l'ossature.

Dans les trois cas, les cristaux sont formés par l'empilement de couches de réseaux 1-D (Figure 38). Ainsi, au sein de chaque couche, les réseaux 1-D sont parallèles entre eux (couche rouge ou bleue) alors que pour deux couches successives, ils sont orientés différemment (couche rouge puis couche bleue).

De plus, les tectons appartenant à deux couches successives interagissent par des liaisons π - π entre leurs unités pyridine et leur ossature formant ainsi un réseau 2-D à motifs hexagonaux. Les distances Csp^2 - Csp^2 les plus courtes sont de 3,38 Å pour **19**·HgCl₂, 3,44 Å pour **20**·HgCl₂ et 3,34 Å pour **21**·HgCl₂.

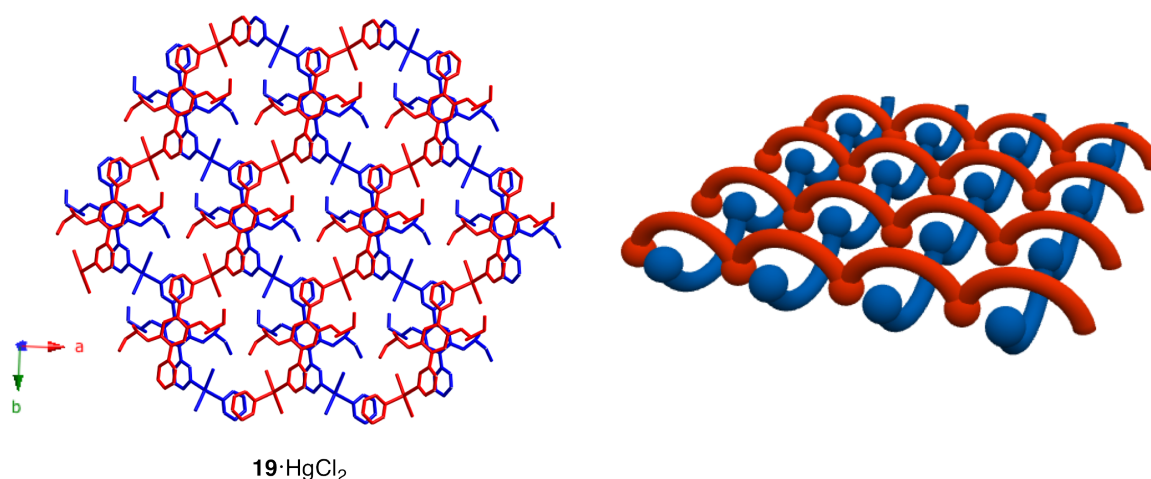


Figure 38 : Portion de la structure cristalline de **19·HgCl₂ montrant la formation d'un réseau 2-D par interactions π - π entre deux couches successives et sa représentation schématique. Par souci de clarté, les arrangements observés dans **20**·HgCl₂ et **21**·HgCl₂, qui sont identiques, ne sont pas représentés.**

Dans les trois cas, au sein d'une couche rouge, les tectons présentent la même orientation relative Anti**2**⁻, alors qu'au sein d'une couche bleue ils présentent l'orientation Anti**1**⁺.

Le cristal est ainsi formé par l'empilement de ces motifs 2-D selon la troisième direction de l'espace sans interaction spécifique entre eux. Les trois systèmes ne présentent pas de propriété de porosité.

Les matériaux **19**·HgCl₂ et **21**·HgCl₂ ont pu être caractérisés par DRXP. Alors que **19**·HgCl₂ présente une seule phase cristalline, plusieurs phases sont observées dans **21**·HgCl₂ (*cf.* partie cristallographique, page 252).

2. Réseaux moléculaires à base de Co(II)

Les tectons **19**, **20** et **21** ont été combinés avec des sels de Co(II) à savoir du CoCl_2 , du CoBr_2 , du $\text{Co}(\text{SCN})_2$ et du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. À ce jour, seule l'utilisation du tecton **20** a permis l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

a) Polymère de coordination homochiral **20**· CoCl_2

Des monocristaux de **20**· CoCl_2 ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de CoCl_2 dans le MeOH, dans une solution du tecton **20** dans le CH_2Cl_2 .

Le réseau de coordination formé est 1-D et présente une géométrie en escalier (Figure 39). Le cristal est composé de tectons organiques **20**, de cations Co^{2+} , d'anions Cl^- et de molécules de CH_2Cl_2 .

Les cations métalliques adoptent une géométrie tétraédrique déformée et coordinent chacun deux anions Cl^- avec des distances Cl-Co de 2,22 Å et des angles (Cl-Co-Cl) de l'ordre de 113°, et deux tectons **20** par des liaisons N-Co de 2,06 Å et des angles (N-Co-N) de 107°.

Chaque tecton organique interconnecte deux centres métalliques avec des distances Co-Co de 12,7 Å conduisant ainsi au réseau 1-D (Figure 39). Ses deux unités pyridine forment des angles de l'ordre de 40° par rapport au plan de l'ossature.



Figure 39 : Portion de la structure cristalline de **20· CoCl_2 . Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.**

Comme pour **19**· HgCl_2 , **20**· HgCl_2 et **21**· HgCl_2 , le cristal est formé par l'empilement de couches de réseaux 1-D ; ces derniers étant parallèles dans chaque couche mais orientés différemment selon deux couches successives (Figure 40-A). Comme précédemment, la formation de réseaux 2-D à motifs nid d'abeilles est observée par l'établissement de liaisons π - π entre tectons appartenant à deux couches successives, avec la distance Csp^2 - Csp^2 la plus courte de 3,57 Å (Figure 40-A).

Ces motifs se répètent selon la troisième direction de l'espace intercalant les molécules de CH_2Cl_2 (Figure 40-B). Aucune interaction particulière n'est observée entre ces dernières et les réseaux.

Concernant les tectons **20**, ils adoptent les orientations relatives Anti 2^- au sein d'une couche orange et Anti 1^+ dans une couche verte successive. Le système obtenu se révèle compact.

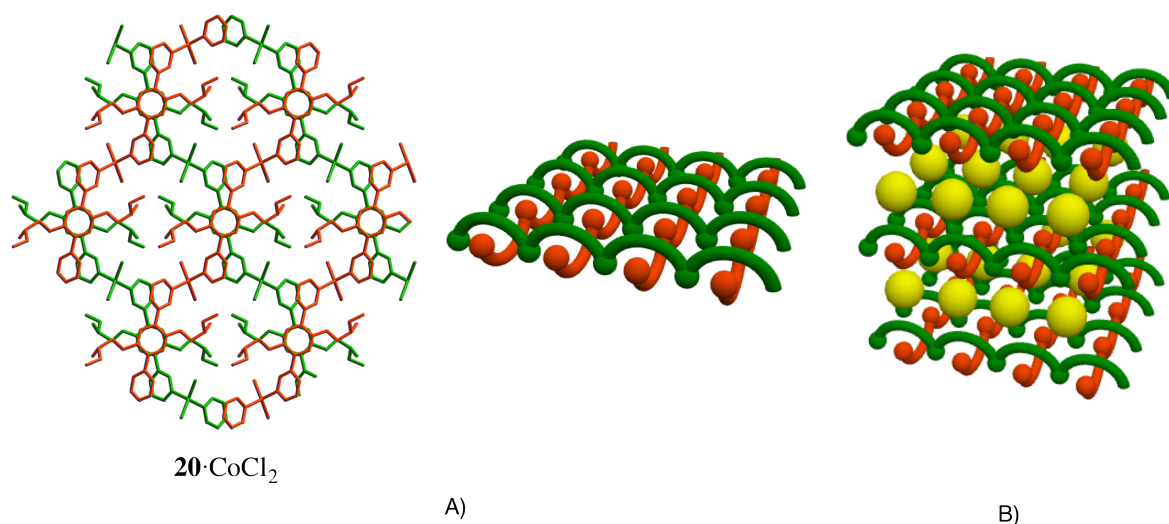


Figure 40 : Portion de la structure cristalline de $20 \cdot \text{CoCl}_2$ montrant les réseaux 2-D formés par interactions $\pi-\pi$ entre couches successives (A) et représentation schématique du compactage au sein du cristal (B). Les sphères jaunes représentent les molécules de solvant.

b) Polymère de coordination homochiral $20 \cdot \text{CoBr}_2$

Des monocristaux de $20 \cdot \text{CoBr}_2$ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de CoBr_2 dans le MeOH, dans une solution de **20** dans le CHCl_3 à travers une zone tampon de DMSO.

De manière similaire à $20 \cdot \text{CoCl}_2$, le réseau obtenu est 1-D et de géométrie en escalier (Figure 41). Il cristallise cependant dans un groupe d'espace différent à savoir $P2_1$. Le cristal est composé du tecton **20**, de cations Co^{2+} , d'anions Br^- , de molécules de solvants (DMSO, MeOH) et d' H_2O résiduel. Ces dernières sont hautement désordonnées au sein du cristal, c'est pourquoi la fonction squeeze a dû être utilisée pour résoudre la structure cristallographique.

Comme précédemment, les centres métalliques adoptent une géométrie tétraédrique déformée et coordinent deux anions Br^- avec des distances Br-Co de 2,37 Å et des angles (Br-Co-Br) de l'ordre de 121°, et deux tectons **20** par des liaisons N-Co de 2,01 à 2,06 Å et des angles (N-Co-N) d'environ 102°.

Les tectons bis-monodentates interconnectent les nœuds métalliques conduisant au réseau 1-D. Au sein de ce dernier, la distance Co-Co la plus courte est de 13,4 Å (Figure 41).

Les unités pyridine des tectons **20** forment des angles de 43 à 51° par rapport au plan de leur ossature.

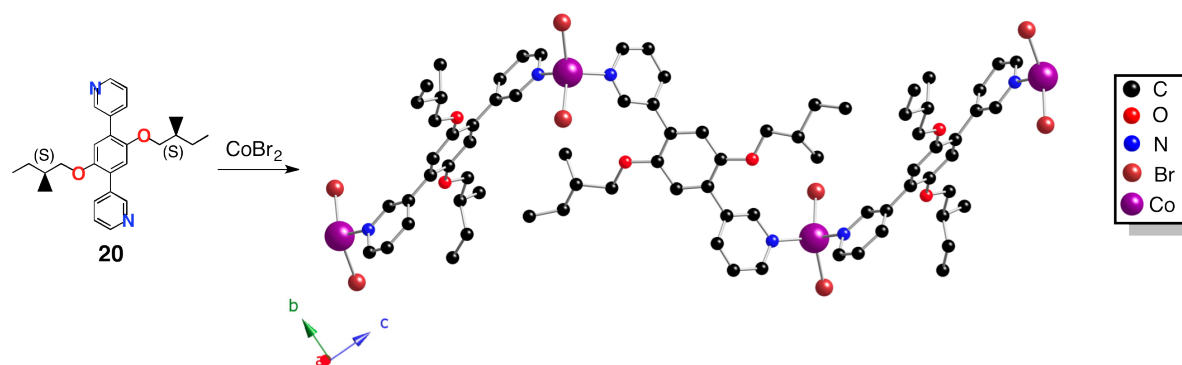


Figure 41 : Portion de la structure cristalline de $20 \cdot \text{CoBr}_2$. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Comme précédemment, le cristal est formé par l'empilement de couches de réseaux 1-D (bleues et oranges, Figure 42). Ainsi, les tectons organiques d'une couche interagissent avec ceux d'une couche successive par liaisons π - π avec la distance Csp^2 - Csp^2 la plus courte de 3,56 Å.

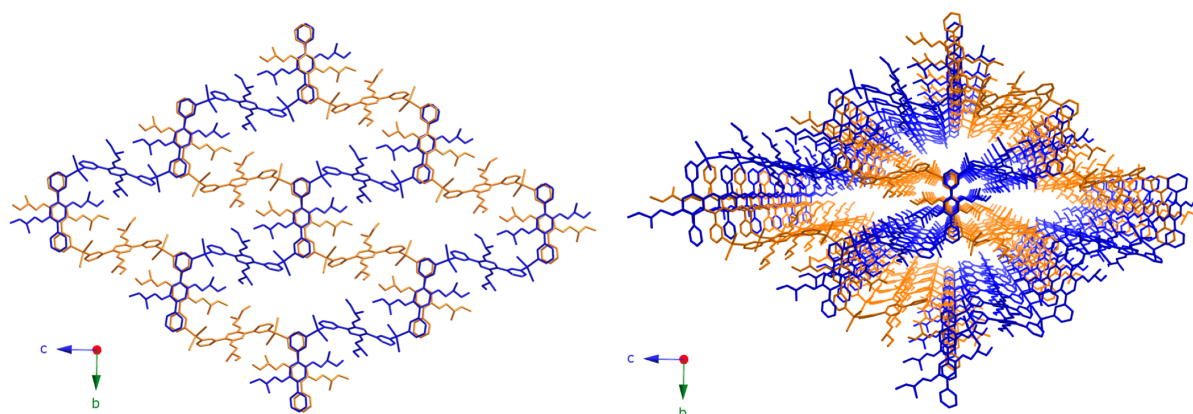


Figure 42 : Portions de la structure cristalline de $20 \cdot \text{CoBr}_2$ montrant l'empilement de réseaux successifs et la formation de canaux 1-D au sein du cristal. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvants sont omis par soucis de clarté.

Cependant, au sein d'un réseau 1-D, seul un tecton sur deux forme ces interactions. De manière intéressante et différente à $20 \cdot \text{CoCl}_2$, toutes les couches successives interagissent entre elles selon l'axe *a* formant ainsi un réseau 3-D (Figure 42).

Au sein de chaque réseau 1-D, les tectons organiques adoptent deux orientations relatives qui s'alternent (Anti2- et Anti1- dans les couches bleues et Anti2+ et Anti1+ dans les couches oranges).

De plus, le cristal présente des canaux à motifs rectangulaires avec des sections d'environ 35 x 11 Å. Les molécules de solvants localisées dans le cristal sont justement situées dans ces canaux. Cependant, les cristaux de **20**·CoBr₂ se révèlent instables hors solution et la structure cristalline poreuse est perdue de façon irréversible en quelques minutes. De ce fait, aucune analyse supplémentaire n'a pu être conduite.

c) Polymère de coordination homochiral **20**·Co(SCN)₂

Des monocristaux de **20**·Co(SCN)₂ ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de Co(SCN)₂ dans le MeOH, dans une solution de **20** dans le CHCl₃ à travers une zone tampon CHCl₃/MeOH.

Contrairement à **20**·CoCl₂ et **20**·CoBr₂, le réseau obtenu ici est 2-D (Figure 43). Il cristallise dans le groupe d'espace chiral *P2₁2₁2₁*. Le cristal est composé de tectons organiques **20**, de cations Co²⁺, d'anions SCN⁻ et de molécules de CHCl₃.

Les centres métalliques adoptent une géométrie octaédrique déformée et coordinent deux anions SCN⁻ en positions apicales *via* des liaisons N-Co de l'ordre de 2.07 Å et des angles (N-Co-N) d'environ 177°. Les quatre sites vacants formant la base carrée des octaèdres sont occupés par quatre tectons organiques **20** par des liaisons de coordination N-Co de 2,17 à 2,20 Å.

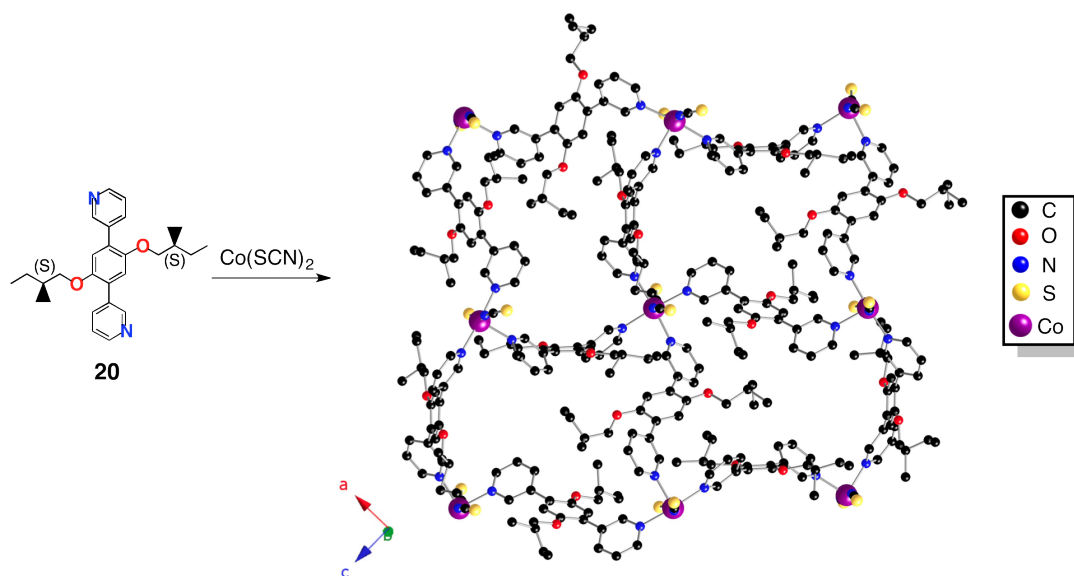


Figure 43 : Portion de la structure cristalline de **20·Co(SCN)₂. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant sont omis par soucis de clarté.**

Ces derniers interconnectent les nœuds métalliques conduisant au réseau 2-D avec des distances Co-Co de 12,7 à 13,3 Å (Figure 43). De plus, leurs unités pyridine forment des angles de 42 à 49° par rapport au plan de leur ossature.

Contrairement aux réseaux 2-D obtenus avec les tectons dotés d'unités 4-pyridine (*cf* partie II. A. 2.), **20**·Co(SCN)₂ présente une géométrie de type grille très déformée. Ainsi, au sein d'un réseau, deux plans distincts de nœuds métalliques sont observés (Figure 44-A). Chaque cation Co²⁺ connecte, *via* les tectons, quatre autres cations qui sont situés dans un plan différent. De ce fait, les réseaux 2-D peuvent être vus comme présentant une surface ondulée (Figure 44-B).

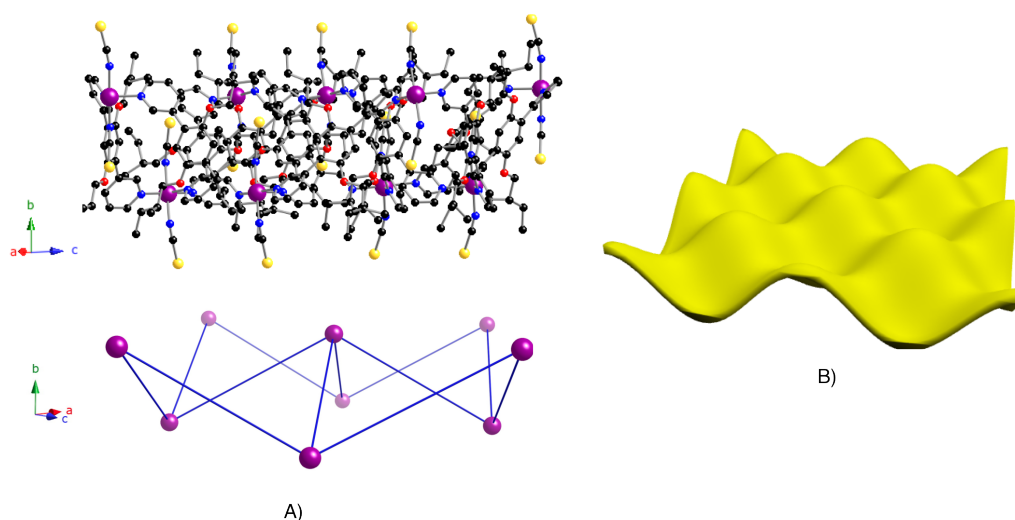


Figure 44 : Portions de la structure cristalline de **20·Co(SCN)₂ montrant les deux plans de Co²⁺ observés (A) et représentation schématique du réseau 2-D (B).**

Au sein du cristal, ces motifs s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux ; les molécules de solvants occupant les interstices sans interaction avec les réseaux. Le système ne présente pas de porosité apparente.

d) Discussion et conclusion

Dans cette partie, trois réseaux homochiraux ont été obtenus en combinant le tecton **20** avec des sels de Co(II). De manière intéressante, en changeant la nature des anions coordonnant le centre métallique (Cl⁻ vs Br⁻ vs SCN⁻), des réseaux de dimensionnalité et de géométrie différentes ont pu être obtenus notamment à cause de la géométrie adoptée par les cations Co²⁺. De plus, alors que les matériaux cristallins **20**·CoCl₂ et **20**·Co(SCN)₂ ne présentent pas de propriété de porosité, les cristaux de **20**·CoBr₂ se révèlent poreux par la formation de canaux 1-D. Malheureusement, ces derniers sont très instables.

IV. Tectons rigides équipés d'unités pyrimidine coordinantes pour la formation de polymères de coordination homochiraux

Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, des tectons chiraux basés sur l'ossature 2,5-DBHQ et équipés de deux unités pyrimidine coordinantes ont été préparés (Figure 45). Ces tectons possèdent les mêmes substituants chiraux que les tectons **19** à **21** mais sont dotés de quatre sites potentiellement coordinants.

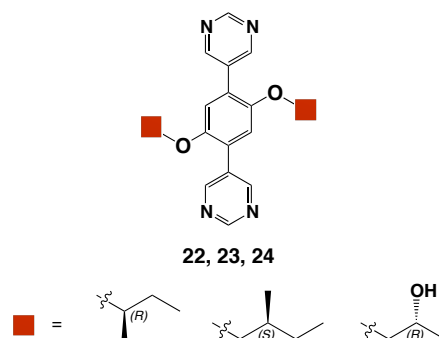


Figure 45 : Structure générale des tectons équipés d'unités pyrimidine coordinantes.

A. Synthèse des tectons

Les tectons **22**, **23** et **24** ont été préparés à partir des intermédiaires chiraux **5**, **6** et **7** par des réactions de couplage de Suzuki (Figure 46).

Par réaction des composés **5**, **6** et **7** respectivement avec l'ester pinacolique de l'acide pyrimidine boronique, en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ catalytique et de Cs_2CO_3 dans le DMF, les tectons **22**, **23** et **24** ont été isolés avec des rendements respectifs de 72, 75 et 55 %.

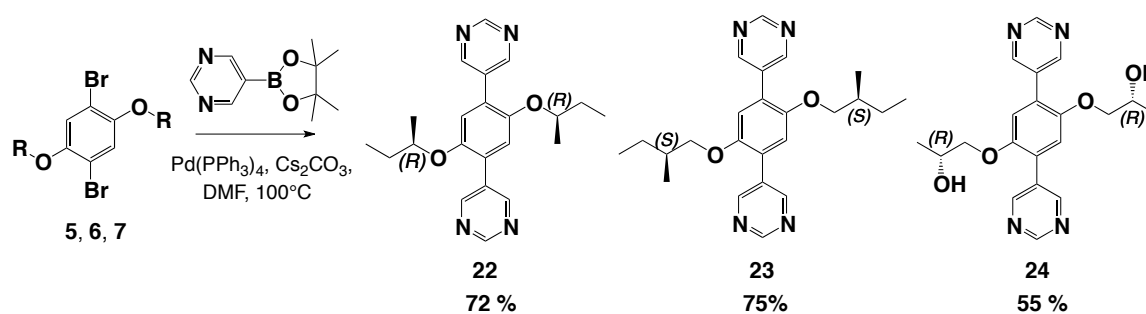


Figure 46 : Schéma réactionnel pour la synthèse des tectons 22, 23 et 24.

B. Réseaux moléculaires

Le comportement de ces tectons *vis-à-vis* de divers sels de métaux de transition a été étudié. Des monocristaux de qualité suffisante pour la diffraction des rayons X sur

monocristal ont été obtenus en combinant le tecton **24** avec du HgCl_2 et le tecton **23** avec du $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$.

1. Polymère de coordination homochiral $24 \cdot \text{HgCl}_2$

Par diffusion lente d'une solution de HgCl_2 dans l'EtOH, dans une solution du tecton **24** dans le CHCl_3 à travers une zone tampon $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$, des monocristaux de $24 \cdot \text{HgCl}_2$ ont été obtenus après environ une semaine de diffusion.

Le réseau de coordination formé est 1-D et de géométrie de type escalier (Figure 47). Il cristallise dans le groupe d'espace chiral $C2$. Le cristal est composé de tectons organiques **24**, de cations Hg^{2+} et d'anions Cl^- . Aucune molécule de solvant n'est présente dans l'édifice.

Chaque centre métallique adopte une géométrie tétraédrique déformée et coordine deux anions Cl^- avec des distances Cl-Hg de 2,34 à 2,36 Å et des angles (Cl-Hg-Cl) d'environ 155° , et deux tectons organiques **24** par des liaisons N-Hg de 2,44 à 2,46 Å et des angles (N-Hg-N) de 111° et 116° .

Chaque tecton interconnecte deux nœuds métalliques conduisant au réseau 1-D avec des distances Hg-Hg de 13,88 Å (Figure 47). À noter qu'uniquement un atome d'azote de chaque unité pyrimidine sert à la construction de l'architecture. Les deux unités pyrimidine de chaque tecton forment respectivement des angles de 44° et 45° par rapport au plan de l'ossature.

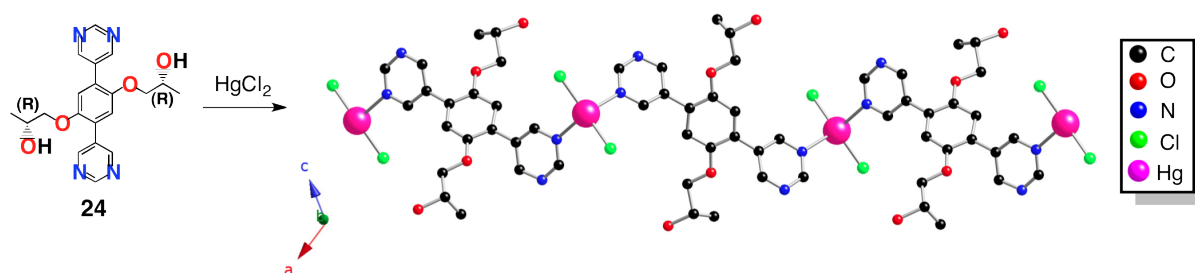


Figure 47 : Portion de la structure cristalline de $24 \cdot \text{HgCl}_2$. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal et selon l'axe b (Figure 48-A), des interactions π - π sont observées entre tectons appartenant à des réseaux successifs avec la distance Csp^2 - Csp^2 la plus courte de 3,66 Å. Il en résulte la formation de réseaux 2-D selon cet axe.

Ces motifs s'empilent de façon décalée selon la troisième direction et interagissent par l'établissement de liaisons hydrogène entre les fonctions $-\text{OH}$ libres des tectons, avec des distances O-O de l'ordre de 3,6 Å (Figure 48-B) formant ainsi un réseau 3-D compact.

Dans le cristal, les tectons organiques adoptent la même orientation relative (-).

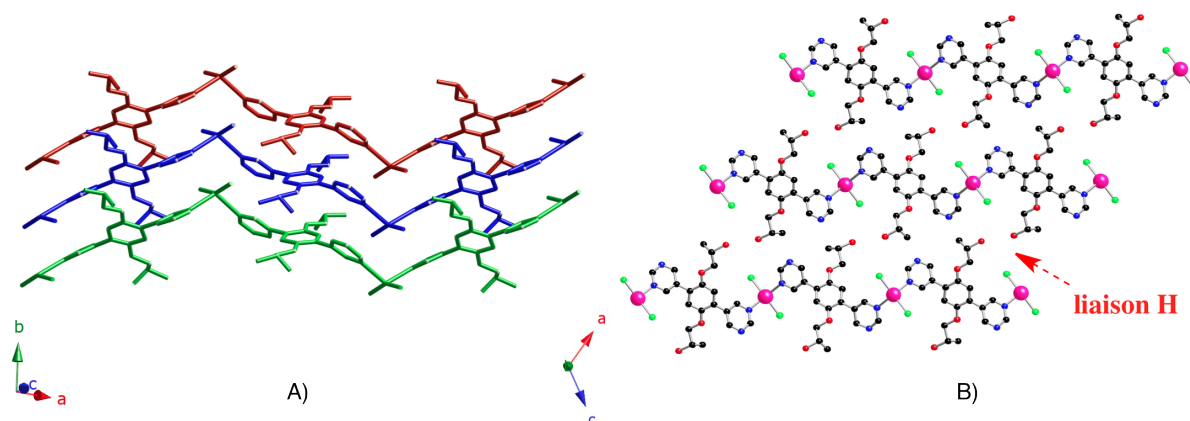


Figure 48 : Portions de la structure cristalline de $24 \cdot \text{HgCl}_2$ montrant l'arrangement de réseaux successifs au sein du cristal.

2. Polymère de coordination homochiral $23 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMF}$

Par diffusion de vapeurs d' Et_2O dans une solution du tecton **23** avec du $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ dans un mélange $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{DMF}$, des monocristaux de $23 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMF}$ ont été obtenus après trois jours.

Le réseau formé est 2-D et cristallise dans le groupe d'espace chiral $P1$ (Figure 50). Le cristal est composé de tectons **23**, de cations Cd^{2+} , d'anions NO_3^- et de molécules de DMF.

Au sein du réseau, deux nœuds métalliques distincts sont observés. Dans les deux cas, les cations Cd^{2+} adoptent une géométrie pentagonale bipyramidale.

Le premier nœud métallique est un dimère de Cd^{2+} (Figure 49-A). Deux cations distants de 4,16 Å sont pontés par deux anions NO_3^- *via* des liaisons O-Cd de 2,32 à 2,60 Å. La sphère de coordination de chaque centre est complétée par un anion NO_3^- chélatant *via* des liaisons O-Cd de l'ordre de 2,41 Å, une molécule de DMF par des liaisons O-Cd de l'ordre de 2,30 Å et deux tectons **23** *via* des liaisons N-Cd de 2,33 à 2,40 Å.

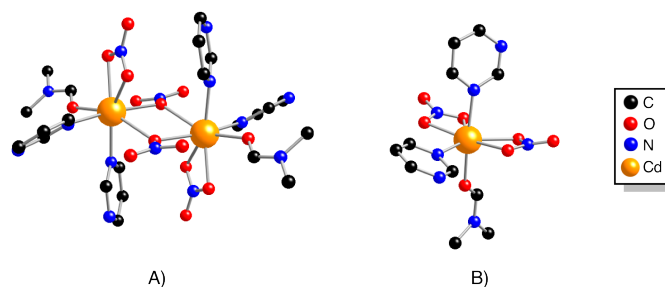


Figure 49 : Portions de la structure cristalline de $23 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMF}$ montrant les deux nœuds métalliques observés au sein du réseau.

Le deuxième nœud métallique est quant à lui mononucléaire (Figure 49-B). La sphère de coordination du cation Cd^{2+} est composée de deux anions NO_3^- chélatants *via* des liaisons

O-Cd de l'ordre de 2,35 à 2,47 Å, d'une molécule de DMF *via* des liaisons O-Cd de 2,30 Å et de deux tectons **23** par des liaisons N-Cd de 2,27 et 2,33 Å.

Contrairement à **24**·HgCl₂, ici, les deux atomes d'azote de chaque unité pyrimidine coordinent les nœuds métalliques.

Ainsi, chaque unité pyrimidine interconnecte successivement les deux types de nœuds métalliques conduisant au réseau 2-D (Figure 50-A).

Au sein du cristal, ces motifs s'empilent de façon parallèle sans interaction spécifique entre eux conduisant à un système compact (Figure 50-B).

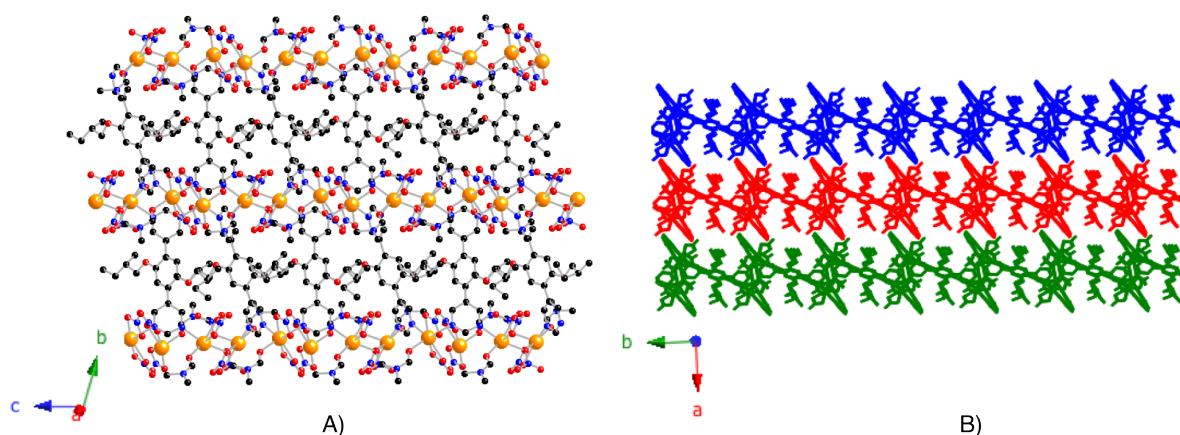


Figure 50 : Portions de la structure cristalline de $23 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMF}$ montrant la structure 2-D du réseau (A) et l'empilement de réseaux successifs au sein du cristal (B).

V. Tectons semi-rigides équipés d'unités 3-pyridine et 4-pyridine pour la formation de polymères de coordination chiraux

A. Introduction

Dans cette partie, deux nouveaux tectons chiraux sont présentés (**27** et **28**). Ils sont basés sur une ossature *isomannide* et possèdent des chaînes flexibles dotées en leurs extrémités de sites coordinants neutres de type 4-pyridine (**27**) ou 3-pyridine (**28**) (Figure 51).

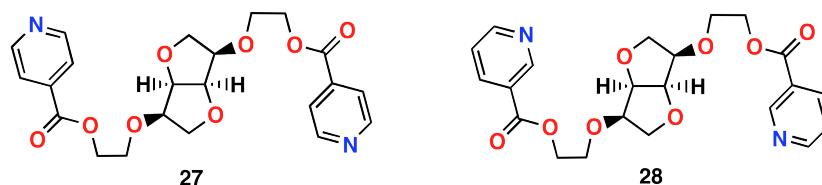


Figure 51 : Structure des tectons semi-rigides **27 et **28****

Ces tectons diffèrent de ceux présentés jusqu'ici par au moins deux points. Premièrement, dû à l'introduction de chaînes de type glycol entre l'ossature et les sites

coordinants, ils sont considérés comme « semi-rigides » ; l'ossature *isomannide* étant dans une certaine mesure rigide.

Deuxièmement, contrairement aux tectons rigides **8** à **23** où les sites chiraux et les unités pyridine ou pyrimidine sont indépendants, ici, les centres stéréogènes sont dotés des sites coordinants. De ce fait, leur configuration absolue a un lien direct sur l'orientation de ces sites et influera sur la nature des réseaux de coordination formés par association avec des centres métalliques.

Des dérivés d'*isomannide* ont été utilisés par Stoddart *et al.*, notamment pour la formation d'éthers couronnes ou encore de caténanes.^[36, 37]

Au laboratoire, des tectons dérivés d'*isomannide* ont également été utilisés pour la formation de réseaux moléculaires chiraux.^[16, 38]

Durant ses travaux de thèse, le Dr. Grosshans a montré qu'en combinant un tel tecton doté de deux unités 4-pyridine orientées de façon divergente, avec un sel de HgCl₂, un polymère de coordination présentant une géométrie en hélice est formé (Figure 52).

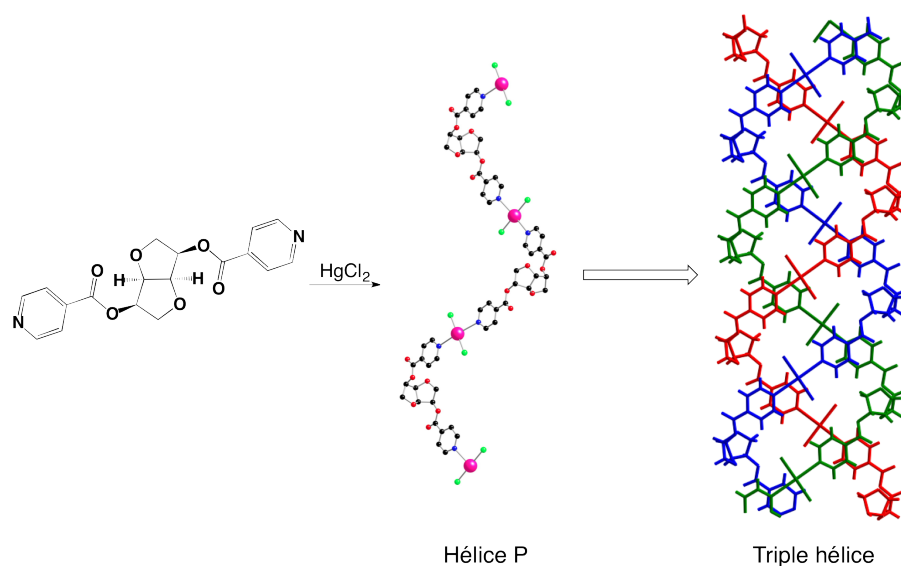


Figure 52 : Portions de la structure cristalline du polymère de coordination homochiral obtenu au laboratoire par le Dr. Grosshans.^[16]

Ainsi, dû à l'orientation des sites coordinants des tectons, qui est imposée par les centres stéréogènes, la coordination des unités pyridine aux cations Hg²⁺ conduit à la formation d'hélices de chiralité uniquement P.

Au sein du cristal, ces motifs s'arrangent en triples hélices par des interactions π - π entre unités pyridine appartenant à des hélices différentes. De plus, les atomes d'oxygène des fonctions carbonyle des tectons organiques appartenant à une triple hélice, coordinent les

centres métalliques Hg^{2+} d'une triple hélice adjacente conduisant à une structure 3-D (Figure 53).

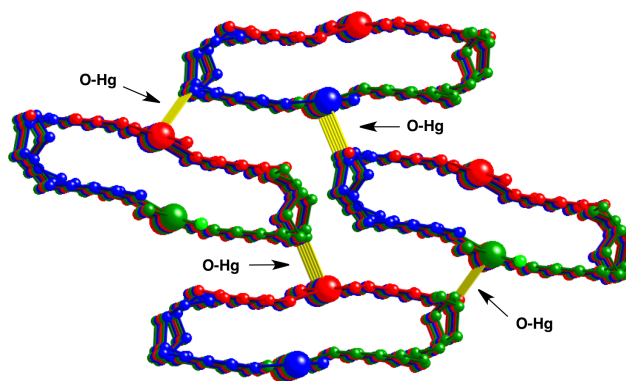


Figure 53 : Portion de la structure cristalline du réseau de coordination chiral obtenu par le Dr. Grosshans, montrant les interactions O-Hg entre triple hélices successives au sein du cristal.^[16]

B. Synthèse des tectons semi-rigides

La première étape pour l'obtention des tectons **27** et **28** est l'introduction des chaînes flexibles sur l'ossature *isomannide* (Figure 54). Selon des procédures décrites dans la littérature, par réaction de l'*isomannide* avec le 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyrane en présence de NaOH dans le DMSO à chaud, l'intermédiaire **25** a été obtenu avec un rendement de 74 %.^[39, 40] L'étape suivante est la déprotection des groupements hydroxyle en bout de chaîne. Ainsi, par réaction de **25** avec du HCl dans le MeOH, le composé **26** a été isolé avec un rendement de 98 %.

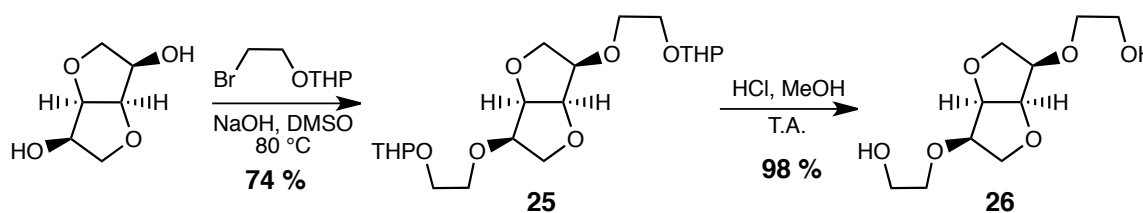


Figure 54 : Schéma réactionnel pour l'insertion des chaînes flexibles sur l'ossature *isomannide*.

La dernière étape est l'insertion des sites coordinants (Figure 55). Par réaction du composé **26** respectivement avec du chlorhydrate de chlorure d'isonicotinoyle et du chlorhydrate de chlorure de nicotinoyle, en présence d' NEt_3 dans le THF, les tectons **27** et **28** ont été obtenus avec des rendements respectifs de 56 et 61 %

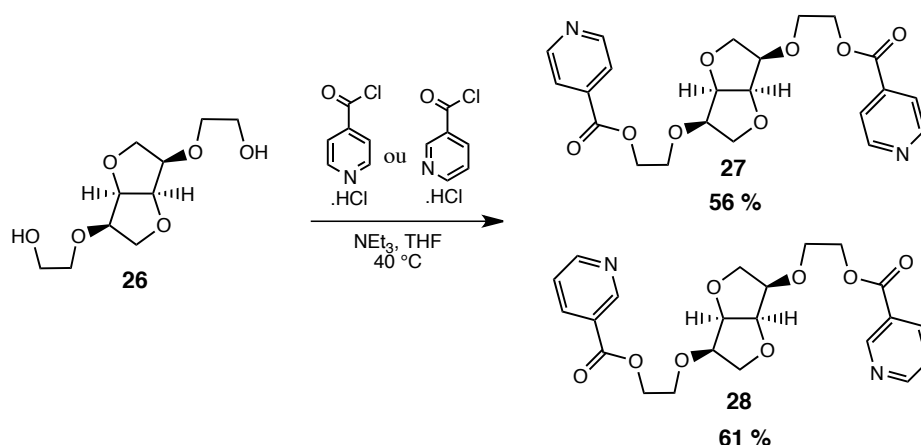


Figure 55 : Schéma réactionnel pour l'insertion des sites coordinants sur l'intermédiaire 26 conduisant aux tectons 27 et 28.

C. Structures cristallines des tectons

Des monocristaux des tectons **27** et **28** ont été obtenus par diffusion de vapeurs de pentane dans une solution respective de ces derniers dans le CHCl₃.

Ils cristallisent dans un groupe d'espace chiral différent à savoir $P2_1$ pour **27** et $P2_12_12$ pour **28**. Les cristaux sont uniquement composés des tectons organiques. Dans les deux cas, l'ossature *isomannide* adopte une géométrie en forme de toit et les unités pyridine sont orientées de façon divergente (Figure 56).

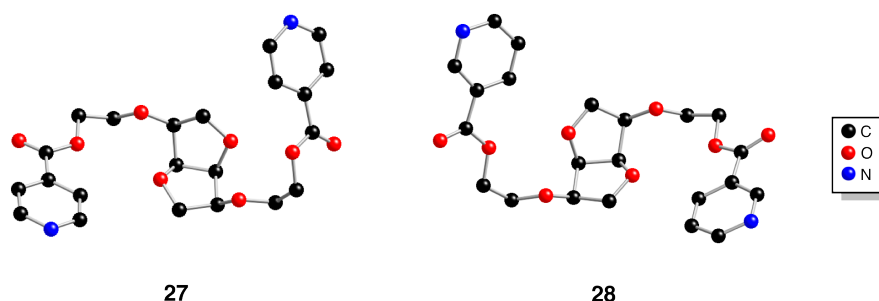


Figure 56 : Structure cristalline des tectons 27 et 28.

D. Combinaisons des tectons avec des sels métalliques

Le comportement des tectons **27** et **28** vis-à-vis de divers sels de métaux de transition a été étudié. Ils ont été combinés avec des sels de Co(II), de Hg(II), de Zn(II), de Cd(II) et encore d'Ag(I). Seule la combinaison du tecton **27** avec du AgSbF₆ a permis l'obtention de monocristaux.

Ces derniers ont été obtenus par diffusion lente d'une solution de AgSbF₆ dans l'EtOH, dans une solution du tecton **27** dans le C₂H₄Cl₂. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation d'un métallamacrocycle.

Ce dernier cristallise dans le groupe d'espace chiral *P1*. Le cristal est composé de tectons organique **27**, de cations Ag^+ et d'anions SbF_6^- .

Le macrocycle est formé par deux cations Ag^+ coordonnant chacun deux unités pyridine de deux tectons **27** par des liaisons N-Ag de 2,12 à 2,17 Å et des angles (N-Ag-N) de l'ordre de 171° (Figure 57). Les anions SbF_6^- qui contrebalancent la charge des cations métalliques sont situés de part et d'autre du plan du macrocycle.

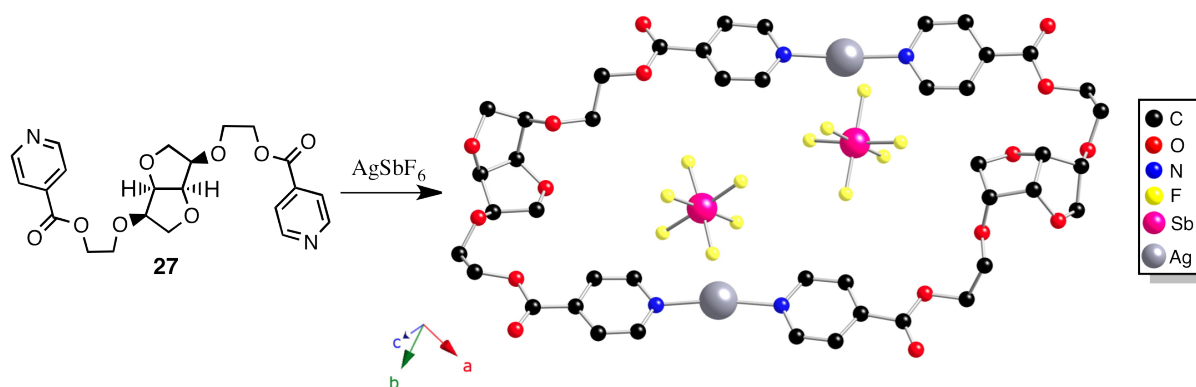


Figure 57 : Portion de la structure cristalline de $27 \cdot \text{AgSbF}_6$ montrant le métallamacrocycle formé. Les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté.

Au sein du cristal, chaque cation Ag^+ forme une interaction $d_{10}\text{-}d_{10}$ avec un cation Ag^+ appartenant à un macrocycle adjacent avec des distances Ag-Ag de 3,74 Å. Il en résulte la formation d'un réseau 1-D de type escalier (Figure 58).

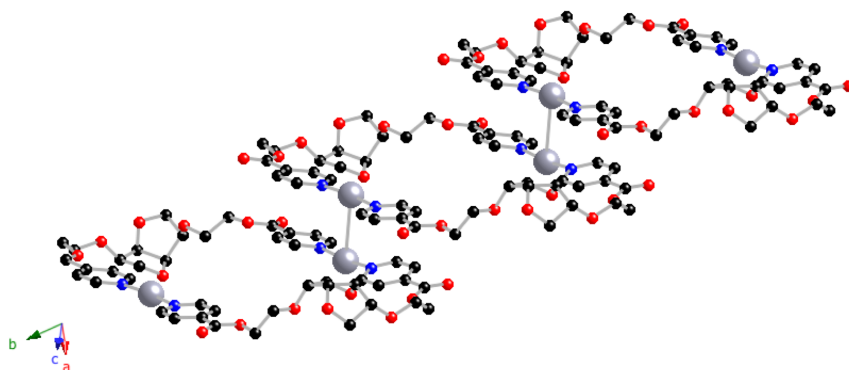


Figure 58 : Portion de la structure cristalline de $27 \cdot \text{AgSbF}_6$ montrant la formation du réseau 1-D en escalier.

Au sein du cristal, ces motifs s'empilent de façon décalée sans interaction spécifique entre eux conduisant malheureusement à un système compact (Figure 59).

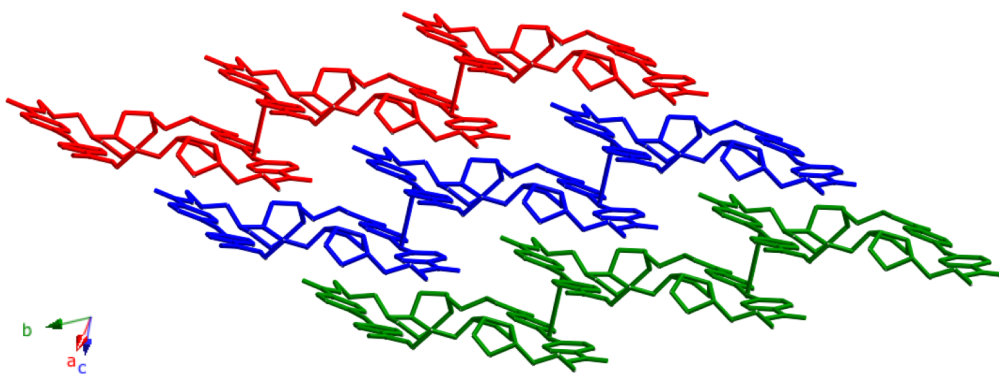


Figure 59 : Portion de la structure cristalline de $27\cdot\text{AgSbF}_6$ montrant le compactage au sein du cristal.

VI. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, en plus des tectons déjà présentés dans le chapitre 1, de nouveaux tectons chiraux ont été préparés. Ils possèdent tous des sites coordinants neutres mais le nombre et l'orientation de ces derniers ont été modulés.

Dans l'optique de former des architectures chirales poreuses, tous les tectons synthétisés ont été combinés avec divers sels de métaux de transition, connus pour permettre l'accès à de tels édifices.

Ainsi, par différentes techniques de cristallisation, un nombre important de réseaux de coordination a pu être obtenus en associant les tectons organiques chiraux avec principalement des métaux de transition au degré d'oxydation II. Selon les géométries adoptées par ces derniers et le nombre de sites qu'ils offrent pour la construction du réseau, des polymères de coordination homochiraux 1-D et 2-D présentant des géométries diverses ont été obtenus. Leur arrangement à l'état cristallin a été étudié, et, dans certains cas, d'autres modes d'interaction de plus faible énergie que la liaison de coordination, ont pu être mis en évidence (π - π , liaison H) conduisant à des architectures de plus haute dimensionnalité.

Cependant, bien que tous ces tectons chiraux permettent l'obtention de polymères de coordination, la majorité des systèmes obtenus se révèlent compacts. De plus, dans la plupart des cas, une fois hors solution, leur structure cristalline s'effondre de façon irréversible.

Il semblerait donc que l'utilisation de ces tectons, qui possèdent des sites coordinants monodentates neutres, ne soit pas adaptée à l'obtention de matériaux poreux, chiraux et surtout robustes.

Une méthode alternative, largement documentée dans la littérature, est l'utilisation de tectons possédant des sites coordinants chargés.

Les travaux présentés dans le chapitre suivant sont basés sur cette approche.

- [1] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127.
- [2] K. Biradha, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 374.
- [3] M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2005**, 0, 5825.
- [4] P. Børsting, P. J. Steel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 376.
- [5] H. Ohi, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 4561.
- [6] N. Masciocchi, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 5897.
- [7] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.*, **2000**, 1319.
- [8] O.-S. Jung, S. H. Park, D. C. Kim, K. M. Kim, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 610.
- [9] A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 1898.
- [10] A. Jouaiti, V. Jullien, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, A. De Cian, *Chem. Commun.*, **2001**, 1114.
- [11] R. Bronisz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 2004, 3688.
- [12] M.-C. Suen, Y.-H. Wang, Y.-F. Hsu, C.-W. Yeh, J.-D. Chen, J.-C. Wang, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2913.
- [13] P. King, R. Clerac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.*, **2004**, 852.
- [14] H. Furutachi, H. Okawa, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 3911.
- [15] B. Vangdal, J. Carranza, F. Loret, M. Julve, J. Sletten, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 566.
- [16] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *Chem. Commun.*, **2003**, 0, 1336.
- [17] A. Jouaiti, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2006**, 8, 883.
- [18] P. Grosshans, A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 793.
- [19] P. Grosshans, A. Jouaiti, N. Kardouh, M. Wais Hosseini, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2003**, 27, 1806.
- [20] J. Pansanel, A. Jouaiti, S. Ferlay, M. Wais Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, *New. J. Chem.*, **2006**, 30, 71.
- [21] D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.*, **2003**, 0, 3567.
- [22] T. J. Burchell, D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5550.
- [23] S. Cardile, T. Burchell, M. Jennings, R. Puddephatt, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2007**, 17, 235.
- [24] T. J. Burchell, D. J. Eisler, R. J. Puddephatt, *J. Mol. Struct.*, **2006**, 796, 47.
- [25] S. Muttu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2001**, 3577.
- [26] S. Muttu, J. H. K. Yip, J. J. Vittal, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4561.
- [27] A. Morsali, M. Y. Masoomi, *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 1882.
- [28] G. Mahmoudi, A. Morsali, *CrystEngComm*, **2009**, 11, 50.
- [29] O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2189.
- [30] Y. Cui, H. L. Ngo, P. S. White, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 652.
- [31] C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8940.
- [32] C.-D. Wu, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 1178.
- [33] M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9050.
- [34] P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2013**, DOI: 10.1039/C3DT52036F.
- [35] C.-D. Wu, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1075.
- [36] J. C. Metcalfe, J. F. Stoddart, G. Jones, T. H. Crawshaw, A. Quick, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1981**, 430.
- [37] P. R. Ashton, A. M. Heiss, D. Pasini, F. M. Raymo, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, N. Spencer, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 995.

- [38] P. Grosshans, A. Jouaiti, V. Bulach, J.-M. Planeix, M. W. Hosseini, J.-F. Nicoud, *CrystEngComm*, **2003**, 5, 414.
- [39] E. A. El'perina, R. I. Abylgaziev, M. I. Struchkova, E. P. Serebryakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1988**, 3, 627.
- [40] M. I. Struchkova, E. A. El'perina, L. M. Suslova, R. I. Abylagaziev, E. P. Serebryakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1989**, 11, 2501.

/// Chapitre 3
Polymères de coordination
chiraux à base d'acides carboxyliques

Le troisième chapitre de ce manuscrit porte sur la préparation de réseaux de coordination chiraux par association de tectons possédant des sites coordinants chargés et de sels métalliques de Zn(II), de Cu(II) ou de Co(II). Les techniques de cristallisation mises en pratique ici diffèrent de celles présentées dans les chapitres précédents : elles sont basées sur des réactions en solution à chaud.

I. Introduction

A. Historique

Depuis une quinzaine d'années, l'utilisation de tectons possédant des sites coordinants de type carboxylate pour la formation de polymères de coordination a émergé.^[1-8] Dès lors, un nombre important de réseaux basés sur cette approche a été rapporté dans la littérature. Ces matériaux sont connus pour être souvent stables et présenter des propriétés intéressantes telle que la porosité. De ce fait, ils sont très étudiés notamment pour leur propriété de stockage de gaz, de séparation, de transport et de catalyse.^[9-16] De plus, ils peuvent être obtenus en grande quantité et pourraient donc être des candidats idéaux pour des procédés industriels.^[17, 18]

Ces matériaux cristallins sont principalement obtenus en combinant un ou plusieurs tectons dotés de groupements de type acide carboxylique, avec des sels métalliques, par des réactions en solution, à chaud et dans des systèmes fermés donc sous pression. On parle de procédé « solvothermal » quand la température de chauffage appliquée au système est supérieure au point d'ébullition du solvant employé. Les unités carboxylate coordinantes des tectons sont obtenues par déprotonation des acides carboxyliques *in situ* au processus de préparation des matériaux. D'autres techniques de confection sont également utilisées comme par exemple la mécanosynthèse ou la synthèse par micro-ondes.^[19-23]

De manière générale, les architectures obtenues sont construites à partir de nœuds métalliques polynucléaires (dimères, tétramères...) ; les unités carboxylate des tectons organiques se comportant comme des sites pontants. Quelques exemples directement liés aux travaux présentés dans ce chapitre sont énoncés ci-après.

En 2002, le groupe du Pr. Yaghi a rapporté une série de réseaux 3-D poreux de type cubique, obtenus par combinaison de tectons rigides possédant deux sites de reconnaissance avec des sels de Zn(II).^[24] Ces matériaux, construits à partir de tétramères de Zn(II), ont montré une grande capacité pour du stockage de CH₄, de N₂ ou d'H₂. En jouant sur la taille des connecteurs entre les sites coordinants, les dimensions des cavités ont été modulées. Il est

également possible d'introduire des substituants sur les tectons dans le but d'influencer la nature de ces dernières.^[25-29] La figure 1 contient quelques exemples.

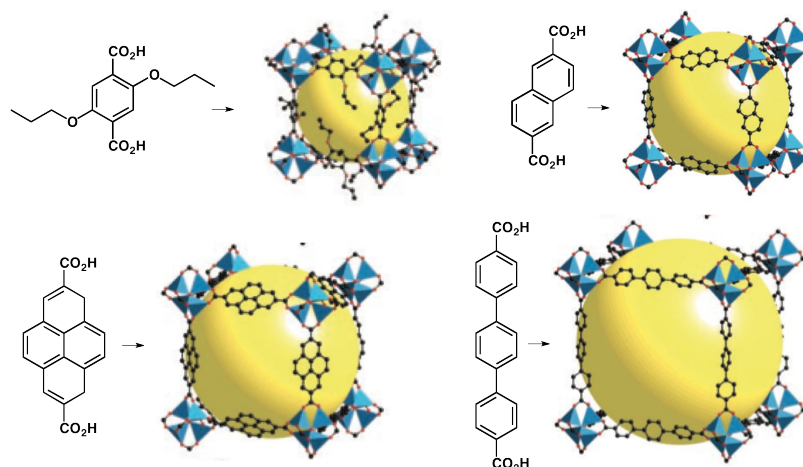


Figure 1 : Réseaux poreux de type cubique rapportés par Yaghi *et al.*^[24]

D'autres groupes ont utilisé des tectons possédant un nombre plus important de sites coordinants conduisant à des architectures 3-D de géométrie différente et présentant de larges cavités.^[30-36]

Par exemple, Schröder *et al.* ont rapporté une série de polymères de coordination basés sur des tectons possédant quatre ou six acides carboxyliques à leur périphérie et des sels de Cu(II). Un exemple est présenté sur la figure 2.^[30]

Dans ce cas, un réseau de type NbO a été obtenu en combinant un tecton équipé de quatre sites coordinants avec du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Les nœuds métalliques du réseau sont ici des lanternes de Cu(II). Chaque tecton, possédant quatre sites carboxylate, interconnecte quatre motifs lanterne conduisant ainsi à la formation de motifs répétitifs en forme de cage. Le matériau présente de larges cavités et a montré un grand potentiel pour le stockage d' H_2 .

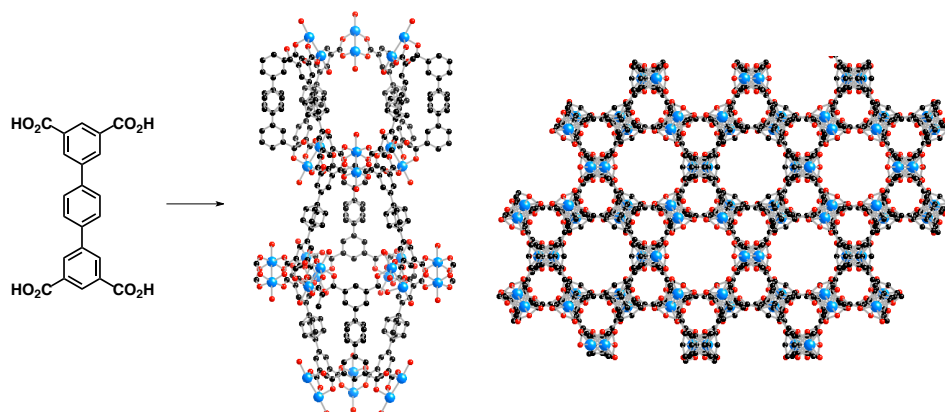


Figure 2 : Portion de la structure cristalline d'un cristal poreux obtenu par Schröder *et al.*^[30]

Très récemment, le groupe de Zhou a rapporté la même architecture mais en ayant fonctionnalisé l'unité phényle centrale du tecton par des groupements de type éther de taille différente.^[37] D'autres groupes ont également rapportés des réseaux similaires en modulant la nature du connecteur entre les sites coordinants.^[38-40]

Différemment, il est possible d'obtenir des réseaux 3-D poreux en combinant des tectons dotés d'acides carboxyliques et des tectons possédant des sites coordinants neutres. Ces matériaux sont couramment appelés « pillared-layer metal-organic frameworks ».

En 2004, Kim *et al.* ont rapporté le premier polymère de coordination de ce type.^[41] En faisant réagir de l'acide téréphtalique avec du 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) en présence de $Zn(NO_3)_2$ dans le DMF à 110 °C, des monocristaux ont été obtenus.

Dans le réseau formé, les nœuds métalliques sont des lanternes de $Zn(II)$ et forment, par coordination avec les tectons téréphtalate, des réseaux 2-D de type grille. Les unités DABCO, qui possèdent deux sites coordinants neutres orientés de façon divergente, interconnectent ces grilles en complétant la sphère de coordination du cation Zn^{2+} (Figure 3).

Par analogie aux unités XF_6^{2-} ($X = Si, Ti, Sn$) des réseaux cuboïdes présentés dans le chapitre 1, ces tectons neutres peuvent être considérés comme des piliers permettant la formation de l'architecture 3-D.

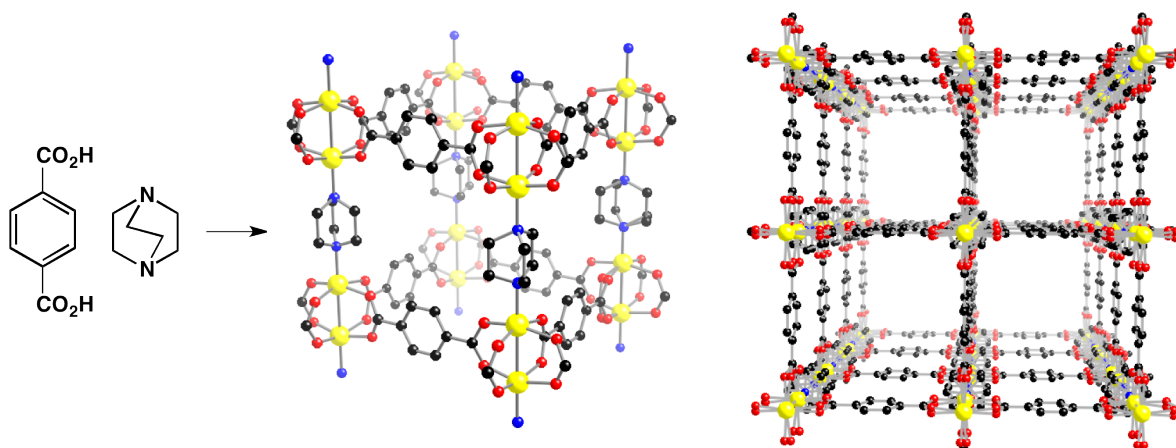


Figure 3 : Portion de la structure cristalline du réseau mixte poreux, obtenu par Kim *et al.*^[41]

Par la suite, d'autres groupes ont utilisé cette approche pour former une grande série de réseaux similaires en jouant notamment sur la taille des tectons et en les fonctionnalisant.^[29, 42-46]

Par exemple, Suh *et al.* ont rapporté récemment un réseau « mixte » en combinant un tecton semi-flexible possédant deux acides carboxyliques avec de la 4,4'-bipyridine et du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.^[47] Ce matériau est capable d'adsorber sélectivement du CO_2 par rapport à N_2 , O_2 et CH_4 . D'un point de vue structural, il est formé, comme précédemment, par l'interconnexion de réseaux 2-D (Figure 4-A) par les unités 4,4'-bipyridine jouant le rôle de piliers (Figure 4-B), conduisant au réseau 3-D. Ici, dû à la nature flexible des ligands, les réseaux 2-D formés par les tectons chargés et les cations Zn^{2+} sont de type grille et présentent une surface ondulée.

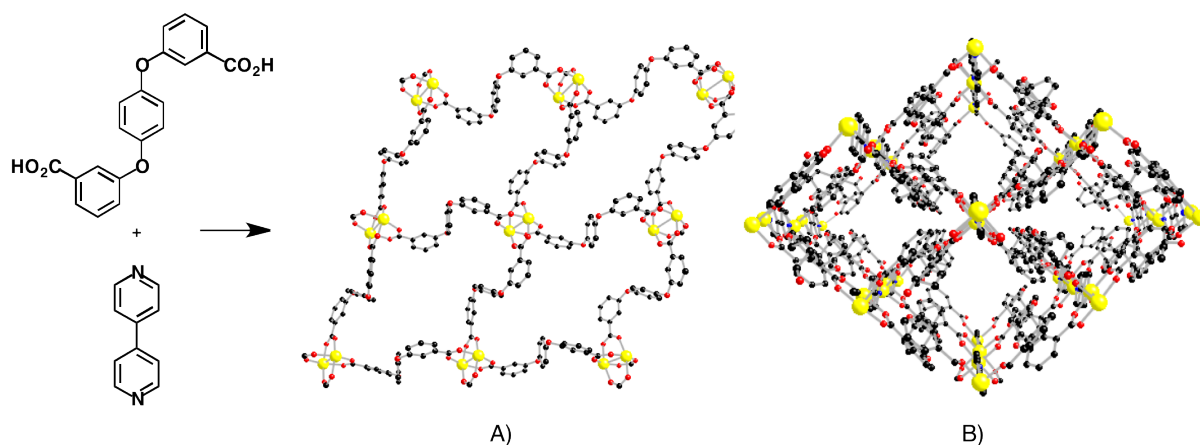


Figure 4 : Portions de la structure cristalline du matériau poreux obtenu par Suh *et al.*^[47]

B. But du projet

Pour la formation de polymères de coordination chiraux, robustes et poreux, nous avons proposé de préparer à la fois des tectons chiraux rigides et semi-rigides, dotés de deux ou quatre fonctions acide carboxylique à leur périphérie.

Pour les tectons rigides, les intermédiaires chiraux **5** et **6** (*cf.* ch1. III. A. 2.), basés sur l'ossature 2,5-DBHQ, sont idéaux pour l'introduction de dérivés de phényle possédant des groupements ester carboxylique *via* des réactions de couplage. Ces derniers ont ensuite été transformés en acides carboxyliques.

Pour les tectons semi-rigides, l'ossature *isomannide* a été sélectionnée. Les mêmes sites coordinants y ont été introduits mais par des réactions de substitution. La figure 5 présente la structure générale des tectons qui ont été utilisés dans ce travail.

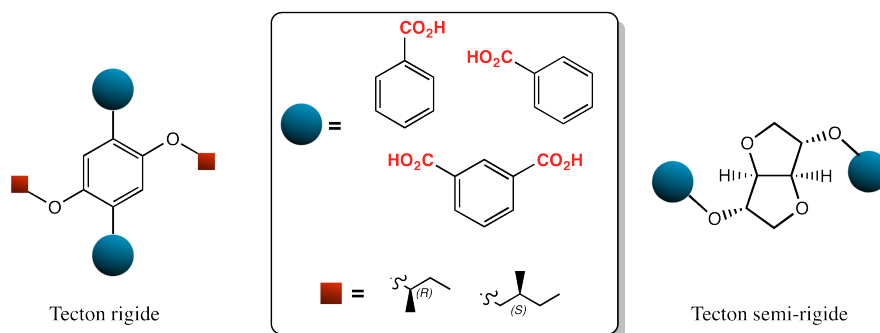


Figure 5 : Structure générale des tectons équipés d'acides carboxyliques.

Dans la suite de ce chapitre, les résultats sont regroupés en deux parties :

- la première, présente la synthèse des tectons rigides et leur utilisation pour la formation de polymères de coordination chiraux.
- la deuxième, est quant à elle consacrée aux tectons semi-rigides.

II. Tectons rigides pour la formation d'architectures homochirales

A. Synthèse des tectons

Comme décrit plus haut, les tectons rigides ont été préparés à partir des intermédiaires **5** et **6** dont la synthèse a été décrite dans le chapitre 1. Ainsi, par des réactions de couplage de Suzuki, des intermédiaires **5** et **6**, respectivement avec l'acide boronique du 4- ou du 3-benzoate de méthyle, en présence de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ catalytique et de Cs_2CO_3 dans le DMF, les composés **29** à **32** ont été isolés avec des rendements de 74 % pour **29**, 79 % pour **30**, 84 % pour **31** et 82 % pour **32** (Figure 6).

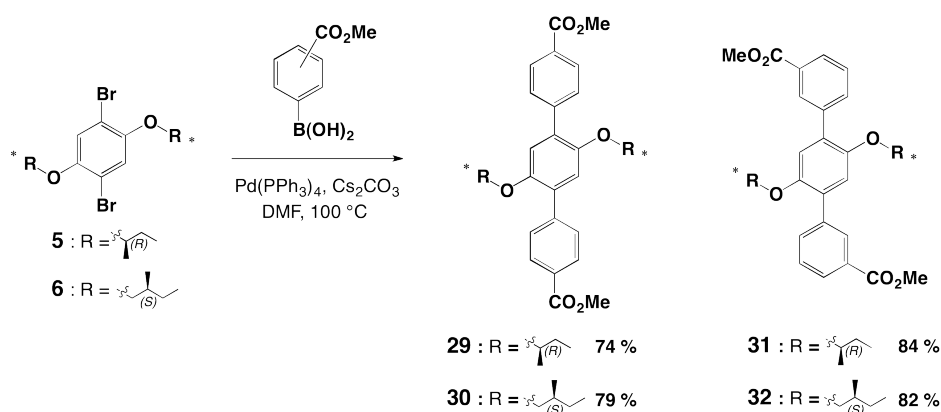


Figure 6 : Schéma réactionnel pour la synthèse des intermédiaires 29 à 32.

B. Structure cristalline du tecton 34

En plus des techniques de caractérisation usuelles en solution, le composé **34** a pu être étudié à l'état cristallin. Par évaporation lente d'une solution de ce dernier dans le DMF, des monocristaux incolores ont été obtenus. Il cristallise dans le groupe d'espace chiral *P1*.

Dans le cristal, chaque fonction acide carboxylique de chaque tecton s'entoure d'une molécule de DMF par l'établissement de liaisons hydrogène avec des distances O-O observées d'environ 2,57 Å (Figure 9).

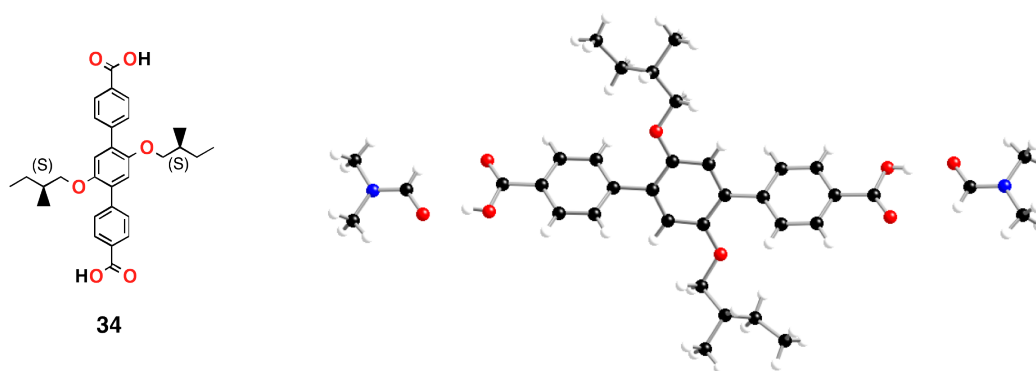


Figure 9 : Portion de la structure cristalline du tecton 34, montrant l'établissement de liaisons hydrogène avec les molécules de DMF.

C. Polymères de coordination homochiraux

Comme nous l'avons vu dans l'introduction de ce chapitre, il est possible d'obtenir des réseaux de coordination, soit à partir d'un unique tecton organique (système à un composant), soit à partir de deux tectons organiques possédant des sites de reconnaissance différenciés (système à deux composants). Les résultats obtenus selon ces deux stratégies sont présentés ci-après.

1. Systèmes à un composant

a) Réseau moléculaire 1-D **33·Zn**

Par réaction du tecton **33** avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans le DMF à 85 °C, des monocristaux ont été obtenus après 24h de chauffage. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation d'un polymère de coordination 1-D de type escalier (Figure 10).

Ce dernier, qui cristallise dans le groupe d'espace chiral *P2*, est composé de tectons organiques **33**, de cations Zn^{2+} et de molécules de DMF coordonnées aux cations.

Chaque centre métallique Zn^{2+} adopte une géométrie tétraédrique déformée et coordine deux molécules de DMF *via* des liaisons O-Zn de 1,95 à 1,98 Å et des angles (O-Zn-O) de 111° , et deux tectons organiques **33** *via* des liaisons O-Zn de 1,95 Å et des angles (O-Zn-O) de 105° .

Il est important de noter ici que les nœuds métalliques sont mononucléaires et que les sites carboxylate des tectons coordinent en mode monodentate et non en mode chélate ou pontant. De ce fait, chaque tecton **33** interconnecte deux centres métalliques conduisant à un réseau 1-D.

Au sein de ce dernier, la distance entre deux cations successifs est de 19,51 Å (Figure 10). Les unités phényle périphériques des tectons forment des angles de 38 à 42° par rapport au plan de leur ossature.

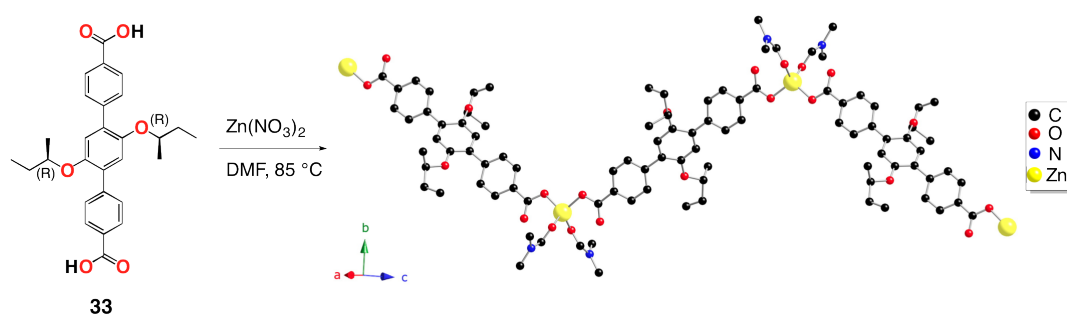


Figure 10 : Portion de la structure cristalline de $33 \cdot Zn$. Les atomes d'hydrogène sont omis par soucis de clarté.

Au sein du cristal, les réseaux successifs s'empilent de façon parallèle éclipsée selon l'axe *b* (Figure 11-A). La distance Zn-Zn la plus courte entre deux réseaux selon cet axe est de 6,7 Å.

Dans le plan *ac* (Figure 11-B), les réseaux s'arrangent de façon parallèle décalée conduisant à un système compact. Aucune interaction spécifique n'est observée entre réseaux consécutifs dans tout le cristal.

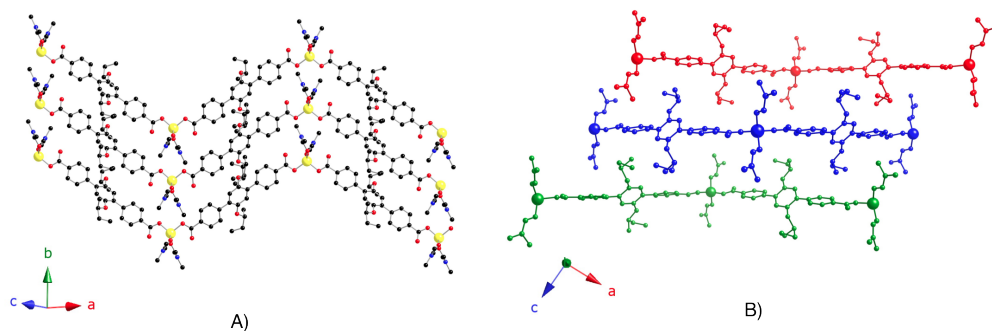


Figure 11 : Portions de la structure cristalline de $33 \cdot Zn$ montrant le compactage au sein du cristal.

Ce matériau ne présentant pas de propriété de porosité, nous avons réitéré les cristallisations en passant à des températures plus élevées (100 °C et 120 °C) et en changeant la nature du solvant (DMSO, DMF/EtOH...) pour espérer obtenir un réseau de plus haute dimensionnalité. Des monocristaux ont été obtenus dans tout les cas, mais de qualité insuffisante pour leur analyse par diffraction des rayons X.

b) Réseaux moléculaires 3-D **39**·Zn et **40**·Zn

En faisant réagir les tectons **39** et **40** respectivement avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans le DMF à 100 °C, des monocristaux ont été obtenus après 24h de chauffage.

Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé dans les deux cas la formation de réseaux 3-D poreux, *iso*structuraux et de type NbO. Des architectures similaires, mais non chirales, ont été rapportées dans la littérature.^[30, 38, 39, 49, 50]

Les deux réseaux obtenus cristallisent dans un système rhomboédrique avec comme groupe d'espace chiral $R3$. Ils sont composés des tectons organiques **39** ou **40**, de cation Zn^{2+} , de molécules d' H_2O et de molécules de DMF. Dans les deux cas, ces dernières sont hautement désordonnées, c'est pourquoi la fonction squeeze a dû être utilisée pour résoudre les structures cristallographiques. De plus, l'ossature des tectons est également désordonnée sur plusieurs positions. Elle a été bloquée dans une position pour résoudre les structures.

Les nœuds métalliques des réseaux sont des lanternes de Zn(II) (Figure 12). Ils sont formés de deux cations Zn^{2+} pontés par quatre unités anioniques carboxylate appartenant à quatre tectons **39** ou **40**, *via* des liaisons O-Zn allant de 1,99 à 2,11 Å. La sphère de coordination de chaque centre métallique est complétée par une molécule d' H_2O *via* une liaison O-Zn d'environ 1,95 Å. Les distances Zn-Zn au sein d'un motif lanterne sont de l'ordre de 2,98 Å.

Dans les deux cas, les réseaux sont formés par la répétition de deux motifs distincts en forme de cage (Figure 12-A et 12-B).

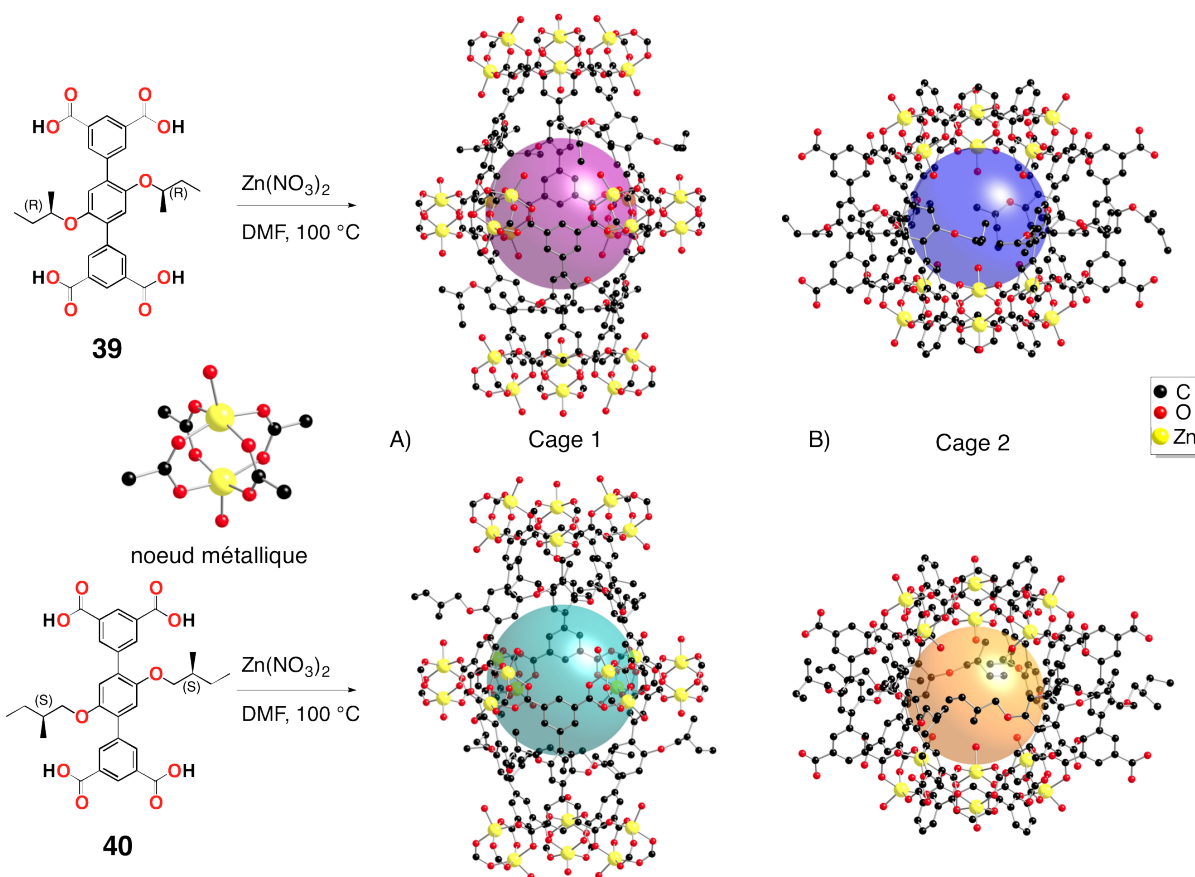


Figure 12 : Portions des structures cristallines de $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$ montrant les deux types de cage qui se répètent dans la structure 3-D. Les hydrogènes sont omis pour plus de clarté. Les sphères de couleur représentent l'espace vide au sein des cages. Elles ont des diamètres de 13 et 15 Å.

La première, de forme plutôt ovale, est formée de douze lanternes de $\text{Zn}(\text{II})$ et de six tectons **39** ou **40** (cage 1, Figure 12-A). Elle peut être vue comme constituée de deux sommets des trois nœuds métalliques chacun et d'une ceinture en comprenant six. Ainsi, chaque tecton **39** ou **40** connecte deux lanternes d'un sommet avec deux lanternes de la ceinture *via* ses quatre fonctions carboxylate.

La deuxième, plutôt sphérique, est composée de deux sommets de trois lanternes chacun et de six tectons organiques (cage 2, Figure 12-B). Chaque tecton **39** ou **40** interconnecte deux nœuds métalliques appartenant à un sommet différent, *via* deux de ses quatre fonctions carboxylate.

Dans les édifices, les sommets des cages 2 sont en fait les sommets des cages 1. Il en résulte la formation d'un réseau 1-D par l'alternance de ces deux types de cages (Figure 13-A et 13-C).

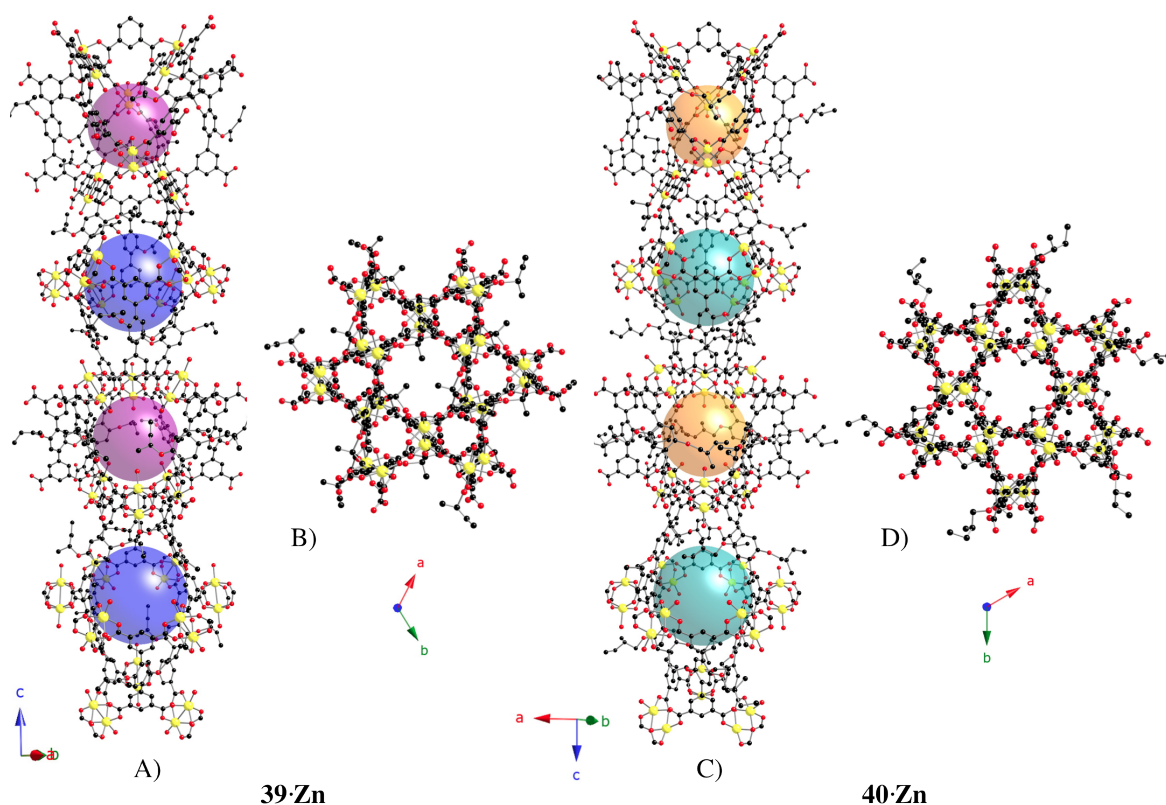


Figure 13 : Portions des structures cristallines de $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$, montrant l'alternance des deux types de cages formant des réseaux 1-D (A et C) et leur vue selon l'axe c (B et D).

Les tectons des cages 2 possèdent chacun deux sites carboxylate vacants, qui permettent d'interconnecter ces réseaux 1-D dans les deux directions de l'espace restantes. Il en résulte la formation de réseaux 3-D présentant des canaux chiraux 1-D de taille différente (Figure 14). L'espace vide accessible aux solvants est de 53 % pour $39\cdot\text{Zn}$ et de 52 % pour $40\cdot\text{Zn}$ (logiciel PLATON).

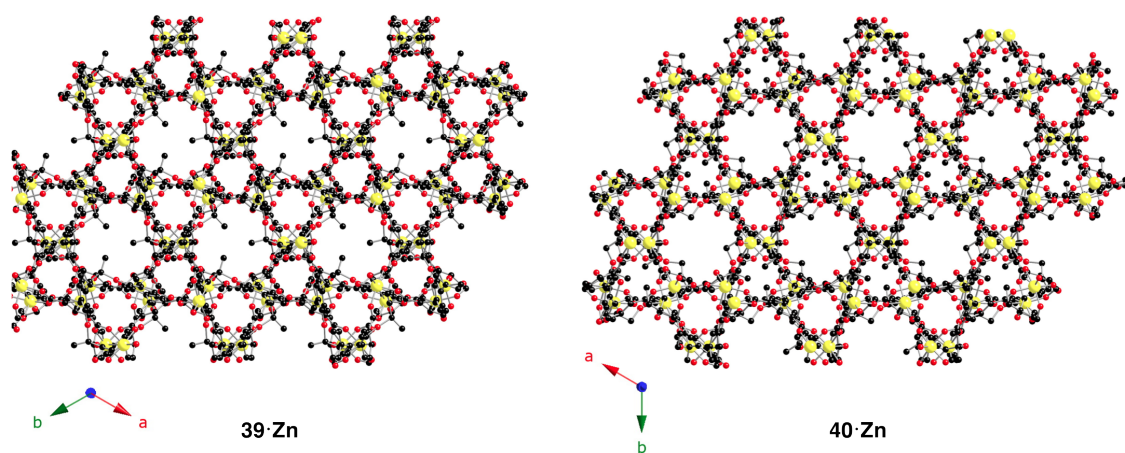


Figure 14 : Portions des structures cristallines de $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$ montrant la porosité des cristaux.

Les cristaux de **39·Zn** et **40·Zn** ont été préparés dans des quantités suffisantes pour analyser, d'une part, leur pureté de phase par DRXP et, d'autre part, leur stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans les deux cas, les diagrammes de poudres obtenus confirment que les conditions utilisées pour leur préparation permettent l'obtention de cristaux homochiraux purs. Les diagrammes de poudre des deux matériaux sont en accord parfait avec ceux simulés à partir des structures cristallines sur monocristal (Figure 15).

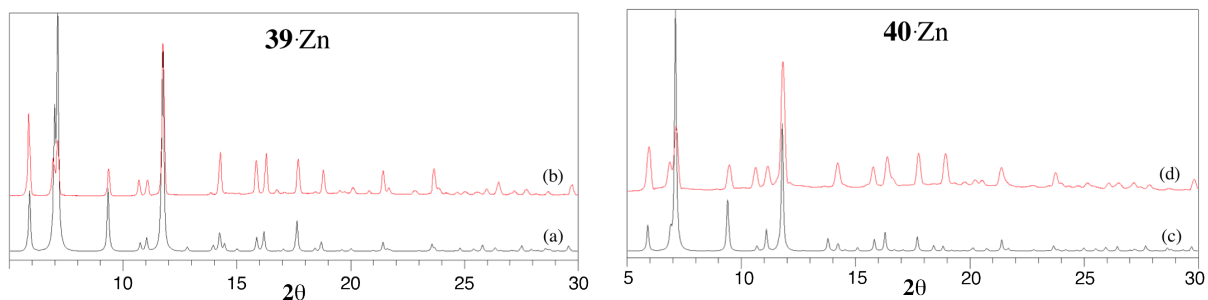


Figure 15 : Comparaison des diagrammes de poudre simulés (a et c) et obtenus (b et d) pour $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$.

Leur stabilité thermique a été analysée par ATG dans la gamme de température 25 °C - 600 °C (5°/min) et sous flux d'argon (Figure 16).

Pour **39·Zn**, plusieurs pertes de masses sont observées de 25 °C à 300 °C. Elles peuvent être attribuées au départ des molécules de solvants présentes dans les cavités de l'édifice et des molécules d' H_2O coordonnées aux cations métalliques. Au-delà de 300 °C, le matériau semble se décomposer.

Pour **40·Zn**, une première perte de masse de 25° à environ 190° est attribuée au départ des molécules de solvants. À partir de 300 °C, une perte de masse plus abrupte est attribuée à la décomposition du composé.

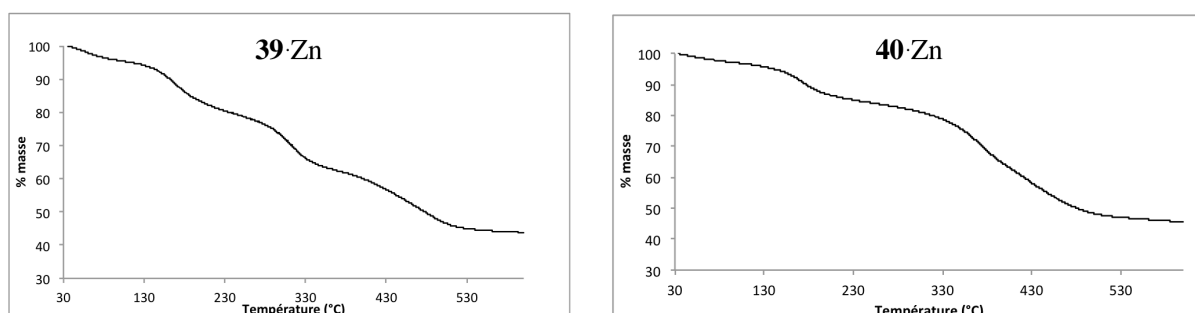


Figure 16 : Courbes des ATG de $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$.

Dans le but de confirmer que la structure cristalline de ces deux matériaux est maintenue une fois désolvatée, les poudres ont été lavées abondamment à l'acétone pour évacuer les molécules de DMF de cristallisation, puis séchées sous vide pendant 24h. Elles ont ensuite été analysées par DRXP. Dans les deux cas, les diagrammes obtenus permettent d'affirmer que les structures cristallines sont maintenues (Figure 17).

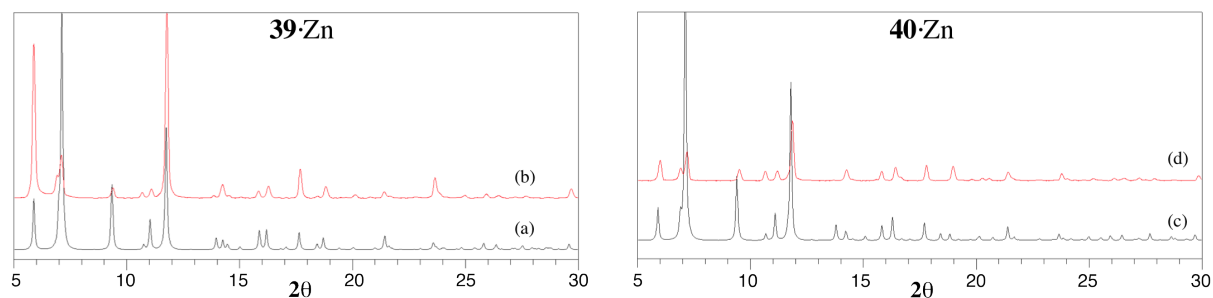


Figure 17 : Comparaison des diagrammes de poudre simulés (a et c) et obtenus après lavage et séchage sous vide (b et d) pour 39·Zn et 40·Zn.

c) Réseaux moléculaires 3-D 39·Cu et 40·Cu

Les sels de Cu(II) sont connus pour conduire à des architectures similaires à celles obtenues en utilisant du Zn(II). Les tectons **39** et **40** ont ainsi été combinés avec du Cu(NO₃)₂.

Par réaction de ces derniers respectivement dans le DMF à 85 °C et en présence d'une faible quantité d'HCl, des poudres polycristallines de **39·Cu** et **40·Cu** ont été obtenues après 24h. À ce jour, aucun monocristal n'a pu être obtenu.

Ces poudres ont été analysées, comme celles au Zn(II), par DRXP et par ATG.

S'attendant à des architectures similaires à **39·Zn** et **40·Zn**, les diagrammes de poudres obtenus ont été comparés aux diagrammes simulés de ces derniers (Figure 18). Au vu des diffractogrammes obtenus, il est raisonnable d'affirmer que **39·Cu** et **40·Cu** sont *isostructuraux* à **39·Zn** et **40·Zn** et sont donc des matériaux homochiraux et poreux.

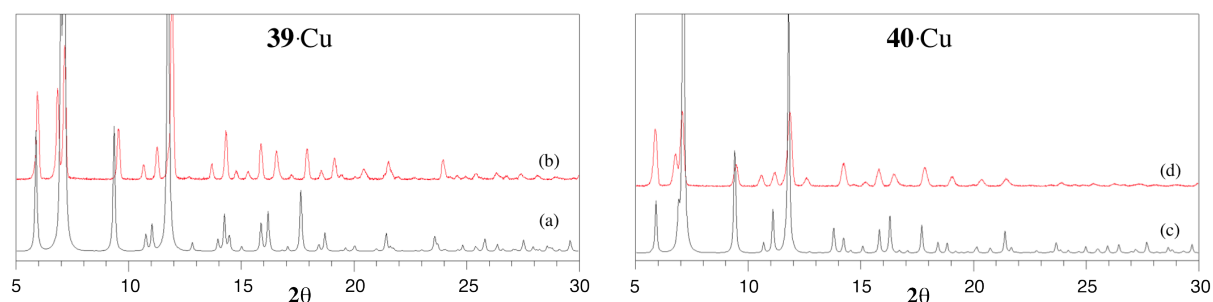


Figure 18 : Comparaison des diagrammes de poudres simulés de 39·Zn et 40·Zn (a et c) et observés pour 39·Cu et 40·Cu (b et d).

Comme précédemment, leur stabilité thermique a été étudiée dans la gamme de température 25 °C - 600 °C (Figure 19). Les deux courbes obtenues par ATG montrent une perte de masse de 25 °C à 320 °C qui est attribuée au départ des molécules de solvants (DMF, H₂O coordinée). Après 330 °C, une perte de masse abrupte est observée. Elle est attribuée à la décomposition des composés.

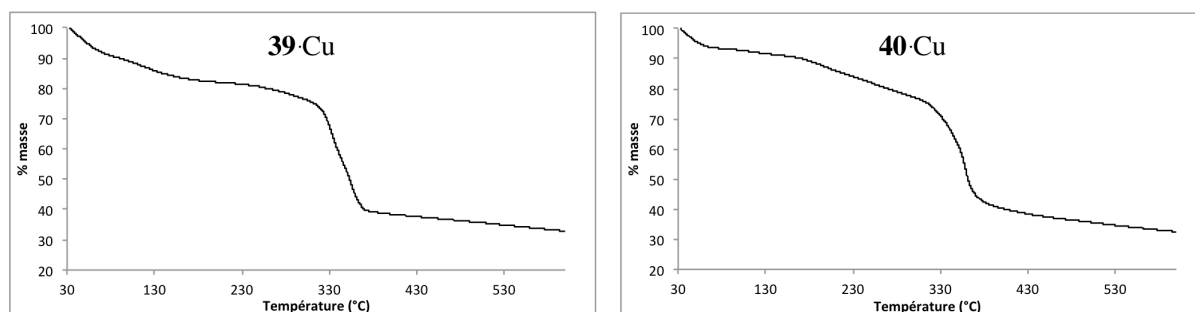


Figure 19 : Spectres des ATG de 39·Cu et 40·Cu.

Comme pour 39·Zn et 40·Zn les poudres polycristallines ont été lavées abondamment à l'acétone, puis séchées sous vide pendant une nuit. Dans les deux cas, les diagrammes de poudres obtenus confirment le maintien des structures cristallines (Figure 20).

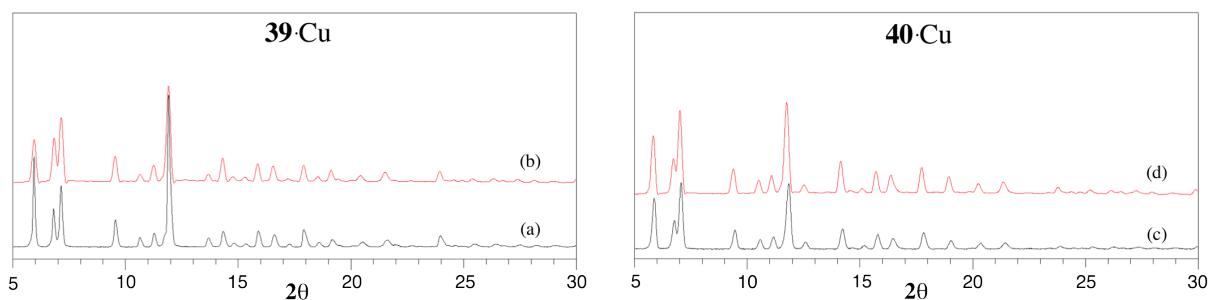


Figure 20 : Comparaison des diagrammes de poudre avant séchage (a et c) et après séchage (b et d) pour 39·Cu et 40·Cu.

d) Réseaux moléculaire 3-D 39·Co et 40·Co

Les tectons **39** et **40** ont également été combinés avec du Co(II). Ainsi, par réaction de ces derniers respectivement avec du Co(NO₃)₂ dans le DMF à 100 °C et en présence d'une faible quantité d'HCl, des monocristaux ont été obtenus après 24h. Leur analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de réseaux de coordination 3-D.

Ces derniers cristallisent tous deux dans le groupe d'espace chiral *P2₁*. Les cristaux sont composés des tectons chiraux **39** ou **40**, de cations Co²⁺, de molécules de DMF coordonnant les cations métalliques et de molécules de DMF libres. Ces dernières ne forment pas d'interaction spécifique avec les réseaux.

Dans les édifices, les nœuds métalliques sont des dimères de Co(II) mais non de type lanterne comme observé plus haut. Les deux cations Co^{2+} de ces motifs ne sont pas équivalents car leur sphère de coordination est différente.

Les deux cations d'un motif sont pontés par trois unités monoanioniques carboxylate appartenant à trois tectons **39** ou **40**, *via* des liaisons O-Cu allant de 1,95 à 2,12 Å. Les distances Co-Co au sein d'un nœud sont de 3,67 Å pour **39**·Co et de 3,76 Å pour **40**·Co (Figure 21-A et 21-C).

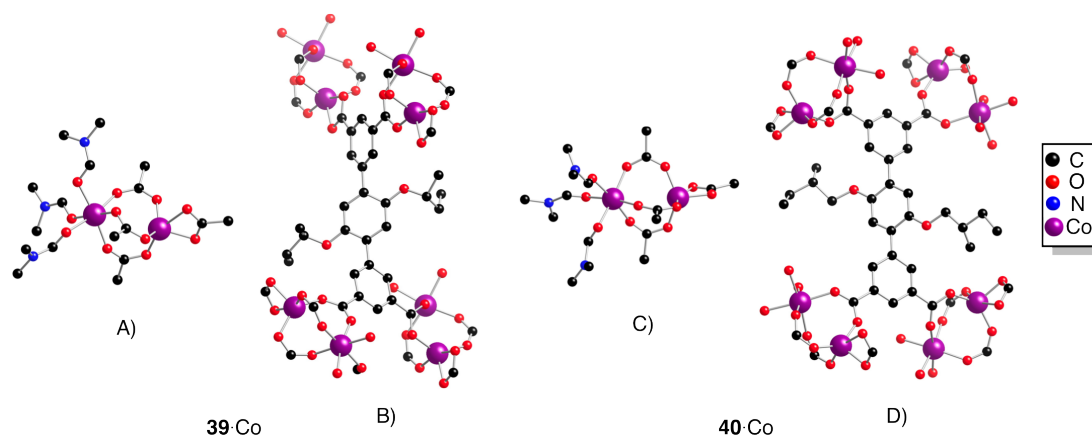


Figure 21 : Portions des structures cristallines de **39·Co et **40**·Co montrant les nœuds métalliques (A et C) et leur interconnexion par les tectons (B et D).**

La sphère de coordination d'un des deux cations est complétée par trois molécules de DMF, *via* des liaisons O-Co de 2,10 à 2,16 Å (Figure 21-A et 21-C).

L'autre cation est coordonné par une unité chélatante carboxylate d'un tecton *via* des liaisons O-Co de 1,99 à 2,41 Å.

La structure 3-D des réseaux est assurée par les tectons organiques qui interconnectent chacun quatre nœuds métalliques *via* leurs quatre fonctions carboxylate (Figure 21-B et 21-C).

Dans les deux cas, les systèmes obtenus ne présentent malheureusement pas de porosité exploitable (Figure 22).

De la poudre cristalline de **40**·Co a cependant pu être obtenue et caractérisée par DRXP. Elle présente une seule phase cristalline (*cf.* partie cristallographique, page 254).

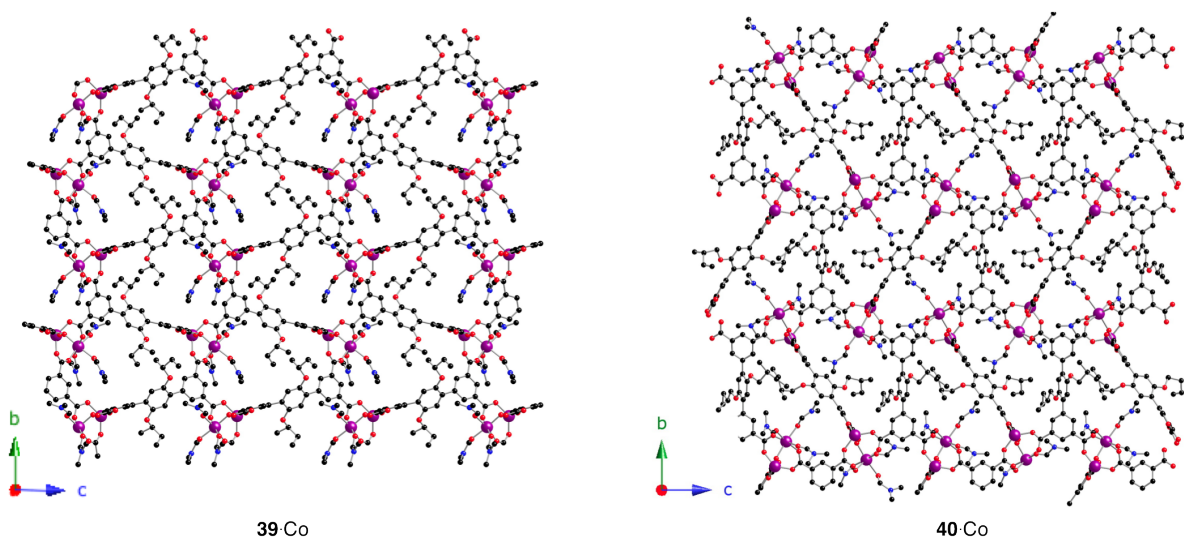


Figure 22 : Portions des structures cristallines de 39·Co et 40·Co montrant leur architecture 3-D.

e) Discussion et conclusion

Dans cette partie, des tectons chiraux possédant deux ou quatre fonctions acide carboxylique ont été combinés avec des sels de Zn(II), de Cu(II) et de Co(II).

Les tectons possédant deux unités de type carboxylate à leur périphérie (tectons **33** à **36**) n'ont pas conduit à ce jour à la formation de réseaux homochiraux poreux.

Par contre, les tectons **39** et **40**, dotés de quatre fonctions acide carboxylique, ont permis l'obtention de matériaux cristallins poreux et robustes par combinaison avec du Zn(II) et du Cu(II). La stabilité de ces derniers a été étudiée par DRXP et par ATG.

Des études de stockage de gaz et d'adsorption de molécules chirales sont actuellement en cours en collaboration avec le groupe du Pr. Comotti à Milan.

Des premières analyses par BET ont été conduites avec les poudres cristallines de **39·Cu** et **40·Cu**. Les deux matériaux ont montrés des *isothermes* d'adsorption de type I pour N₂ avec des aires de surfaces d'environ 1000 m²/g. Les quantités maximales adsorbées de N₂ sont d'environ 250 cm³/g à 77K (Figure 23-A).

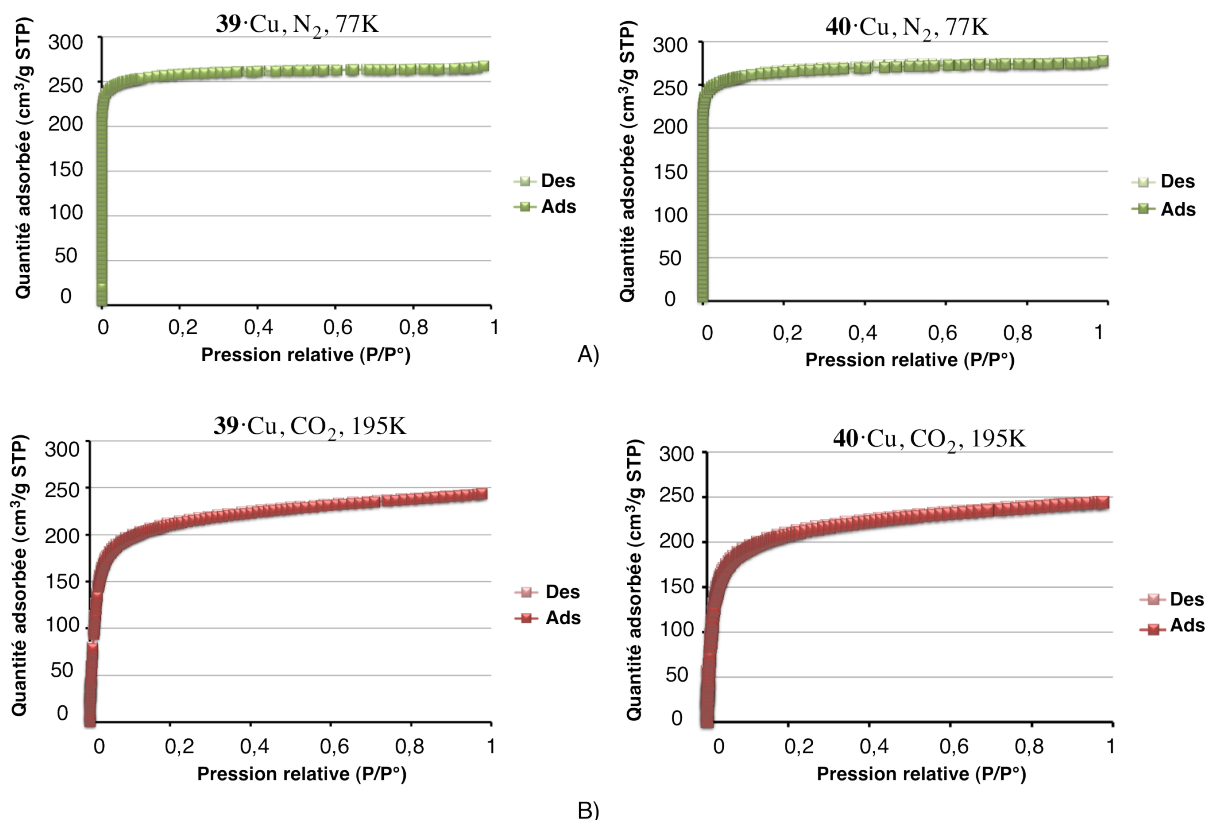


Figure 23 : Isothermes d'adsorption de 39·Cu et 40·Cu pour N₂ (A) et pour CO₂ (B).

Les *isothermes* d'adsorption de CO₂ montrent des profils de type Langmuir avec des valeurs maximales adsorbées d'environ 250 cm³/g à 195K (Figure 23-B).

De notre côté, nous essayons actuellement d'inclure sélectivement un énantiomère dans les cavités des cristaux à partir d'un racémate. Pour ce faire, des mélanges racémiques de petites molécules d'alcool ont été sélectionnés.

Deux approches sont envisagées :

- la première, est d'ajouter un racémate directement dans le milieu réactionnel des cristallisations. Les monocristaux résultants seront ensuite analysés par diffraction des rayons X sur monocristal. Si le système est énantiosélectif, un seul énantiomère devrait être localisé au sein des cavités.

- la deuxième, qui est séquentielle, est d'isoler dans un premier temps des monocristaux, de les désolvater, puis de les immerger dans un mélange racémique. De même, l'inclusion sélective d'un énantiomère sera étudiée par diffraction des rayons X sur monocristal.

Ces études sont en cours.

2. Systèmes à deux composants

Dans un premier temps, la formation de réseaux mixtes a été envisagée en combinant les tectons chiraux **33** à **36**, dotés de deux acides carboxyliques, respectivement avec du DABCO, de la pyrazine ou de la 4,4'-bipyridine (piliers neutres) en présence de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun monocristal de qualité satisfaisante pour la diffraction des rayons X n'a pu être obtenu.

De ce fait, la formation de telles architectures a été envisagée différemment. Au lieu d'introduire la chiralité *via* les tectons dotés d'acides carboxyliques, nous avons décidé de l'introduire *via* les tectons neutres jouant le rôle de piliers. Ainsi, les tectons chiraux possédant des unités 4-pyridine coordinantes qui ont été présentés dans le chapitre 1 semblent être des candidats de choix.

Ils ont été combinés respectivement avec du biphenyle 4,4'-dicarboxylique acide (BPDA) en présence de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Des monocristaux de qualité satisfaisante ont été obtenus par réaction du tecton **9** avec BPDA en présence de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans le DMF à 120 °C.

Le réseau obtenu, noté ici **9**·Zn·BPDA, est 3-D et cristallise dans le groupe d'espace chiral *PI* (Figure 24). Le cristal est composé de tectons neutres **9**, de tectons BPDA chargés et de cations Zn^{2+} . Aucune molécule de solvant n'est présente dans la structure.

Comme attendu, les nœuds métalliques sont des lanternes de Zn(II). Leurs deux cations Zn^{2+} sont pontés par quatre unités carboxylate appartenant à quatre tectons BPDA distincts, *via* des liaisons de coordination O-Zn de 1,99 à 2,05 Å. La distance entre les deux centres Zn^{2+} est de l'ordre de 2,97 Å. La sphère de coordination de chaque cation est complétée par un tecton **9** *via* une liaison N-Zn de 2,03 Å (Figure 24).

Chaque tecton BPDA interconnecte deux nœuds métalliques *via* ses deux fonctions carboxylate conduisant à la formation d'un réseau 2-D de type grille avec des distances lanterne-lanterne de 14.9 à 15.1 Å.

La structure 3-D est ainsi obtenue par les tectons bis-monodentates **9** qui jouent le rôle de piliers et interconnectent ces réseaux (Figure 24). La distance entre deux lanternes selon cet axe est de 15,4 Å.

Concernant les tectons **9**, ils adoptent la même orientation relative dans tout le cristal.

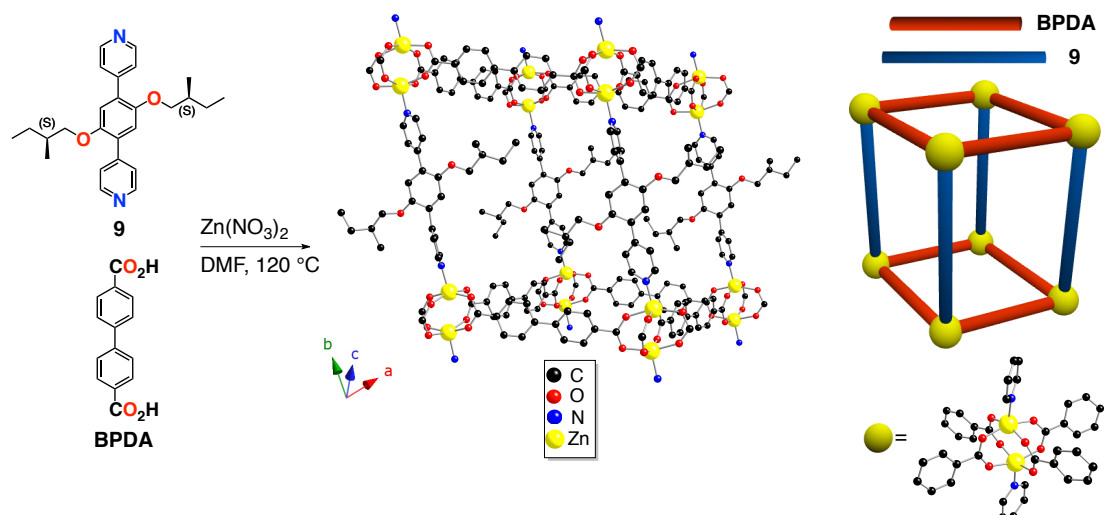


Figure 24 : Portion de la structure cristalline de 9·Zn·BPDA montrant l'interconnexion des réseaux 2-D par les piliers chiraux 9 et sa représentation schématique.

Au sein du cristal, les larges cavités d'un réseau sont occupées par deux autres réseaux 3-D indépendants conduisant à de l'interpénétration d'ordre 3 (Figure 25). Ce phénomène bloque malheureusement toute forme de porosité. Le système obtenu se révèle compact.

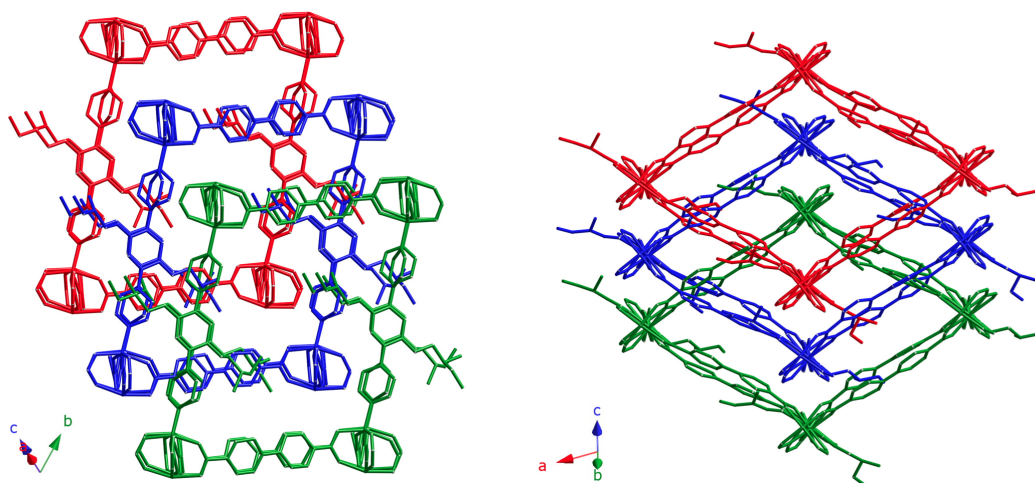


Figure 25 : Portions de la structure cristalline de 9·Zn·BPDA montrant le phénomène d'interpénétration d'ordre 3 au sein du cristal.

Ce matériau a été caractérisé par DRXP. Il présente une unique phase cristalline (*cf.* partie cristallographique, page 254).

III. Tectons semi-rigides pour la formation d'architectures chirales

Comme décrit dans l'introduction de ce chapitre, l'obtention de polymères de coordination chiraux a été envisagée en utilisant non plus des tectons chiraux rigides mais des tectons semi-rigides. Ils ont été préparés à partir de l'*isommanide*.

A. Synthèse des tectons

Pour ce travail, trois tectons chiraux dotés de deux ou quatre fonctions acide carboxylique ont été préparés.

La première étape pour leur obtention est l'activation des deux fonctions –OH de l'*isomannide* en groupements partants de type tosylate (Figure 26). Ainsi, selon une procédure décrite dans la littérature,^[51] la réaction de l'*isomannide* avec du TsCl dans la pyridine, a permis d'obtenir l'intermédiaire **41** avec un rendement de 93 %.

L'étape suivante est l'introduction des dérivés de type phénole dotés de fonctions ester carboxylique *via* des réactions de substitution nucléophile (S_N2) (Figure 26). Par réaction de **41** respectivement avec le 4- ou le 3-hydroxybenzoate d'éthyle, en présence de Cs₂CO₃ dans le DMF à 100 °C, les intermédiaires **42** et **43** ont été obtenus avec des rendements de l'ordre de 80 %. L'intermédiaire **44** a, quant à lui, été obtenu par réaction de **41** avec le 5-hydroxyisophtalate de diméthyle dans les mêmes conditions. Le rendement est de 76 %.

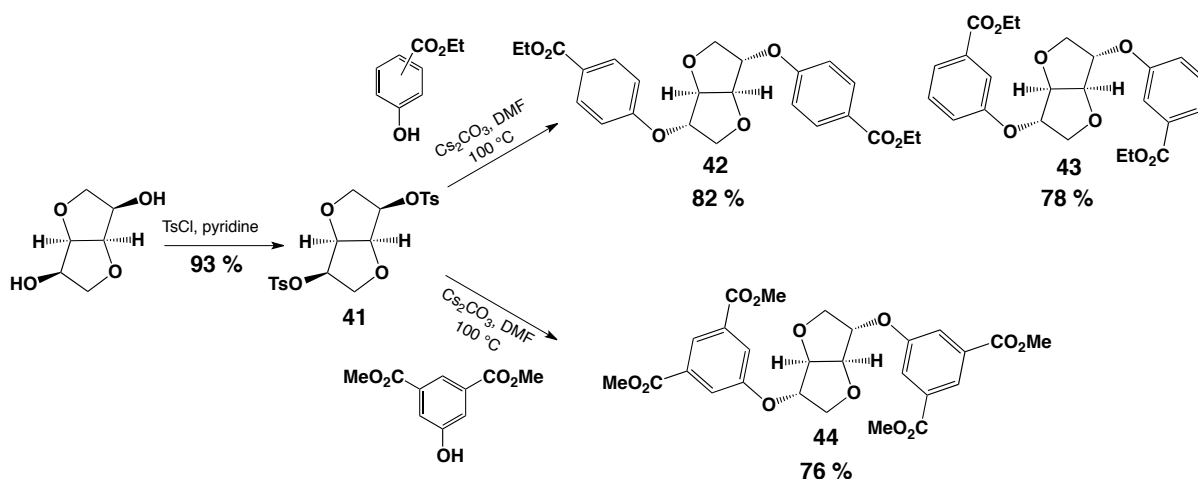


Figure 26 : Schéma réactionnel pour la préparation des intermédiaires 42, 43 et 44.

L'inversion de configuration des deux centres stéréogènes subissant les attaques nucléophiles a été confirmée, comme décrit dans la littérature, par RMN du proton et du carbone.^[52-54] L'ossature résultante est alors appelée *isoidide* et non plus *isomannide*.

La dernière étape est la transformation des esters carboxyliques en acides carboxyliques. Par réaction des intermédiaires **42**, **43** et **44** respectivement avec KOH dans un mélange H₂O/THF suivi d'une acidification avec du HCl, les tectons cibles ont été isolés avec des rendements de 97 % pour **45**, 96 % pour **46** et 83 % pour **47** (Figure 27).

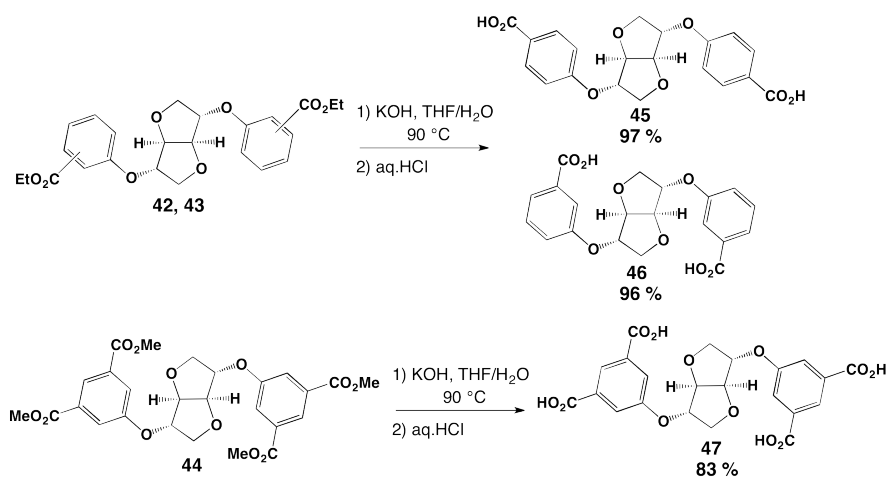


Figure 27 : Schéma réactionnel pour l'obtention des tectons 45, 46 et 47.

Par rapport aux tectons rigides chiraux présentés plus haut, qui nécessitent tout d'abord la préparation des intermédiaires chiraux **5** et **6**, ici, les synthèses se font en trois étapes à partir de réactifs très peu onéreux et accessibles commercialement en grandes quantités (100 g). De plus, la purification des produits fait uniquement intervenir des processus de précipitation et de lavage. De ce fait, les tectons peuvent être préparés aisément en grandes quantités.

B. Polymères de coordination chiraux

Les tectons **45**, **46** et **47** ont été combinés respectivement avec du Zn(NO₃)₂, du Cu(NO₃)₂ et du Co(NO₃)₂. Les résultats obtenus sont présentés ci-après.

1. Réseau moléculaire 2-D 45·Co

Par réaction du tecton **45** avec du Co(NO₃)₂ dans un mélange DMF/EtOH à 110 °C, quelques monocristaux ont été obtenus après 48h de chauffage. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation d'un polymère de coordination 2-D.

Le réseau, qui cristallise dans le groupe d'espace chiral *P2*₁ est composé de tectons **45**, de cations Co²⁺ et de molécules de DMF coordonnées aux cations métalliques. Aucune molécule de solvant libre n'est présente dans le cristal.

Les nœuds métalliques du réseau sont des lanternes de Co(II) (Figure 28-B). Deux cations Co²⁺ sont pontés par quatre fonctions carboxylate appartenant à quatre tectons **45** distincts *via* des liaisons de coordination O-Co de 2,01 à 2,08 Å. La distance Co-Co au sein d'un motif est de 2,81 Å. La sphère de coordination de chaque Co²⁺ est complétée par une molécule de DMF *via* une liaison O-Co de l'ordre de 2,05 Å (Figure 28-B).

Chaque tecton **45** interconnecte deux nœuds métalliques *via* ses deux fonctions carboxylate conduisant au réseau 2-D (Figure 28-A).

Dû à la forme en toit adoptée par l'ossature *isoidide* des tectons, ces réseaux présentent une géométrie de type grille mais avec une surface ondulée.

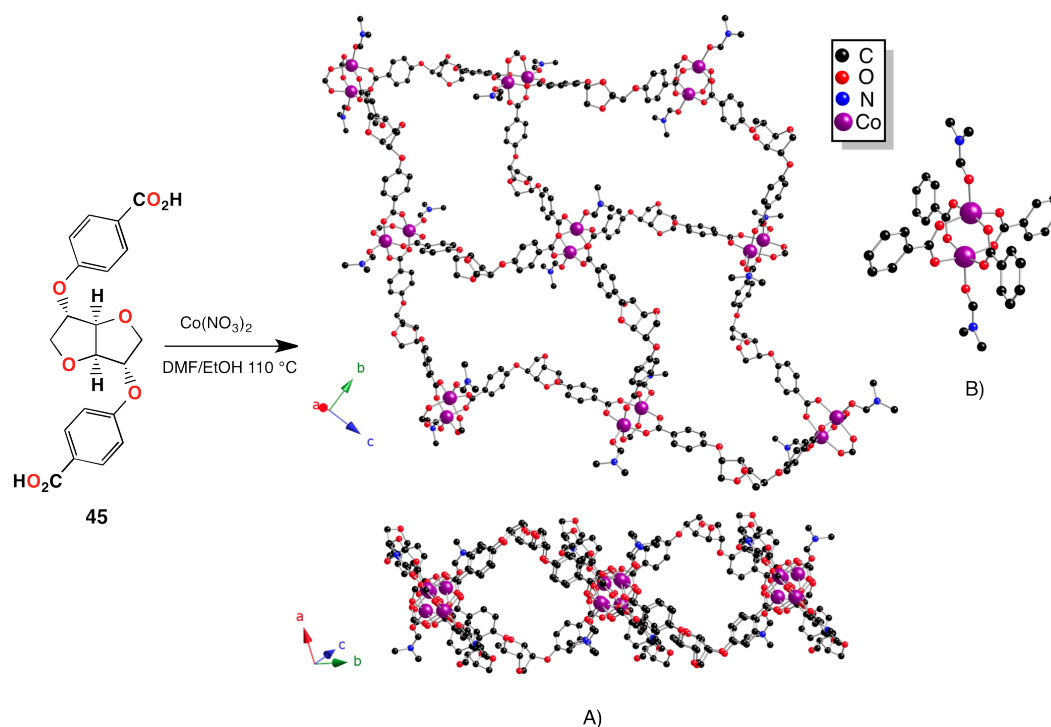


Figure 28 : Portions de la structure cristalline du réseau 2-D $45 \cdot \text{Co}$ selon deux vues (A) et d'un nœud métallique (B).

Au sein du cristal, les réseaux successifs s'empilent de façon parallèle décalée sans interaction spécifique entre eux conduisant malheureusement à un système compact (Figure 29).

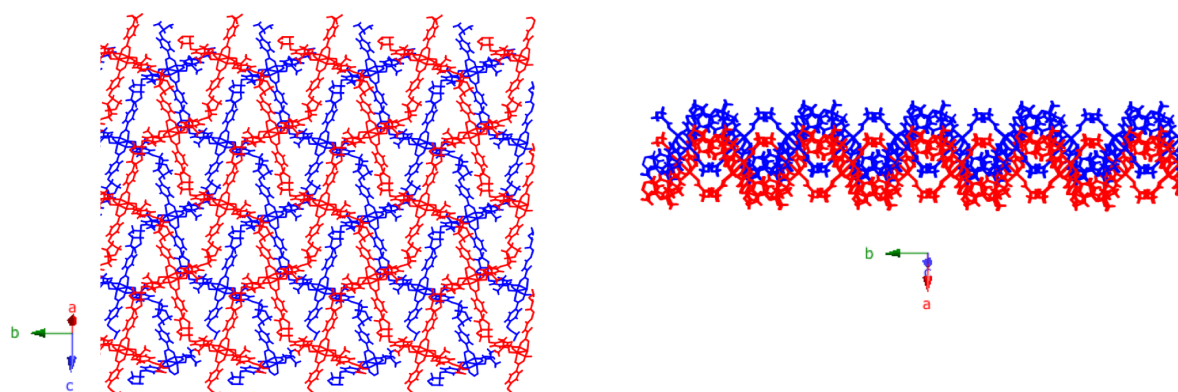


Figure 29 : Portions de la structure cristalline de $45 \cdot \text{Co}$ montrant le compactage au sein du cristal.

2. Réseau moléculaire 3-D 47·Zn

En combinant le tecton **47** avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans le DMF à 100 °C, des monocristaux ont été obtenus après 24h de chauffage. L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation d'un polymère de coordination présentant une architecture similaire à $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$ (*cf.* partie II. C. 1. b.). Cependant, sa structure cristallographique n'a à ce jour pas pu être finalisée car l'ossature *isoidide* des tectons chiraux n'a pas pu être localisée et modélisée. De ce fait, le groupe d'espace ainsi que les distances précises des liaisons ne seront pas données ici. Les nœuds de construction ainsi que leur interconnexion par les unités carboxylate des tectons, qui eux ont pu être résolus, permettent cependant de rendre compte de l'architecture globale du système.

Les nœuds métalliques au sein de l'édifice sont des lanternes de $\text{Zn}(\text{II})$. Comme pour $39\cdot\text{Zn}$ et $40\cdot\text{Zn}$, le réseau est formé de deux motifs répétitifs en forme de cage de taille différente, qui s'alternent selon l'axe *a* formant des réseaux 1-D. Ces derniers sont interconnectés par les tectons organiques des cages 2 possédant chacun deux sites carboxylate vacants. Il en résulte la formation d'un cristal poreux présentant deux types de canaux 1-D de diamètre différent (Figure 30).

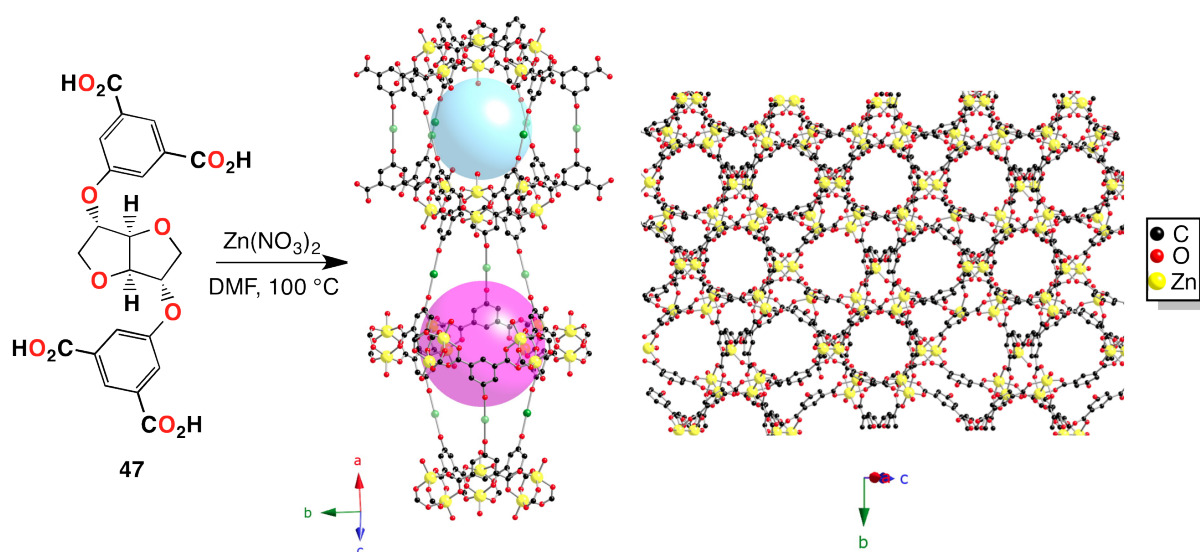


Figure 30 : Portions de la structure cristalline préliminaire de $47\cdot\text{Zn}$ montrant les deux motifs en forme de cage et la porosité du matériau. Les boules bleues et roses représentent le volume vide au sein des cages et ont des diamètres de 13 et 16 Å. Les sphères vertes modélisent les ossatures *isoidide*.

Bien que l'ossature *isoidide* des tectons n'ait pu être résolue dans la structure cristallographique, la distance observée entre les deux unités O-Ph d'un même tecton permet de rendre compte de la présence de cette dernière. En effet, en comparant cette distance

(Figure 31-A) avec celle observée dans la structure cristalline de **45**·Co (Figure 31-B), on s'aperçoit qu'elles sont identiques (4.84 et 4.88 Å).

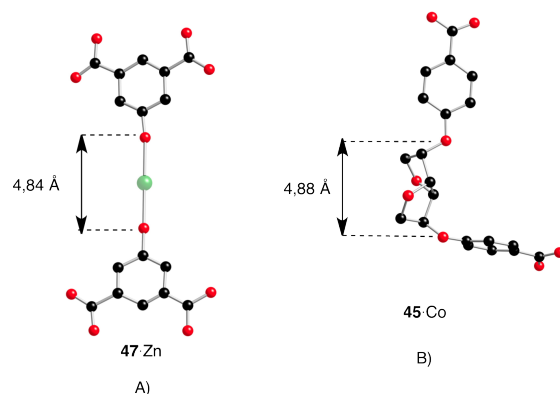


Figure 31 : Portions des structures cristallines de **47·Zn (A) et **45**·Co (B) montrant la distance entre deux unités O-Ph d'un même tecton.**

Malheureusement, malgré les nombreuses tentatives de cristallisation, aucun monocristal permettant d'obtenir une structure cristallographique définitive n'a pu être obtenu.

3. Réseau moléculaire 3-D **47**·Cu

Le tecton **47** a été combiné avec du Cu(NO₃)₂ dans le DMF à 85 °C et en présence d'une faible quantité d'HCl. Des monocristaux ont été obtenus après 24h de chauffage mais de qualité insuffisante pour la diffraction des rayons X sur monocristal.

Cependant, ces derniers ont été analysés par DRXP. S'attendant à la même architecture que **47**·Zn (type NbO), le diffractogramme obtenu a été comparé au diffractogramme simulé de **47**·Zn (Figure 32). Comme attendu, les deux diffractogrammes sont en accords confirmant que **47**·Cu est *isostructural* à **47**·Zn.

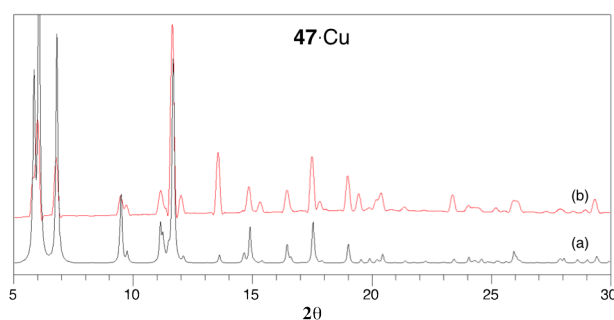


Figure 32 : Comparaison du diagramme de poudre simulé de **47·Zn (a) et de celui observé pour **47**·Cu (b).**

4. Discussion et conclusion

Dans cette partie, trois tectons chiraux semi-rigides ont été préparés et combinés avec des sels de Zn(II), de Cu(II) et de Co(II).

Un polymère de coordination chiral 2-D a été obtenu en combinant le tecton **45** avec du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Dû au compactage au sein du cristal, ce dernier ne présente malheureusement pas de propriété de porosité

L'utilisation du tecton **47**, a permis l'obtention de cristaux par combinaison avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ et du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (**47**·Zn et **47**·Cu). Ces deux matériaux présentent une architecture 3-D poreuse de type NbO fort intéressante. Des études complémentaires sont à effectuer pour confirmer la présence de l'ossature *isoidide* dans les édifices 3-D. L'analyse des poudres polycristallines par RMN peut être une méthode de choix pour y parvenir. Ces dernières étant insolubles dans la plupart des solvants organiques, la RMN du solide est à envisager. Cependant, il est également possible de dissoudre ces poudres dans un mélange $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}/\text{DMSO-d}_6$ visant à détruire la structure du réseau, mais permettant de visualiser les tectons organiques par RMN en solution. Finalement, leur étude pour des processus énantiosélectifs et pour du stockage de gaz reste à mener.

IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de nouveaux tectons chiraux possédant des sites coordinants de type carboxylate. Ces derniers sont soit rigides soit semi-rigides et possèdent deux ou quatre sites de reconnaissance orientés de façon divergente. Leur utilisation pour la formation de polymères de coordination chiraux a été étudiée de deux façons.

La première, basée sur des systèmes à un composant organique, a permis l'obtention de quatre matériaux cristallins homochiraux et robustes, présentant des propriétés de porosité intéressantes (**39**·Zn, **39**·Cu, **40**·Zn et **40**·Cu). Les méthodes de cristallisation employées étant reproductible, ils ont pu être préparés en de quantités appréciables (~ 200 mg). Leur potentiel pour, à la fois du stockage de gaz, et des processus de reconnaissance énantiomériques sont actuellement en cours.

La deuxième, basée sur des systèmes à deux composants organiques (réseau mixte), a permis l'obtention d'un polymère de coordination homochiral robuste (**9**·Zn·BPDA). Cependant, dû au phénomène d'interpénétration ce dernier ne présente pas de propriété de porosité.

Chapitre 3 : Polymères de coordination chiraux à base d'acides carboxyliques

Finalement, selon les deux approches mises en pratique, l'utilisation de tectons organiques possédant des sites coordinants chargés, semble la mieux adaptée à la préparation de matériaux cristallins chiraux, poreux et surtout robustes.

- [1] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, *Nature*, **1999**, *402*, 276.
- [2] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, *Science*, **1999**, *283*, 1148.
- [3] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 281.
- [4] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519.
- [5] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 8571.
- [6] M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 319.
- [7] J. Kim, B. Chen, T. M. Reineke, H. Li, M. Eddaoudi, D. B. Moler, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8239.
- [8] S. Kitagawa, R. Kitaura, S.-i. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334.
- [9] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450.
- [10] L. Ma, C. Abney, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1248.
- [11] B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 1115.
- [12] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1232.
- [13] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105.
- [14] J.-R. Li, J. Sculley, H.-C. Zhou, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 869.
- [15] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1196.
- [16] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 11887.
- [17] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 626.
- [18] A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1284.
- [19] S. H. Jung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2005**, *26*, 880.
- [20] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, J. Gascon, *Cryst. Growth Des.*, **2012**, *12*, 3489.
- [21] W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn, *Chem. Commun.*, **2008**, 6336.
- [22] Y. Yoo, H.-K. Jeong, *Chem. Commun.*, **2008**, 2441.
- [23] M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann, F. Emmerling, *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 5216.
- [24] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, **2002**, *295*, 469.
- [25] A. P. Nelson, O. K. Farha, K. L. Mulfort, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *131*, 458.
- [26] T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 4917.
- [27] J. He, K.-K. Yee, Z. Xu, M. Zeller, A. D. Hunter, S. S.-Y. Chui, C.-M. Che, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 2940.
- [28] J. Park, D. Yuan, K. T. Pham, J.-R. Li, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *134*, 99.
- [29] Y. Zhao, H. Wu, T. J. Emge, Q. Gong, N. Nijem, Y. J. Chabal, L. Kong, D. C. Langreth, H. Liu, H. Zeng, J. Li, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 5101.
- [30] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7358.
- [31] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *130*, 1012.

- [32] Y.-G. Lee, H. R. Moon, Y. E. Cheon, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7741.
- [33] X.-S. Wang, S. Ma, P. M. Forster, D. Yuan, J. Eckert, J. J. López, B. J. Murphy, J. B. Parise, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7263.
- [34] K. K. Tanabe, C. A. Allen, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9730.
- [35] Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder, *Chem. Commun.*, **2009**, 1025.
- [36] Y. Yan, A. J. Blake, W. Lewis, S. A. Barnett, A. Dailly, N. R. Champness, M. Schröder, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 11162.
- [37] T. A. Makal, X. Wang, H.-C. Zhou, *Cryst. Growth Des.*, **2013**.
- [38] D. Zhao, D. Yuan, A. Yakovenko, H.-C. Zhou, *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 4196.
- [39] X. Rao, J. Cai, J. Yu, Y. He, C. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 6719.
- [40] Z. Wang, B. Zheng, H. Liu, P. Yi, X. Li, X. Yu, R. Yun, *Dalton Trans.*, **2013**.
- [41] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5033.
- [42] O. R. Evans, W. Lin, *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 2189.
- [43] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 12792.
- [44] H. Liu, Y. Zhao, Z. Zhang, N. Nijem, Y. J. Chabal, H. Zeng, J. Li, *Adv. Funct. Mat.*, **2011**, *21*, 4754.
- [45] S. Henke, A. Schneemann, A. Wütscher, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 9464.
- [46] Y.-X. Tan, Y.-P. He, J. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 9649.
- [47] D. H. Hong, M. P. Suh, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 9168.
- [48] X. Duan, J. Yu, J. Cai, Y. He, C. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, Z. Zhang, S. Xiang, M. O'Keeffe, B. Chen, G. Qian, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2043.
- [49] X. Lin, I. Telepeni, A. J. Blake, A. Dailly, C. M. Brown, J. M. Simmons, M. Zoppi, G. S. Walker, K. M. Thomas, T. J. Mays, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 2159.
- [50] T. K. Prasad, D. H. Hong, M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 14043.
- [51] S. Thiyagarajan, L. Gootjes, W. Vogelzang, J. Wu, J. van Haveren, D. S. van Es, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 383.
- [52] V. Kumar, C. E. Olsen, S. J. C. Schäffer, V. S. Parmar, S. V. Malhotra, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3905.
- [53] V. Kumar, C. Pei, C. E. Olsen, S. J. C. Schäffer, V. S. Parmar, S. V. Malhotra, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, *19*, 664.
- [54] M. D. R. Gomes da Silva, M. M. A. Pereira, *Carbohydr. Res.*, **2011**, *346*, 197.

/// Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sont centrés sur la conception de tectons organiques et leur association avec des centres métalliques, en vue de préparer des polymères de coordination chiraux pouvant servir comme matériaux fonctionnels pour des processus énantiosélectifs, en particulier la séparation chirale.

La formation de ces architectures périodiques à l'état cristallin résulte de combinaisons de tectons organiques optiquement purs avec divers sels de métaux de transition. Afin de générer des cristaux, différentes méthodes de cristallisation ont été mises au point. Au total, près d'une cinquantaine de réseaux de coordination chiraux ont été formés et étudiés.

Dans le premier chapitre, la synthèse de tectons rigides possédant deux substituants chiraux ainsi que deux sites coordinants neutres de type 4-pyridine a été présentée. Ces derniers ont par la suite été combinés avec des sels métalliques de type MXF_6 ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} et $\text{X} = \text{Si}$, Sn , Ti) connus pour former des réseaux cuboïdes poreux. Ainsi, par des techniques de diffusion liquide-liquide, des réseaux cuboïdes homochiraux ont été obtenus avec ZnSiF_6 et CoSiF_6 . Ces matériaux présentent des canaux 1-D et un volume vide accessible aux solvants d'environ 50 %. Ils semblent donc des candidats de choix pour des processus de séparation chirale. Cependant, malheureusement, ils sont instables. En effet, hors solution de cristallisation, leur structure cristalline est perdue de façon permanente. Des essais de cristallisation ont également été effectués avec des sels de Cu(II) pour obtenir des matériaux robustes. Les conditions employées n'ont malheureusement pas permis l'obtention de matériau cristallin. Nous testons actuellement d'autres méthodes de cristallisation avec les sels métalliques de CuSiF_6 , CuSnF_6 et CuTiF_6 .

Dans le deuxième chapitre, la formation de réseaux poreux résultant de combinaisons de ces mêmes tectons avec d'autres sels métalliques (HgCl_2 , $\text{Cd(NO}_3)_2$, CoX_2 , NiCl_2 ...) a été discutée. Des polymères de coordination homochiraux 1-D et 2-D ont été obtenus. Dans un cas ($\mathbf{18} \cdot \text{NiCl}_2$), un cristal poreux présentant un volume vide accessible aux solvants de 51% a été obtenu. Cependant, encore une fois, ce dernier est instable hors solution.

Par la suite, d'autres tectons rigides différant par la position et le nombre de leurs sites coordinants ont été préparés (unités 3-pyridine et pyrimidine). De la même manière, ils ont été combinés avec des sels métalliques conduisant à des polymères de coordination 1-D et 2-D. Dans certains cas, dû au compactage au sein des cristaux et par le biais d'interactions de plus faible énergie que la liaison de coordination (π - π , liaisons H), des réseaux de plus haute

Conclusion générale

dimensionnalité ont pu être mis en évidence. Dans un cas ($20 \cdot \text{CoBr}_2$), un cristal poreux a été obtenu mais malheureusement, encore une fois, il se révèle instable hors solution.

Finalement, deux autres tectons chiraux semi-rigides basés sur une ossature *isomannide* et dotés d'unités 4-pyridine ou 3-pyridine coordinantes ont été présentés. Ils ont été combinés avec une large gamme de sels métalliques. Seule l'utilisation d'un sel d'Ag(I) a permis l'obtention de monocristaux. Le réseau moléculaire obtenu est formé de métallamacrocycles chiraux interagissant au sein du cristal par liaisons Ag-Ag (d^{10} - d^{10}). Aucun cristal poreux n'a cependant pu être obtenu avec ces tectons.

Enfin, dans le dernier chapitre, la synthèse de tectons chiraux rigides et semi-rigides dotés de deux ou quatre unités de type acide carboxylique à leur périphérie a été présentée. Ces derniers ont par la suite été combinés avec du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ par des réactions à chaud en solution. Des réseaux de coordination homochiraux 3-D robustes (systèmes à un composant) présentant des propriétés de porosité intéressantes ont été obtenus par réaction des tectons possédant quatre unités carboxylate coordinantes avec du Zn(II) et du Cu(II). Ces matériaux présentent des volumes vides accessibles aux solvants de l'ordre de 50 % et sont fort prometteurs pour, d'une part, du stockage de gaz et, d'autre part, pour des processus de reconnaissance énantiosélectifs. Des études sont actuellement en cours au laboratoire pour mettre en évidence l'inclusion sélective d'un énantiomère au sein des cavités des cristaux. Des études de stockage de gaz et d'adsorption de molécules chirales sont également conduites en collaboration avec le groupe du Pr. A. Comotti à Milan. D'autres tectons similaires, mais dotés de connecteurs de plus grande taille entre l'ossature et les sites coordinants sont en cours de préparation. Leur combinaison avec du Zn(II) et du Cu(II) devrait conduire à la formation d'architectures chirales poreuses possédant des cavités de taille plus importante permettant ainsi le passage de molécules de plus grande taille ; paramètre important pour la séparation chirale.

Différemment, un système homochiral mixte 3-D à base de Zn(II) a été obtenu en combinant un tecton rigide possédant deux acides carboxyliques et un tecton bis-monodentate doté d'unités 4-pyridine coordinantes (pilier). Le matériau se révèle robuste mais dû au phénomène d'interpénétration, il ne possède pas de propriété de porosité apparente. D'autres tectons, permettant de surmonter ce problème sont actuellement en cours de synthèse. De plus, il pourrait être intéressant de combiner des tectons optiquement purs chargés et neutres selon cette stratégie. La chiralité des réseaux résultants sera ainsi modulée à la fois par celle des tectons chargés et celle des piliers neutres.

/// Experimental part

I. General

A. Solvents and reagents

All commercially available reagents were used as received without any purification.

Tetrahydrofuran (THF) was distilled over Na/benzophenone. Dichloromethane was distilled over P₂O₅ and Et₃N over KOH.

All other solvents, except for chromatographic separations, were purchased and used as analytical grades.

B. Instruments

¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra were recorded at 25 °C on Bruker AV300 (300 MHz) Bruker AV400 (400 MHz) or Bruker AV500 (500 MHz) spectrometers in deuterated solvents with the residual solvent peak used as the internal reference. The abbreviations for specifying the multiplicity of ¹H-NMR signals are defined as follows: s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublet, ddd = doublet of doublet of doublets, t = triplet, m = multiplet, br = broad. Coupling constants are given in Hertz and chemical shifts in ppm.

Elemental analyses were performed on a Thermo Scientific Flash 2000 by the "Service Commun de Microanalyse" of the University of Strasbourg.

Polarimetric measurements were performed on a Perkin Elmer spectrometer (model 341).

Thermo gravimetric analysis (TGA) were performed on a Pyris 6 TGA Lab System apparatus (Perkin-Elmer), using a N₂ flow of 20 mL/min and a heat rate of 5°/min.

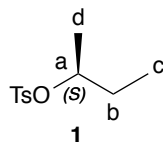
Melting points were measured in capillary on Stuart Scientific Melting Point SMP-1 apparatus.

Mass spectra were performed by the "Service de Spectrométrie de Masse" of the University of Strasbourg.

II. Synthesis of organic compounds

A. Compounds of chapter 1

Compound 1



To a stirred solution of (*S*)-(+)-2-butanol (2 mL, 22 mmol) in CH₂Cl₂ (50 mL) were added DMAP (268 mg, 2.2 mmol, 0.1 eq) and Et₃N (6 mL, 44 mmol, 2 eq). To the mixture, a solution of TsCl (4.35 g, 22 mmol, 1 eq) in CH₂Cl₂ (50 mL) was added dropwise over 30 min. The reaction mixture was stirred overnight at RT and the resulting yellowish solution was washed with H₂O (100 mL) and aq. NaHCO₃ (10 %, 2 x 100 mL). The organic layer was dried over MgSO₄ and the solvent was removed under reduced pressure affording a yellowish oil. The latter was purified by column chromatography (SiO₂, eluent: cyclohexane/ CH₂Cl₂ 4:1 then 1:1) affording compound **1** as a colorless oil (3.9 g, 79% yield).

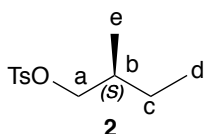
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 7.71 (d, 2H, H_{Ph}, ³J = 8.3 Hz), 7.23 (d, 2H, H_{Ph}, ³J = 8.1 Hz), 4.49 (m, 1H, H_a), 2.35 (s, 3H, (CH₃)_{Ph}), 1.55-1.43 (m, 2H, H_b), 1.16 (d, 3H, H_d, ³J = 6.3 Hz), 0.75 (t, 3H, H_c, ³J = 7,6 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 144.7, 134.8, 130.0, 127.9, 82.1, 29.7, 21.9, 20.6, 9.6.

[α]_D²⁰ = + 10.2° (c = 1.17 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₁₁H₁₆O₃S calculated: C 57.87, H 7.06; found: C 57.94, H 7.08.

Compound 2^[1]



To a solution of (*S*)-(+)-2-methyl-1-butanol (20.7 g, 0.23 mol) in pyridine (100 mL) at 0 °C, was added TsCl (44.7 g, 0.23 mol, 1 eq) portionwise over 20 min. The reaction media was allowed to stir at RT for 20 h before a mixture of ice/H₂O (250 mL) was added. The aqueous phase was extracted with Et₂O (400 mL). The volatile phase was collected and washed with HCl (2 M, 3 x 300 mL), sat.aq.NaHCO₃ (3 x 250 mL) and brine (3 x 250 mL). It was then dried over MgSO₄ and evaporated to dryness to yield compound **2** as a colorless oil (54.9 g, 98% yield).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ (ppm) = 7.69 (d, 2H, H_{Ph}, ³J = 8.4 Hz), 7.23 (d, 2H, H_{Ph}, ³J = 8.3 Hz), 3.80 (dd, 1H, H_a, ²J = 9.4 Hz, ³J = 5.8 Hz), 3.73 (dd, 1H, H_a, ²J = 9.4 Hz, ³J = 6.4 Hz), 2.33 (s, 3H, (CH₃)_{Ph}), 1.62 (m, 1H, H_b), 1.31 (m, 1H, H_c), 1.07 (m, 1H, H_c), 0.78 (d, 3H, H_e, ³J = 6.8 Hz), 0.74 (t, 3H, H_d, ³J = 7.5 Hz).

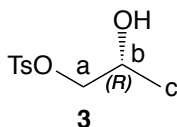
¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ (ppm) = 146.9, 135.3, 132.0, 130.0, 77.0, 36.5, 27.6, 23.8, 18.1, 13.1.

Experimental part

$[\alpha]_D^{20} = + 5.0^\circ$ ($c = 1.14$ in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ calculated: C 59.47, H 7.49; found: C 59.29, H 7.40.

Compound 3^[2, 3]



At -20°C , to a stirred solution of (*R*)-(-)-propane-1,2-diol (3 g, 39 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL), Et_3N (6.6 mL, 49 mmol, 1.2 eq) was added under an argon atmosphere. To the mixture, a solution of TsCl (7.52 g, 39 mmol, 1 eq) in CH_2Cl_2 (30 mL) was added dropwise over 2 h. The reaction mixture was stirred at -20°C for 4 h before it was allowed to reach RT and further stirred for 40 h. To the reaction media, a mixture of ice/water (100 mL) was added and the organic phase was collected and further washed with HCl (1 M, 50 mL), H_2O (100 mL) and sat.aq. NaHCO_3 (100 mL). The organic layer was dried over MgSO_4 before the solvent was removed under reduced pressure affording a yellowish oil. The desired compound **3** was obtained (4.8 g, 50 % yield) by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) as a white solid.

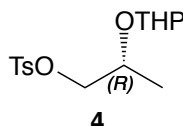
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.78 (d, 2H, H_{Ph} , $^3\text{J} = 8.2$ Hz), 7.37 (d, 2H, H_{Ph} , $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 3.99 (m, 1H, H_b), 3.94 (dd, 1H, H_a , $^2\text{J} = 10.0$ Hz, $^3\text{J} = 3.2$ Hz), 3.83 (dd, 1H, H_a , $^2\text{J} = 9.9$ Hz, $^3\text{J} = 7.1$ Hz), 2.43 (s, 3H, $(\text{CH}_3)_{\text{Ph}}$), 1.10 (d, 3H, H_c , $^3\text{J} = 6.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 145.7, 133.0, 130.4, 128.3, 75.4, 65.9, 21.8, 18.8.

$[\alpha]_D^{20} = - 11.7^\circ$ ($c = 1.08$ in CHCl_3).

m.p. = 32-34 $^\circ\text{C}$.

Compound 4^[2]



At 0°C , to a stirred solution of compound **3** (2.90 g, 12.5 mmol) along with DHP (2.22 g, 26.4 mmol, 2.1 eq) in CH_2Cl_2 (50 mL), PPTS (362 mg, 1.43 mmol, 0.1 eq) was added under an argon atmosphere. The mixture was stirred at 0°C for 3 h before it was allowed to reach RT and then further stirred for 20 h. To the mixture, CH_2Cl_2 (50 mL) and H_2O /ice (100 mL) were added. The organic phase was collected and washed with H_2O (2 x 100 mL). After drying over MgSO_4 and evaporation of the solvent under reduced pressure, a yellowish oil was collected, which was purified by column chromatography (SiO_2 , CH_2Cl_2) to yield compound **10** (3.89 g, 98 %) as a colorless oil and as a mixture of two diastereoisomers.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.76 (d, 1H, H_{Ph} , $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 7.74 (d, 1H, H_{Ph} , $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 7.35 (d, 2H, H_{Ph} , $^3\text{J} = 8.1$ Hz), 4.57-4.63 (m, 1H), 3.71-4.01 (m, 4H), 3.34 (m, 1H), 2.43 (s, 3H), 1.41-1.70 (m, 6H), 1.08 and 1.14 (d, 3H, $^3\text{J} = 6.2$ Hz).

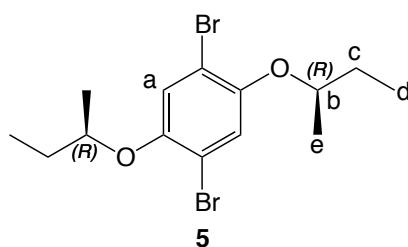
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 145.5, 145.4, 133.3, 130.3, 130.2, 128.3, 128.2, 99.0, 96.8, 73.7, 73.3, 70.7, 69.5, 62.8, 62.5, 31.2, 25.8, 21.8, 19.9, 19.7, 18.2, 16.2.

$[\alpha]_D^{20} = + 16.7^\circ$ ($c = 1.11$ in CHCl_3).

Experimental part

General method for the synthesis of compounds 5 and 6

A solution of 2,5-dibromohydroquinone (1.0 g, 3.7 mmol) in DMF (50 mL) was degassed with argon for 20 min before compound **1** (2.1 g, 9.2 mmol, 2.5 eq) or **2** (2.3 g, 9.2 mmol, 2.5 eq) was added. After 10 min, Cs₂CO₃ (3.6 g, 11.1 mmol, 3 eq) was added and the reaction mixture was allowed to stir overnight at 100 °C under an argon atmosphere. After cooling to RT, the mixture was filtered over sintered glass büchner funnel and the filtrate was collected and evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane 1:1) affording compounds **5** and **6**.



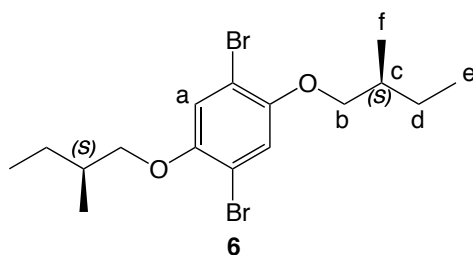
5: Colourless oil, 1.2 g, 86 % yield.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 7.12 (s, 2H, H_a), 4.11 (m, 2H, H_b), 1.73 (m, 2H, H_c), 1.63 (m, 2H, H_c), 1.28 (d, 6H, H_e, ³J = 6.2 Hz), 1.00 (t, 6H, H_d, ³J = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 149.8, 121.2, 113.0, 78.8, 29.5, 19.4, 9.9.

[α]_D²⁰ = - 41.5° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₁₄H₂₀Br₂O₂ calculated: C 44.24, H 5.30; found: C 44.05, H 5.28.



6: White solid, 1.3 g, 85 % yield

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 7.11 (s, 2H, H_a), 3.84 (dd, 2H, H_b, ²J = 8.8 Hz, ³J = 5.9 Hz), 3.75 (dd, 2H, H_b, ²J = 8.8 Hz, ³J = 6.4 Hz), 1.89 (m, 2H, H_c), 1.63 (m, 2H, H_d), 1.35 (m, 2H, H_d), 1.05 (d, 6H, H_e, ³J = 6.8 Hz), 0.98 (t, 6H, H_e, ³J = 7.5 Hz).

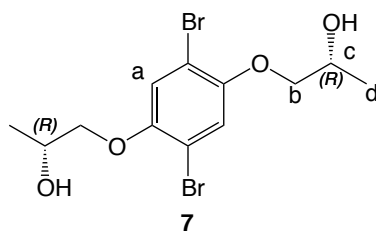
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 150.5, 118.6, 111.3, 75.3, 35.2, 26.4, 16.7, 11.5.

[α]_D²⁰ = + 10.5° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₁₆H₂₄Br₂O₂ calculated: C 47.08, H 5.93; found: C 47.10, H 5.93.

m.p. = 34-37 °C.

Compound 7



A DMF solution (30 mL) of 2,5-dibromohydroquinone (1.2 g, 4.5 mmol) was degassed with argon for 20 min before compound **4** (2.95 g, 9.4 mmol, 2.5 eq) was added. After 10 min, Cs₂CO₃ (6 g, 18 mmol, 3 eq) was added and the reaction media was allowed to stir overnight at 100 °C under an argon atmosphere. After cooling to RT, the mixture was filtered over sintered glass büchner funnel and the filtrate was collected and evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting residue was dissolved in MeOH (50 mL) before HCl (37 %, 2 mL) was added. The mixture was further stirred at RT for 3h. After evaporation of the solvent, the residue was dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL) and washed with sat.aq.NaHCO₃ (3 x 100 mL) and H₂O (100 mL). After drying of the organic phase over MgSO₄ and evaporation of the solvent under reduced pressure, a white solid was collected. It was then purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂, then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%) yielding compound **7** as a white solid (965 mg, 60 % yield).

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 7.15 (s, 2H, H_a), 4.17-4.12 (m, 2H, H_c), 3.91 (dd, 2H, H_b, ²J = 9.2 Hz, ³J = 3.6 Hz), 3.79 (dd, 2H, H_b, ²J = 9.2 Hz, ³J = 7.3 Hz), 2.42 (d, 6H, H_d, ³J = 6.4 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 150.5, 119.2, 111.6, 76.1, 66.2, 19.0.

[α]_D²⁰ = - 30.1° (c = 1.00 in CHCl₃).

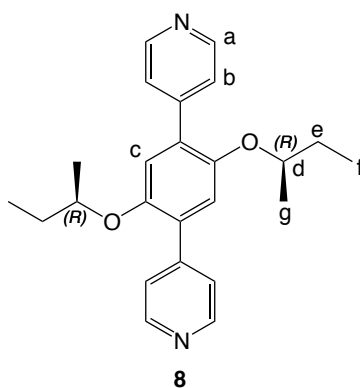
Elemental analysis (%) for C₁₂H₁₆Br₂O₄ calculated: C 37.53, H 4.20; found: C 37.71, H 4.31.

m.p. = 124-127 °C.

General method for the synthesis of compounds **8**, **9** and **10**

A DMF solution (30 mL) of compound **5** (500 mg, 1.3 mmol), **6** (500 mg, 1.2 mmol) or **7** (500 mg, 1.3 mmol) along with 4-pyridinylboronic acid (2.5 eq) was degassed with argon for 20 min. Cs₂CO₃ (3 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.1 eq) were then added under an argon atmosphere and the reaction media was allowed to stir at 100 °C for 24 h. After cooling to RT, the mixture was filtered over sintered glass büchner funnel and the filtrate was collected and evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting residue was purified by column chromatography (SiO₂) to yield tectons **8**, **9** and **10**.

Experimental part



8: White solid, 370 mg, 75 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%.

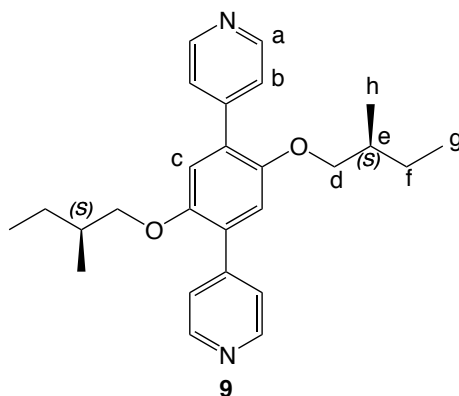
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.62 (d, 4H, H_a, ³J = 6.1 Hz), 7.53 (d, 4H, H_b, ³J = 6.1 Hz), 7.01 (s, 2H, H_c), 4.27 (m, 2H, H_d), 1.65 (m, 2H, H_e), 1.55 (m, 2H, H_e), 1.20 (d, 6H, H_g, ³J = 6.1 Hz), 0.90 (t, 6H, H_f, ³J = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 149.9, 149.7, 146.4, 130.6, 124.7, 118.0, 77.3, 29.4, 19.2, 9.8.

[α]_D²⁰ = - 35.2° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₄H₂₈N₂O₂ calculated: C 76.56, H 7.50, N, 7.44; found: C 76.76, H 7.62, N 7.38.

m.p. = 146-148 °C.



9: White solid, 366 mg, 74 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.63 (d, 4H, H_a, ³J = 6.2 Hz), 7.54 (d, 4H, H_b, ³J = 6.2 Hz), 7.02 (s, 2H, H_c), 3.84 (dd, 2H, H_d, ²J = 9.1 Hz, ³J = 5.8 Hz), 3.76 (dd, 2H, H_d, ²J = 9.1 Hz, ³J = 6.8 Hz), 1.82 (m, 2H, H_e), 1.48 (m, 2H, H_f), 1.26 (m, 2H, H_f), 0.94 (d, 6H, H_h, ³J = 6.7 Hz), 0.89 (t, 6H, H_g, ³J = 7.4 Hz).

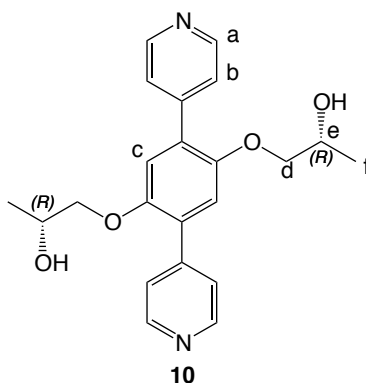
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 150.8, 149.9, 146.1, 129.3, 124.6, 115.5, 74.6, 35.3, 26.5, 16.8, 11.5.

[α]_D²⁰ = + 11.6° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₆H₃₂N₂O₂ calculated: C 77.19, H 7.97, N 6.92; found: C 77.07, H 8.06, N 6.73.

m.p. = 167-169 °C.

Experimental part



10: White solid, 371 mg, 75 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 3% then CH₂Cl₂/MeOH 5%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂/MeOD, 400 MHz): δ (ppm) = 8.57 (d, 4H, H_a, ³J = 6.2 Hz), 7.62 (d, 4H, H_b, ³J = 6.2 Hz), 7.06 (s, 2H, H_c), 4.06 (m, 2H, H_e), 3.88 (m, 4H, H_d), 1.18 (d, 6H, H_f, ³J = 6.4 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂/MeOD 100 MHz): δ (ppm) = 150.8, 149.3, 146.9, 129.5, 125.1, 116.2, 75.3, 66.3, 19.6.

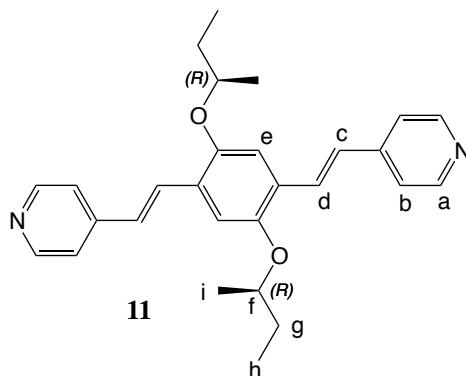
[α]_D⁴⁰ = - 24.4° (c = 0.5 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₂H₂₄N₂O₄ calculated: C 69.46, H 6.36, N, 7.36; found: C 69.61, H 6.45, N 7.41.

m.p. = 200-203 °C.

General method for the synthesis of compounds 11, 12 and 13

An oven dried schlenk flask was charged with compound **5** (500 mg, 1.3 mmol), **6** (500 mg, 1.2 mmol) or **7** (300 mg, 0.8 mmol) along with 4-vinylpyridine (3 eq) and Et₃N (6 mL). The mixture was degassed with argon for 15 min before Pd(OAc)₂ (0.2 eq) and PPh₃ (0.4 eq) were added. The flask was then sealed and heated to 100 °C for 24 h. The dark mixture was allowed to reach RT and filtered on paper. The filtrate was evaporated to dryness and the resulting residue was dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL) and washed with brine (3 x 100 mL). The organic phase was dried over MgSO₄ and evaporated to dryness. The remaining product was purified by column chromatography (SiO₂) affording tectons **11**, **12** and **13**.



11: Yellow solid, 395 mg, 70 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%.

Experimental part

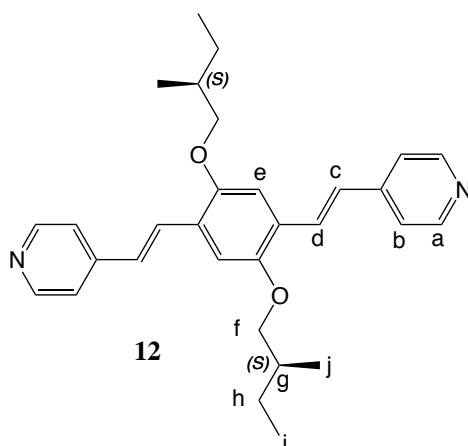
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ (ppm) = 8.54 (d, 4H, H_a , $^3\text{J} = 6.1$ Hz), 7.69 (d, 2H, H_c , $^3\text{J} = 16.5$ Hz), 7.38 (d, 4H, H_b , $^3\text{J} = 6.1$ Hz), 7.18 (s, 2H, H_e), 7.07 (d, 2H, H_d , $^3\text{J} = 16.5$ Hz), 4.39 (m, 2H, H_f) 1.81 (m, 2H, H_g), 1.74 (m, 2H, H_g), 1.35 (d, 6H, H_i , $^3\text{J} = 6.0$ Hz), 1.04 (t, 6H, H_h , $^3\text{J} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ (ppm) = 150.5, 150.4, 145.3, 128.4, 128.2, 126.8, 121.1, 113.5, 77.5, 29.7, 19.5, 10.0.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 45.7° (c = 1.00 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ calculated: C 78.47, H 7.53, N 6.54; found: C 77.41, H 7.30, N 6.19.

m.p. = 202-205 °C.



12: Yellow solid, 403 mg, 72 % yield.

Eluent: CH_2Cl_2 then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1% then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2%.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ (ppm) = 8.55 (d, 4H, H_a , $^3\text{J} = 6.2$ Hz), 7.71 (d, 2H, H_c , $^3\text{J} = 16.5$ Hz), 7.39 (d, 4H, H_b , $^3\text{J} = 6.2$ Hz), 7.17 (s, 2H, H_e), 7.14 (d, 2H, H_d , $^3\text{J} = 16.5$ Hz), 3.95 (dd, 2H, H_f , $^2\text{J} = 9.0$ Hz, $^3\text{J} = 5.8$ Hz), 3.87 (dd, 2H, H_f , $^2\text{J} = 9.0$ Hz, $^3\text{J} = 6.7$ Hz), 1.97 (m, 2H, H_g), 1.64 (m, 2H, H_h), 1.39 (m, 2H, H_h), 1.12 (d, 6H, H_i , $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 1.01 (t, 6H, H_i , $^3\text{J} = 7.5$ Hz).

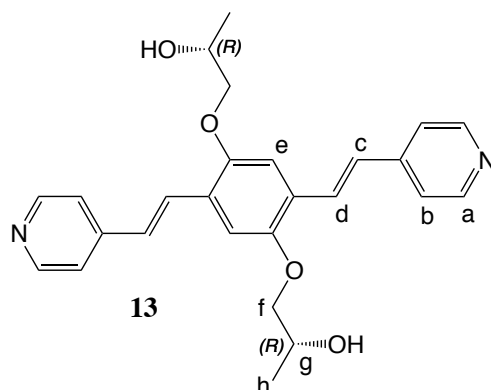
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ (ppm) = 151.9, 150.6, 145.4, 127.9, 127.8, 126.9, 121.1, 111.1, 74.6, 35.5, 26.7, 17.0, 11.6.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 12.7° (c = 1.00 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_2$ calculated: C 78.91, H 7.95, N 6.13; found: C 78.85, H 7.92, N 6.07.

m.p. = 167-170 °C.

Experimental part



13: Yellow solid, 205 mg, 60 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 3% then CH₂Cl₂/MeOH 5%.

¹H-NMR (DMSO d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.56 (d, 4H, H_a, ³J = 6.0 Hz), 7.76 (d, 2H, H_c, ³J = 16.6 Hz), 7.54 (d, 4H, H_b, ³J = 6.0 Hz), 7.42 (d, 2H, H_d, ³J = 16.6 Hz), 7.39 (s, 2H, H_e), 5.04 (d, 2H, OH, ³J = 4.8 Hz), 4.07 (m, 2H, H_g), 3.94 (m, 4H, H_f), 1.23 (d, 6H, H_h, ³J = 6.4 Hz).

¹³C-NMR (DMSO d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 150.9, 150.0, 144.7, 127.2, 126.9, 126.3, 120.7, 111.4, 74.8, 64.7, 20.2.

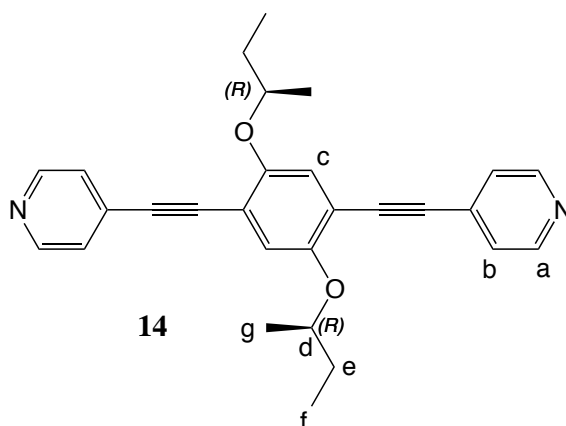
[α]_D²⁰ = - 19.4° (c = 0.5 in DMF).

Elemental analysis (%) for C₂₆H₂₈N₂O₄ calculated: C 72.20, H 6.53, N 6.48; found: C 72.02, H 6.33, N 6.19.

m.p. = 239-242 °C.

General method for the synthesis of compounds 14, 15 and 16

A solution of compound **5** (500 mg, 1.3 mmol), **6** (500 mg, 1.2 mmol) or **7** (500 mg, 1.3 mmol) in Et₃N (40 mL) was degassed with argon for 20 min. 4-Ethynylpyridine (3 eq), CuI (0.2 eq) and PdCl₂(PPh₃)₂ (0.2 eq) were then added under an argon atmosphere. The reaction mixture was heated to 90 °C for 24 h before it was allowed to reach RT. After filtration on paper and evaporation of the filtrate to dryness, the resulting residue was purified by column chromatography (SiO₂) to yield tectons **14**, **15** and **16**.



14: Yellow solid, 386 mg, 70 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%.

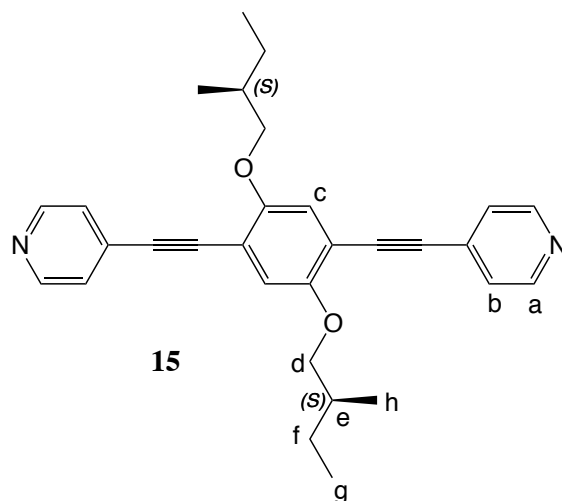
Experimental part

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ (ppm) = 8.59 (d, 4H, H_a, ³J = 6.0 Hz), 7.38 (d, 4H, H_b, ³J = 6.0 Hz), 7.08 (s, 2H, H_c), 4.35 (m, 2H, H_d), 1.79 (m, 2H, H_e), 1.72 (m, 2H, H_e), 1.35 (d, 6H, H_g, ³J = 6.0 Hz), 1.04 (t, 6H, H_f, ³J = 7.3 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ (ppm) = 150.2, 150.1, 131.6, 125.6, 120.2, 115.2, 92.3, 90.8, 78.2, 29.6, 19.4, 9.8.

[α]_D²⁰ = - 46.5° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₈H₂₈N₂O₂ calculated: C 79.22, H 6.65, N 6.60; found: C 79.24, H 6.48, N 6.42.



15: Yellow solid, 390 mg, 72 % yield

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ (ppm) = 8.59 (d, 4H, H_a, ³J = 6.0 Hz), 7.37 (d, 4H, H_b, ³J = 6.0 Hz), 7.06 (s, 2H, H_c), 3.91 (dd, 2H, H_d, ²J = 8.9 Hz, ³J = 5.4 Hz), 3.84 (dd, 2H, H_d, ²J = 8.9 Hz, ³J = 6.8 Hz), 1.95 (m, 2H, H_e), 1.65 (m, 2H, H_f), 1.36 (m, 2H, H_f), 1.1 (d, 6H, H_h, ³J = 6.8 Hz), 0.99 (t, 6H, H_g, ³J = 7.5 Hz).

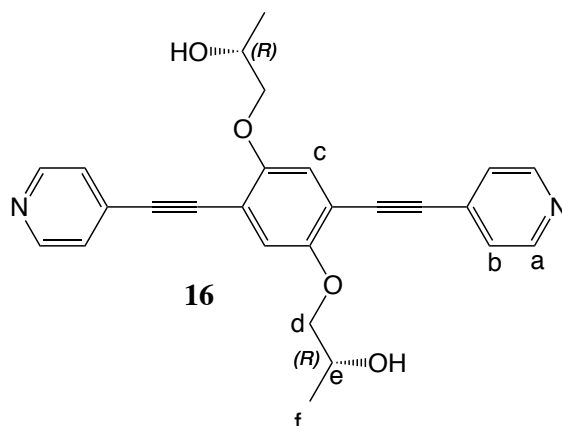
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ (ppm) = 154.4, 150.2, 131.6, 125.6, 117.1, 114.0, 92.6, 90.5, 74.6, 35.3, 26.5, 16.7, 11.6.

[α]_D²⁰ = + 10.6° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₃₀H₃₂N₂O₂ calculated: C 79.61, H 7.13, N 6.19; found: C 79.87, H 7.06, N 6.08.

m.p. = 131-134 °C.

Experimental part



16: Yellow solid, 430 mg, 77 % yield.

Eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 3% then CH₂Cl₂/MeOH 5%.

¹H-NMR (DMSO d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 8.66 (br, 4H, H_a), 7.50 (d, 4H, H_b, ³J = 5.7 Hz), 7.28 (s, 2H), 4.88 (d, 2H, OH, ³J = 4.6 Hz), 3.99 (m, 4H, H_d), 3.85 (m, 2H, H_e), 1.22 (d, 6H, H_f, ³J = 6.0 Hz).

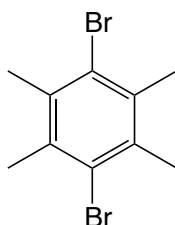
¹³C-NMR (DMSO d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 153.5, 149.9, 130.2, 125.2, 117.1, 113.0, 92.3, 91.2, 78.4, 74.5, 20.1.

[α]_D²⁰ = + 10.2° (c = 0.5 in DMF).

Elemental analysis (%) for C₂₆H₂₄N₂O₄ calculated: C 72.88, H 5.65, N 6.54; found: C 72.43, H 5.51, N 6.63.

m.p. = 237-240 °C.

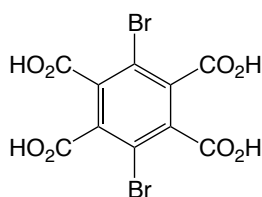
p-dibromotetramethylbenzene^[4]



Durene (75 g, 0.56 mol) and I₂ (3 g, 12 mmol, 0.02 eq) were dissolved in CH₂Cl₂. A solution of Br₂ (72 mL, 1.40 mol, 2.5 eq) in CH₂Cl₂ (100 mL) was then added dropwise under exclusion of light and the reaction mixture was refluxed for 1h30. It was then allowed to reach RT before aq. NaOH (5 M, 250 mL) was added. The resulting precipitate was collected by filtration, washed with H₂O (300 mL) and Et₂O (200 mL) and dried under vacuum to yield p-dibromotetramethylbenzene as a white solid (127 g, 78 %). Spectra data were in agreement with those reported.

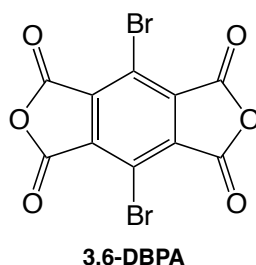
Experimental part

3,6-dibromopyromellitic acid^[4]



p-dibromotetramethylbenzene (25 g, 86 mmol) was dissolved in a mixture of pyridine (1L) and H₂O (150 mL) under mechanical stirring at 100 °C. KMnO₄ (80 g, 0.51 mol, 5.9 eq) was added portionwise and the reaction media was allowed to stir at 100 °C overnight. The hot solution was then filtered over a pad of celite and the cake was washed with hot water (300 mL). The filtrate was collected and evaporated to dryness. The resulting solid residue was dissolved in aq. NaOH (1.5 M, 1 L) and heated to 100 °C under mechanical stirring. KMnO₄ (70 g, 0.44 mol, 5.1 eq) was added portionwise and the mixture was kept at 100 °C for 5 h. The excess of KMnO₄ was then destroyed by cautious addition of EtOH (100 mL) to the hot solution. It was once again filtered on Celite and the cake was washed with boiling water (300 mL). The filtrate was collected and concentrated to *ca.* 500 mL. The basic solution was acidified to pH 1 with HCl (6 M) and the solvent was evaporated under reduced pressure. The resulting yellowish solid was suspended in acetone (500 mL) and the mixture was stirred for 30 min. The suspension (mainly NaCl) was removed by filtration. The filtrate was collected and evaporated to dryness yielding 3,6-dibromopyromellitic acid as a white solid (13.5 g, 38 %). Spectra data were in agreement with those reported.

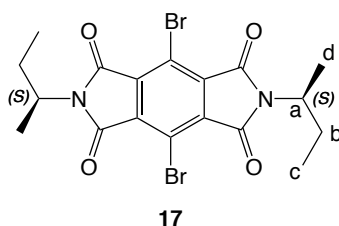
3,6-dibromopyromellitic dianhydride (3,6-DBPA)^[4]



Under an argon atmosphere, 3,6-dibromopyromellitic acid (9.9 g, 24 mmol) was suspended in a mixture of AcOH (150 mL) and Ac₂O (5 mL). The reaction media was then refluxed for 3 h under stirring. The resulting suspension was filtered, washed with AcOH (30 mL) and dried under vacuum affording **3,6-DBPA** as an off-white solid (6.1 g, 68 %). Spectra data were in agreement with those reported.

Experimental part

Compound 17



To a suspension of **3,6-DBPA** (1.00 g, 2.66 mmol) in AcOH (30 mL) under an argon atmosphere, (S)-(+)-2-aminobutane (0.8 mL, 7.98 mmol, 3 eq) was added via a syringe. The reaction mixture was refluxed overnight before it was allowed to reach RT. The resulting white precipitate was collected by filtration, washed with H₂O (50 mL) and dried under vacuum to yield compound **17** as a white solid (1.16 g, 90 %).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4.31 (m, 2H, H_a), 2.04 (m, 2H, H_b), 1.82 (m, 2H, H_b), 1.48 (d, 6H, H_d, ³J = 7.0 Hz), 0.89 (t, 6H, H_c, ³J = 7.3 Hz).

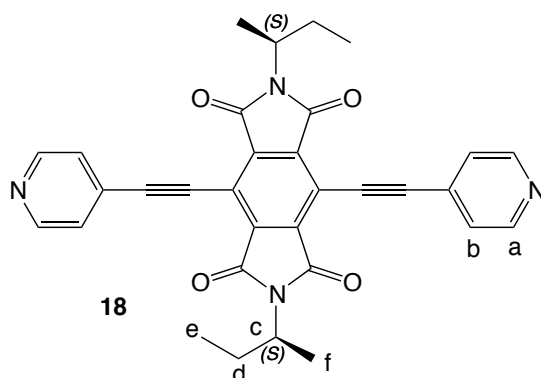
¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 163.6, 135.8, 114.1, 50.5, 26.6, 18.2, 11.3.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 21.4° (c = 0.5 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₁₈H₁₈Br₂N₂O₄ calculated: C 44.47, H 3.73, N 5.76; found C 44.48, H 3.73, N 5.68.

m.p. > 330 °C.

Compound 18



A solution of compound **17** (500 mg, 1.03 mmol) along with 4-Ethynylpyridine (318 mg, 3.09 mmol, 3 eq) in Et₃N (30 mL) was degassed with argon for 15 min before PdCl₂(PPh₃)₂ (145 mg, 0.21 mmol, 0.2 eq) and CuI (40 mg, 0.21 mmol, 0.2 eq) were added. The reaction mixture was heated to reflux for 48 h before it was allowed to reach RT. It was then evaporated to dryness and the resulting solid was washed with MeOH (30 mL). The crude product was further purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂ then 1% MeOH then 2% MeOH) affording compound **18** as a yellowish solid (430 mg, 79 % yield).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.71 (d, 4H, H_a, ³J = 5.9 Hz), 7.65 (d, 4H, H_b, ³J = 5.9 Hz), 4.37 (m, 2H, H_c), 2.15 (m, 2H, H_d), 1.89 (m, 2H, H_d), 1.53 (d, 6H, H_f, ³J = 6.8 Hz), 0.94 (t, 6H, H_e, ³J = 7.4 Hz).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 164.9, 150.4, 136.9, 130.2, 126.4, 114.9, 101.8, 84.8, 50.6, 27.1, 18.7, 11.8.

Experimental part

$[\alpha]_D^{20} = +22.6^\circ$ ($c = 1.0$ in CHCl_3).

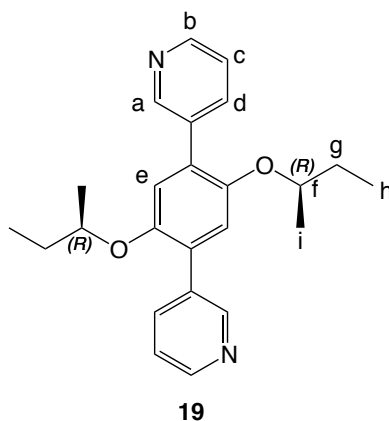
Elemental analysis (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$ calculated: C 72.44, H 4.94, N 10.56; found: C 71.96, H 4.77, N 10.34.

m.p. > 330 °C.

B. Compounds of chapter 2

General method for the synthesis of compounds 19 to 24

A DMF solution (30 mL) of compound **5** (500 mg, 1.3 mmol), **6** (500 mg, 1.2 mmol) or **7** (500 mg, 1.3 mmol), along with 3-pyridineboronic acid pinacol ester (2.5 eq) or 5-pyrimidineboronic acid pinacol ester (2.5 eq) was degassed with argon for 15 min. To the mixture, Cs_2CO_3 (3 eq) and $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.1 eq) were added. The reaction media was heated to 100 °C for 24 h under an argon atmosphere before it was allowed to reach RT. It was then filtered on sintered glass büchner funnel and the filtrate was collected and evaporated to dryness. The resulting residue was purified by column chromatography (SiO_2) yielding tectons **19** to **24**.



19: White solid, 416 mg, 84 % yield

Eluent: CH_2Cl_2 then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1% then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 2%

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.79 (d, 2H, H_a , $^4\text{J} = 2.2$ Hz), 8.54 (dd, 2H, H_b , $^3\text{J} = 4.8$ Hz, $^4\text{J} = 1.7$ Hz), 7.94 (ddd, 2H, H_d , $^3\text{J} = 7.9$ Hz, $^4\text{J} = 2.0$ Hz, 2.0 Hz), 7.35 (ddd, 2H, H_c , $^3\text{J} = 7.9$ Hz, 4.8 Hz, $^5\text{J} = 0.7$ Hz), 7.00 (s, 2H, H_e), 4.23 (m, 2H, H_f), 1.64 (m, 2H, H_g), 1.54 (m, 2H, H_g), 1.18 (d, 6H, H_i , $^3\text{J} = 6.1$ Hz), 0.87 (t, 6H, H_h , $^3\text{J} = 7.5$ Hz).

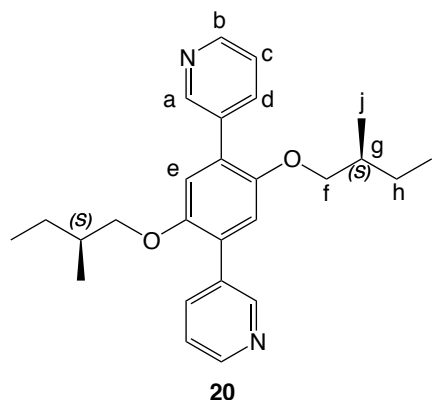
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 150.6, 149.7, 148.5, 137.2, 134.6, 129.5, 123.1, 118.1, 77.2, 29.5, 19.2, 9.8.

$[\alpha]_D^{20} = -34.8^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ calculated: C 76.56, H 7.50, N 7.44; found: C 76.04, H 7.41, N 7.28.

m.p. = 94-97 °C.

Experimental part



20: White solid, 407 mg, 82 % yield

Eluent: CH₂Cl₂ then CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 2%

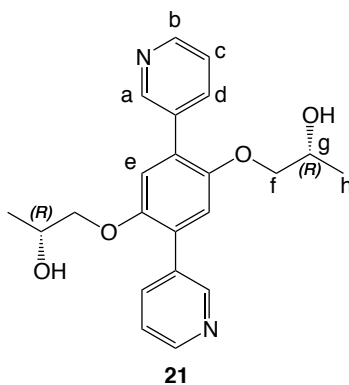
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.80 (d, 2H, H_a, ⁴J = 2.1 Hz), 8.54 (dd, 2H, H_b, ³J = 4.8 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 7.94 (ddd, 2H, H_d, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2.1 Hz), 7.35 (ddd, 2H, H_c, ³J = 7.9 Hz, 4.8 Hz, ⁵J = 0.5 Hz), 7.02 (s, 2H, H_e), 3.84 (dd, 2H, H_f, ²J = 8.9 Hz, ³J = 5.3 Hz), 3.75 (dd, 2H, H_f, ²J = 8.9 Hz, ³J = 6.3 Hz), 1.78 (m, 2H, H_g), 1.43 (m, 2H, H_h), 1.21 (m, 2H, H_h), 0.92 (d, 6H, H_i, ³J = 6.7 Hz), 0.87 (t, 6H, H_i, ³J = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 150.9, 150.6, 148.6, 137.1, 134.3, 128.9, 123.1, 115.7, 74.7, 35.3, 26.5, 16.8, 11.4.

[α]_D²⁰ = + 10.5° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₆H₃₂N₂O₂ calculated: C 77.19, H 7.97, N 6.92; found: C 77.01, H 7.85, N 6.62.

m.p. = 89-92 °C.



21: White solid, 250 mg, 50 % yield

Eluent: CH₂Cl₂/MeOH 1% then CH₂Cl₂/MeOH 3% then CH₂Cl₂/MeOH 5%.

¹H-NMR (CD₂Cl₂/MeOD, 400 MHz): δ (ppm) = 8.79 (d, 2H, H_a, ⁴J = 2.2 Hz), 8.49 (dd, 2H, H_b, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 8.00 (ddd, 2H, H_d, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2.0 Hz), 7.42 (ddd, 2H, H_c, ³J = 7.9 Hz, 4.9 Hz, ⁵J = 0.7 Hz), 7.04 (s, 2H, H_e), 4.03 (m, 2H, H_g), 3.89 (dd, 2H, H_f, ²J = 8.9 Hz, ³J = 3.2 Hz), 3.85 (2H, dd, H_f, ²J = 8.9 Hz, ³J = 6.7 Hz), 1.16 (d, 6H, H_h, ³J = 6.4 Hz).

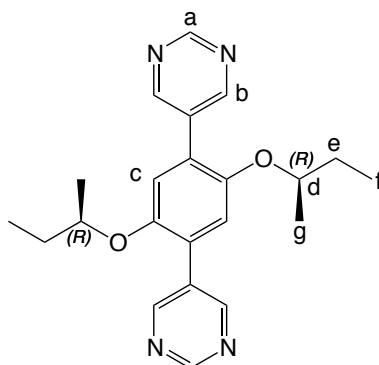
¹³C-NMR (CD₂Cl₂/MeOD, 100 MHz): δ (ppm) = 150.8, 150.1, 148.0, 137.9, 134.5, 128.3, 123.9, 116.2, 75.3, 66.3, 19.5.

[α]_D²⁰ = - 27.8° (c = 0.5 in CHCl₃)

Experimental part

Elemental analysis (%) for $C_{22}H_{24}N_2O_4$ calculated: C 69.46, H 6.36, N 7.36; found: C 68.41, H 6.33, N 7.17.

m.p. = 179-181 °C.



22: White solid, 354 mg, 72 % yield.

Eluent: CH_2Cl_2 then $CH_2Cl_2/MeOH$ 1% then $CH_2Cl_2/MeOH$ 2%.

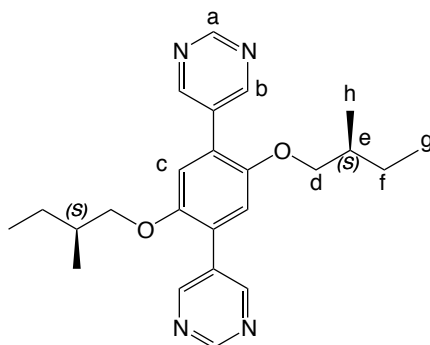
1H -NMR (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ (ppm) = 9.12 (s, 2H, H_a), 8.95 (s, 4H, H_b), 7.02 (s, 2H, H_c), 4.29 (m, 2H, H_d), 1.66 (m, 2H, H_e), 1.56 (m, 2H, H_e), 1.21 (d, 6H, H_g , $^3J = 6.1$ Hz), 0.88 (t, 6H, H_f , $^3J = 7.5$ Hz).

^{13}C -NMR (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ (ppm) = 157.1, 156.8, 149.3, 131.9, 126.1, 116.8, 76.8, 29.0, 18.8, 9.5.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 42.5° (c = 1.00 in $CHCl_3$).

Elemental analysis (%) for $C_{22}H_{26}N_4O_2$ calculated: C 69.82, H 6.92, N 14.80; found: C 69.29, H 6.79, N 14.54.

m.p. = 156-159 °C.



23: White solid, 365 mg, 75 % yield.

Eluent: CH_2Cl_2 then $CH_2Cl_2/MeOH$ 1% then $CH_2Cl_2/MeOH$ 2%.

1H -NMR (CD_2Cl_2 , 500 MHz): δ (ppm) = 9.13 (s, 2H, H_a), 8.96 (s, 4H, H_b), 7.03 (s, 2H, H_c), 3.87 (dd, 2H, H_d , $^2J = 8.7$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz), 3.79 (dd, 2H, H_d , $^2J = 8.7$ Hz, $^3J = 6.6$ Hz), 1.81 (m, 2H, H_e), 1.43 (m, 2H, H_f), 1.20 (m, 2H, H_f), 0.93 (d, 6H, H_h , $^3J = 6.7$ Hz), 0.88 (t, 6H, H_g , $^3J = 7.5$ Hz).

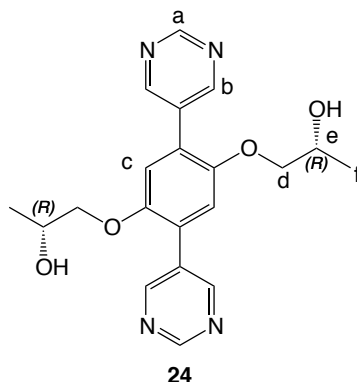
Experimental part

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 125 MHz): δ (ppm) = 157.2, 156.8, 150.6, 131.7, 124.9, 114.7, 74.12, 34.8, 26.1, 16.4, 11.0.

$[\alpha]_D^{20} = +12.1^\circ$ ($c = 1.00$ in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$ calculated: C 70.91, H 7.44, N 13.78 found: C 70.83, H 7.33, N 13.54.

m.p. = 131-134 °C.



24: White solid, 248 mg, 55 % yield.

Eluent: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 1% then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 3% then $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 5%.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$, 300 MHz): δ (ppm) = 9.09 (s, 2H, H_a), 9.01 (s, 4H, H_b), 7.09 (s, 2H, H_c), 4.06 (m, 2H, H_e), 3.92 (m, 4H, H_d), 1.18 (d, 6H, H_f , $^3J = 6.4$ Hz).

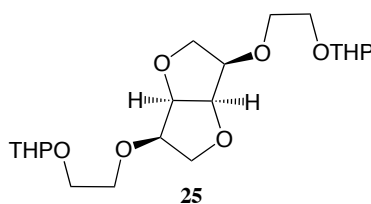
$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{MeOD}$, 75 MHz): δ (ppm) = 157.4, 157.0, 151.0, 132.3, 125.3, 115.5, 75.2, 66.1, 19.7.

$[\alpha]_D^{20} = -3.6^\circ$ ($c = 0.5$ in DMF).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_4$ calculated: C 62.82, H 5.80, N 14.65; found: C 62.36, H 5.64, N 14.19.

m.p. = 227-231 °C.

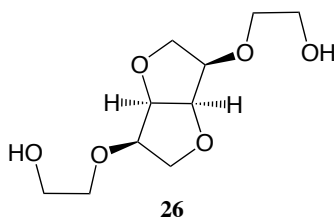
Compound 25^[5, 6]



A mixture of NaOH (3 g, 75 mmol) in DMSO (50 mL) was heated to 50 °C for 15 min before isomannide (1.46 g, 10 mmol, 1 eq) was added. It was then kept at 50 °C for 1 h. A solution of 2-(2-Bromoethoxy)tetrahydro-2H-pyran (4.5 mL, 29 mmol, 2.9 eq) in DMSO (10 mL) was added and the mixture was heated to 80 °C for 20 h. The solution was allowed to reach RT and the DMSO was removed by distillation under vacuum. The resulting residue was poured into a mixture of $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ (400 mL, 1:1) and the organic phase was collected and dried over MgSO_4 . After evaporation of the solvent under reduced pressure, the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , AcOEt) to yield compound **25** as a yellowish oil 2.9 g, 73 %). Spectra data were in agreement with those reported.

Experimental part

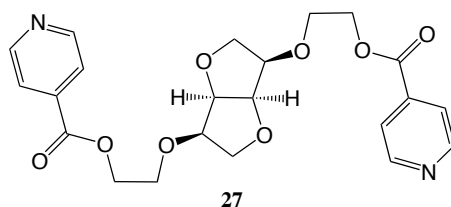
Compound 26^[5, 6]



To a solution of compound **25** (2.0 g, 4.9 mmol) in MeOH (20 mL), HCl (37 %, 0.4 mL) was added. The solution was allowed to stir at RT for 3 h. It was then filtered and the filtrate was evaporated to dryness. The resulting residue was dissolved in CHCl₃ and washed with K₂CO₃. After filtration and evaporation of the filtrate to dryness, compound **26** was obtained as a yellow oil (1.14 g, 98 %). Spectra data were in agreement with those reported.

General method for the synthesis of compounds 27 and 28

To a solution of compound **26** (500 mg, 2.1 mmol) in THF (30 mL) was added isonicotinoyl chloride hydrochloride (850 mg, 4.8 mmol, 2.3 eq) or nicotinoyl chloride hydrochloride (850 mg, 4.8 mmol, 2.3 eq) under an argon atmosphere. The mixture was allowed to stir at RT for 15 min before Et₃N (2 mL, 14 mmol, 7 eq) was added. The reaction media was stirred at 40 °C for 48 h before it was allowed to reach RT. The solvent was evaporated under reduced pressure and the resulting residue was taken in CH₂Cl₂ (100 mL) and washed with sat.aq. NaHCO₃ (2 x 100 mL). The organic phase was collected and dried over MgSO₄. After removal of the solvent under reduced pressure, the remaining product was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/MeOH 4%) to yield tectons **27** and **28**.



27: White solid, 530 mg, 56 % yield.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 8.74 (d, 4H, H_{pyr}, ³J = 6.0 Hz), 7.82 (d, 4H, H_{pyr}, ³J = 6.0 Hz), 4.55 (m, 2H), 4.49 (t, 4H, ³J = 4.9 Hz), 4.07-3.91 (m, 6H), 3.81-3.74 (m, 2H), 3.71 (m, 2H).

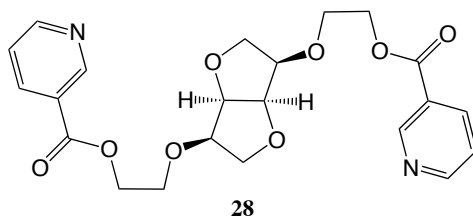
¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 165.0, 150.6, 137.2, 122.8, 80.5, 80.4, 71.3, 68.2, 64.6.

Elemental analysis (%) for C₂₂H₂₄N₂O₈ calculated: C 59.45, H 5.44, N 6.30; found: C 59.42, H 5.40, N 6.24.

MS (ESI): m/z calculated for C₂₂H₂₄N₂O₈ Na⁺: 467.142 g·mol⁻¹; found: 467.142 g·mol⁻¹.

m.p. = 74-77 °C.

Experimental part



28: White solid, 570 mg, 61 % yield

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ (ppm) = 9.21 (d, 2H, H_{pyr}, ⁴J = 2.0 Hz), 8.76 (dd, 2H, H_{pyr}, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz), 8.30 (ddd, 2H, H_{pyr}, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2.0 Hz), 7.39 (ddd, 2H, H_{pyr}, ³J = 7.9 Hz, 4.9 Hz, ⁵J = 0.7 Hz), 4.58 (m, 2H), 4.51 (t, 4H, ³J = 4.9 Hz), 4.10-3.95 (m, 6H), 3.84-3.75 (m, 2H), 3.75 (m, 2 H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ (ppm) = 165.1, 153.5, 150.9, 137.1, 125.9, 123.2, 80.5, 80.4, 71.3, 68.3, 64.3.

Elemental analysis (%) for C₂₂H₂₄N₂O₈ calculated: C 59.45, H 5.44, N 6.30; found: C 59.30, H 5.44, N 6.21.

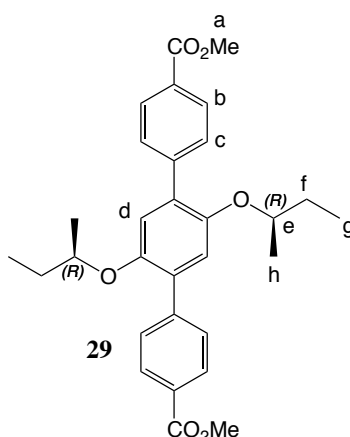
MS (ESI): m/z calculated for C₂₂H₂₄N₂O₈ Na⁺: 467.142 g·mol⁻¹; found: 467.143 g·mol⁻¹.

m.p. = 60-63 °C.

C. Compounds of chapter 3

General method for the synthesis of compounds **29** to **32**

A DMF solution (50 mL) of compound **5** (1.00 g, 2.6 mmol) or **6** (1.00 g, 2.4 mmol) along with 4-(Methoxycarbonyl)phenylboronic acid (3 eq) or 3-(Methoxycarbonyl)phenylboronic acid (3 eq) was degassed with argon for 20 min. To the mixture, Cs₂CO₃ (3 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.1 eq) were added. The reaction media was heated at 100 °C for 24 h under an argon atmosphere before it was allowed to reach RT. It was then filtered on sintered glass Buchner funnel and the filtrate was collected and evaporated to dryness. The resulting residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane, 1:1) to yield compounds **29** to **32**.



29: White solid, 943 mg, 74 % yield.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.06 (d, 4H, H_b, ³J = 8.5 Hz), 7.69 (d, 4H, H_c, ³J = 8.5 Hz), 7.01 (s, 2H, H_d), 4.20 (m, 2H, H_e), 3.92 (s, 6H, H_a), 1.63 (m, 2H, H_f), 1.52 (m, 2H, H_f), 1.17 (d, 6H, H_h, ³J = 6.1 Hz), 0.86 (t, 6H, H_g, ³J = 7.5 Hz).

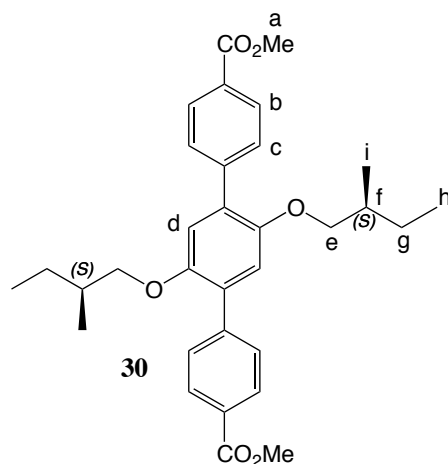
Experimental part

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 167.3, 149.6, 143.7, 131.9, 130.1, 129.4, 129.1, 118.6, 77.2, 52.4, 29.5, 19.2, 9.8.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 29.1° (c = 1.0 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6$ calculated: C 73.45, H 6.99; found: C 72.88, H 6.91.

m.p. = 171-174 °C.



30: White solid, 983 mg, 79 % yield

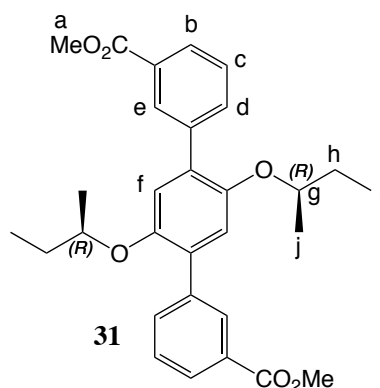
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ (ppm) = 8.06 (d, 4H, H_b , $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 7.69 (d, 4H, H_c , $^3\text{J} = 8.4$ Hz), 7.01 (s, 2H, H_d), 3.91 (s, 6H, H_a), 3.83 (dd, 2H, H_e , $^2\text{J} = 8.9$ Hz, $^3\text{J} = 5.5$ Hz), 3.74 (dd, 2H, H_e , $^2\text{J} = 8.9$ Hz, $^3\text{J} = 6.9$ Hz), 1.76 (m, 2H, H_f), 1.41 (m, 2H, H_g), 1.20 (m, 2H, H_g), 0.91 (d, 6H, H_i , $^3\text{J} = 6.8$ Hz), 0.86 (t, 6H, H_h , $^3\text{J} = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 75 MHz): δ (ppm) = 167.3, 150.8, 143.5, 130.6, 130.0, 129.4, 129.2, 115.9, 74.6, 52.4, 35.3, 26.5, 16.9, 11.5.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 11.5° (c = 1.0 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_6$ calculated: C 74.11, H 7.39; found: C 74.31, H 7.26.

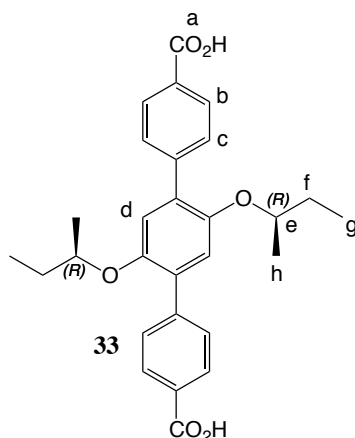
m.p. = 164-156 °C.



31: White solid, 1.07 g, 84 % yield.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 300 MHz): δ (ppm) = 8.28 (dd, 2H, H_e , $^4\text{J} = 1.8$ Hz, 1.8 Hz), 7.98 (ddd, 2H, H_b , $^3\text{J} = 7.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz, 1.6 Hz), 7.80 (ddd, 2H, H_d , $^3\text{J} = 7.7$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz, 1.6 Hz), 7.49 (dd, 2H, H_c , $^3\text{J} = 7.7$ Hz, 7.7 Hz), 7.00 (s, 2H, H_f), 4.21 (m, 2H, H_g), 3.91 (s, 6H, H_a), 1.61 (m, 2H, H_h), 1.54 (m, 2H, H_h), 1.16 (d, 6H, H_j , $^3\text{J} = 6.0$ Hz), 0.86 (t, 6H, H_i , $^3\text{J} = 7.3$ Hz).

Experimental part



33: White solid, 448 mg, 95 % yield

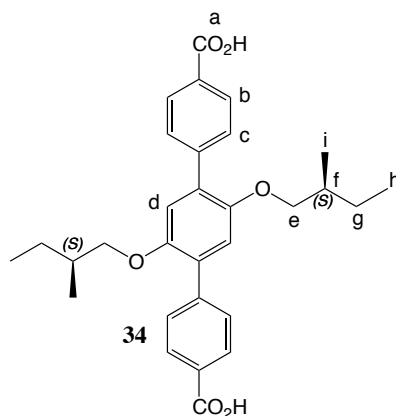
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 12.94 (br, 2H, H_a), 7.99 (d, 4H, H_b , $^3J = 8.4$ Hz), 7.70 (d, 4H, H_c , $^3J = 8.4$ Hz), 7.07 (s, 2H, H_d), 4.33 (m, 2H, H_e), 1.53 (m, 2H, H_f), 1.47 (m, 2H, H_g), 1.11 (d, 6H, H_h , $^3J = 6.1$ Hz), 0.80 (t, 6H, H_g , $^3J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 167.2, 148.6, 142.4, 130.7, 129.5, 129.2, 128.9, 117.7, 75.7, 28.5, 18.7, 9.3.

$[\alpha]_D^{20} = -28.6^\circ$ ($c = 0.5$ in DMF).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ calculated: C 71.32, H 6.63; found: C 71.57, H 6.37.

m.p. > 300 °C.



34: White solid, 438 mg, 93 % yield

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 12.96 (br, 2H, H_a), 7.98 (d, 4H, H_b , $^3J = 8.4$ Hz), 7.71 (d, 4H, H_c , $^3J = 8.4$ Hz), 7.10 (s, 2H, H_d), 3.86 (dd, 2H, H_e , $^2J = 9.1$ Hz, $^3J = 5.6$ Hz), 3.78 (dd, 2H, H_e , $^2J = 9.1$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz), 1.69 (m, 2H, H_f), 1.37 (m, 2H, H_g), 1.14 (m, 2H, H_g), 0.86 (d, 6H, H_i , $^3J = 6.7$ Hz), 0.81 (t, 6H, H_h , $^3J = 7.4$ Hz).

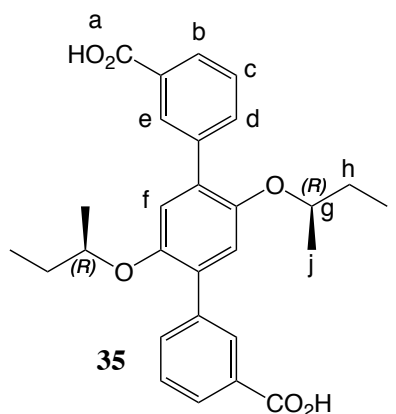
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 167.2, 149.8, 142.1, 130.5, 129.5, 129.2, 128.8, 115.4, 73.4, 34.3, 25.5, 16.5, 11.0.

$[\alpha]_D^{20} = +11.8^\circ$ ($c = 1.00$ in DMF).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ calculated: C 70.85, H 7.13; found: C 71.33, H 7.02.

m.p. > 300 °C.

Experimental part



35: White solid, 448 mg, 95 % yield.

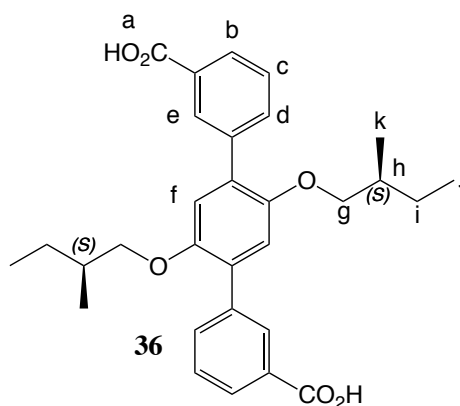
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 12.97 (br, 2H, H_a), 8.20 (s, 2H, H_e), 7.92 (d, 2H, H_b, ³J = 7.7 Hz), 7.80 (d, 2H, H_d, ³J = 7.7 Hz), 7.56 (dd, 2H, H_c, ³J = 7.7 Hz, 7.7 Hz), 7.07 (s, 2H, H_f), 4.33 (m, 2H, H_g), 1.60-1.42 (m, 4H, H_h), 1.11 (d, 6H, H_j, ³J = 6.0 Hz), 0.80 (t, 6H, H_i, ³J = 7.5 Hz).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 167.3, 148.5, 130.1, 135.6, 130.5, 130.4, 130.3, 128.3, 127.8, 117.6, 75.5, 28.5, 18.7, 9.2.

[α]_D²⁰ = - 28.3° (c = 1.00 in DMF).

Elemental analysis (%) for C₂₈H₃₀O₆·H₂O calculated: C 68.98, H 6.71; found: C 70.03, H 6.41.

m.p. = 272-275 °C



36: White solid, 433 mg, 92 % yield.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ (ppm) = 12.99 (br, 2H, H_a), 8.22 (dd, 2H, H_e, ⁴J = 1.6 Hz, 1.6 Hz), 7.92 (ddd, 2H, H_b, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1.2 Hz), 7.82 (ddd, 2H, H_d, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1.4 Hz), 7.56 (dd, 2H, H_c, ³J = 7.8 Hz, 7.8 Hz), 7.10 (s, 2H, H_f), 3.86 (dd, 2H, H_g, ²J = 9.0 Hz, ³J = 5.6 Hz), 3.80 (dd, 2H, H_g, ²J = 9.0 Hz, ³J = 6.4 Hz), 1.68 (m, 2H, H_h), 1.40 (m, 2H, H_i), 1.14 (m, 2H, H_i), 0.87 (d, 6H, H_k, ³J = 6.9 Hz), 0.80 (t, 6H, H_j, ³J = 7.3 Hz).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ (ppm) = 167.8, 150.2, 138.4, 134.1, 130.9, 129.7, 128.8, 128.4, 115.8, 73.8, 34.8, 25.9, 16.9, 11.6.

[α]_D²⁰ = + 7.1° (c = 1.00 in DMF).

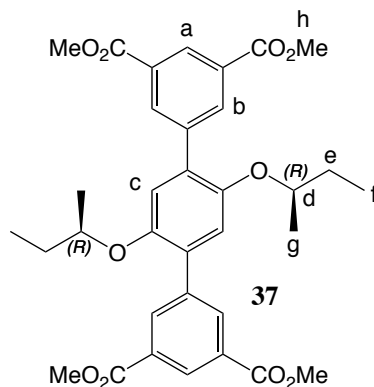
Elemental analysis (%) for C₃₀H₃₄O₆·2H₂O calculated: C 68.42, H 7.27; found: C 68.63, H 7.21.

Experimental part

m.p. = 272-275 °C.

General method for the synthesis of compounds **37** and **38**

A DMF solution (50 mL) of compound **5** (1.0 g, 2.6 mmol) or **6** (1.0 g, 2.4 mmol) along with 3,5-Bis(methoxycarbonyl)phenylboronic acid pinacol ester (3 eq) was degassed with Argon for 20 min. To the mixture, Cs₂CO₃ (3 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.1 eq) were added under an Argon atmosphere. The reaction media was heated to 100 °C for 24 h before it was allowed to reach RT. The solvent was then evaporated to dryness and the resulting residue was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/cyclohexane, 1:1) to yield compounds **37** and **38**.



37: White solid, 1.38 g, 88 % yield

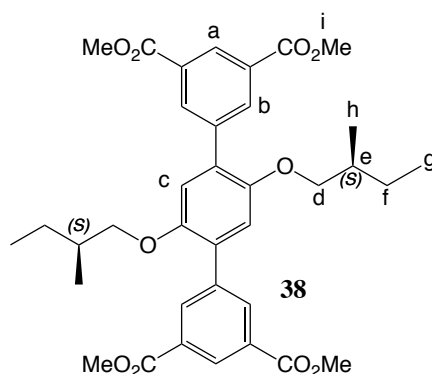
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.60 (t, 2H, H_a, ⁴J = 1.7 Hz), 8.47 (d, 4H, H_b, ⁴J = 1.7 Hz), 7.04 (s, 2H, H_c), 4.25 (m, 2H, H_d), 3.94 (s, 12H, H_h), 1.54 (m, 2H, H_e), 1.61 (m, 2H, H_e), 1.17 (d, 6H, H_g, ³J = 6.1 Hz), 0.87 (t, 6H, H_f, ³J = 7.4 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 166.6, 149.6, 139.6, 135.2, 131.1, 130.9, 129.3, 118.3, 77.2, 52.7, 29.5, 19.2, 9.7.

[α]_D²⁰ = - 23.1° (c = 1.00 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₃₄H₃₈O₁₀ calculated: C 67.31, H 6.31; found: C 67.18, H 6.22.

m.p. = 224-227 °C.



38: White solid, 1.37 g, 90 % yield

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 8.61 (t, 2H, H_a, ⁴J = 1.6 Hz), 8.48 (d, 4H, H_b, ⁴J = 1.6 Hz), 7.05 (s, 2H, H_c), 3.94 (s, 12H, H_i), 3.85 (dd, 2H, H_d, ²J = 8.8 Hz, ³J = 5.7 Hz), 3.78 (dd, 2H, H_d, ²J = 8.8 Hz, ³J = 6.3 Hz), 1.75 (m, 2H, H_e), 1.44 (m, 2H, H_f), 1.20 (m, 2H, H_f), 0.92 (d, 6H, H_h, ³J = 6.8 Hz), 0.85 (t, 6H, H_g, ³J = 7.4 Hz).

Experimental part

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 166.6, 150.7, 139.4, 135.2, 130.9, 129.6, 129.4, 115.6, 74.6, 52.6, 35.4, 26.5, 16.8, 11.5.

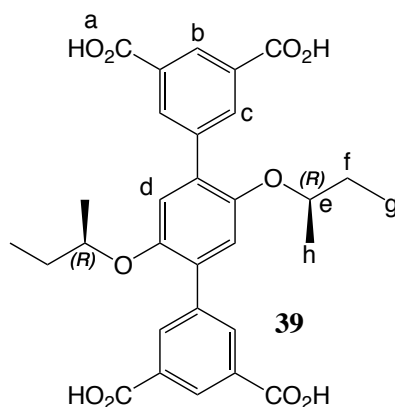
$[\alpha]_D^{20}$ = + 8.1° (c = 1.00 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$ calculated: C 68.12, H 6.67; found: C 67.41, H 6.63.

m.p. = 205-208 °C.

General method for the synthesis of compounds **39** and **40**

A solution of compound **37** (500 mg, 0.82 mmol) or **38** (500 mg, 0.79 mmol) in a mixture of THF (50 mL) and aq. KOH (2 M, 50 mL) was heated to 90 °C overnight before it was allowed to reach RT. The organic solvent was removed under reduced pressure and the resulting aqueous solution was acidified with HCl (6 M) to pH 1. The precipitate that formed was collected by filtration, washed with H_2O (100 ml) and dried under vacuum at 50 °C for 24 h affording compounds **39** and **40**.



39: White solid, 435 mg, 96 % yield.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 13.31 (br, 4H, H_a), 8.45 (t, 2H, H_b , $^4J = 1.6$ Hz), 8.37 (d, 4H, H_c , $^4J = 1.6$ Hz), 7.18 (s, 2H, H_d), 4.43 (m, 2H, H_e), 1.60-1.45 (m, 4H, H_f), 1.13 (d, 6H, H_h , $^3J = 6.0$ Hz), 0.82 (t, 6H, H_g , $^3J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 167.2, 148.9, 138.9, 134.6, 131.6, 130.4, 129.0, 117.9, 75.9, 28.9, 19.1, 9.6

$[\alpha]_D^{20}$ = - 25.0° (c = 0.5 in DMF).

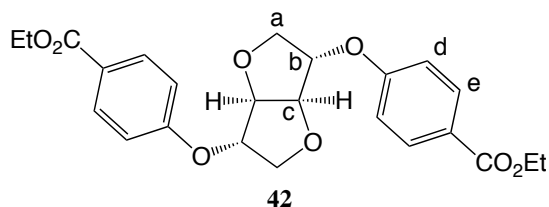
Elemental analysis (%) for $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$ calculated: C 65.45, H 5.49; found: C 65.73, H 5.29.

m.p. > 300 °C.

Experimental part

General method for the synthesis of compounds 42, 43 and 44

A DMF solution (250 mL) of compound **41** (3.00 g, 6.6 mmol) along with Ethyl-4-hydroxybenzoate (2.80 g, 16.5 mmol, 2.5 eq), Ethyl-3-hydroxybenzoate (2.80 g, 16.5 mmol, 2.5 eq) or Dimethyl-5-dihydroxyisophthalate (3.50 g, 16.5 mmol, 2.5 eq) was degassed with argon for 20 min. To the mixture, Cs₂CO₃ (10.8 g, 33 mmol, 5 eq) was added and the reaction media was heated at 100 °C under an argon atmosphere for *ca.* 15 h. After cooling to RT, the mixture was filtered and the filtrate collected and evaporated to dryness under reduced pressure. To the resulting residue, CH₂Cl₂ (100 mL) and aq. NH₄Cl (10 %, 100 mL) were added. After stirring for 30 min, the organic phase was collected and dried over MgSO₄. It was then concentrated under reduced pressure to *ca.* 50 mL before EtOH (100 mL) was added. Upon removal of the solvents, the white precipitate that formed was collected by filtration, washed with EtOH (100 mL) and dried under vacuum yielding compounds **42**, **43** and **44**.



42: White solid, 2.4 g, 82 % yield.

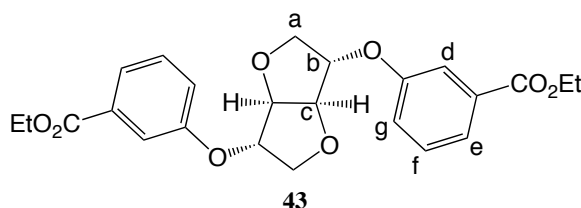
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz): δ (ppm) = 7.99 (d, 4H, H_e, ³J = 8.9 Hz), 6.97 (d, 4H, H_d, ³J = 8.9 Hz), 4.90 (dd, 2H, H_b, ³J = 4.1 Hz, 1.8 Hz), 4.78 (s, 2H, H_c), 4.33 (q, 4H, CO₂Et, ³J = 7.2 Hz), 4.17 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.4 Hz, ³J = 4.1 Hz), 4.08 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.4 Hz, ³J = 1.8 Hz), 1.37 (t, 6H, CO₂Et, ³J = 7.2 Hz).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 100 MHz): δ (ppm) = 166.3, 161.0, 131.9, 124.3, 115.2, 86.1, 81.7, 72.7, 61.1, 14.6.

[α]_D²⁰ = - 43.6° (c = 0.9 in CHCl₃).

Elemental analysis (%) for C₂₄H₂₆O₈ calculated: C 65.15, H 5.92; found: C 65.14, H 5.93.

m.p. = 100-103 °C.



43: White solid, 2.27 g, 78 % yield.

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ (ppm) = 7.65 (ddd, 2H, H_e, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1.3 Hz), 7.57 (dd, 2H, H_d, ⁴J = 2.6 Hz, 1.5 Hz), 7.36 (dd, 2H, H_f, ³J = 7.9 Hz, 7.9 Hz), 7.13 (ddd, 2H, H_g, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 2.7 Hz, 1.4 Hz), 4.90 (dd, 2H, H_b, ³J = 3.9 Hz, 1.8 Hz), 4.79 (s, 2H, H_c), 4.33 (q, 4H, CO₂Et, ³J = 7.2 Hz), 4.14 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.2 Hz, ³J = 4.0 Hz), 4.06 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.2 Hz, ³J = 1.8 Hz), 1.36 (t, 6H, CO₂Et, ³J = 7.1 Hz).

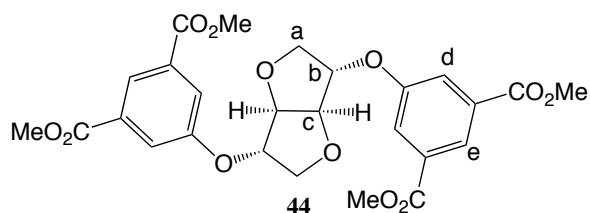
¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ (ppm) = 166.3, 157.4, 132.6, 130.0, 122.9, 120.4, 116.2, 86.1, 81.7, 72.6, 61.5, 14.5.

Experimental part

$[\alpha]_D^{20} = + 5.7^\circ$ (c = 1.00 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_8$ calculated: C 65.15, H 5.92; found: C 64.92, H 5.87.

m.p. = 97-100°C.



44: White solid, 2.66 g, 76 % yield

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz): δ (ppm) = 8.27 (t, 2H, H_e , $^4J = 1.3$ Hz), 7.77 (d, 4H, H_d , $^4J = 1.3$ Hz), 4.97 (dd, 2H, H_b , $^3J = 4.0$ Hz, $^1J = 1.7$ Hz), 4.81 (s, 2H, H_c), 4.18 (dd, 2H, H_a , $^2J = 10.5$ Hz, $^3J = 4.0$ Hz), 4.10 (dd, 2H, H_a , $^2J = 10.5$ Hz, $^3J = 1.7$ Hz), 3.91 (s, 12H, CO_2Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 100 MHz): δ (ppm) = 166.1, 157.5, 132.7, 123.9, 120.8, 86.4, 82.1, 72.6, 52.8.

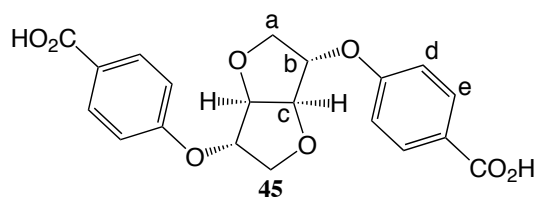
$[\alpha]_D^{20} = + 10.5^\circ$ (c = 1.00 in CHCl_3).

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_{12} \cdot \text{H}_2\text{O}$ calculated: C 56.93, H 5.15; found: C 57.62, H 5.00.

m.p. = 145-148 °C.

General method for the synthesis of compounds 45, 46 and 47

A solution of compound **42** (1.00 g, 2.3 mmol), **43** (1.00 g, 2.3 mmol) or **44** (1.00 g, 1.9 mmol) in a mixture of THF (50 mL) and aq. KOH (2 M, 50 mL) was heated at 90 °C overnight before it was allowed to reach RT. The organic solvent was then removed by evaporation under reduced pressure. The remaining basic aqueous solution was brought to pH 1-2 with HCl (2 M) affording a white precipitate, which was collected by filtration, washed with H_2O and dried under vacuum at 50 °C for 24 h affording compounds **45**, **46** and **47**.



45: White solid, 861 mg, 97 % yield.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ (ppm) = 7.90 (d, 4H, H_e , $^3J = 8.7$ Hz), 7.05 (d, 4H, H_d , $^3J = 8.7$ Hz), 5.02 (br, 2H, H_b), 4.71 (s, 2H, H_c), 4.11 (dd, 2H, H_a , $^2J = 10.6$ Hz, $^3J = 3.9$ Hz), 3.96 (br, d, 2H, H_a , $^2J = 10.6$ Hz).

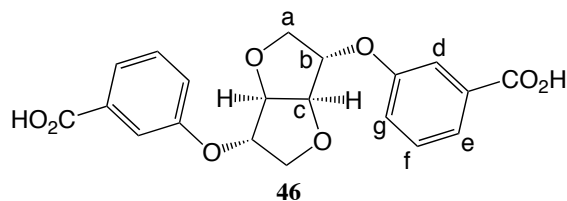
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 100 MHz): δ (ppm) = 166.9, 160.3, 131.5, 123.7, 115.1, 85.3, 80.9, 71.6.

$[\alpha]_D^{20} = + 10.8^\circ$ (c = 1.00 in DMF)

Elemental analysis (%) for $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_8$ calculated: C 62.17, H 4.70; found: C 62.07, H 4.72.

m.p. > 300 °C.

Experimental part



46: White solid, 853 mg, 96 % yield.

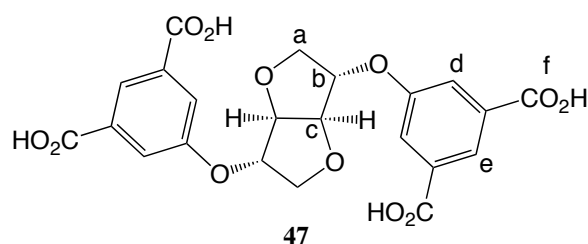
¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 7.56 (d, 2H, H_e, ³J = 7.6 Hz), 7.48 (br, s, 2H, H_d), 7.42 (dd, 2H, H_f, ³J = 7.9 Hz, 7.9 Hz), 7.22 (dd, 2H, H_g, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.9 Hz), 4.97 (br, 2H, H_b), 4.69 (s, 2H, H_c), 4.10 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.5 Hz, ³J = 4.0 Hz), 3.96 (br, d, 2H, H_a, ²J = 10.5 Hz).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 167.1, 156.8, 132.5, 130.1, 122.4, 120.3, 115.6, 85.3, 81.0, 71.7.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 1.5° (c = 1.00 in DMF).

Elemental analysis (%) for C₂₀H₁₈O₈ calculated: C 62.17, H 4.70; found: C 62.01, H 4.70.

m.p. = 257-260 °C.



47: White solid, 747 mg, 83 % yield

¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm) = 13.32 (br, 4H, H_f), 8.09 (s, 2H, H_e), 7.69 (s, 4H, H_d), 5.07 (br, 2H, H_b), 4.74 (s, 2H, H_c), 4.15 (dd, 2H, H_a, ²J = 10.5 Hz, ³J = 3.7 Hz), 4.01 (br, d, 2H, H_a, ²J = 10.5 Hz).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ (ppm) = 166.2, 156.9, 132.8, 122.9, 119.9, 85.1, 81.3, 71.7.

$[\alpha]_D^{20}$ = - 25.7° (c = 1.00 in DMF)

Elemental analysis (%) for C₂₂H₁₈O₁₂.H₂O calculated: C 53.66, H 4.09; found: C 53.53, H 4.02.

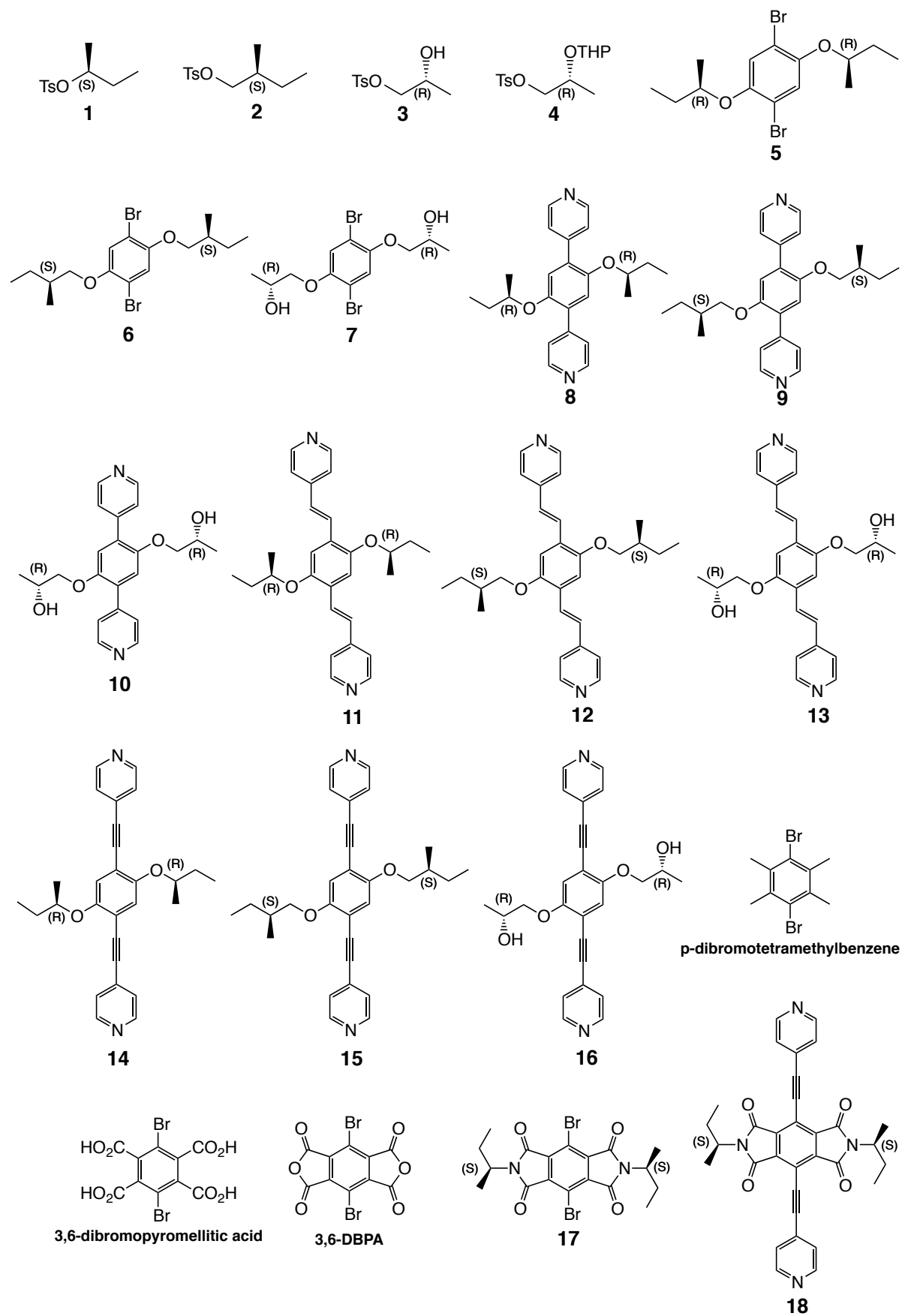
m.p. > 300 °C.

Experimental part

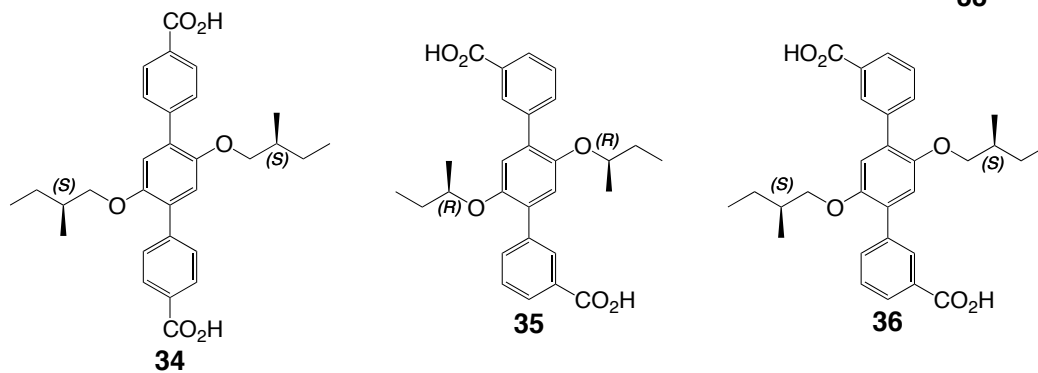
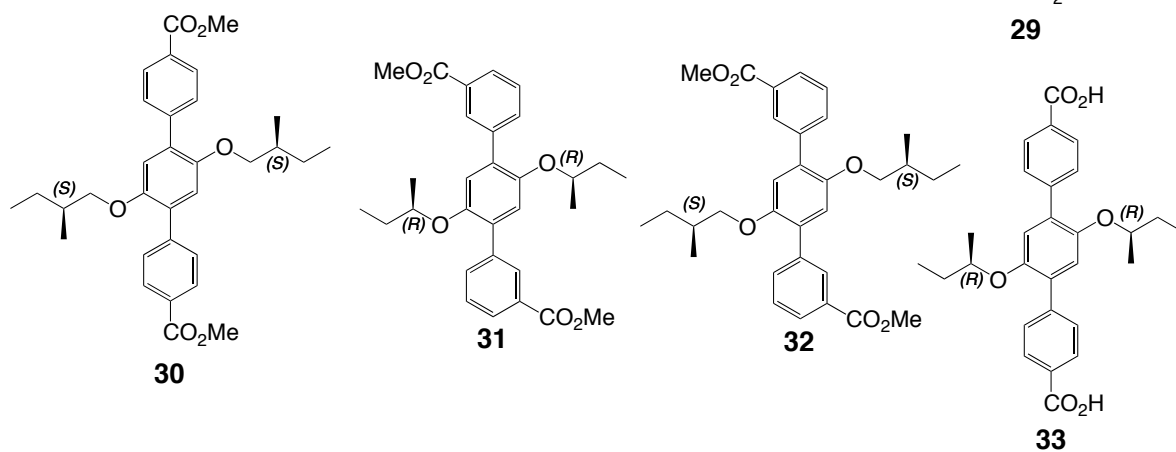
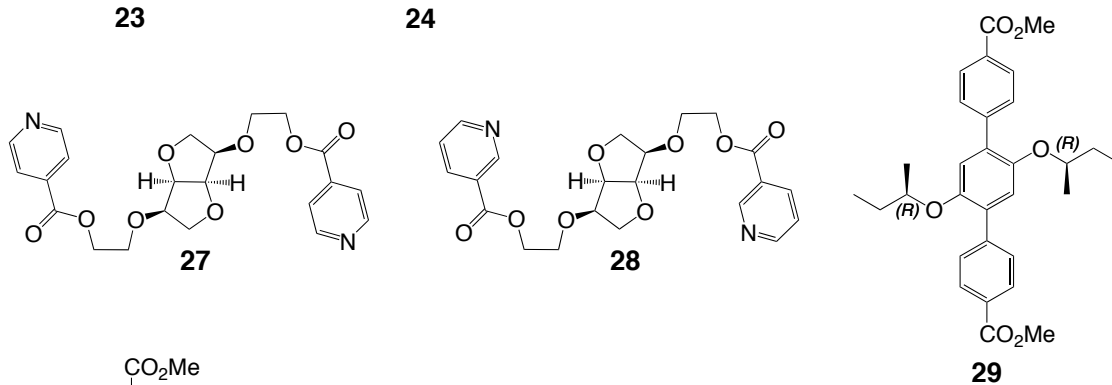
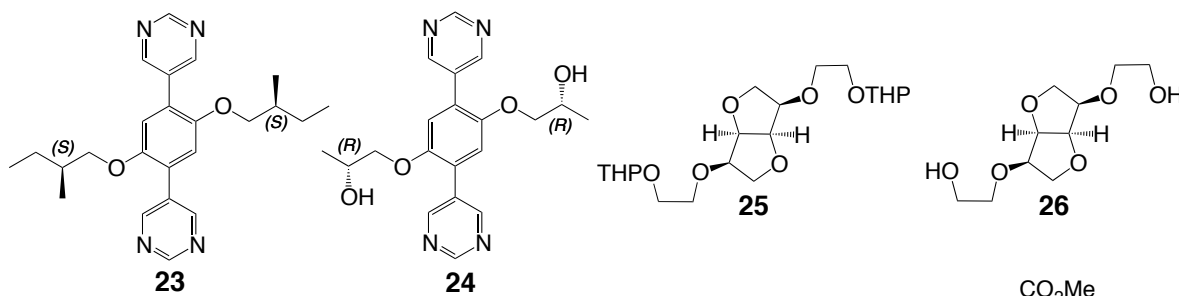
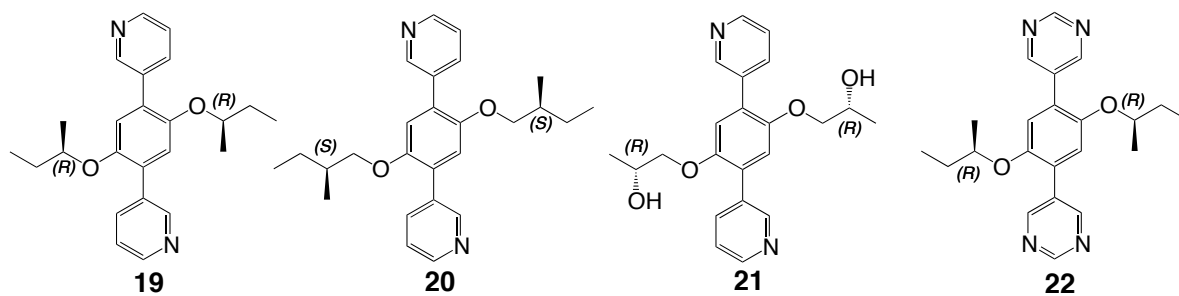
- [1] T. Řezanka, K. Sigler, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 2006, 4277.
- [2] P. Huszthy, M. Oue, J. S. Bradshaw, C. Y. Zhu, T. Wang, N. K. Dalley, J. C. Curtis, R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5383.
- [3] Y. Turgut, T. Aral, M. Karakaplan, P. Deniz, H. Hosgoren, *Synthetic Commun.*, **2010**, 40, 3365.
- [4] D. H. Suh, E. Y. Chung, Y.-T. Hong, K.-Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **1998**, 254, 33.
- [5] E. A. El'perina, R. I. Abylgaziev, M. I. Struchkova, E. P. Serebryakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1988**, 3, 627.
- [6] M. I. Struchkova, E. A. El'perina, L. M. Suslova, R. I. Abylagaziev, E. P. Serebryakov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1989**, 11, 2501.
- [7] S. Thiyagarajan, L. Gootjes, W. Vogelzang, J. Wu, J. van Haveren, D. S. van Es, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 383.
- [8] V. Kumar, C. E. Olsen, S. J. C. Schäffer, V. S. Parmar, S. V. Malhotra, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 3905.
- [9] V. Kumar, C. Pei, C. E. Olsen, S. J. C. Schäffer, V. S. Parmar, S. V. Malhotra, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2008**, 19, 664.

/// Liste des produits

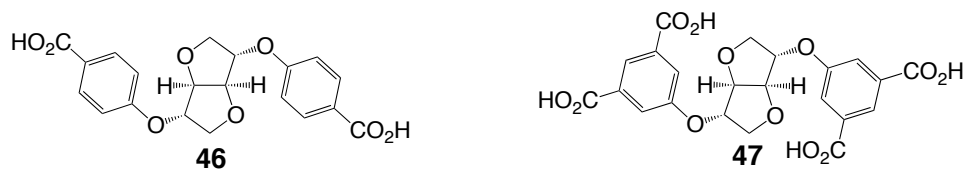
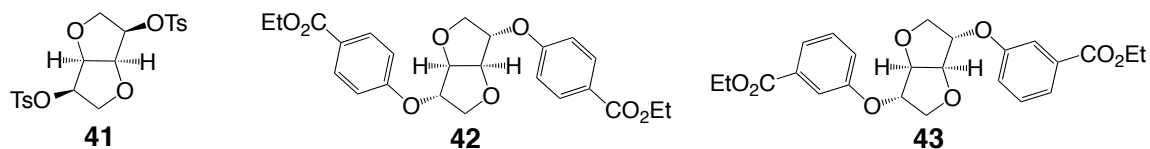
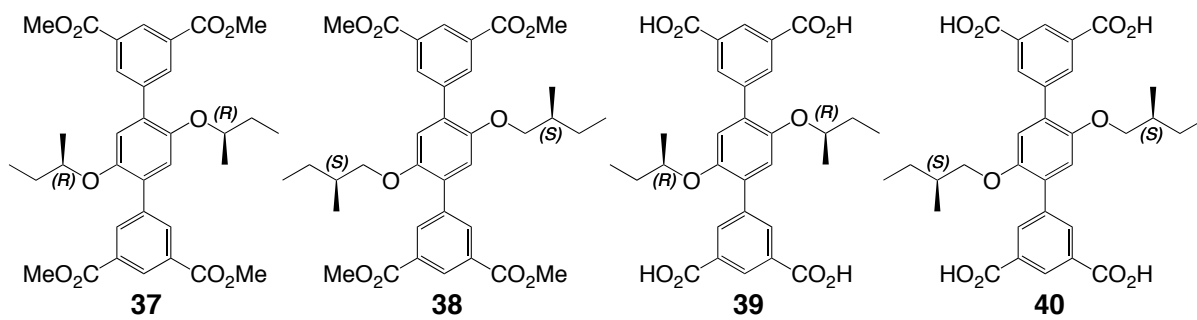
Liste des produits



Liste des produits



Liste des produits



Liste des produits

/// Crystallographic part

I. General

A. Crystallizations

All solvents involved in crystallization reactions were purchased as analytical grades and used without further purification.

Liquid-liquid diffusions were conducted in glass crystallization tubes (height = 15 cm, diameter = 0.4 cm) at ambient temperature.

For vapour diffusion techniques, a solution of the reagents contained in a glass vial (height = 6.5 cm, diameter = 2 cm) was placed into closed a jar (100 mL) containing the volatile solvent (*ca.* 50 mL) at ambient temperature.

For crystallizations involving tectons with carboxylic acid groups, a solution of the reagents contained into a sealed glass vial (height = 5 cm, diameter = 1.5 cm) was heated by means of a dry sand bath.

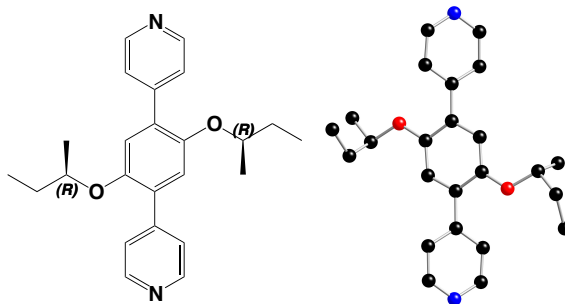
B. Instruments

For single crystal X-ray diffraction, data were collected on a Bruker APEX8 CCD Diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N₂ device at 173(2) K using a molybdenum microfocus sealed tube generator with mirror-monochromated Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), operated at 50 kV/600 mA. For all structures, diffraction data were corrected for absorption. Structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on F² using SHELXL-97. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model).

Powder X-ray diffraction (DRXP) patterns were recorded on a Bruker D8 AV diffractometer using Cu- K α radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) operating at 40 kV and 40 mA with a scanning range between 3.8 and 30° by a scan step size of 2°/min. For comparison, simulated patterns were calculated using the Mercury software.

II. Single crystal X-Ray diffraction data

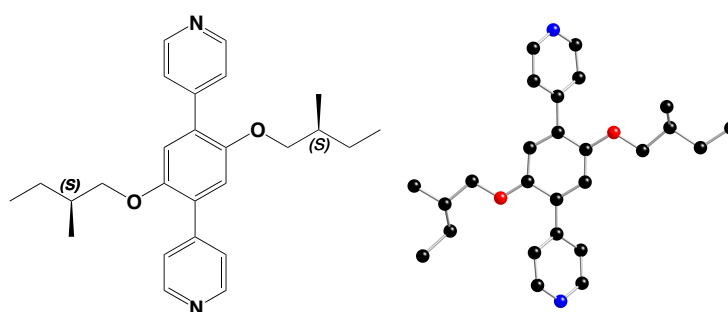
Tecton 8



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapours into a CHCl_3 solution of **8**.

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$	
Formula weight	376.48	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2(1)2(1)2(1)$	
Unit cell dimensions	$a = 5.9331(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.4929(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 46.754(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2078.5(3)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.203 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.077 mm ⁻¹	
F(000)	808	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	3.23 to 30.05°.	
Index ranges	$-5 \leq h \leq 7$, $-10 \leq k \leq 10$, $-65 \leq l \leq 64$	
Reflections collected	8887	
Independent reflections	5547 [R(int) = 0.0690]	
Completeness to theta = 30.05°	95.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9954 and 0.9939	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5547 / 0 / 257	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1503	
R indices (all data)	R1 = 0.1538, wR2 = 0.1812	
Absolute structure parameter	1(2)	
Largest diff. peak and hole	0.246 and -0.247 e.Å ⁻³	

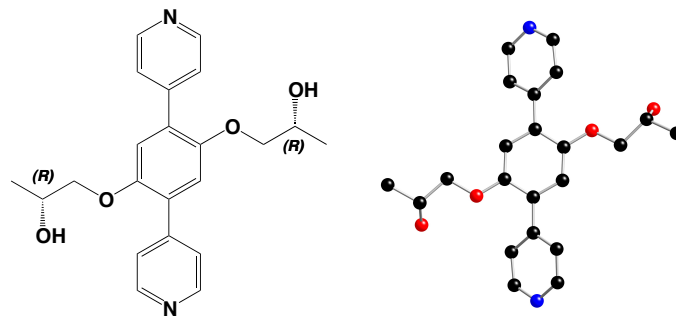
Tecton 9



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapours into a CHCl_3 solution of **9**.

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$	
Formula weight	404.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 6.4044(5)$ Å	$\alpha = 65.760(3)^\circ$
	$b = 9.3965(6)$ Å	$\beta = 86.256(3)^\circ$
	$c = 10.5878(7)$ Å	$\gamma = 84.669(3)^\circ$
Volume	$578.21(7)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.162 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	218	
Crystal size	0.08 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.11 to 29.10°.	
Index ranges	$-8 \leq h \leq 8$, $-13 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 14$	
Reflections collected	8369	
Independent reflections	5084 [R(int) = 0.0168]	
Completeness to theta = 29.10°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9964 and 0.9942	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5084 / 8 / 275	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0735, wR2 = 0.2050	
R indices (all data)	R1 = 0.0979, wR2 = 0.2271	
Largest diff. peak and hole	1.046 and -0.274 e.Å ⁻³	

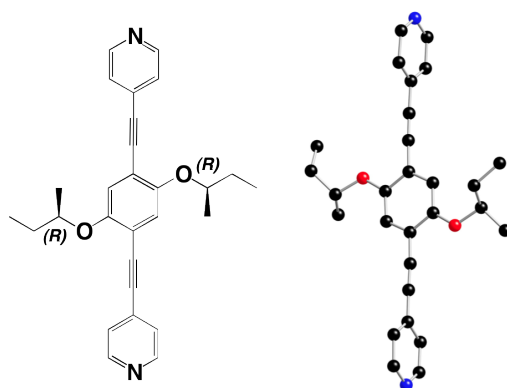
Tecton 10



Crystallization conditions: slow evaporation of a CH₃CN/CHCl₃ solution of **10**.

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	
Formula weight	380.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 10.9710(7) Å	α = 90°
	b = 7.7678(4) Å	β = 104.9420(10)°
	c = 11.9253(8) Å	γ = 90°
Volume	981.92(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.287 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹	
F(000)	404	
Crystal size	0.07 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.25 to 30.06°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -9 ≤ k ≤ 5, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	8330	
Independent reflections	4560 [R(int) = 0.0177]	
Completeness to theta = 30.06°	96.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9964 and 0.9938	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4560 / 1 / 257	
Goodness-of-fit on F ²	1.000	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.1151	
R indices (all data)	R1 = 0.0475, wR2 = 0.1209	
Absolute structure parameter	-0.3(9)	
Largest diff. peak and hole	0.366 and -0.158 e.Å ⁻³	

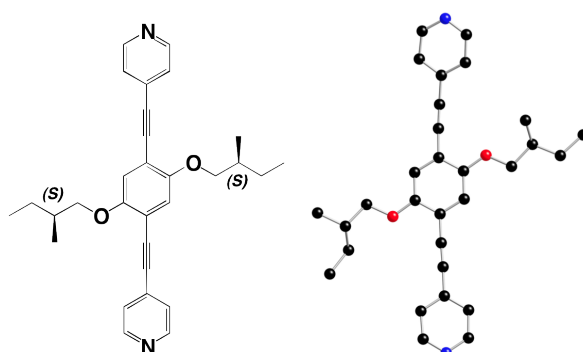
Tetcon 14



Crystallization conditions: slow evaporation of a CH₃CN/CHCl₃ solution of **14**.

Empirical formula	C ₂₈ H ₂₈ N ₂ O ₂	
Formula weight	424.52	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 6.0555(2) Å	α = 96.572(2)°
	b = 11.8406(6) Å	β = 95.380(2)°
	c = 16.5195(7) Å	γ = 95.807(2)°
Volume	1163.97(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.211 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.076 mm ⁻¹	
F(000)	452	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 29.03°.	
Index ranges	-7<=h<=5, -16<=k<=16, -22<=l<=22	
Reflections collected	11932	
Independent reflections	9351 [R(int) = 0.0183]	
Completeness to theta = 29.03°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9970 and 0.9954	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9351 / 8 / 573	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0758, wR2 = 0.2053	
R indices (all data)	R1 = 0.1284, wR2 = 0.2665	
Absolute structure parameter	2(3)	
Largest diff. peak and hole	1.111 and -0.851 e.Å ⁻³	

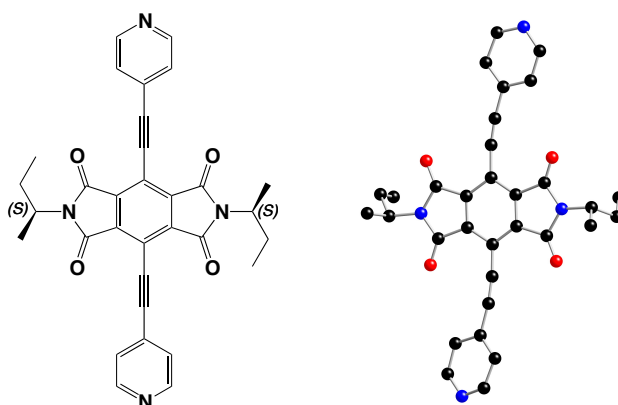
Tecton 15



Crystallization conditions: slow evaporation of a CH₃CN/CHCl₃ solution of **15**.

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₂ N ₂ O ₂	
Formula weight	452.58	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 15.0970(10) Å	α = 90°
	b = 4.9256(3) Å	β = 100.365(2)°
	c = 17.5598(12) Å	γ = 90°
Volume	1284.47(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.170 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.073 mm ⁻¹	
F(000)	484	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.96 to 29.89°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 21, -4 ≤ k ≤ 6, -18 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	7494	
Independent reflections	6071 [R(int) = 0.0186]	
Completeness to theta = 29.89°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9964 and 0.9956	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6071 / 1 / 311	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1069	
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1237	
Absolute structure parameter	0.1(5)	
Largest diff. peak and hole	0.170 and -0.200 e.Å ⁻³	

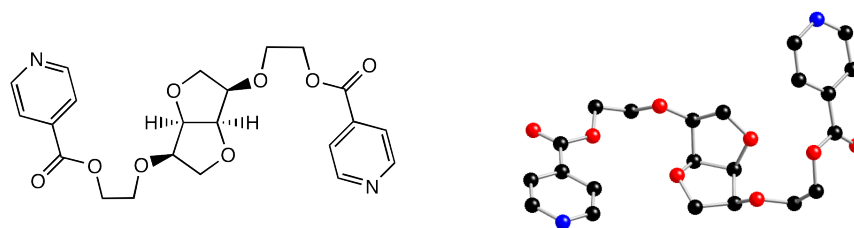
Tecton 18



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapours into a CHCl_3 solution of **18**.

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4$	
Formula weight	530.57	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)$	
Unit cell dimensions	$a = 5.1611(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.520(7)$ Å	$\beta = 101.474(6)^\circ$
	$c = 12.209(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1328.9(7)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.326 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹	
F(000)	556	
Crystal size	$0.07 \times 0.06 \times 0.05$ mm ³	
Theta range for data collection	1.95 to 27.81° .	
Index ranges	$-6 \leq h \leq 6$, $-28 \leq k \leq 28$, $-10 \leq l \leq 14$	
Reflections collected	11214	
Independent reflections	6034 [R(int) = 0.0652]	
Completeness to theta = 27.81°	96.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9956 and 0.9938	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	6034 / 3 / 365	
Goodness-of-fit on F^2	1.024	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0791$, $wR2 = 0.1813$	
R indices (all data)	$R1 = 0.1445$, $wR2 = 0.2020$	
Absolute structure parameter	-2(2)	
Largest diff. peak and hole	0.230 and -0.255 e.Å ⁻³	

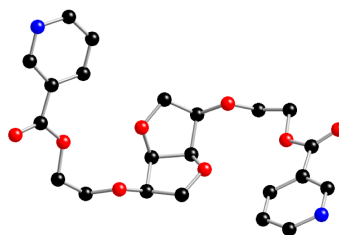
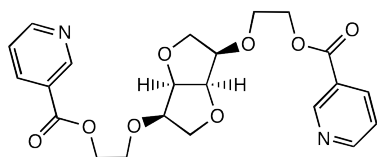
Tecton 27



Crystallization conditions: diffusion of pentane vapours into a CHCl_3 solution of **27**.

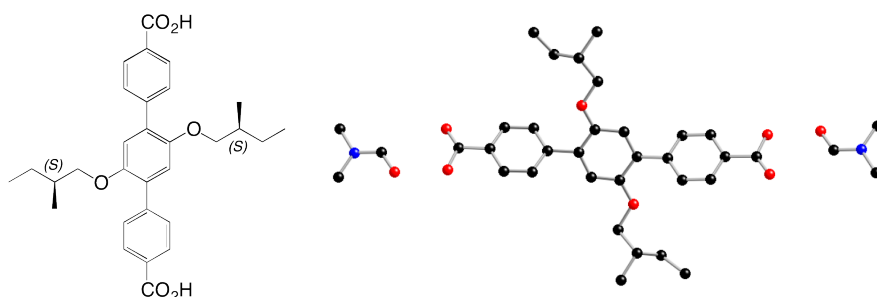
Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	
Formula weight	444.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2(1)$	
Unit cell dimensions	$a = 4.6462(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.5234(11)$ Å	$\beta = 98.135(2)^\circ$
	$c = 14.4408(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1031.06(12)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.432 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.110 mm ⁻¹	
F(000)	468	
Crystal size	0.09 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.42 to 30.17°.	
Index ranges	$-5 \leq h \leq 6, -21 \leq k \leq 17, -20 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	10111	
Independent reflections	4723 [R(int) = 0.0280]	
Completeness to theta = 30.17°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9934 and 0.9902	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4723 / 1 / 289	
Goodness-of-fit on F^2	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.0963	
R indices (all data)	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1111	
Absolute structure parameter	1.1(10)	
Largest diff. peak and hole	0.347 and -0.192 e.Å ⁻³	

Tecton 28



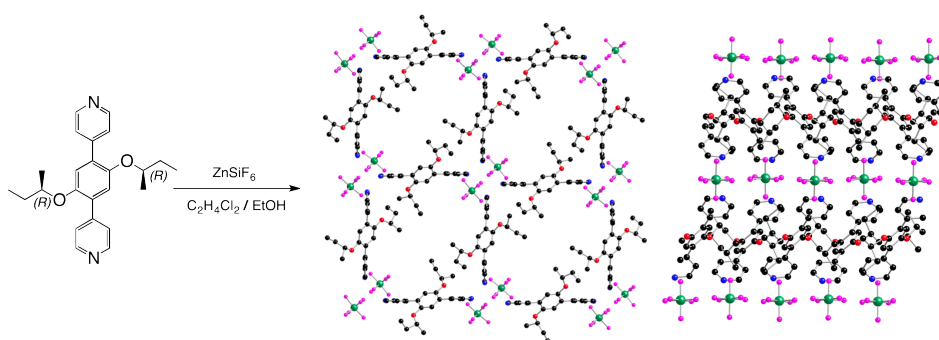
Crystallization conditions: diffusion of pentane vapours into a CHCl_3 solution of **28**.

Empirical formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$	
Formula weight	444.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	$P2(1)2(1)2$	
Unit cell dimensions	$a = 15.538(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.0185(19)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 4.4646(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1041.8(2)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.417 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.109 mm ⁻¹	
F(000)	468	
Crystal size	$0.06 \times 0.05 \times 0.03$ mm ³	
Theta range for data collection	2.62 to 29.99° .	
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21$, $-21 \leq k \leq 20$, $-5 \leq l \leq 3$	
Reflections collected	8434	
Independent reflections	2950 [R(int) = 0.0328]	
Completeness to theta = 29.99°	97.2 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9967 and 0.9935	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	2950 / 0 / 145	
Goodness-of-fit on F^2	1.032	
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0499, wR2 = 0.1169	
R indices (all data)	R1 = 0.0729, wR2 = 0.1295	
Largest diff. peak and hole	0.371 and -0.482 e.Å ⁻³	

Tecton 34


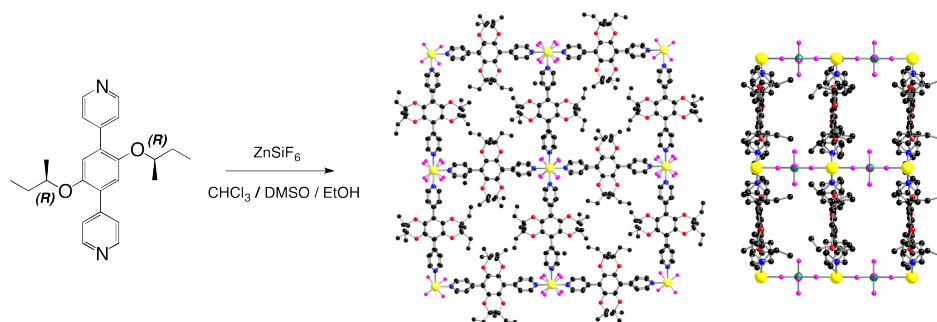
Crystallization conditions: slow evaporation of a DMF solution of **34**.

Empirical formula	$C_{36}H_{48}N_2O_8 = C_{30}H_{34}O_6, 2(C_3H_7NO)$	
Formula weight	636.76	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 6.7993(4)$ Å	$\alpha = 77.621(2)^\circ$
	$b = 10.2734(7)$ Å	$\beta = 86.858(2)^\circ$
	$c = 13.3001(7)$ Å	$\gamma = 75.610(3)^\circ$
Volume	$878.97(9)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.203 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	342	
Crystal size	0.04 x 0.04 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	2.09 to 29.25°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	12878	
Independent reflections	7903 [R(int) = 0.0240]	
Completeness to theta = 29.25°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9983 and 0.9966	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7903 / 3 / 425	
Goodness-of-fit on F ²	1.007	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1081	
R indices (all data)	R1 = 0.0669, wR2 = 0.1186	
Largest diff. peak and hole	0.263 and -0.197 e.Å ⁻³	

Network 8-2H⁺·SiF₆²⁻


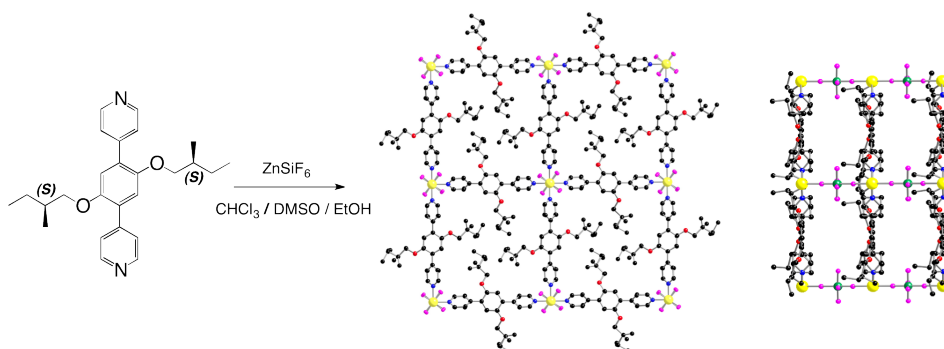
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of ZnSiF₆ (5 mg) into a C₂H₄Cl₂ solution (1 mL) of **8** (3 mg) through a buffered layer of C₂H₄Cl₂/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₄ Cl ₂ F ₆ N ₂ O ₂ Si = C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ SiF ₆ , C ₂ H ₄ Cl ₂	
Formula weight	619.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.8357(2) Å	α = 90°
	b = 20.0269(8) Å	β = 90°
	c = 21.7261(8) Å	γ = 90°
Volume	3844.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.070 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.250 mm ⁻¹	
F(000)	1288	
Crystal size	0.09 x 0.09 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.87 to 30.04°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 28, 0 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	43080	
Independent reflections	10916 [R(int) = 0.0536]	
Completeness to theta = 30.04°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9803 and 0.9779	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10916 / 3 / 338	
Goodness-of-fit on F ²	1.019	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0938, wR2 = 0.2692	
R indices (all data)	R1 = 0.1472, wR2 = 0.2953	
Absolute structure parameter	-0.3(2)	
Largest diff. peak and hole	0.541 and -0.349 e.Å ⁻³	

Network 8·ZnSiF₆


Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of ZnSiF₆ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **8** (3 mg) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

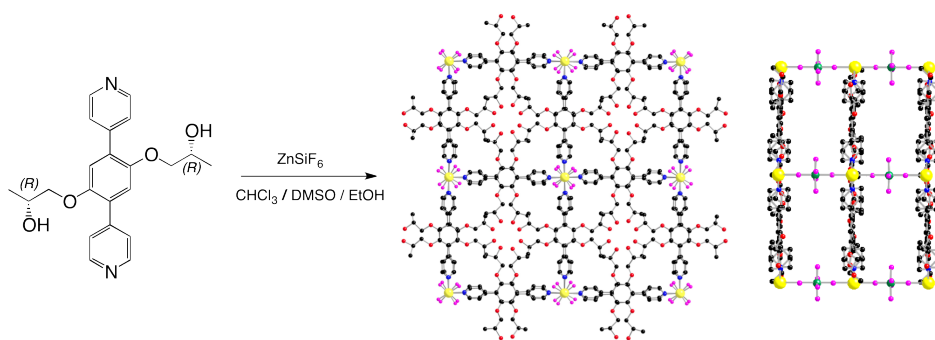
Empirical formula	C ₅₁ H ₅₉ Cl ₉ F ₆ N ₄ O ₄ SiZn = C ₄₈ H ₅₆ F ₆ N ₄ O ₄ SiZn, 3(CHCl ₃)	
Formula weight	1318.53	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4	
Unit cell dimensions	a = 22.0656(6) Å	α = 90°
	b = 22.0656(6) Å	β = 90°
	c = 15.2730(7) Å	γ = 90°
Volume	7436.3(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.178 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.721 mm ⁻¹	
F(000)	2704	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.62 to 30.10°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 31, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	78262	
Independent reflections	21762 [R(int) = 0.0597]	
Completeness to theta = 30.10°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9717 and 0.9445	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	21762 / 28 / 533	
Goodness-of-fit on F ²	1.270	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1136, wR2 = 0.4063	
R indices (all data)	R1 = 0.1980, wR2 = 0.4329	
Absolute structure parameter	0.10(3)	
Extinction coefficient	0.0011(5)	
Largest diff. peak and hole	1.539 and -1.451 e.Å ⁻³	

Network 9·ZnSiF₆


Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of ZnSiF₆ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **9** (3 mg) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

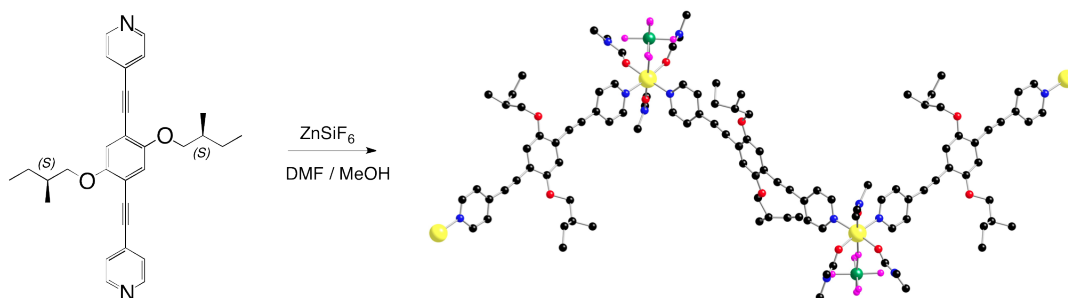
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₆ Cl ₁₆ F ₆ N ₄ O ₄ SiZn = C ₅₂ H ₆₄ F ₆ N ₄ O ₄ SiZn, 2(CHCl ₃)	
Formula weight	1255.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4	
Unit cell dimensions	a = 22.0927(4) Å	α = 90°
	b = 22.0927(4) Å	β = 90°
	c = 15.2503(5) Å	γ = 90°
Volume	7443.5(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.120 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.614 mm ⁻¹	
F(000)	2600	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.62 to 30.03°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 31, -16 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	61327	
Independent reflections	9864 [R(int) = 0.0719]	
Completeness to theta = 30.03°	95.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9468 and 0.9412	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9864 / 18 / 322	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0685, wR2 = 0.1842	
R indices (all data)	R1 = 0.1059, wR2 = 0.1964	
Absolute structure parameter	0.16(2)	
Largest diff. peak and hole	1.259 and -0.670 e.Å ⁻³	

Network **10**·ZnSiF₆



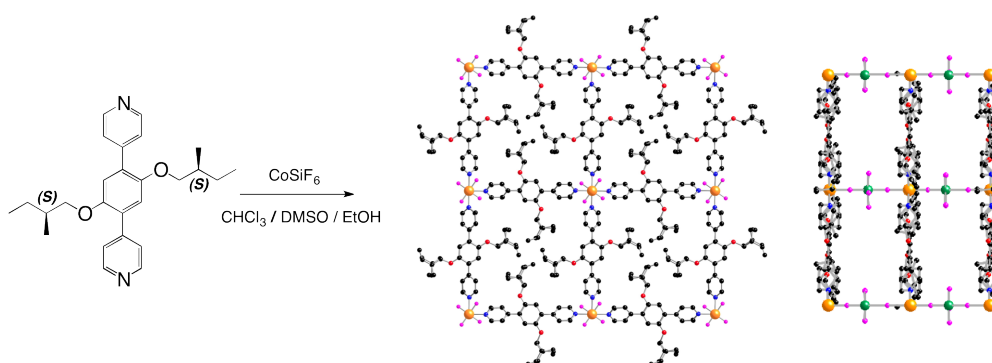
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of ZnSiF₆ (5 mg) into a CHCl₃/EtOH solution (1 mL) of **10** (3 mg) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

Empirical formula	C ₄₅ H ₄₉ Cl ₃ F ₆ N ₄ O ₈ SiZn = C ₄₄ H ₄₈ F ₆ N ₄ O ₈ SiZn, CHCl ₃	
Formula weight	1087.69	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4	
Unit cell dimensions	a = 22.0440(15) Å	α = 90°
	b = 22.0440(15) Å	β = 90°
	c = 15.1513(18) Å	γ = 90°
Volume	7362.6(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.981 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.511 mm ⁻¹	
F(000)	2240	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.63 to 30.04°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 31, -20 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	49262	
Independent reflections	19262 [R(int) = 0.0450]	
Completeness to theta = 30.04°	98.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9799 and 0.9700	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19262 / 42 / 461	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0931, wR2 = 0.2261	
R indices (all data)	R1 = 0.2082, wR2 = 0.2511	
Absolute structure parameter	0.26(3)	
Largest diff. peak and hole	1.480 and -0.441 e.Å ⁻³	

Network **15**·ZnSiF₆·DMF

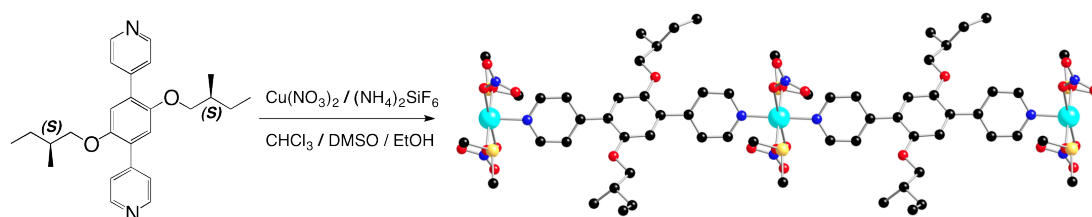
Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of ZnSiF₆ (5 mg), into a DMF (1 mL) solution of **15** (3 mg) through a buffered layer of DMF/MeOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₈₂ H ₁₂₂ F ₁₂ N ₁₀ O ₁₄ Si ₂ Zn ₂ = C ₇₈ H ₁₀₆ F ₁₂ N ₁₀ O ₁₀ Si ₂ Zn ₂ , 4(CH ₄ O).	
Formula weight	1886.82	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.1193(2) Å	α = 90°
	b = 29.3058(7) Å	β = 100.2000(10)°
	c = 18.1696(4) Å	γ = 90°
Volume	4779.05(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.311 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹	
F(000)	1984	
Crystal size	0.07 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.33 to 30.11°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -41 ≤ k ≤ 41, -23 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	169178	
Independent reflections	26172 [R(int) = 0.0607]	
Completeness to theta = 30.11°	95.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9642 and 0.9584	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	26172 / 25 / 1095	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0954, wR2 = 0.2704	
R indices (all data)	R1 = 0.1195, wR2 = 0.2873	
Absolute structure parameter	0.003(16)	
Largest diff. peak and hole	1.297 and -1.338 e.Å ⁻³	

Network 9·CoSiF₆

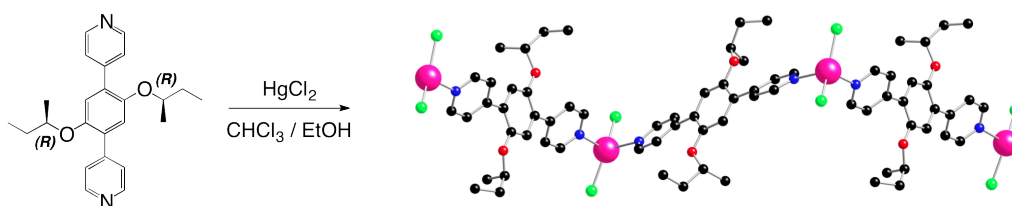
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of CoSiF₆ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **9** (3 mg) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

Empirical formula	C ₅₂ H ₆₄ CoF ₆ N ₄ O ₄ Si	
Formula weight	1010.09	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I4	
Unit cell dimensions	a = 22.1040(6) Å	α = 90°
	b = 22.1040(6) Å	β = 90°
	c = 15.4888(6) Å	γ = 90°
Volume	7567.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.887 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.289 mm ⁻¹	
F(000)	2124	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	1.61 to 30.07°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 31, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	10887	
Independent reflections	10887 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.07°	97.8 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9744 and 0.9716	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10887 / 27 / 286	
Goodness-of-fit on F ²	2.929	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1855, wR2 = 0.4561	
R indices (all data)	R1 = 0.2478, wR2 = 0.4904	
Absolute structure parameter	0.43(6)	
Largest diff. peak and hole	8.199 and -6.845 e.Å ⁻³	

Network **9**·Cu(NO₃)₂·DMSO

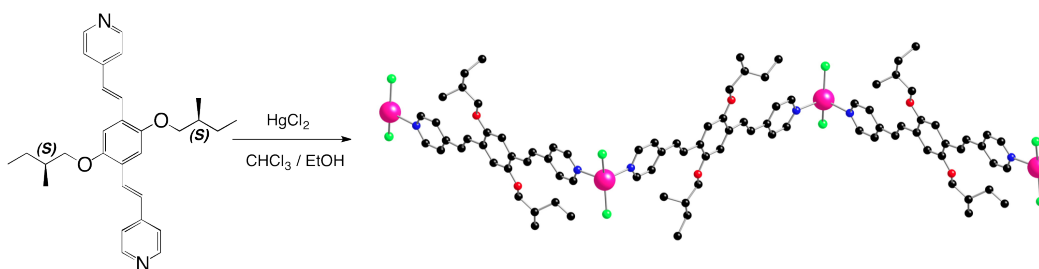
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of Cu(NO₃)₂ (1.5 mg, 0.5 eq) and (NH₄)₂SiF₆ (1.1 mg, 0.5 eq) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **9** (5 mg, 1 eq) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₄ CuN ₄ O ₁₀ S ₂	
Formula weight	748.35	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 7.2965(3) Å	α = 98.3080(10)°
	b = 9.9947(4) Å	β = 98.0910(10)°
	c = 12.5132(4) Å	γ = 96.7250(10)°
Volume	885.13(6) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.404 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.793 mm ⁻¹	
F(000)	393	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.67 to 29.03°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	35360	
Independent reflections	8700 [R(int) = 0.0234]	
Completeness to theta = 29.03°	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9614 and 0.9466	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8700 / 3 / 432	
Goodness-of-fit on F ²	1.052	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0275, wR2 = 0.0660	
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0678	
Absolute structure parameter	0.006(8)	
Largest diff. peak and hole	0.369 and -0.292 e.Å ⁻³	

Network **8**·HgCl₂

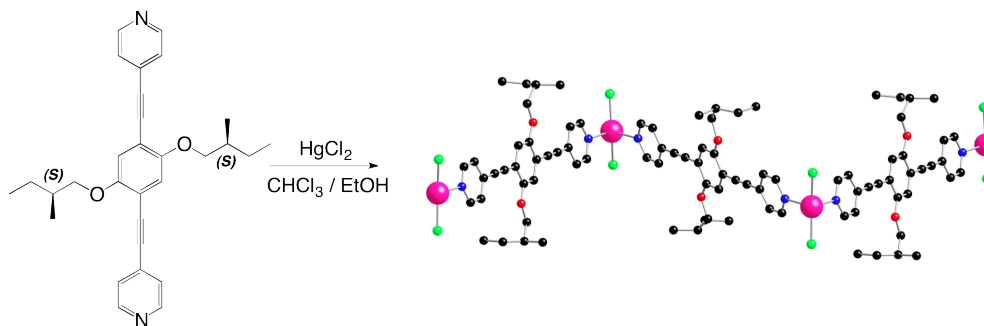
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **8** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₄₈ H ₅₆ Cl ₄ Hg ₂ N ₄ O ₄	
Formula weight	1295.95	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 6.3226(2) Å	α = 90°
	b = 17.6883(6) Å	β = 90.7950(10)°
	c = 21.9405(8) Å	γ = 90°
Volume	2453.50(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.754 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.514 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 30.09°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -24 ≤ k ≤ 24, -30 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	57047	
Independent reflections	13427 [R(int) = 0.0784]	
Completeness to theta = 30.09°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6959 and 0.6238	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13427 / 1 / 567	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0550	
R indices (all data)	R1 = 0.0924, wR2 = 0.0652	
Absolute structure parameter	-0.006(5)	
Largest diff. peak and hole	1.627 and -1.457 e.Å ⁻³	

Network $12 \cdot \text{HgCl}_2$ 

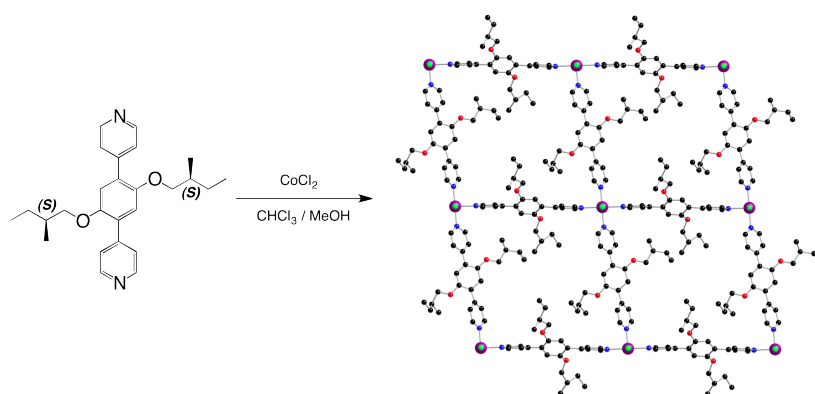
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl_2 (5 mg) into a CHCl_3 solution (1 mL) of **12** (3 mg) through a buffered layer of $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (0.2 mL).

Empirical formula	$\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{Cl}_{10}\text{Hg}_2\text{N}_4\text{O}_4 = \text{C}_{60}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{Hg}_2\text{N}_4\text{O}_4, 2(\text{CHCl}_3)$	
Formula weight	1694.93	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 5.0861(2)$ Å	$\alpha = 98.776(4)^\circ$
	$b = 14.8867(8)$ Å	$\beta = 94.498(3)^\circ$
	$c = 22.8798(11)$ Å	$\gamma = 96.439(2)^\circ$
Volume	$1693.20(14)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.662 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.970 mm ⁻¹	
F(000)	836	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.10 to 29.14°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -20 ≤ k ≤ 20, -27 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	51598	
Independent reflections	15956 [R(int) = 0.0622]	
Completeness to theta = 29.14°	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8260 and 0.7892	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15956 / 7 / 735	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1200	
R indices (all data)	R1 = 0.0845, wR2 = 0.1306	
Absolute structure parameter	0.020(8)	
Largest diff. peak and hole	2.077 and -2.137 e.Å ⁻³	

Network $15 \cdot \text{HgCl}_2$ 

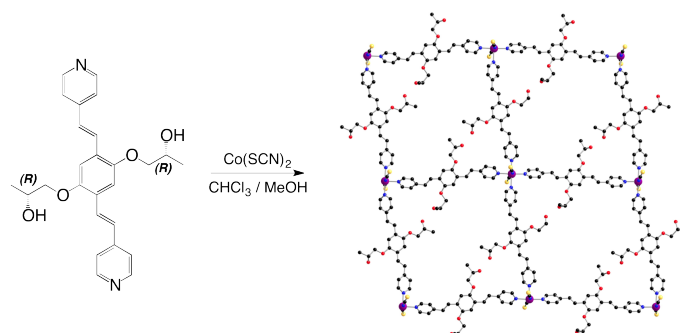
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl_2 (5 mg) into a CHCl_3 solution (1 mL) of **15** (3 mg) through a buffered layer of $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (0.2 mL).

Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Hg}$
Formula weight	724.07
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	$a = 21.3268(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 6.66500(10)$ Å $\beta = 116.166(2)^\circ$ $c = 22.7400(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$2901.08(9)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.658 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.519 mm ⁻¹
F(000)	1424
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	2.13 to 30.51°.
Index ranges	$-30 \leq h \leq 30$, $-6 \leq k \leq 8$, $-32 \leq l \leq 32$
Reflections collected	49491
Independent reflections	7931 [R(int) = 0.0320]
Completeness to theta = 30.51°	96.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7699 and 0.6987
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7931 / 1 / 319
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0170, wR2 = 0.0376
R indices (all data)	R1 = 0.0204, wR2 = 0.0387
Absolute structure parameter	0.009(6)
Largest diff. peak and hole	0.832 and -0.457 e.Å ⁻³

Network **9**·CoCl₂

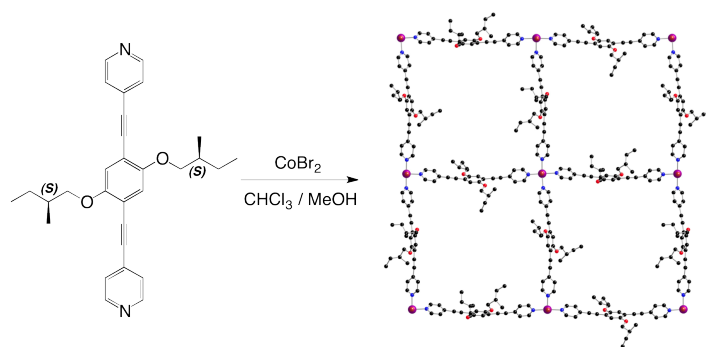
Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of CoCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **9** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/MeOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₅₂ H ₆₄ Cl ₂ CoN ₄ O ₄	
Formula weight	938.90	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 8.8927(2) Å	α = 96.1450(10)°
	b = 11.0753(2) Å	β = 98.7790(10)°
	c = 12.8296(3) Å	γ = 103.1480(10)°
Volume	1202.77(4) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.296 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.517 mm ⁻¹	
F(000)	497	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.39 to 29.89°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	21895	
Independent reflections	10903 [R(int) = 0.0337]	
Completeness to theta = 29.99°	96.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9746 and 0.9697	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10903 / 27 / 516	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0768, wR2 = 0.2022	
R indices (all data)	R1 = 0.0984, wR2 = 0.2227	
Absolute structure parameter	0.08(3)	
Largest diff. peak and hole	1.903 and -1.391 e.Å ⁻³	

Network 13·Co(SCN)₂


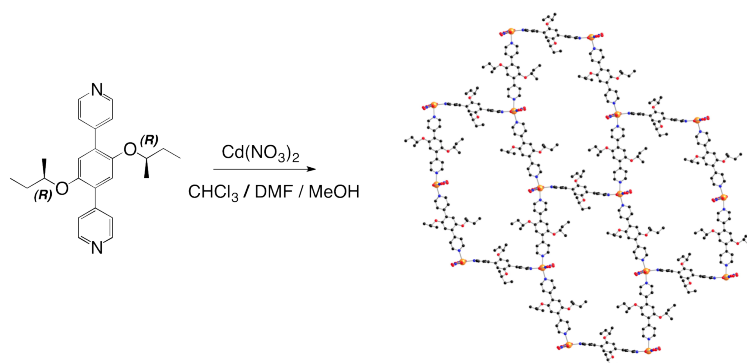
Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of Co(SCN)₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **13** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/MeOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₁₁₂ H ₁₁₉ Cl ₉ Co ₂ N ₁₂ O ₂₁ S ₄ = C ₁₀₈ H ₁₁₂ Co ₂ N ₁₂ O ₁₆ S ₄ , 3(CHCl ₃), CH ₄ O, 4(H ₂ O)	
Formula weight	2534.34	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 10.5065(4) Å	α = 89.249(2)°
	b = 13.8106(5) Å	β = 81.581(2)°
	c = 26.8475(11) Å	γ = 68.3270(10)°
Volume	3577.6(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.176 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.518 mm ⁻¹	
F(000)	1314	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.79 to 29.00°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 19, -37 ≤ l ≤ 37	
Reflections collected	34411	
Independent reflections	34411 [R(int) = 0.0456]	
Completeness to theta = 29.00°	98.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	0.9696 and 0.9646	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	34411 / 13 / 1440	
Goodness-of-fit on F ²	1.049	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0805, wR2 = 0.2327	
R indices (all data)	R1 = 0.1054, wR2 = 0.2499	
Absolute structure parameter	0.058(13)	
Largest diff. peak and hole	1.368 and -1.014 e.Å ⁻³	

Network **15**·CoBr₂

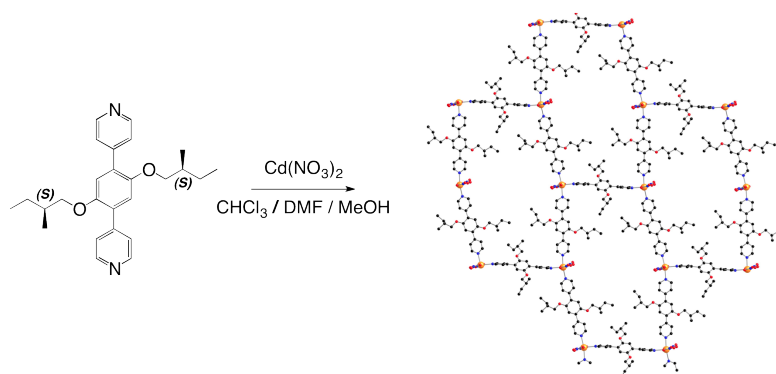
Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of CoBr₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **15** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/MeOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₁₂₈ H ₁₄₃ Br ₄ Cl ₂₁ Co ₂ N ₈ O ₁₁ = 2(C ₆₀ H ₆₄ N ₄ O ₄ CoBr ₂), 7(CHCl ₃), CH ₄ O, 2(H ₂ O)	
Formula weight	3151.45	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 11.9147(2) Å	α = 90°
	b = 29.8825(4) Å	β = 98.7530(10)°
	c = 20.1542(4) Å	γ = 90°
Volume	7092.1(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.476 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.814 mm ⁻¹	
F(000)	3212	
Crystal size	0.07 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 30.09°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -41 ≤ k ≤ 37, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	125837	
Independent reflections	40058 [R(int) = 0.0583]	
Completeness to theta = 30.09°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9148 and 0.8835	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	40058 / 93 / 1451	
Goodness-of-fit on F ²	1.062	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0889, wR2 = 0.2492	
R indices (all data)	R1 = 0.1527, wR2 = 0.2953	
Absolute structure parameter	0.062(13)	
Largest diff. peak and hole	1.352 and -1.521 e.Å ⁻³	

Network 8·Cd(NO₃)₂


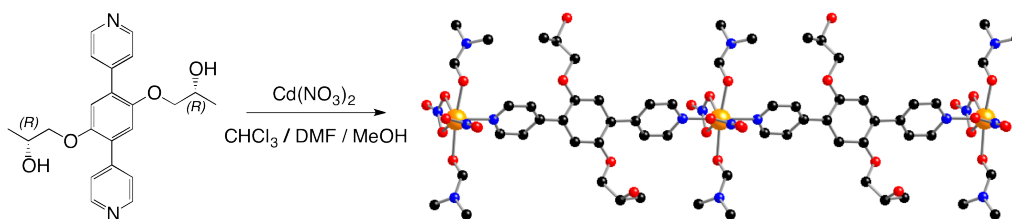
Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMF/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **8** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (7.0 mg, 1 eq).

Empirical formula	C ₈₀ H ₁₀₄ Cd ₂ N ₁₀ O ₂₀ = C ₇₂ H ₈₄ Cd ₂ N ₁₀ O ₁₈ , 2(C ₄ H ₁₀ O)	
Formula weight	1750.53	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 12.1508(8) Å	α = 109.838(2)°
	b = 14.2530(8) Å	β = 105.079(2)°
	c = 14.6096(15) Å	γ = 105.393(2)°
Volume	2116.6(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.373 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.576 mm ⁻¹	
F(000)	910	
Crystal size	0.10 x 0.09 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.61 to 29.68°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -18 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	149055	
Independent reflections	21360 [R(int) = 0.0409]	
Completeness to theta = 29.68°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9608 and 0.9447	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	21360 / 63 / 1013	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0804	
R indices (all data)	R1 = 0.0561, wR2 = 0.0887	
Absolute structure parameter	0.043(14)	
Largest diff. peak and hole	0.901 and -0.728 e.Å ⁻³	

Network 9·Cd(NO₃)₂


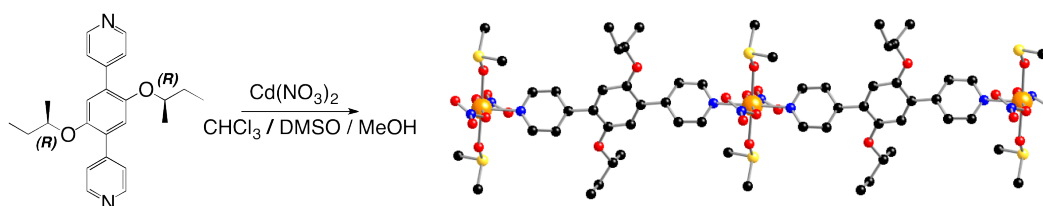
Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMF/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **9** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (5.7 mg, 1 eq).

Empirical formula	C ₈₆ H ₁₁₆ Cd ₂ N ₁₀ O ₂₀ = C ₇₈ H ₉₆ Cd ₂ N ₁₀ O ₁₈ , 2(C ₄ H ₁₀ O)	
Formula weight	1834.69	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 12.4212(4) Å	α = 105.001(2)°
	b = 14.1095(5) Å	β = 101.599(2)°
	c = 15.4139(8) Å	γ = 111.5660(10)°
Volume	2290.95(16) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.330 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.535 mm ⁻¹	
F(000)	958	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.76 to 29.17°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -19 ≤ k ≤ 19, -14 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	54139	
Independent reflections	20670 [R(int) = 0.0396]	
Completeness to theta = 29.17°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9686 and 0.9584	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20670 / 12 / 1069	
Goodness-of-fit on F ²	0.994	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1275	
R indices (all data)	R1 = 0.0724, wR2 = 0.1409	
Absolute structure parameter	0.041(19)	
Largest diff. peak and hole	1.380 and -0.614 e.Å ⁻³	

Network **10**·Cd(NO₃)₂·DMF

Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMF/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **10** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (6.1 mg, 1 eq).

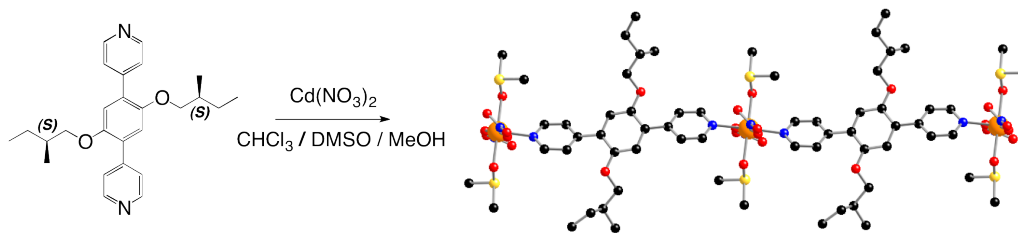
Empirical formula	C ₂₈ H ₃₈ CdN ₆ O ₁₂	
Formula weight	763.04	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 9.58640(10) Å	α = 69.2050(10)°
	b = 12.4322(2) Å	β = 72.4780(10)°
	c = 15.9217(2) Å	γ = 73.2950(10)°
Volume	1656.57(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.530 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.728 mm ⁻¹	
F(000)	784	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.40 to 29.51°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 17, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	33438	
Independent reflections	15756 [R(int) = 0.0303]	
Completeness to theta = 29.51°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9714 and 0.9576	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15756 / 5 / 860	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0467, wR2 = 0.1237	
R indices (all data)	R1 = 0.0533, wR2 = 0.1304	
Absolute structure parameter	0.04(2)	
Largest diff. peak and hole	1.394 and -0.948 e.Å ⁻³	

Network 8·Cd(NO₃)₂·DMSO

Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **8** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (7.0 mg, 1 eq).

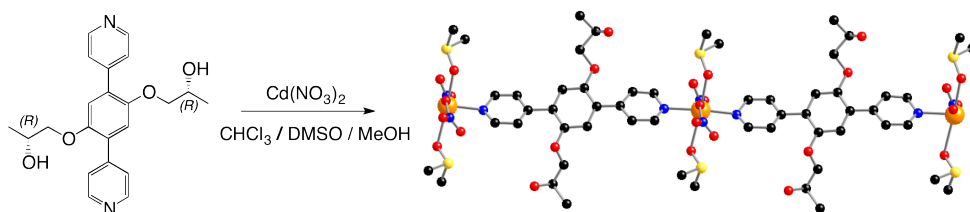
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₀ CdN ₄ O ₁₀ S ₂	
Formula weight	769.16	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 7.4499(3) Å	α = 88.8060(10)°
	b = 9.9281(4) Å	β = 72.7240(10)°
	c = 12.0888(5) Å	γ = 84.9260(10)°
Volume	850.43(6) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.822 mm ⁻¹	
F(000)	396	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.06 to 29.03°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 7, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	12095	
Independent reflections	7152 [R(int) = 0.0144]	
Completeness to theta = 29.03°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9600 and 0.9523	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7152 / 5 / 414	
Goodness-of-fit on F ²	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0231, wR2 = 0.0548	
R indices (all data)	R1 = 0.0239, wR2 = 0.0552	
Absolute structure parameter	0.000(12)	
Largest diff. peak and hole	0.534 and -0.309 e.Å ⁻³	

Network 9·Cd(NO₃)₂·DMSO



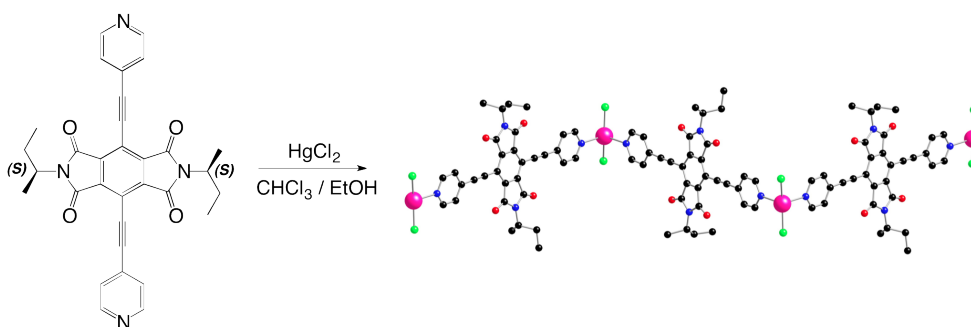
Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **9** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (5.7 mg, 1 eq).

Empirical formula	C ₃₀ H ₄₄ CdN ₄ O ₁₀ S ₂	
Formula weight	797.21	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 7.30280(10) Å	α = 97.3740(10)°
	b = 9.9693(2) Å	β = 99.6980(10)°
	c = 12.9323(2) Å	γ = 92.8900(10)°
Volume	917.89(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.442 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.765 mm ⁻¹	
F(000)	412	
Crystal size	0.10 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.07 to 29.57°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	21793	
Independent reflections	8350 [R(int) = 0.0231]	
Completeness to theta = 29.57°	96.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9413 and 0.9274	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8350 / 3 / 432	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0241, wR2 = 0.0585	
R indices (all data)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0591	
Absolute structure parameter	0.003(10)	
Largest diff. peak and hole	0.796 and -0.433 e.Å ⁻³	

Network $10 \cdot \text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{DMSO}$ 

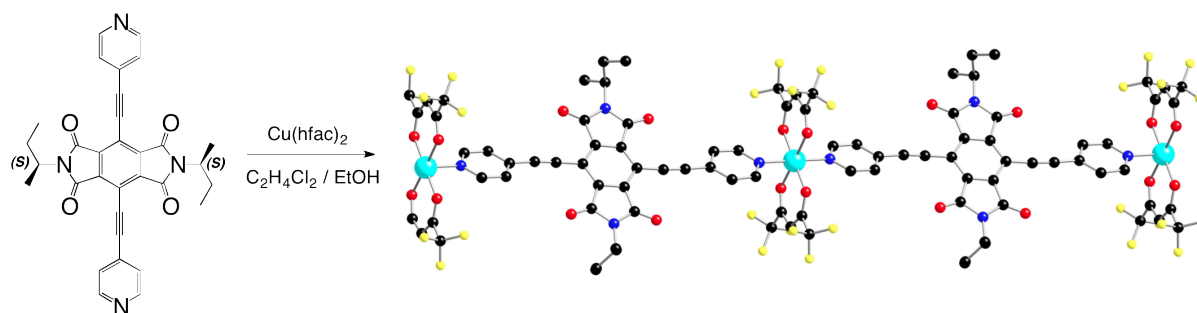
Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **10** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (6.1 mg, 1 eq).

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₆ CdN ₄ O ₁₂ S ₂	
Formula weight	773.11	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 23.8880(6) Å	α = 90°
	b = 14.0385(3) Å	β = 97.9270(10)°
	c = 9.7174(3) Å	γ = 90°
Volume	3227.61(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.591 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.872 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.69 to 29.17°	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -11 ≤ k ≤ 16, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	16659	
Independent reflections	7248 [R(int) = 0.0242]	
Completeness to theta = 29.27°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9577 and 0.9335	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7248 / 17 / 378	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1532	
R indices (all data)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1634	
Absolute structure parameter	0.05(7)	
Largest diff. peak and hole	1.217 and -0.958 e.Å ⁻³	

Network $18 \cdot \text{HgCl}_2$ 

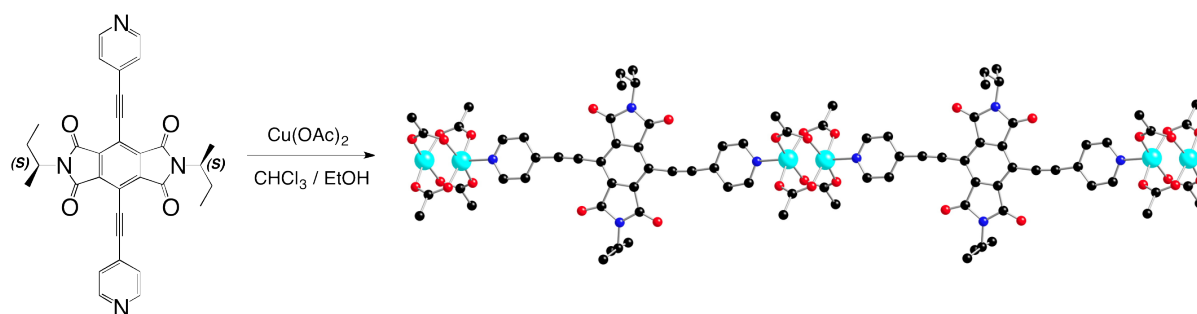
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl_2 (5 mg) into a CHCl_3 solution (1 mL) of **18** (3 mg) through a buffered layer of $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (0.2 mL).

Empirical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{HgN}_4\text{O}_4$
Formula weight	802.06
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P2(1)2(1)2$
Unit cell dimensions	$a = 21.6201(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 29.5433(9)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 5.0964(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$3255.22(19)$ Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.637 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.933 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.67 to 27.52°.
Index ranges	$-22 \leq h \leq 26$, $-38 \leq k \leq 38$, $-6 \leq l \leq 6$
Reflections collected	49104
Independent reflections	7416 [R(int) = 0.0653]
Completeness to theta = 27.52°	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9078 and 0.7562
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7416 / 0 / 392
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0514, wR2 = 0.1271
R indices (all data)	R1 = 0.0732, wR2 = 0.1372
Absolute structure parameter	0.037(13)
Largest diff. peak and hole	2.173 and -1.945 e.Å ⁻³

Network **18**·Cu(hfac)₂

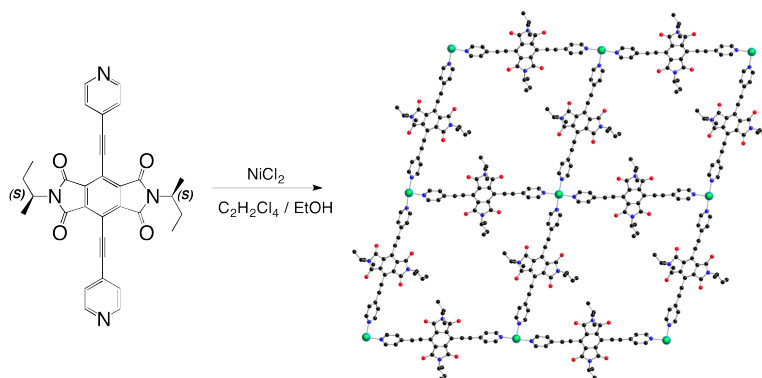
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of Cu(hfac)₂ (5 mg) into a C₂H₄Cl₂ solution (1 mL) of **18** (3 mg) through a buffered layer of C₂H₄Cl₂/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₄₆ H ₃₆ Cl ₄ CuF ₁₂ N ₄ O ₈ = C ₄₂ H ₂₈ CuF ₁₂ N ₄ O ₈ , 2(C ₂ H ₄ Cl ₂)	
Formula weight	1206.13	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 6.4908(2) Å	α = 66.668(2)°
	b = 14.5434(5) Å	β = 82.427(2)°
	c = 15.0317(5) Å	γ = 80.980(2)°
Volume	1283.01(7) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.561 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.733 mm ⁻¹	
F(000)	609	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.48 to 28.00°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	36928	
Independent reflections	12000 [R(int) = 0.0368]	
Completeness to theta = 28.00°	97.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9574 and 0.9303	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12000 / 7 / 650	
Goodness-of-fit on F ²	1.058	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0490, wR2 = 0.1359	
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.1509	
Absolute structure parameter	0.018(10)	
Largest diff. peak and hole	0.750 and -0.850 e.Å ⁻³	

Network **18**·Cu₂(OAc)₄

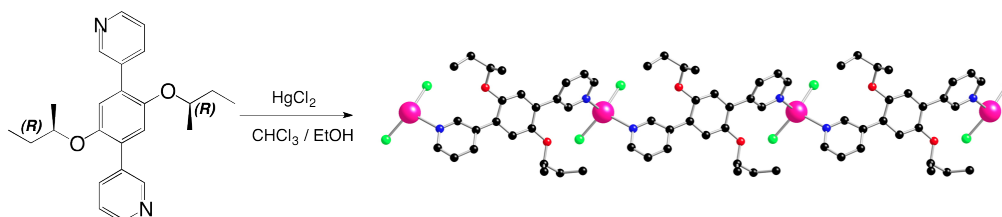
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of Cu(OAc)₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **18** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₄₄ H ₄₂ Cl ₁₂ Cu ₂ N ₄ O ₁₂ = C ₄₀ H ₃₈ Cu ₂ N ₄ O ₁₂ , 4(CHCl ₃)	
Formula weight	1371.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 8.2342(5) Å	α = 65.3440(10)°
	b = 19.7423(10) Å	β = 89.542(2)°
	c = 19.9269(12) Å	γ = 86.931(2)°
Volume	2939.4(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.549 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.327 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.90 to 29.13°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 17, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	26531	
Independent reflections	24176 [R(int) = 0.0216]	
Completeness to theta = 29.13°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9488 and 0.9246	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24176 / 6 / 1349	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1394	
R indices (all data)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.1626	
Absolute structure parameter	0.029(14)	
Largest diff. peak and hole	0.865 and -0.864 e.Å ⁻³	

Network 18·NiCl₂


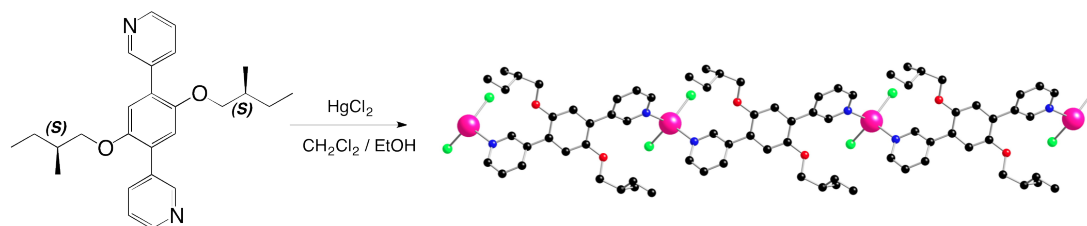
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of NiCl₂ (5 mg) into a C₂H₂Cl₄ solution (1 mL) of **18** (3 mg) through a buffered layer of C₂H₂Cl₄/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₇₀ H ₆₂ Cl ₁₄ N ₈ NiO ₁₀ = C ₆₄ H ₅₂ Cl ₂ N ₈ NiO ₈ , 3(C ₂ H ₂ Cl ₄), 2(H ₂ O)	
Formula weight	1730.29	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 24.5378(9) Å	α = 90°
	b = 24.9529(11) Å	β = 121.6010(10)°
	c = 19.2940(7) Å	γ = 90°
Volume	10061.8(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.142 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹	
F(000)	3536	
Crystal size	0.07 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.63 to 29.88°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 24, -35 ≤ k ≤ 35, 0 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	26843	
Independent reflections	26843 [R(int) = 0.0458]	
Completeness to theta = 29.88°	97.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9701 and 0.9584	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	26843 / 30 / 932	
Goodness-of-fit on F ²	0.997	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0957, wR2 = 0.2411	
R indices (all data)	R1 = 0.1472, wR2 = 0.2605	
Absolute structure parameter	0.07(2)	
Largest diff. peak and hole	1.519 and -1.011 e.Å ⁻³	

Network 19·HgCl₂

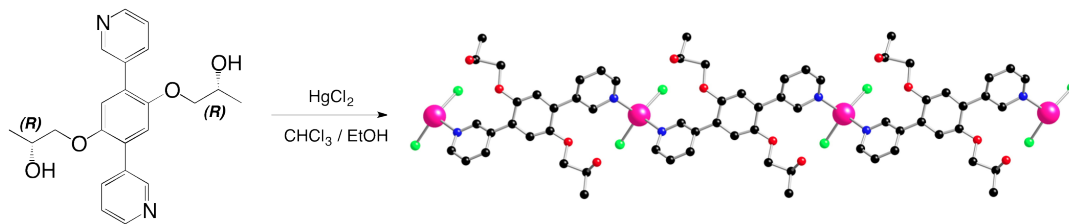
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **19** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ Cl ₂ HgN ₂ O ₂	
Formula weight	647.97	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 12.9291(8) Å	α = 90°
	b = 22.6888(14) Å	β = 91.854(2)°
	c = 16.1852(8) Å	γ = 90°
Volume	4745.4(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.814 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.736 mm ⁻¹	
F(000)	2528	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.26 to 29.60°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -24 ≤ k ≤ 29, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	23585	
Independent reflections	11611 [R(int) = 0.0338]	
Completeness to theta = 29.60°	98.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7294 and 0.6880	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11611 / 3 / 567	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0927	
R indices (all data)	R1 = 0.0616, wR2 = 0.0987	
Absolute structure parameter	0.066(12)	
Largest diff. peak and hole	1.877 and -1.340 e.Å ⁻³	

Network **20**·HgCl₂

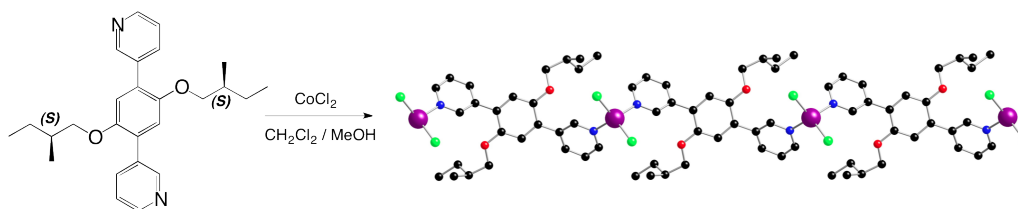
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **20** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₂₇ H ₃₈ Cl ₄ HgN ₂ O ₄ = C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ HgN ₂ O ₂ , CH ₂ Cl ₂ , 2(H ₂ O)	
Formula weight	796.98	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 22.1424(4) Å	α = 90°
	b = 13.3269(4) Å	β = 90.0440(10)°
	c = 11.2318(3) Å	γ = 90°
Volume	3314.39(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.597 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.998 mm ⁻¹	
F(000)	1576	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 30.07°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 27, -17 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	21846	
Independent reflections	9209 [R(int) = 0.0242]	
Completeness to theta = 30.07°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8251 and 0.7536	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9209 / 19 / 373	
Goodness-of-fit on F ²	1.091	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1284	
R indices (all data)	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1347	
Absolute structure parameter	0.017(9)	
Largest diff. peak and hole	2.184 and -1.410 e.Å ⁻³	

Network **21**·HgCl₂

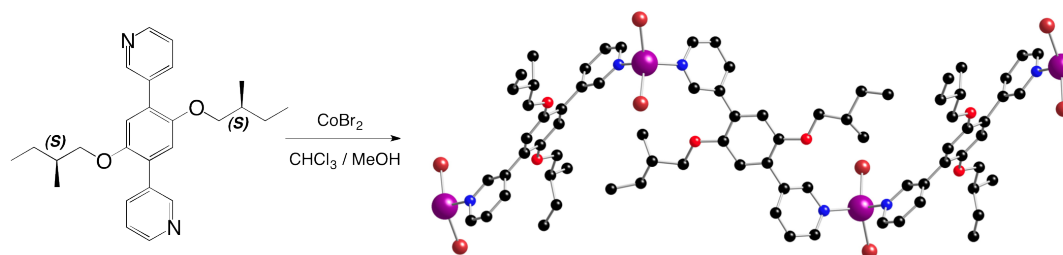
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **21** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₂ Cl ₂ HgN ₂ O ₄	
Formula weight	649.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 13.9759(5) Å	α = 90°
	b = 21.8241(7) Å	β = 98.2730(10)°
	c = 14.9562(9) Å	γ = 90°
Volume	4514.3(3) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.912 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.087 mm ⁻¹	
F(000)	2512	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.35 to 30.07°	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 30, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	10629	
Independent reflections	5999 [R(int) = 0.0309]	
Completeness to theta = 30.07°	73.2 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.7647 and 0.7183	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5999 / 29 / 537	
Goodness-of-fit on F ²	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0500, wR2 = 0.1468	
R indices (all data)	R1 = 0.0802, wR2 = 0.1654	
Absolute structure parameter	0.64(2)	
Largest diff. peak and hole	1.468 and -1.207 e.Å ⁻³	

Network **20**·CoCl₂

Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of CoCl₂ (5 mg) into a CH₂Cl₂ solution (1 mL) of **20** (3 mg).

Empirical formula	C ₅₅ H ₇₀ Cl ₁₀ Co ₂ N ₄ O ₄ = 2(C ₂₆ H ₃₂ Cl ₂ CoN ₂ O ₂), 2(CH ₂ Cl ₂)	
Formula weight	1323.51	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 13.4479(3) Å	α = 90°
	b = 21.6680(4) Å	β = 90.0210(10)°
	c = 11.1475(2) Å	γ = 90°
Volume	3248.26(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.353 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.966 mm ⁻¹	
F(000)	1368	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 29.13°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -29 ≤ k ≤ 29, -15 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	31192	
Independent reflections	8112 [R(int) = 0.0255]	
Completeness to theta = 29.13°	96.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9533 and 0.9443	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8112 / 5 / 342	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0855, wR2 = 0.2488	
R indices (all data)	R1 = 0.0991, wR2 = 0.2676	
Absolute structure parameter	0.02(3)	
Largest diff. peak and hole	1.595 and -0.873 e.Å ⁻³	

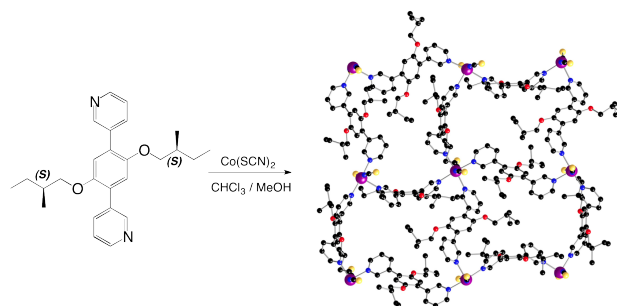
Network 20·CoBr₂

Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of CoBr₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **20** (3 mg) through a buffered layer of DMSO (0.2 mL).

Empirical formula	C ₁₀₇ H ₁₄₀ Br ₈ Co ₄ N ₈ O ₁₁ S = C ₁₀₄ H ₁₂₈ Br ₈ Co ₄ N ₈ O ₈ , C ₂ H ₆ OS, CH ₄ O, H ₂ O	
Formula weight	2621.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.31020(10) Å	α = 90°
	b = 21.7277(3) Å	β = 92.0780(10)°
	c = 34.4517(5) Å	γ = 90°
Volume	6216.56(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.400 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.166 mm ⁻¹	
F(000)	2660	
Crystal size	0.09 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.22 to 29.12°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 10, -30 ≤ k ≤ 30, 0 ≤ l ≤ 48	
Reflections collected	56751	
Independent reflections	31901 [R(int) = 0.0375]	
Completeness to theta = 29.12°	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8328 and 0.7637	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	31901 / 25 / 1206	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0632, wR2 = 0.1679	
R indices (all data)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.1879	
Absolute structure parameter	0.071(9)	
Largest diff. peak and hole	1.913 and -1.768 e.Å ⁻³	

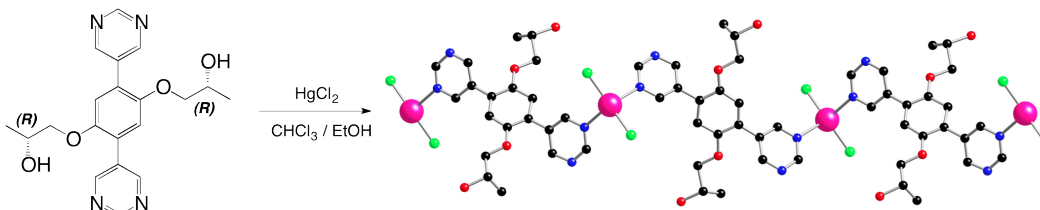
Crystallographic part

Network $20 \cdot \text{Co}(\text{SCN})_2$



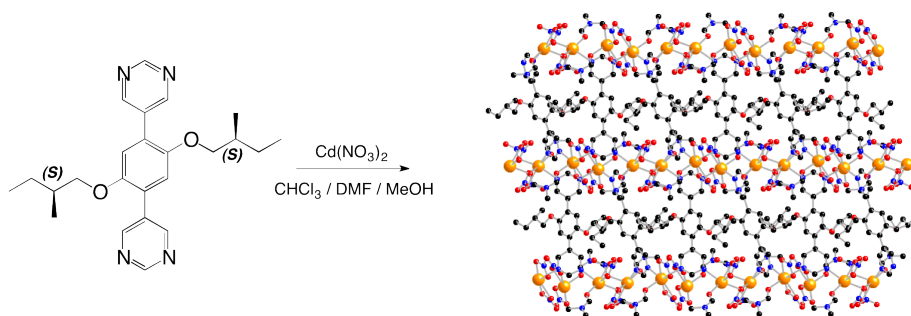
Crystallization conditions: slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of $\text{Co}(\text{SCN})_2$ (5 mg) into a CHCl_3 solution (1 mL) of **20** (3 mg) through a buffered layer of $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (0.2 mL).

Empirical formula	$\text{C}_{116}\text{H}_{136}\text{Cl}_{24}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4 = \text{C}_{108}\text{H}_{128}\text{Co}_2\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_4, 8(\text{CHCl}_3)$	
Formula weight	2923.27	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 16.3757(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 27.7212(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.5427(12)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$14318.9(10)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.356 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.792 mm ⁻¹	
F(000)	6024	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.60 to 30.07°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 22, -33 ≤ k ≤ 39, -37 ≤ l ≤ 43	
Reflections collected	102978	
Independent reflections	38517 [R(int) = 0.0631]	
Completeness to theta = 30.07°	95.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9690 and 0.9540	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	38517 / 10 / 1477	
Goodness-of-fit on F ²	1.010	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1038, wR2 = 0.2381	
R indices (all data)	R1 = 0.2112, wR2 = 0.2676	
Absolute structure parameter	0.078(19)	
Extinction coefficient	0.0037(3)	
Largest diff. peak and hole	1.279 and -1.417 e.Å ⁻³	

Network **24**·HgCl₂

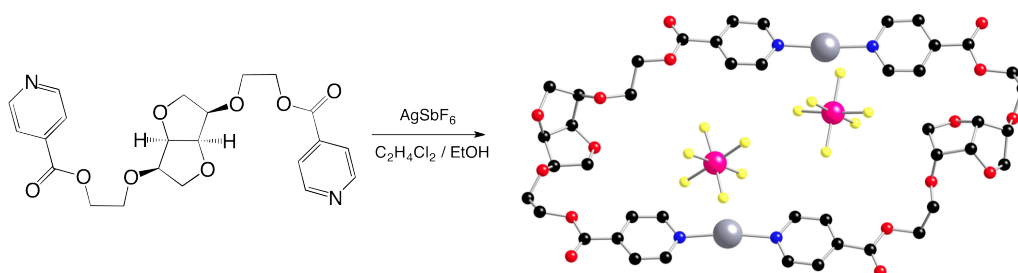
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of HgCl₂ (5 mg) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **24** (3 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (0.2 mL).

Empirical formula	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ HgN ₄ O ₄	
Formula weight	653.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 26.7358(7) Å	α = 90°
	b = 4.16560(10) Å	β = 120.7960(10)°
	c = 23.3636(6) Å	γ = 90°
Volume	2235.12(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.943 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.160 mm ⁻¹	
F(000)	1264	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.53 to 30.02°.	
Index ranges	-34 ≤ h ≤ 37, -5 ≤ k ≤ 5, -32 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	13618	
Independent reflections	6059 [R(int) = 0.0276]	
Completeness to theta = 30.02°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7160 and 0.6733	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6059 / 1 / 285	
Goodness-of-fit on F ²	1.008	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0802	
R indices (all data)	R1 = 0.0527, wR2 = 0.0892	
Absolute structure parameter	0.072(19)	
Largest diff. peak and hole	1.187 and -0.923 e.Å ⁻³	

Network 23·Cd(NO₃)₂·DMF


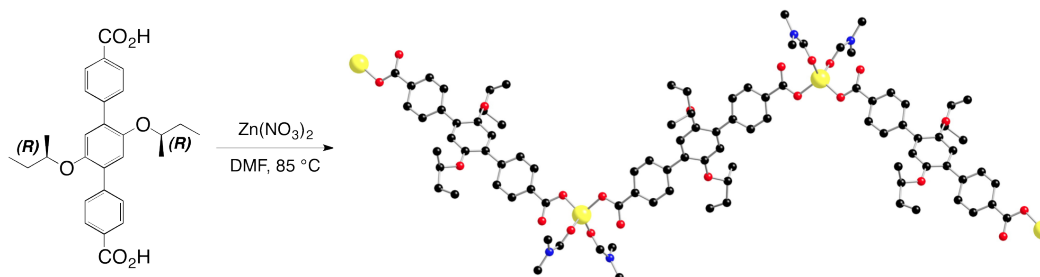
Crystallization conditions: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMF/MeOH solution (3.5 mL, 1:1:1.5) of **23** (7.5 mg, 1 eq) and Cd(NO₃)₂ (5.7 mg, 1 eq).

Empirical formula	C ₆₀ H ₈₇ Cd ₄ N ₂₀ O ₃₂	
Formula weight	2050.10	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 12.4425(4) Å	α = 107.4230(10)°
	b = 13.1410(3) Å	β = 91.4780(10)°
	c = 13.1482(3) Å	γ = 90.9410(10)°
Volume	2049.85(9) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.661 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.117 mm ⁻¹	
F(000)	1035	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.62 to 29.54°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -18 ≤ k ≤ 18, -17 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	32921	
Independent reflections	17589 [R(int) = 0.0281]	
Completeness to theta = 29.54°	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9360 and 0.9160	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	17589 / 12 / 1013	
Goodness-of-fit on F ²	1.006	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0855	
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0946	
Absolute structure parameter	0.11(3)	
Largest diff. peak and hole	0.967 and -0.862 e.Å ⁻³	

Network $27 \cdot \text{AgSbF}_6$ 

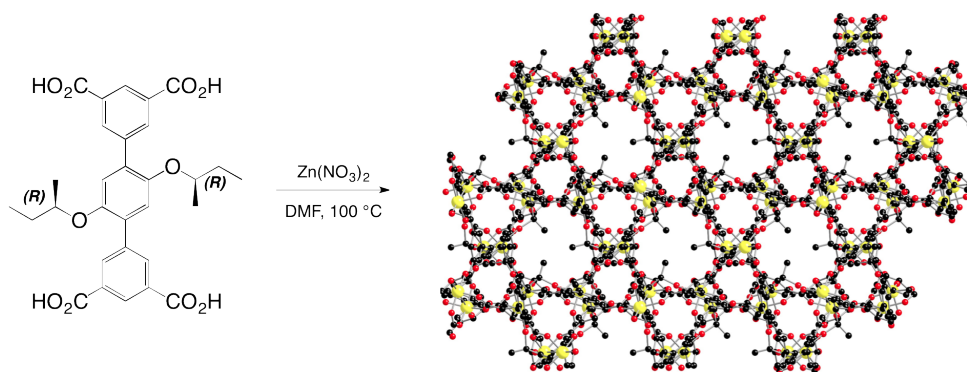
Crystallization conditions: slow diffusion of an EtOH solution (1 mL) of AgSbF_6 (5 mg) into a $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ solution (1 mL) of **27** (3 mg) through a buffered layer of $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2/\text{EtOH}$ (0.2 mL).

Empirical formula	$\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{Sb}_2$	
Formula weight	1576.10	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 10.3186(2)$ Å	$\alpha = 66.2210(10)^\circ$
	$b = 11.2600(2)$ Å	$\beta = 77.4270(10)^\circ$
	$c = 12.9499(3)$ Å	$\gamma = 75.2430(10)^\circ$
Volume	$1320.18(5)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.982 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.857 mm ⁻¹	
F(000)	772	
Crystal size	0.06 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.06 to 29.59°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	65818	
Independent reflections	13003 [R(int) = 0.0374]	
Completeness to theta = 29.59°	98.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9129 and 0.8968	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13003 / 3 / 721	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0711	
R indices (all data)	R1 = 0.0374, wR2 = 0.0741	
Absolute structure parameter	-0.012(11)	
Largest diff. peak and hole	0.862 and -0.544 e.Å ⁻³	

Network 33·Zn


Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **33** (10 mg, 1 eq) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (6 mg, 1 eq) at 85 °C for 24h.

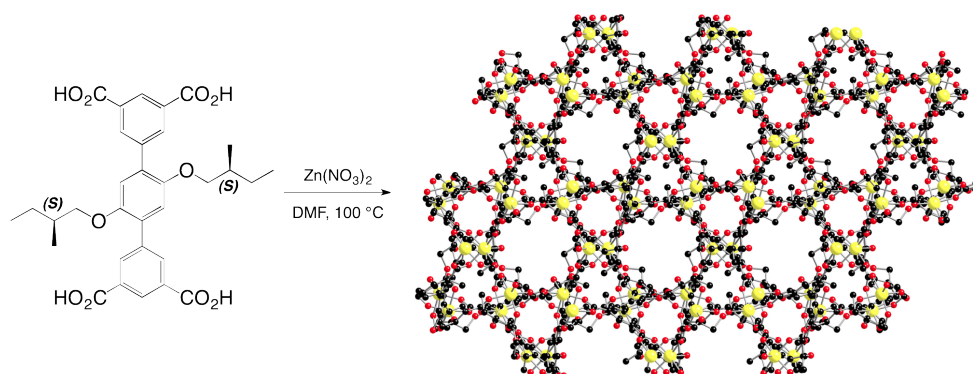
Empirical formula	$\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_8\text{Zn}$	
Formula weight	672.07	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2	
Unit cell dimensions	$a = 14.1301(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 6.6791(7)$ Å	$\beta = 93.579(4)^\circ$
	$c = 17.4028(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$1639.2(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.362 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.802 mm ⁻¹	
F(000)	708	
Crystal size	0.08 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.17 to 30.14°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	21574	
Independent reflections	8740 [R(int) = 0.0557]	
Completeness to theta = 30.14°	96.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9610 and 0.9386	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8740 / 6 / 391	
Goodness-of-fit on F ²	1.250	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1043, wR2 = 0.2512	
R indices (all data)	R1 = 0.1469, wR2 = 0.3137	
Absolute structure parameter	0.05(3)	
Largest diff. peak and hole	1.515 and -0.832 e.Å ⁻³	

Network 39·Zn


Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **39** (10 mg, 1 eq) and Zn(NO₃)₂ (17 mg, 3 eq) at 100 °C for 24h.

Empirical formula	C ₃₀ H ₃₀ O ₁₂ Zn ₂	
Formula weight	713.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	a = 18.9586(7) Å	α = 90°
	b = 18.9586(7) Å	β = 90°
	c = 38.0589(13) Å	γ = 120°
Volume	11846.7(7) Å ³	
Z	9	
Density (calculated)	0.935 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.950 mm ⁻¹	
F(000)	3438	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.15 to 30.07°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 26, -53 ≤ l ≤ 53	
Reflections collected	15013	
Independent reflections	15013 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.07°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9630 and 0.9541	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15013 / 15 / 272	
Goodness-of-fit on F ²	0.905	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0824, wR2 = 0.2311	
R indices (all data)	R1 = 0.1327, wR2 = 0.2586	
Absolute structure parameter	0.48(2)	
Largest diff. peak and hole	1.237 and -1.332 e.Å ⁻³	

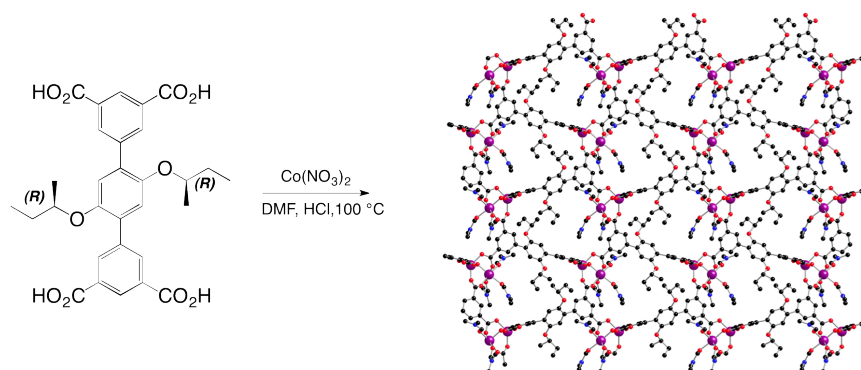
Network 40·Zn



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **40** (10 mg, 1 eq) and Zn(NO₃)₂ (15 mg, 3 eq) at 100 °C for 24h.

Empirical formula	C ₃₂ H ₃₄ O ₁₂ Zn ₂
Formula weight	741.33
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Rhombohedral
Space group	R3
Unit cell dimensions	a = 18.8323(7) Å α = 90° b = 18.8323(7) Å β = 90° c = 38.4958(15) Å γ = 120°
Volume	11823.6(8) Å ³
Z	9
Density (calculated)	0.937 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.951 mm ⁻¹
F(000)	3438
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³
Theta range for data collection	1.36 to 30.10°.
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 26, -54 ≤ l ≤ 54
Reflections collected	14983
Independent reflections	14983 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 30.10°	99.6 %
Absorption correction	None
Max. and min. transmission	0.9629 and 0.9540
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14983 / 19 / 276
Goodness-of-fit on F ²	0.917
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0984, wR2 = 0.2695
R indices (all data)	R1 = 0.1624, wR2 = 0.2968
Absolute structure parameter	0.49(3)
Largest diff. peak and hole	1.718 and -1.298 e.Å ⁻³

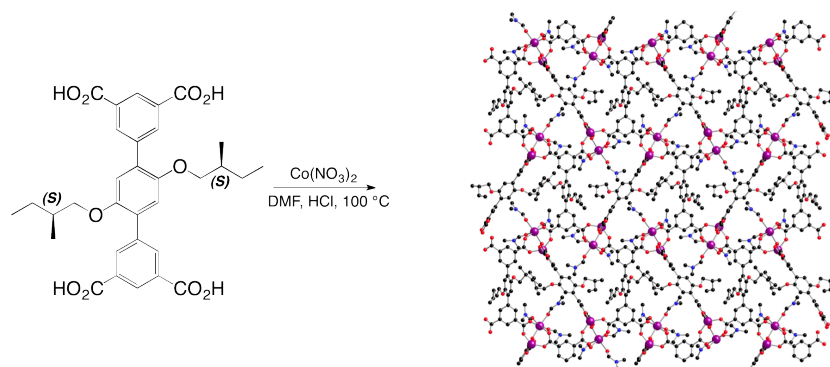
Network 39·Co



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **39** (5 mg, 1 eq) and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (5 mg, 2 eq) along with three drops of aq.HCl (3.7 %) at 100 °C for 24h.

Empirical formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{61}\text{Co}_2\text{N}_5\text{O}_{15} = \text{C}_{39}\text{H}_{47}\text{Co}_2\text{N}_3\text{O}_{13}, 2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$	
Formula weight	1029.85	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 10.0323(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.2295(7)$ Å	$\beta = 97.460(2)^\circ$
	$c = 14.6345(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$2508.18(18)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.364 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.730 mm ⁻¹	
F(000)	1080	
Crystal size	0.05 x 0.05 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.83 to 29.79°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -24 ≤ k ≤ 24, -20 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	40110	
Independent reflections	12869 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 29.79°	98.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9784 and 0.9644	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12869 / 4 / 612	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0999	
R indices (all data)	R1 = 0.0508, wR2 = 0.1057	
Absolute structure parameter	0.001(9)	
Largest diff. peak and hole	1.311 and -0.605 e.Å ⁻³	

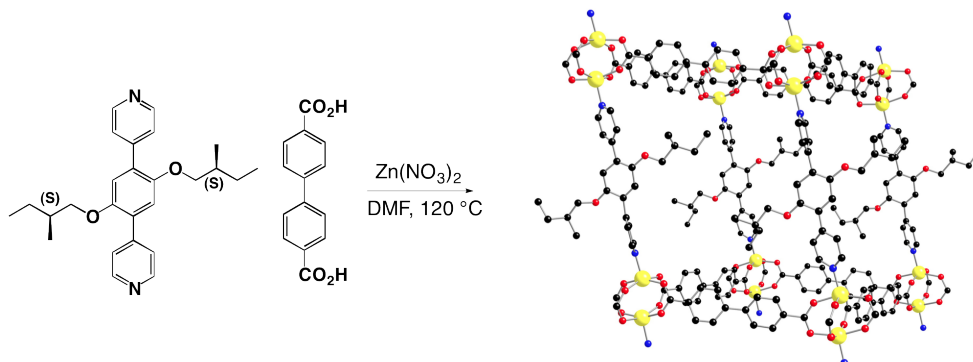
Network 40•Co



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **40** (5 mg, 1 eq) and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (5 mg, 2 eq) along with two drops of aq.HCl (3.7 %) at 100 °C for 24h.

Empirical formula	$\text{C}_{88}\text{H}_{116}\text{Co}_4\text{N}_8\text{O}_{28} = \text{C}_{82}\text{H}_{102}\text{Co}_4\text{N}_6\text{O}_{26}, 2(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})$	
Formula weight	1969.61	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 10.2015(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 27.5718(11)$ Å	$\beta = 103.9500(10)^\circ$
	$c = 17.7365(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	$4841.7(3)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.751 mm ⁻¹	
F(000)	2064	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 30.12°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -38 ≤ k ≤ 38, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	94223	
Independent reflections	26481 [R(int) = 0.0604]	
Completeness to theta = 30.12°	96.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9778 and 0.9563	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	26481 / 27 / 1141	
Goodness-of-fit on F ²	1.016	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1896	
R indices (all data)	R1 = 0.1176, wR2 = 0.2206	
Absolute structure parameter	0.057(19)	
Largest diff. peak and hole	1.087 and -1.601 e.Å ⁻³	

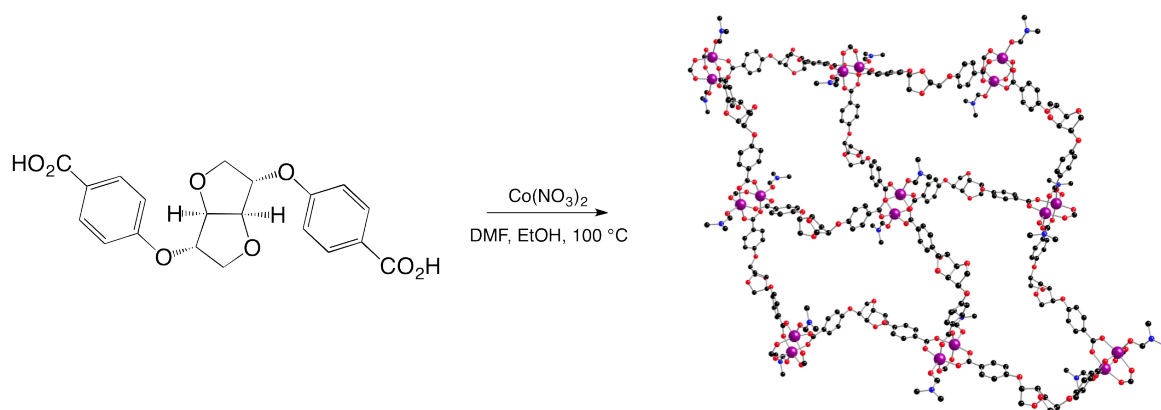
Network 9·Zn·BPDA



Crystallization conditions: heating a DMF solution (3 mL) of BPDA (10 mg, 1 eq), **9** (10 mg, 0.6 eq) and Zn(NO₃)₂ (13 mg, 1 eq) at 120 °C for 24h.

Empirical formula	C ₁₀₈ H ₉₆ N ₄ O ₂₀ Zn ₄	
Formula weight	2031.37	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 13.2031(6) Å	α = 67.857(2)°
	b = 13.8198(6) Å	β = 87.997(2)°
	c = 15.7475(8) Å	γ = 69.461(2)°
Volume	2476.5(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.362 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.028 mm ⁻¹	
F(000)	1052	
Crystal size	0.08 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 29.06°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -16 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	26813	
Independent reflections	20656 [R(int) = 0.0254]	
Completeness to theta = 29.06°	97.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9409 and 0.9222	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20656 / 25 / 1192	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0487, wR2 = 0.1321	
R indices (all data)	R1 = 0.0892, wR2 = 0.1481	
Absolute structure parameter	0.056(3)	
Largest diff. peak and hole	0.870 and -0.966 e.Å ⁻³	

Network 45·Co



Crystallization conditions: heating a DMF/EtOH solution (3 mL, 2.5:0.5) of **45** (10 mg, 1 eq), and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (7.5 mg, 1 eq) at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 48h.

Empirical formula	$\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_{18}$	
Formula weight	1032.71	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 9.5101(3)\text{ Å}$	$a = 90^\circ$
	$b = 18.8420(4)\text{ Å}$	$b = 93.8150(10)^\circ$
	$c = 12.5921(3)\text{ Å}$	$g = 90^\circ$
Volume	$2251.37(10)\text{ Å}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.523 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.817 mm^{-1}	
F(000)	1068	
Crystal size	$0.09 \times 0.08 \times 0.07\text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$1.95\text{ to }30.04^\circ$	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -25 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	22766	
Independent reflections	10920 [R(int) = 0.0191]	
Completeness to theta = 30.04°	98.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9450 and 0.9301	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10920 / 1 / 617	
Goodness-of-fit on F^2	1.017	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0736	
R indices (all data)	R1 = 0.0391, wR2 = 0.0769	
Absolute structure parameter	-0.005(7)	
Largest diff. peak and hole	0.350 and -0.203 e.Å ⁻³	

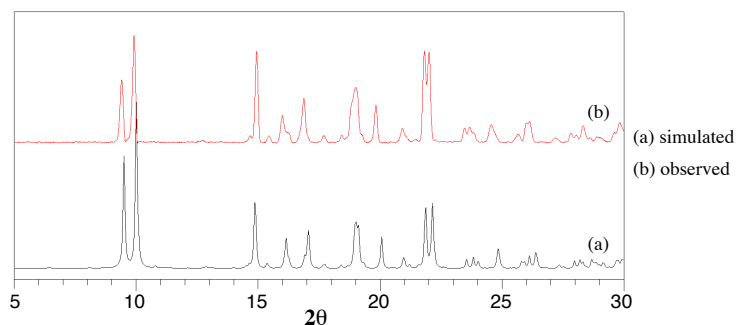
III. Powder X-Ray diffraction data

Powder diffraction measurements were performed when sufficient stable materials were obtained.

8·HgCl₂

Powder preparation: diffusion of an EtOH solution (4 mL) of HgCl₂ (15 mg) into a CHCl₃ solution (4 mL) of tecton **8** (10 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (2 mL, 1:1).

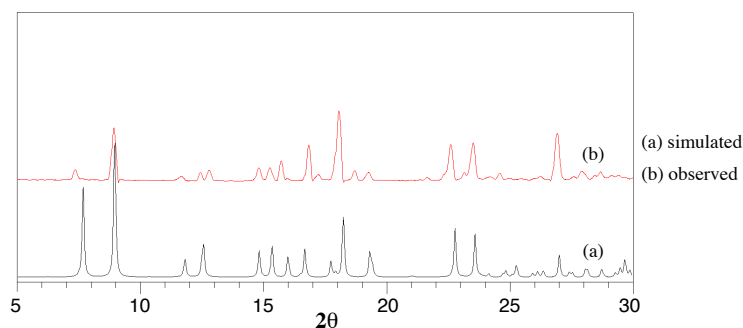
Diffraction patterns:



8·Cd(NO₃)₂·DMSO

Powder preparation: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (7 mL, 1:1:1.5) of tecton **8** (15 mg) and Cd(NO₃)₂ (14 mg).

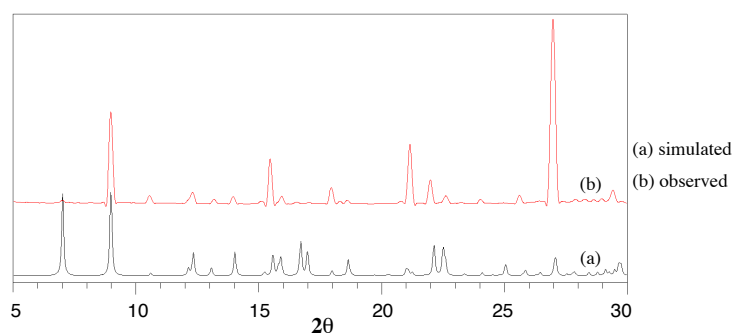
Diffraction patterns:



9·Cd(NO₃)₂·DMSO

Powder preparation: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (7 mL, 1:1:1.5) of tecton **9** (15 mg) and Cd(NO₃)₂ (12 mg).

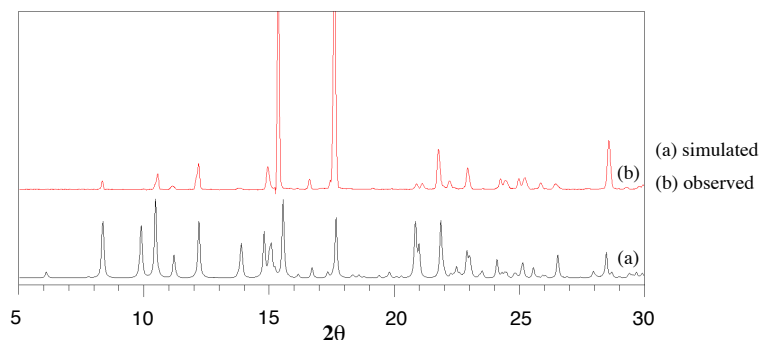
Diffraction patterns:



10·Cd(NO₃)₂·DMF

Powder preparation: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMF/MeOH solution (7 mL, 1:1:1.5) of tecton **10** (15 mg) and Cd(NO₃)₂ (12 mg).

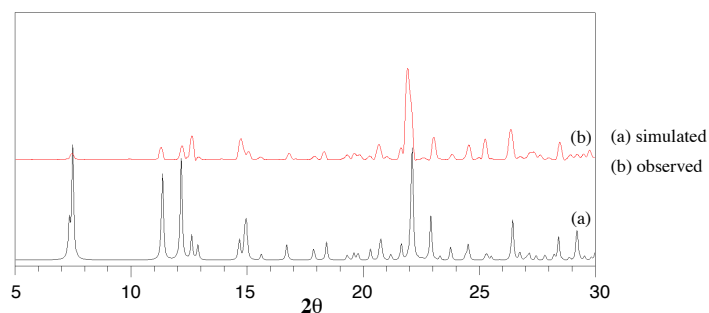
Diffraction patterns:



10·Cd(NO₃)₂·DMSO

Powder preparation: diffusion of Et₂O vapours into a CHCl₃/DMSO/MeOH solution (7 mL, 1:1:1.5) of tecton **10** (15 mg) and Cd(NO₃)₂ (12 mg).

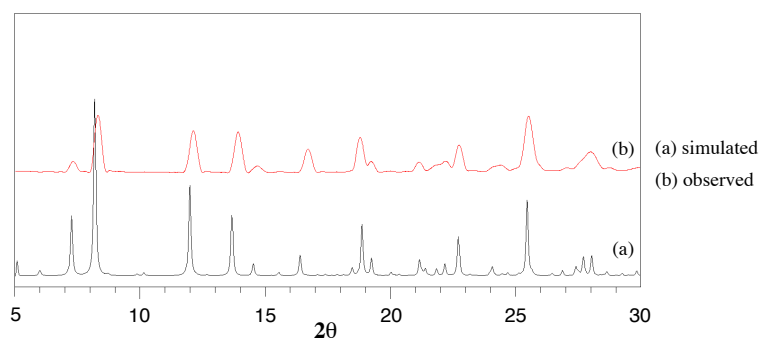
Diffraction patterns:



18·HgCl₂

Powder preparation: diffusion of an EtOH solution (4 mL) of HgCl₂ (15 mg) into a CHCl₃ solution (3 mL) of tecton **18** (10 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (2 mL, 1:1).

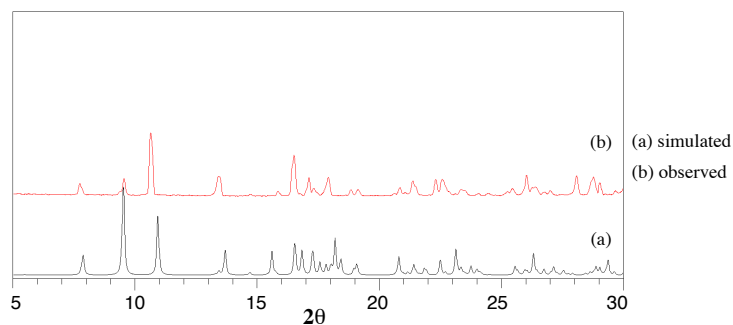
Diffraction patterns:



19·HgCl₂

Powder preparation: diffusion of an EtOH solution (3 mL) of HgCl₂ (15 mg) into a CHCl₃ solution (4 mL) of tecton **19** (10 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (3 mL, 1:1).

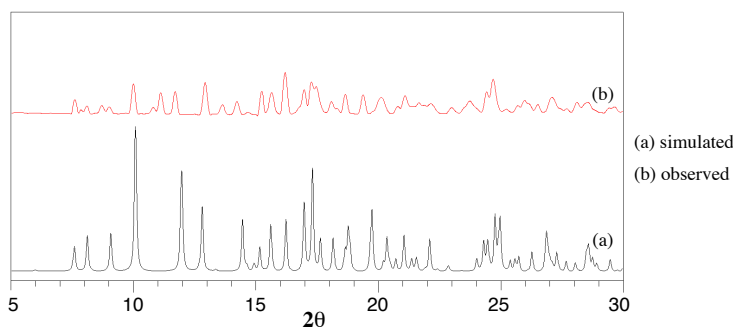
Diffraction patterns:



21·HgCl₂

Powder preparation: diffusion of an EtOH solution (3 mL) of HgCl₂ (15 mg) into a CHCl₃/EtOH solution (4 mL, 3:1) of tecton **21** (10 mg) through a buffered layer of CHCl₃/EtOH (3 mL, 1:1).

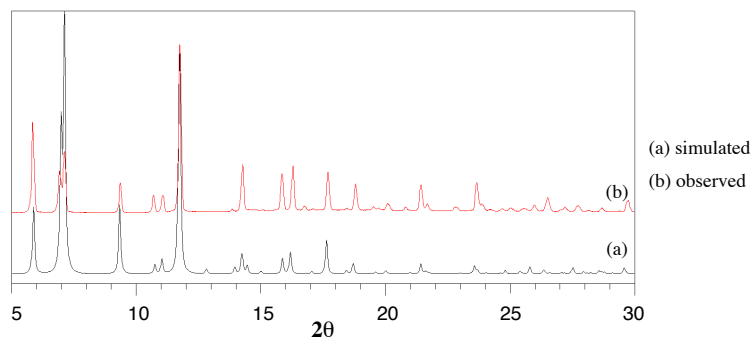
Diffraction patterns:



39·Zn

Powder preparation: heating a DMF solution (5 mL) of tecton **39** (20 mg) and Zn(NO₃)₂ (30 mg) at 100 °C for 24h.

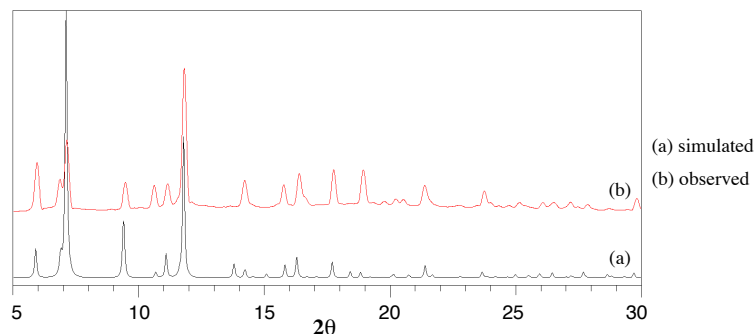
Diffraction patterns:



40·Zn

Powder preparation: heating a DMF solution (5 mL) of tecton **40** (20 mg) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) at 100 °C for 24h.

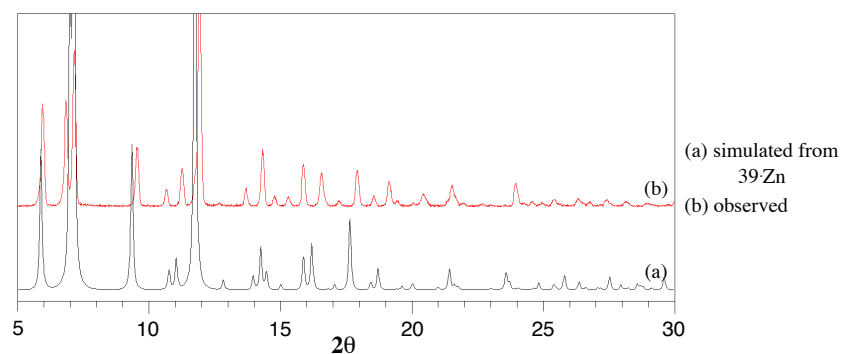
Diffraction patterns:



39·Cu

Powder preparation: heating a DMF solution (5 mL) of tecton **39** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) along with six drops of HCl (3.7 %) at 85 °C for 24h.

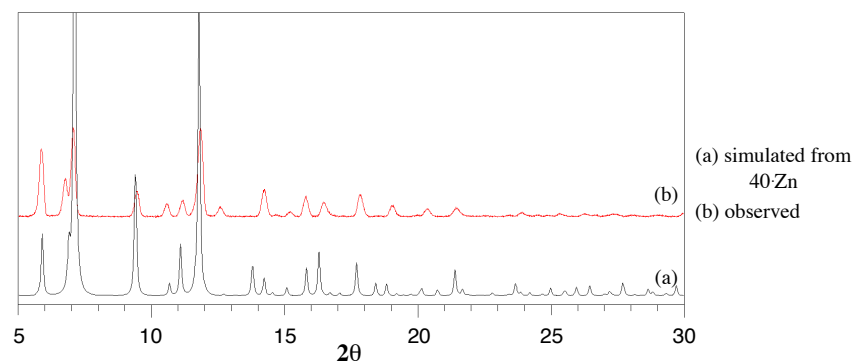
Diffraction patterns:



40·Cu

Powder preparation: heating a DMF solution (5 mL) of tecton **40** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) along with six drops of HCl (3.7 %) at 85 °C for 24h.

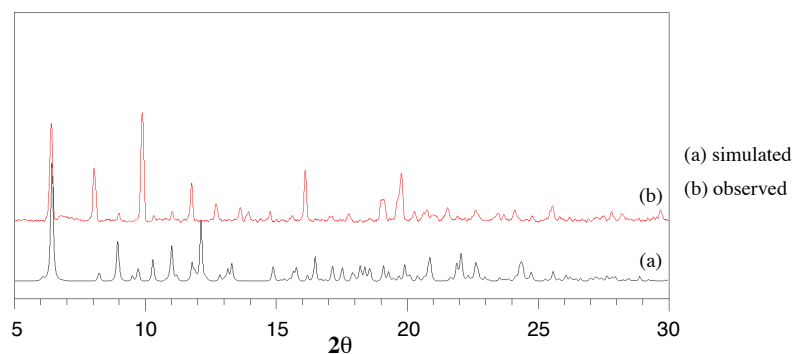
Diffraction patterns:



40·Co

Powder preparation: heating a DMF solution (6 mL) of tecton **40** (10 mg) and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (15 mg) along with four drops of HCl (3.7 %) at 100 °C for 24h.

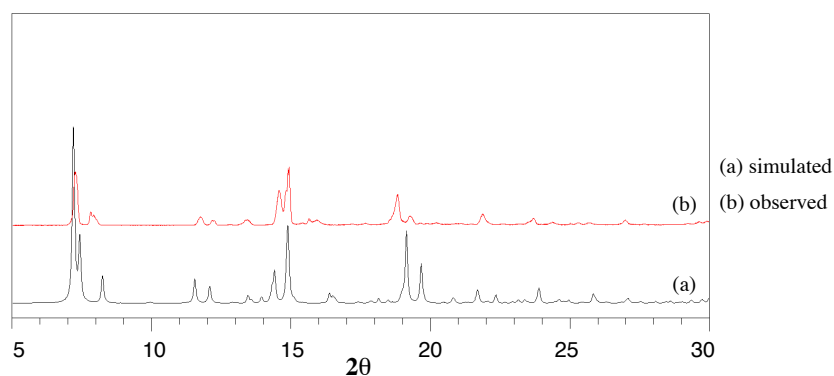
Diffraction patterns:



9·Zn·BPDA

Powder preparation: heating a DMF solution (6 mL) of BPDA (15 mg), tecton **9** (15 mg) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (19 mg) at 120 °C for 24h.

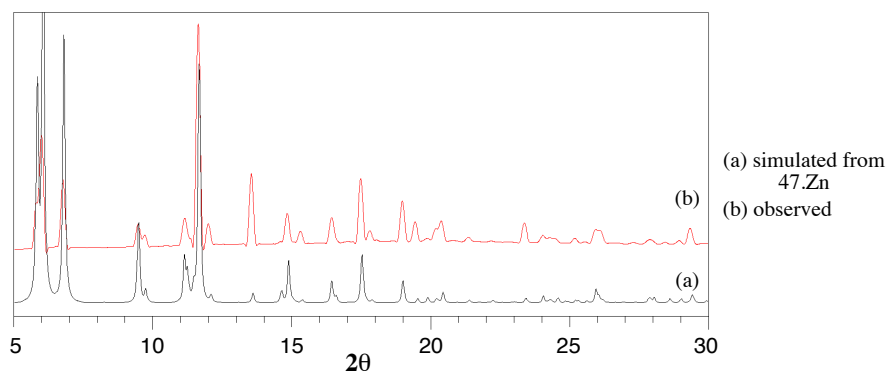
Diffraction patterns:



47·Cu

Powder preparation: heating a DMF solution (6 mL) of tecton **47** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (20 mg) along with five drops of HCl (3.7 %) at 85 °C for 24h.

Diffraction patterns:



/// Publications

Molecular tectonics : homochiral 3D cuboid coordination networks based on enantiomerically pure organic tectons and $ZnSiF_6$.

P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, Chem. Commun. **2013**, 49, 4468.

Molecular tectonics : enantiomerically pure 1D stair-type mercury coordination networks based on rigid bismonodentate C2-chiral organic tectons.

P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, Dalton Trans. **2014**, 43, 166.

Molecular tectonics : homochiral coordination networks based on combinations of a chiral neutral tecton with Hg(II), Cu(II) or Ni(II) neutral complexes as metallatectons.

P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, Dalton Trans. **2014**, 43, 2000.

/// Communications

Homochiral Coordination Networks.

Présentation de poster au GECOM-CONCOORD, **2013**, Montpellier.

Coordination Networks Based on Chiral Tectons.

Présentation de poster à la conférence ERC grantees (European Research Council), **2012**, Strasbourg.

Assemblages Moléculaires Chiraux.

Communication orale à la journée de rentrée des doctorants, **2012**, Strasbourg.

An Approach to Chiral Metal-Organic Frameworks.

Présentation de poster au Suprachem (Supramolecular systems in chemistry and Biology), **2012**, Strasbourg.

An Approach to Chiral Metal-Organic Frameworks.

Présentation de poster aux Journées de la Chimie de Coordination (JCC), **2012**, Strasbourg.

Tectonique moléculaire : Conception et Formation de Polymères de Coordination Chiraux

Résumé

La formation de polymères de coordination poreux et chiraux ainsi que leur utilisation pour des processus énantiosélectifs est actuellement un des domaines de grand intérêt en chimie. La formation de ces matériaux est rendue possible par le biais des concepts développés dans le domaine de la tectonique moléculaire. Les travaux présentés dans cette thèse s'inscrivent directement dans cette thématique. Les synthèses de tectons organiques chiraux sont présentées. Leur combinaison avec divers centres métalliques, *via* différentes méthodes de cristallisation, a permis l'obtention de monocristaux qui ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. Dans un premier temps, des polymères de coordination homochiraux, obtenus par l'utilisation de tectons dotés de sites coordinants neutres sont présentés. Des réseaux de type cuboïde présentant des canaux monodimensionnels au sein de leur architecture sont notamment décrits. Par la suite, des édifices mono- et bi-dimensionnels de géométries diverses sont discutés. Pour certains de ces cristaux, des interactions de plus faible énergie que la liaison de coordination permettent la formation de réseaux moléculaires de plus haute dimensionnalité. Enfin, dans une dernière partie, l'utilisation de tectons dotés de sites coordinants chargés est discutée. Des réseaux tridimensionnels homochiraux poreux et robustes sont décrits. Ces derniers sont des candidats de choix pour des procédés énantiosélectifs de séparation. Leur propension à encapsuler des gaz (N₂ et CO₂) est présentée.

Mots-clés : Chimie Supramoléculaire, Tectonique Moléculaire, Reconnaissance Moléculaire, Synthèse Organique, Chiralité, Polymères de Coordination Chiraux, Reconnaissance Énantiosélective, Cristallisation, Diffraction des rayons X, Monocristaux.

Abstract

The synthesis and the use of porous chiral coordination polymers for enantioselective processes are of current interest and prime importance in chemistry. These crystalline materials are mainly obtained by combinations of well-designed organic tectons and properly chosen metallic components. This thesis deals with the synthesis of organic chiral building blocks and their combinations with a variety of metallic salts leading to chiral coordination networks.

In a first part, the use of tectons bearing neutral coordinating sites is described. Homochiral cuboid architectures displaying monodimensional channels are presented. In the second part, mono- and bi-dimensional networks of various geometries are described. In some cases, within crystals, interactions lower in energy than the coordination bond are observed and are responsible for the formation of molecular networks of higher dimensionality.

Finally, the use of organic tectons displaying charged interaction sites is presented. Their combination with metallatectons under thermal treatments affords robust tridimensional homochiral architectures displaying cavities. These materials are interesting candidates for enantioselective recognition and separation. Their gas adsorption propensity (N₂ and CO₂) is briefly discussed.

Keywords : Supramolecular Chemistry, Molecular Tectonics, Molecular Recognition, Organic Synthesis, Chirality, Chiral Coordination Polymers, Enantioselective Recognition, Crystallization, X-Ray Diffraction, Single Crystal.