



HAL
open science

Tectonique moléculaire : réseaux de coordination hétérométalliques à base de dipyrrines

Antoine Béziau

► **To cite this version:**

Antoine Béziau. Tectonique moléculaire : réseaux de coordination hétérométalliques à base de dipyrrines. Autre. Université de Strasbourg, 2014. Français. NNT : 2014STRAF017 . tel-01126921

HAL Id: tel-01126921

<https://theses.hal.science/tel-01126921>

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 présentée par

Antoine BÉZIAU

soutenue le : 13 octobre 2014

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université De Strasbourg**

Discipline : Sciences Chimiques

Tectonique moléculaire :
**Réseaux de coordination hétérométalliques à base de
dipyrrines**

THÈSE dirigée par :

Dr. BAUDRON Stéphane
Pr. HOSSEINI Mir Wais

Chargé de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. BUJOLI Bruno
Pr. MOREAU Joël

Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes
Professeur, Université de Montpellier

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Pr. SAUVAGE Jean-Pierre
Pr. SANCHEZ Clément

Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur, Collège de France

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE présentée par

Antoine BÉZIAU

soutenue le : 13 octobre 2014

pour obtenir le grade de **Docteur de l'Université De Strasbourg**

Discipline : Sciences Chimiques

Tectonique moléculaire :
**Réseaux de coordination hétérométalliques à base de
dipyrrines**

THÈSE dirigée par :

Dr. BAUDRON Stéphane
Pr. HOSSEINI Mir Wais

Chargé de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. BUJOLI Bruno
Pr. MOREAU Joël

Directeur de recherche CNRS, Université de Nantes
Professeur, Université de Montpellier

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Pr. SAUVAGE Jean-Pierre
Pr. SANCHEZ Clément

Directeur de recherche CNRS, Université de Strasbourg
Professeur, Collège de France

À tous mes parents
À la femme qui m'accompagne

Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes sans qui la réalisation de ce travail n'aurait été possible. Cette thèse a été une formidable aventure humaine et ces trois années de recherche n'auraient pu mieux se dérouler. Pour cela, je tiens avant tout à remercier mes deux encadrants, le Pr. Mir Wais HOSSEINI et le Dr. Stéphane BAUDRON, ainsi que toutes les personnes qui ont participé par leur présence à ce projet.

À Wais, merci de m'avoir accueilli chaleureusement dans ton laboratoire, de m'avoir encouragé, dès mon Master, à poursuivre dans la recherche pour y découvrir une chimie riche et passionnante. Ton optimisme et ta rigueur scientifique ont beaucoup contribué au bon déroulement de ce projet.

À Stéphane, tu as été un encadrant modèle, toujours présent et impliqué au quotidien, de bon conseil et toujours à l'écoute. Cette collaboration fut très agréable et me manquera. Merci pour le temps passé à résoudre mes structures, à discuter des problèmes scientifiques, à corriger mes rapports et pour tous nos bons moments.

À mes camarades de bureau, merci Nicolas M. pour ta bonne humeur ; Bim-Bim pour ton enthousiasme ; Chaojie pour ta gentillesse ; Elena pour nos discussions dynamiques ; Fabien, Max, Fiona, pour les bons moments passés ensemble.

À mes autres collègues, merci beaucoup pour la bonne ambiance ; Patrick, Nicolas Z., Sacha, Ivan, Emile, Hervé, Romain, Antoine, pour les soirées au "Happy" et au "O'Brien" ; Thomas pour m'avoir appris la chimie pratique et pour sa bienveillance ; Catherine pour m'avoir accueilli et formé à mes débuts ; Nathalie et Aziz pour m'avoir fait sourire au quotidien, pour nos conversations rythmées autour d'un café et pour la cohésion que vous apportez au laboratoire ; Audrey, Cécile et Guillaume pour les collaborations agréables ; Clément et Georges pour leur bienveillance pendant ma rédaction ; Sylvie, Valérie, Véro, Jean-Marc, Aurélie, merci de votre aide.

À mes autres amis chimistes, merci pour la bonne ambiance ! Spéciale dédicace à Mathieu pour les petits-déjeuners et pour ses conseils.

Un petit mot pour les services de RMN et de Spectroscopie, merci à vous pour votre efficacité et pour la bonne humeur que vous transmettez.

Cette thèse est l'accomplissement d'un cursus de huit années passées à l'Université De Strasbourg. J'y ai appris la chimie tout en découvrant un environnement scientifique et multiculturel d'exception qui m'a permis de m'ouvrir aux autres et de construire mon identité. Je tiens fortement à remercier les enseignants qui m'ont marqué au cours de ces années par la qualité de leurs cours et par leur implication. Cela a été déterminant dans mon choix de parcours et m'a également poussé à vouloir enseigner. Je suis également très reconnaissant aux différents collègues enseignants pour ce qu'ils m'ont appris et transmis au cours de mon expérience de monitorat.

Je tiens également à remercier mes parents et beaux-parents pour m'avoir toujours encouragé et soutenu tout au long de ma vie, dans mes études et dans tout ce que j'entreprends.

Pour finir, ce travail n'aurait été possible sans le soutien et l'implication de la femme qui partage ma vie, aussi, merci Emilie, mon amour.

Table des matières

I. Introduction	9
I.1 Chimie supramoléculaire et auto-assemblage	9
I.2 Développement des réseaux de coordination (ou MOFs)	13
I.3 Les dipyrrines comme tectons modulaires.....	18
I.4 Objectifs du travail de thèse	23
II. Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines	27
II.1 Vers la formation de MOFs luminescents Cd-dpm.....	29
II.2 Formation de MOFs Ni-dpm	41
II.3 Conclusion sur la formation de MOFs à base de dipyrrines.....	48
III. Mixed Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines	53
III.1 Vers la formation de M'MOFs à architectures contrôlées à base de dipyrrines.....	57
III.2 De la stratégie séquentielle à une stratégie "one pot"	71
III.3 Conclusion sur la formation de M'MOFs à base de dipyrrines	75
IV. Zip-unzip-rezip : du MOF au M'MOF	79
IV.1 Vers la formation de nouveaux M'MOFs	79
IV.2 Synthèse de M'MOFs de type grille : NiCd-dpm	87
IV.3 Vers des M'MOFs 3D	89
IV.4 Conclusion sur la stratégie "zip-unzip-rezip"	92
V. Conclusion et perspective	97
V.1 Conclusion	97
V.2 Perspective	100
VI. Annexes	107
VI.1 Material and methods	107
VI.2 Experimental section for dipyrrin based MOFs.....	108
VI.3 Experimental section for dipyrrin based M'MOFs	128
VI.4 Experimental section for "Zip-unzip-rezip"	146
VI.5 Publications and communications	161

Introduction

Introduction

I. Introduction	9
I.1 Chimie supramoléculaire et auto-assemblage	9
I.1.a La chimie supramoléculaire	9
I.1.b La tectonique moléculaire pour diriger l'assemblage	11
I.2 Développement des réseaux de coordination (ou MOFs)	13
I.2.a La liaison de coordination pour la formation d'édifices supramoléculaires	13
I.2.b Les MOFs : des matériaux hybrides organiques-inorganiques cristallins	14
I.2.c Relation structure-propriété : des matériaux modulables	16
I.2.d Méthodes de synthèse des MOFs	18
I.3 Les dipyrroles comme tectons modulaires.....	18
I.4 Objectifs du travail de thèse	23

I. Introduction

I.1 Chimie supramoléculaire et auto-assemblage

La chimie s'intéresse à la composition, à la structure et à la transformation de la matière ; de la formation de la plus simple molécule jusqu'à l'étude des êtres vivants. Cette science de l'information possède un niveau de maturité qui lui confère aujourd'hui une importance considérable dans nos modes de vie. De la synthèse de molécules pharmaceutiques, à l'élaboration de fibres pour l'industrie textile ou à la création de matériaux pour l'automobile, en passant par l'industrie de la métallurgie, la chimie est omniprésente.

Les outils et les concepts disponibles pour le chimiste pour créer et concevoir de nouveaux composés sont toujours plus perfectionnés et évoluent sans cesse. Ces vingt dernières années, l'apparition et le développement de techniques permettant d'étudier et de contrôler jusqu'à l'échelle même de l'atome ont permis un développement technologique rapide. Cette nouvelle ère du monde "nano" permet d'envisager de nouvelles applications : amélioration du stockage de données,^[1] nouveaux matériaux,^[2] nano-muscles,^[3] nano-robots...^[4] L'espace des possibilités offert par cette révolution est immense pour le chercheur.

I.1.a La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire,^[5] "par-delà la molécule", est l'un de ces outils majeurs qui permet de comprendre et d'influer sur des systèmes chimiques complexes à l'échelle nanoscopique. Ce domaine de la chimie est basé sur l'étude des interactions non covalentes entre molécules ou molécules et ions, plus communément appelées interactions "faibles" ou supramoléculaires. Grâce à cette "sociologie" moléculaire,^[6] il est possible d'appréhender de nombreux systèmes comme la structure du glaçon, l'arrangement des brins d'ADN ou encore l'organisation cellulaire. Par la connaissance des différents processus de reconnaissance et d'interactions entre molécules, la chimie supramoléculaire permet d'expliquer les propriétés résultantes de nombreux systèmes. Plus important encore, elle permet ainsi de modifier les objets existants ou d'en créer de nouveaux.

Les interactions supramoléculaires sont de plusieurs types (voir **Figure I.1**) : interactions de van der Waals, liaisons H, interactions π , interactions électrostatiques ou liaisons de coordination. Elles sont toutes réversibles et présentent des caractéristiques qui leur sont propres et qui dépendent de plusieurs facteurs : direction de l'interaction, force de l'interaction, variation en fonction de la distance.



Figure I.1 : Energies moyennes de liaisons des interactions supramoléculaires.

¹ J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. J.-Haleperin, E. Delonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, *445*, 414.

² E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7098.

³ G. Du, E. Moulin, N. Jouault, E. Buhler, N. Giuseppone, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12504.

⁴ W. R. Browne, B. Feringa, *Nature Nanotechnology* **2006**, *1*, 25.

⁵ *La chimie supramoléculaire : concepts et perspectives*, J.-M. Lehn, DeBoeck Université **1997**.

⁶ J. M. Lehn, Prix Nobel de chimie en 1987, Professeur au Collège de France, Conférence UTLS 2000.

Voici deux exemples de systèmes incorporant ces dernières. L'ADN est un système biologique bien connu qui sert à coder l'information génétique et qui se présente sous forme de doubles hélices en raison de l'établissement de liaisons hydrogène entre ses deux brins complémentaires. Le second exemple est un hélicate synthétique qui illustre bien la variété qui est offerte par la chimie supramoléculaire pour créer des objets originaux (voir **Figure I.2**).

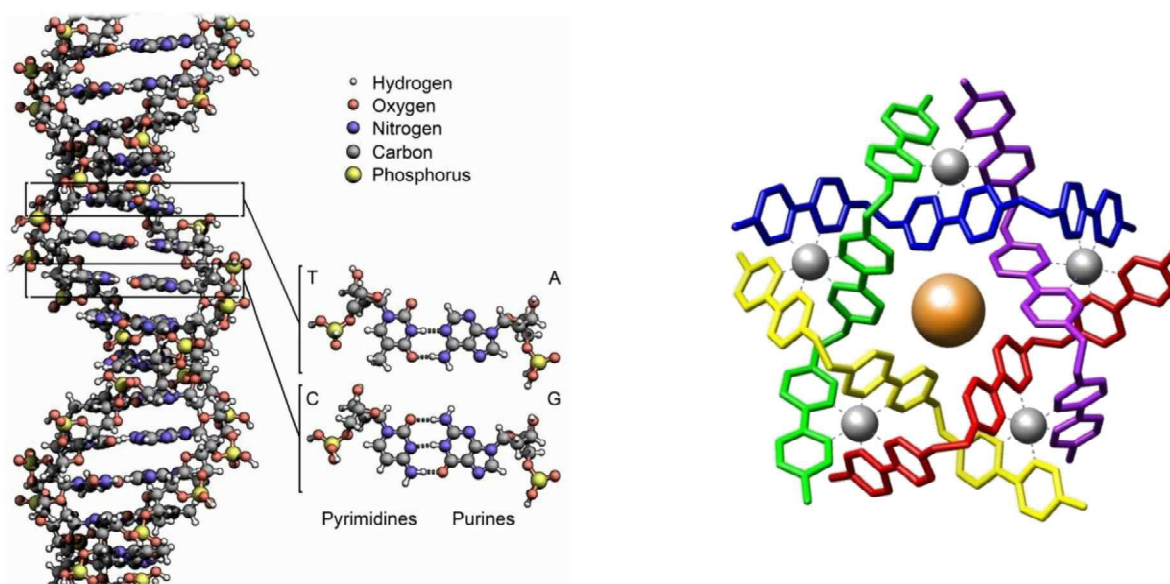


Figure I.2 : Systèmes gouvernés par des interactions supramoléculaires : l'organisation de l'ADN par liaisons H (à gauche) et un objet supramoléculaire synthétique^[7] formé par liaisons de coordination et interactions électrostatiques (à droite).

Dans la nature, de nombreux systèmes possèdent des propriétés provenant des interactions supramoléculaires. Par exemple, les propriétés de deux systèmes très éloignés en apparence, le graphite et le gecko, proviennent du même type d'interactions (voir **Figure I.3**). Le graphite, un composé organique naturel constitué uniquement d'atomes de carbone, possède une extraordinaire capacité de lubrification qui provient de la rupture possible des interactions faibles de type van der Waals qui maintiennent les plans de graphène entre eux.^[8] Le gecko, quant à lui, tire profit de la structure particulière des nombreux poils microscopiques présents sur ses pattes et peut grimper sur de nombreuses surfaces verticales grâce au cumul de ces mêmes interactions.^[9]

De cet aperçu, on peut comprendre l'importance de l'étude des interactions supramoléculaires pour appréhender les nombreux systèmes existants, s'en inspirer puis concevoir de nouveaux objets. De l'étude du gecko, plusieurs équipes de recherche sont notamment parvenues à fabriquer de nouveaux adhésifs supramoléculaires.^[10]

⁷ B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1838.

⁸ (a) D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 1475. (b) T. Gould, Z. Liu, J. Z. Lizu, J. F. Dobson, Q. Zehng, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 224704.

⁹ (a) R. Ruibal, V. Ernst, *J. Morphol.* **1965**, *117*, 271. (b) H. Lee, B. P. Lee, P. B. Messersmith, *Nature Lett.* **2007**, *448*, 338.

¹⁰ (a) A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, S. Y. Shapoval, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 461. (b) H. Lee, B. P. Lee, P. B. Messersmith, *Nature Lett.* **2007**, *448*, 338. (c) D. R. King, M. D. Bartlett, C A. Gilman, A J. Crosby, *Adv. Mater* **2014**, *26*, 4345. (d) W.-G. Bae, H. N. Kim, D. Kim, S.-H. Park, H. E. Jeong, K.-Y. Suh, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 675.

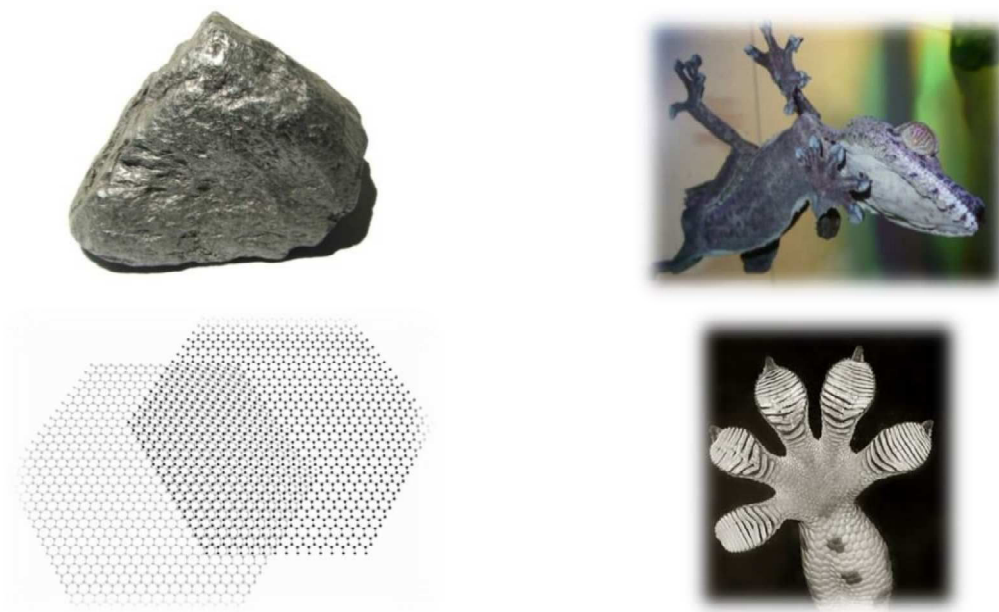


Figure 1.3 : Le graphite et sa structure cristalline (à gauche) ; les pattes du gecko (à droite). Deux systèmes exprimant des propriétés provenant d'interactions supramoléculaires.

I.1.b La tectonique moléculaire pour diriger l'assemblage

Dans les années 1990, suite à l'intense développement de la chimie basée sur les interactions supramoléculaires, une nouvelle discipline appelée "tectonique moléculaire" ou "ingénierie cristalline" est apparue.^[11] Basée sur une approche rationnelle, elle s'intéresse à la construction de composés organisés à l'état solide s'appuyant sur l'utilisation de briques moléculaires appelées tectons. Ces tectons sont conçus et programmés moléculairement pour présenter des sites de reconnaissance divergents. Cela mène à un processus d'auto-assemblage spontané qui peut conduire à un matériau étendu cristallin en raison de la réversibilité des interactions en jeu qui facilitent les processus d'auto-réparation. Cette approche est très puissante puisqu'elle permet, par une mise en œuvre relevant des procédés classiques de chimie en solution, d'obtenir des matériaux macroscopiques (de 0,1 mm à plusieurs cm) organisés à l'échelle de l'atome. Ce procédé "bottom-up" est fort attrayant car il est techniquement très difficile d'organiser la matière moléculairement sur de grandes échelles par les méthodes classiques "top-down".

L'obtention de composés monocristallins de taille adéquate ($> 0,1$ mm) est un objectif de première importance en tectonique moléculaire car cela permet, de façon relativement rapide (quelques heures à quelques jours), de caractériser la structure atomique de ces matériaux par diffraction des rayons X sur monocristal. A cette fin, il est souvent nécessaire de moduler les paramètres du système tels que la température, la concentration, le type de solvant, la vitesse de diffusion, le type d'interaction, ou encore l'orientation relative des sites d'interactions. L'incorporation de sites d'interactions par la conception et la synthèse de tectons permet d'obtenir diverses architectures. Le schéma suivant illustre la formation de motifs de reconnaissance complémentaires (voir **Figure 1.4**).

¹¹(a) S. Mann, *Nature* **1993**, 365, 499. (b) M. Simard, D. Su and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696. (c) X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119. (d) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 313.

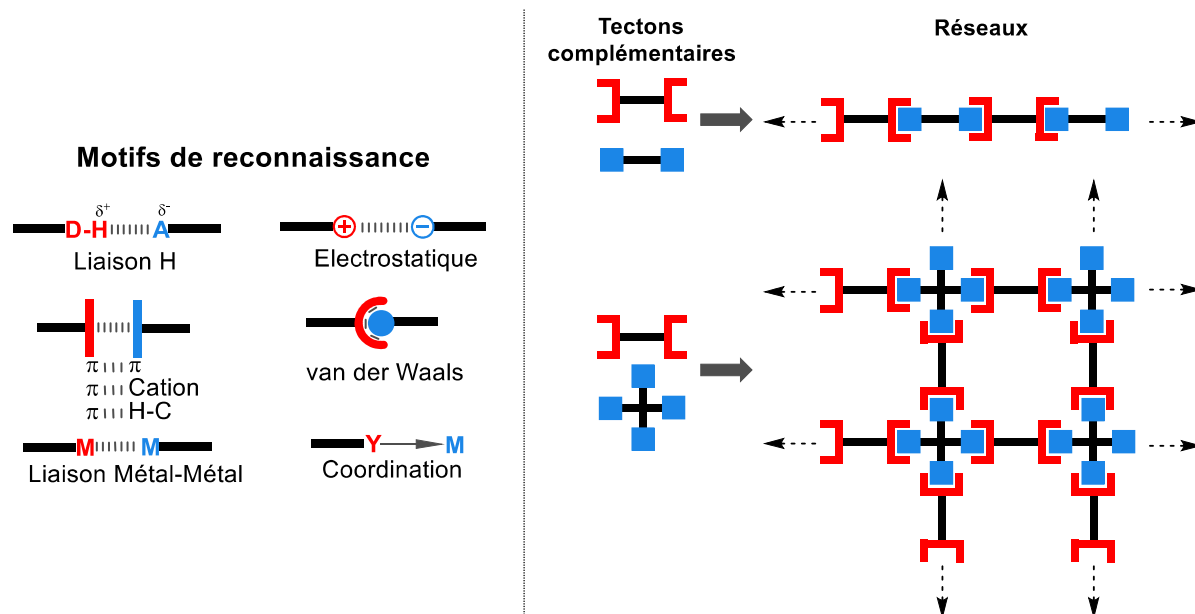


Figure I.4 : Motifs de reconnaissance par interactions supramoléculaires et représentation de la formation de matériaux étendus selon l'approche de la tectonique moléculaire.

Au laboratoire, cette approche a permis l'obtention de nombreux réseaux tels que des réseaux d'inclusion, des réseaux par liaisons hydrogène ou encore des réseaux de coordination. Voici trois exemples de réseaux linéaires synthétisés en suivant les principes élaborés par la tectonique moléculaire (voir **Figure I.5**, **Figure I.6** et **Figure I.7**). Dans les trois cas, la conception et la sélection judicieuse des différents composants permet de prédire l'arrangement résultant.

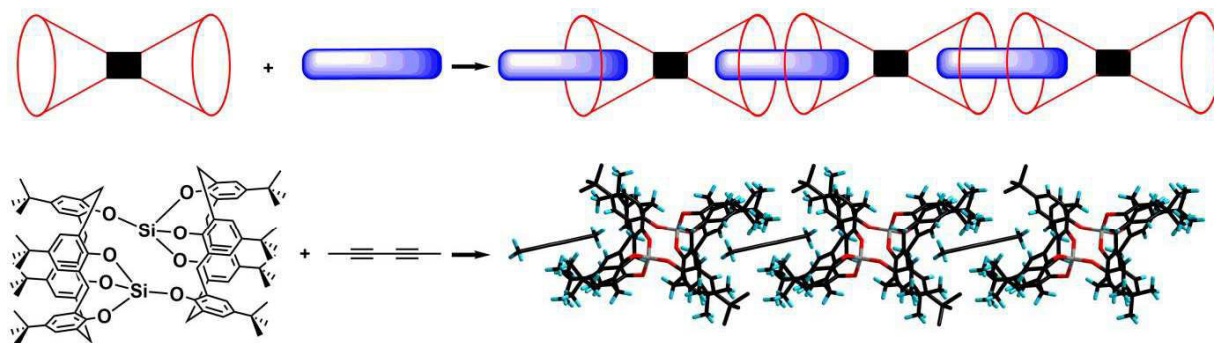


Figure I.5 : Réseau d'inclusion formé entre le dimère silylé de *p*-tert-butylcalix[4]arène et l'hexadiyne.^[12]

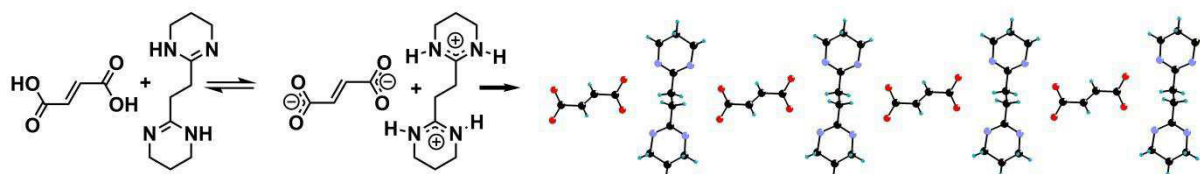


Figure I.6 : Réseau par liaisons hydrogène et interactions électrostatiques formé par réaction entre l'acide fumarique et une bis-amidine cyclique.^[13]

¹² F. Hajek, E. Graff, M. W. Hosseini, X. Delaigüe, A. D. Cian, J. Fischer, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1401.

¹³ O. Felix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 102.

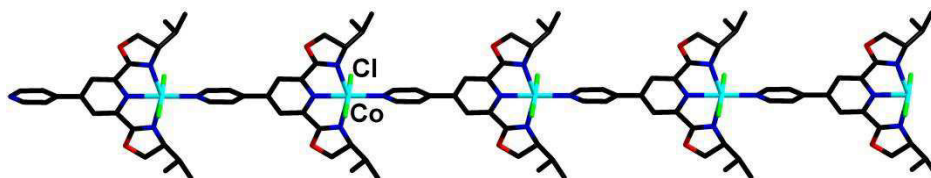


Figure 1.7 : Réseau par liaison de coordination obtenu par réaction entre une oxazoline chirale fonctionnalisée et des sels de CoCl_2 .^[14]

Cette approche rationnelle permet ainsi de diriger et de contrôler la construction de ces architectures. Parmi les interactions de choix permettant la formation de ces assemblages, la liaison de coordination présente des caractéristiques intéressantes pour la formation d'édifices complexes.

I.2 Développement des réseaux de coordination (ou MOFs)

I.2.a La liaison de coordination pour la formation d'édifices supramoléculaires

Le terme "coordination", introduit par le prix Nobel de chimie Alfred Werner au début du 20^{ème} siècle, a permis l'établissement des fondements de la chimie des complexes de coordination (ou "composés de coordination"), également appelée "chimie de coordination".^[15] Ce domaine traite de l'existence des composés formés entre un atome central (généralement un métal de transition) et un ou plusieurs ligands (molécule organique).^[16] Les interactions à l'origine de ces composés sont de nature électrostatique et orbitale et se distinguent ainsi par leur singularité.

Premièrement, ces liaisons sont réversibles et permettent un équilibre en solution primordial pour les différents processus permettant la formation de ces composés. Le cis-Pt, de formule $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$, est un complexe utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme anticancéreux intraveineux. Son mode d'action (voir **Figure 1.8**) met à profit la réversibilité de la liaison de coordination par l'échange des chlorures liés au platine avec les molécules d'eau présentes dans les cellules tumorales ciblées. Cela forme un nouveau complexe bien plus réactif qui réagit avec l'ADN de la cellule et perturbe son activité.

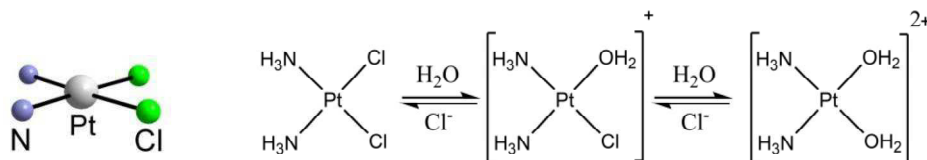


Figure 1.8 : Structure cristalline du cis-platine (H non représenté) et équilibre du cis-platine en solution aqueuse.

La seconde spécificité des liaisons de coordination est l'énergie de ces liaisons, d'un ordre de grandeur proche de l'énergie d'une liaison covalente, ce qui confère de la robustesse au motif de reconnaissance des composés de coordination et accroît leur stabilité.

Pour finir, la liaison de coordination possède une directionnalité importante qui découle des recouvrements orbitales entre centres métalliques et ligands ainsi que de la minimisation des interactions stériques. Cela confère une géométrie bien définie aux complexes de coordination (voir **Figure 1.9**). En utilisant les théories du champ cristallin, du champ de ligands et des orbitales moléculaires, il est possible de rationaliser la formation de ces composés et d'expliquer leurs propriétés résultantes telles que leurs propriétés magnétiques ou photophysiques.

¹⁴ A. Jouaiti, M. W. Hosseini, N. Kyritsakas, *Chem. Commun.* **2002**, 1898.

¹⁵ *Coordination Chemistry*, J. Ribas Gispert, **2008**, WILEY-VCH.

¹⁶ IUPAC recommendations **2005**.

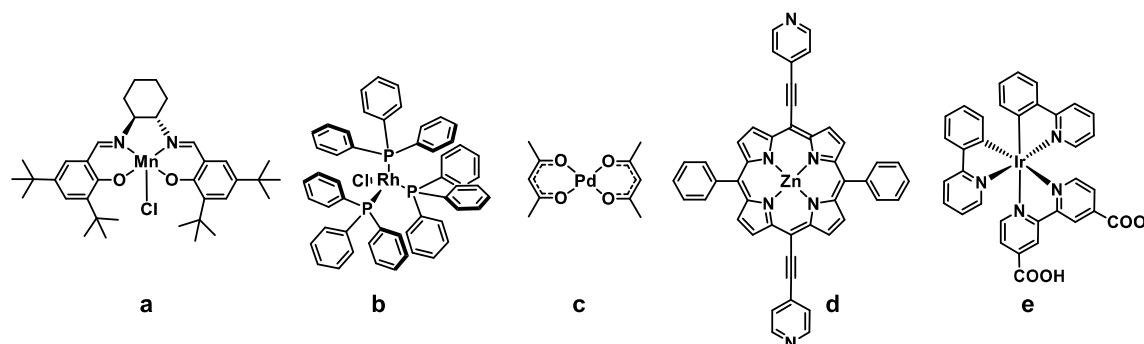


Figure 1.9 : Illustration de la diversité de structures, de composition, de géométrie, de propriétés des complexes de coordination. (a), (b) : catalyseurs,^[17,18] (c) : pré-catalyseur,^[19] (d) : photo-sensibilisateur,^[20] (e) : complexe luminescent.^[21]

I.2.b Les MOFs : des matériaux hybrides organiques-inorganiques cristallins

A partir des années 1990, la chimie de coordination a vu l'apparition d'une nouvelle famille de matériaux appelés Réseaux de Coordination, ou plus communément **Metal Organic Frameworks (MOFs)**.^[22] Ces composés prometteurs basés sur la liaison de coordination ont connu, depuis, un intérêt croissant et un développement exponentiel en raison de leur synthèse relativement aisée, de leur modularité, de leurs propriétés novatrices et de leurs applications possibles (capteur, optique, séparation ou catalyse par exemple).^[23] Leur synthèse intéresse d'ailleurs les industriels qui travaillent actuellement à l'amélioration des procédés de synthèse pour la production à plus grande échelle.^[24]

Les MOFs sont des architectures cristallines infinies composées de tectons organiques et de cations métalliques interagissant par liaisons de coordination (voir **Figure I.10**). En fonction des interactions qui domineront l'assemblage, on parlera de mono, bi ou tridimensionnalité du MOF (1D, 2D, 3D). C'est une notion importante puisqu'elle définit l'assemblage et permet de le diriger par le choix des motifs d'interactions.

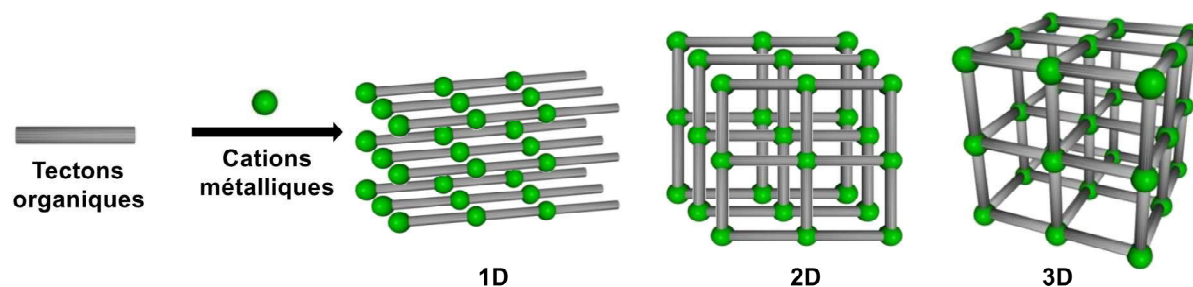


Figure I.10 : Représentation schématique de la formation de différents MOFs.

¹⁷ J. Hanson, *J. Chem. Educ.* **2001**, 78, 1266.

¹⁸ J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.

¹⁹ N. Marion, E. C. Ecarnot, O. Navarro, D. Amoroso, A. Bell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3816.

²⁰ H.-J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 862.

²¹ W. Jiang, Y. Gao, Y. Sun, F. Ding, Y. Xu, Z. Bian, F. Li, J. Bian, C. Huang, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 3252.

²² S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1715

²³ (a) Themed issue : Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1203. (b) B. Liu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10094.

(c) C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13222.

²⁴ M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, U. Müller, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**, 157, 131.

Historiquement, le terme MOF a été introduit par le groupe de Yaghi suite à l'intense développement de ce domaine de recherche et s'est largement étendu dans les années 2000. Les deux exemples suivants (voir figures ci-dessous) illustrent les fondements de l'histoire des MOFs.

Le premier exemple (voir **Figure I.11.a**) est l'un des premiers MOFs synthétisés à dessein par le groupe de Robson.^[25] Il résulte de l'auto-assemblage entre le tétra(cyanophényl)-méthane et des sels de Cu^I. Le tecton organique tétraédrique s'assemble autour d'un nœud métallique également tétraédrique ce qui mène à une architecture de type diamant. Le second MOF (voir **Figure I.11.b**), le MOF-5 du groupe de Yaghi, a marqué les prémises de la chimie des MOFs basés sur les tectons carboxylates et reste aujourd'hui le MOF le plus cité dans la littérature.^[26] Il résulte de l'auto-assemblage entre l'acide téréphtalique et des sels de Zn^{II} liés par des nœuds polynucléaires de Zn^{II} pontés par les groupements carboxylates. L'architecture obtenue présente une importante stabilité thermique, des tailles de pores importantes ainsi que des propriétés de porosité intéressantes vis-à-vis de l'adsorption de solvants et/ou de gaz.

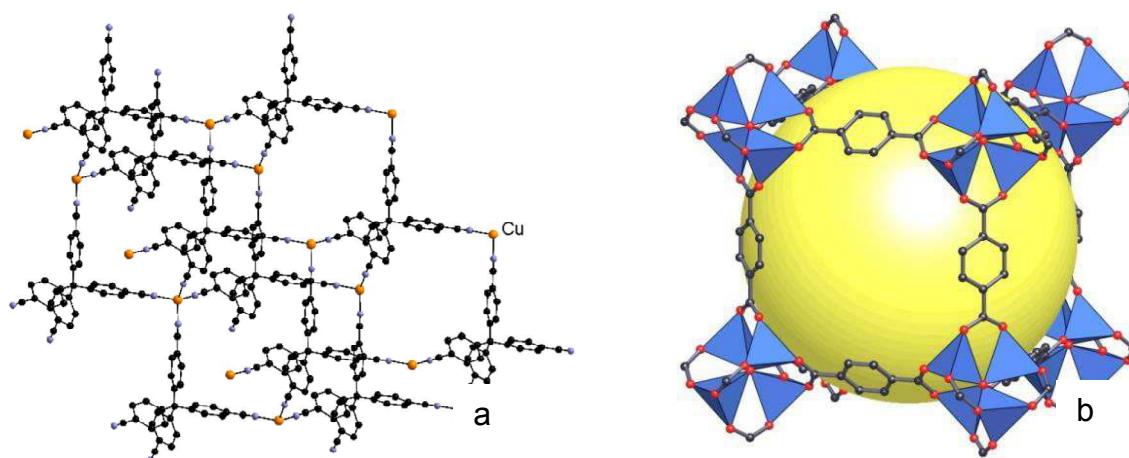


Figure I.11 : Structure cristalline d'un MOF à structure diamant (a). Les anions ne sont pas représentés ; structure cristalline du MOF-5 à structure cubique présentant ses pores (b).

Voici un exemple de MOF obtenu au laboratoire^[27] par réaction d'un tecton analogue à la 4,4'-bipyridine avec des sels de Zn(SiF₆)₂. Dans ce composé, des grilles 2D sont formées par coordination du Zn^{II} par les groupements pyridine et une architecture cuboïde est obtenue en raison du pontage par les anions SiF₆²⁻

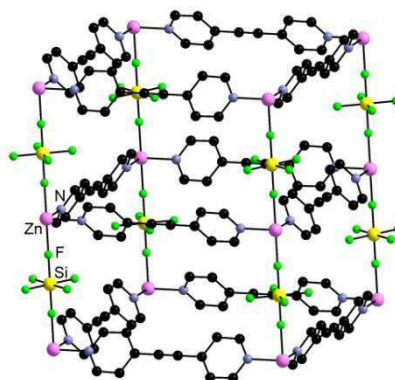


Figure I.12 : Structure cristalline d'un MOF à structure cuboïde obtenu au laboratoire.^[27]

²⁵ B.F. Oskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546.

²⁶ H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.

²⁷ M.-J. Lin, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*. **2009**, *11*, 189.

I.2.c Relation structure-propriété : des matériaux modulables

Les MOFs font partie des matériaux moléculairement bien définis. Cela leur confère un avantage par rapport aux matériaux conventionnels car leurs propriétés peuvent être directement corrélées à leurs structures et à leurs compositions moléculaires. Parmi les propriétés ciblées, les MOFs sont fort intéressants pour leur porosité et leur stabilité. Les dérivés du type MOF-5 montrent qu'en fonction de la dimensionnalité du réseau, de la disposition relative des sites de coordination, de la taille des composants et de leur orientation relative, il est possible d'obtenir des composés poreux, robustes et pouvant présenter des cavités de différentes tailles (voir **Figure I.13**). En les modulant, du stockage de molécules de solvants ou de gaz peut ainsi être réalisé.^[28]

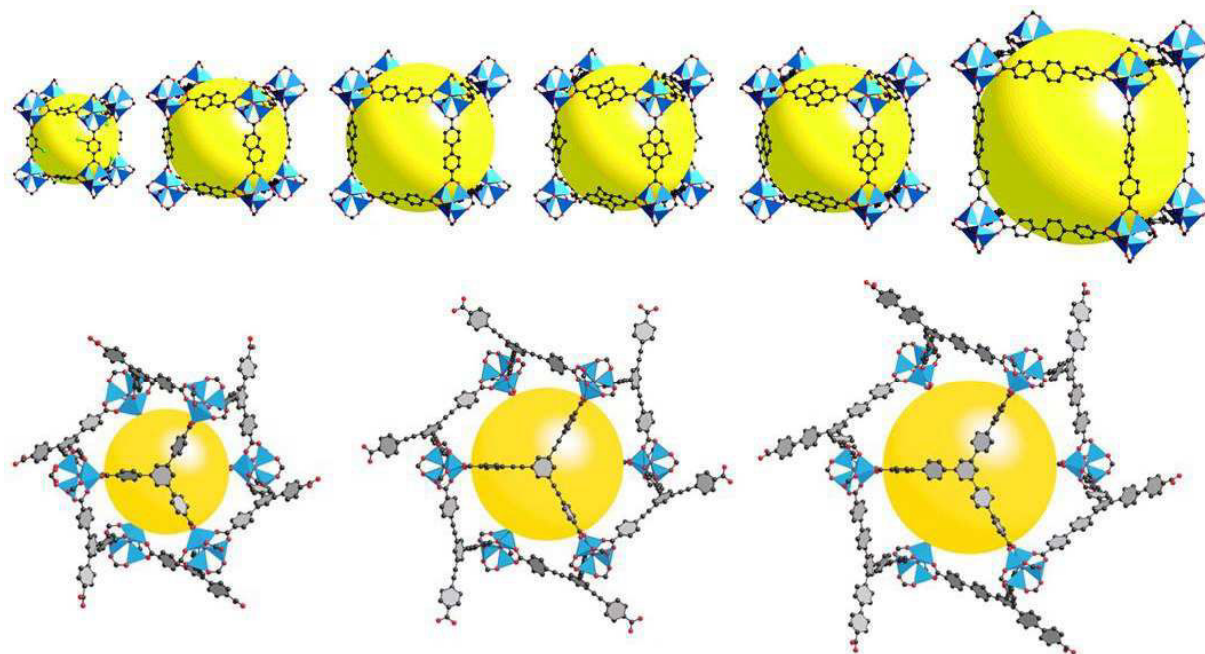


Figure I.13 : Illustration de la variabilité des tailles de pores dans les MOFs basés sur des nœuds polynucléaires Zn/carboxylates en fonction des tectons organiques employés.^[28]

La possibilité de modifier précisément les architectures des MOFs^[29] est une particularité qui leur confère une place de choix parmi les matériaux poreux puisqu'ils peuvent être conçus pour présenter des surfaces spécifiques et des capacités d'adsorption très élevées. La taille de pores atteignable est par ailleurs très importante mais elle reste souvent limitée en raison d'un phénomène d'interpénétration^[30] possible lors de l'utilisation de connecteurs de grande taille (voir **Figure I.14**).

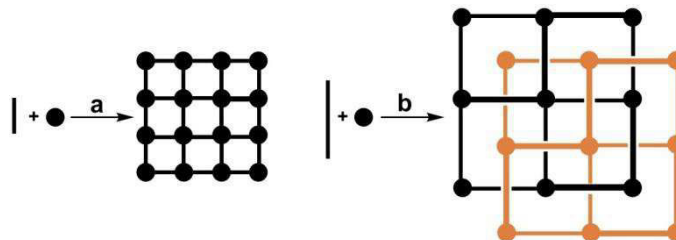


Figure I.14 : Formation d'un MOF non interpénétré (a) et phénomène d'interpénétration d'ordre deux observé lors de l'utilisation d'un tecton de plus grande taille (b).

²⁸ (a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469. (b) C. Janiak, J. K. Vieth, *New J. Chem.* **2010**, 34, 319. (c) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, 341, 974.

²⁹ (a) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 319. (b) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334.

³⁰ H.-L. Jiang, T. A. Makal, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 2232.

De plus, au-delà des aspects structuraux, la modification des composants organiques et des nœuds inorganiques permet également une modulation des propriétés physiques résultantes. Ces dernières peuvent par ailleurs être également apportées ou influencées par la présence de molécules incluses dans les cavités. Cela permet d'utiliser les MOFs pour des applications spécifiques telles que les réactions en espace confiné^[31], la catalyse hétérogène^[32], les capteurs chimiques ou le stockage de solvants ou de gaz (voir **Figure I.15**).

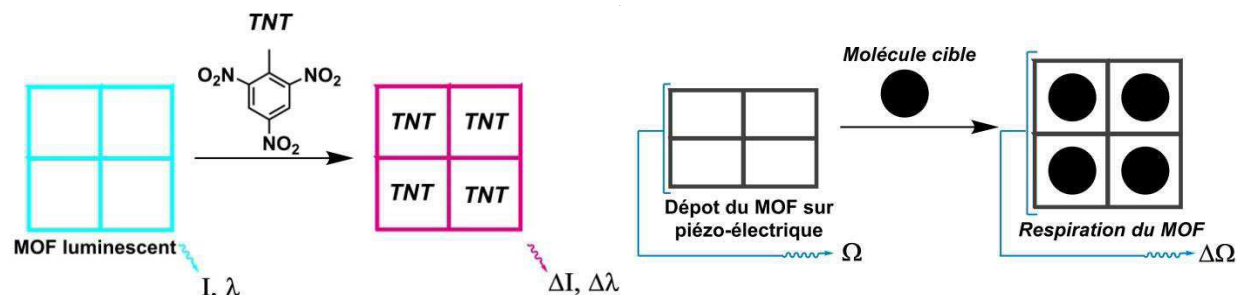


Figure I.15 : Détection sélective d'explosifs par variation de la luminescence^[33] ou détection de molécules par effet piézo-électrique provoqué par la flexibilité structurelle^[34] suite à l'inclusion.

Pour finir, l'intérêt des MOFs provient des nouvelles propriétés que ces solides peuvent exprimer et qui découleront des interactions entre les différents constituants.

Prenons par exemple le bleu de Prusse, l'un des premiers composés de coordination synthétique, dont la structure fut élucidée tardivement par diffraction des rayons X vers 1960 (voir **Figure I.16**). Celle-ci a révélé un MOF 3D (de formule $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Longtemps utilisé comme pigment, il était synthétisé à partir de deux composés incolores à base de Fe^{3+} et de $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$. Sa coloration est donc une nouvelle propriété. Celle-ci provient des transferts de charges entre les différents centres $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ pontés par les ligands cyanure. Les composés dérivés des bleus de Prusse peuvent ainsi présenter un fort intérêt en magnétisme en raison de couplage fort.^[35]

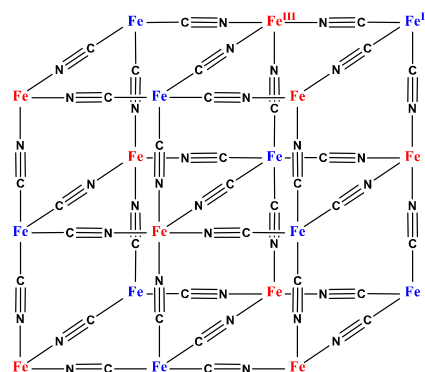


Figure I.16 : Bleu de Prusse, l'un des premiers MOFs : représentation d'une de ses organisations à l'état cristallin.

³¹ (a) S. R. Batten, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1460. (b) T. Uemura, N. Yanai, S. Kitagawa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1128.

³² *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalyst*, F. L. i Xamena (Ed.), J. Gascon (Ed.), RSC Publishing, **2013**.

³³ Z. Hu, B. J. Deibert, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5815.

³⁴ (a) M. D. Allendorf, R. J. T. Houk, L. Andruszkiewicz, A. A. Talin, J. Pikarsky, A. Choudhury, K. A. Gall, P. J. Hesketh, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14404. (b) G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1380.

³⁵ (a) S. Ferlay, T. Mallah, R. Ouahès, P. Veillet, M. Verdaguer, *Nature* **1995**, 378, 701. (b) M. Verdaguer, A. Bleuzn, V. Marvaud, J. Vaissermann, M. Seuleiman, C. Desplanches, A. Scuille, C. Train, R. Garde, G. Gelly, C. Lomenech, I. Rosenman, P. Veillet, C. Cartier, F. Villain, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1023. (c) P. Dechambenoit, J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3249.

I.2.d Méthodes de synthèse des MOFs

Plusieurs méthodes de synthèse permettent d'obtenir des MOFs.^[36] La méthode la plus répandue est la synthèse en condition solvothermale basée sur la réaction de tectons du type diacides carboxyliques ou dipyridyles avec des métaux de transition. Celle-ci consiste à mélanger les réactifs en solution puis à chauffer pour permettre la mise en place des processus d'échanges et d'assemblages. De cette manière, de nombreux MOFs possédant des architectures variées peuvent être obtenus avec une large variété de nœuds métalliques.

Une autre méthode consiste à mettre en place une diffusion à température ambiante entre deux solutions contenant les tectons et sels métalliques. Dans ce cas, les processus de formation de réseaux doivent avoir lieu à température ambiante. A l'interface, l'augmentation progressive des concentrations relatives des espèces permet la nucléation et par la suite la croissance cristalline. L'un des intérêts de cette méthode est la possibilité de pouvoir effectuer un suivi visuel direct, les réactions pouvant être effectuées dans n'importe quel type de récipient (transparent par exemple). Par ailleurs, des tectons présentant des groupements fonctionnels sensibles à la température peuvent être employés, conduisant ainsi à une plus grande diversité d'architectures.

Il existe également d'autres procédés synthétiques moins répandus. Par exemple, la synthèse "micro-ondes" qui permet d'augmenter la vitesse de réaction du fait de l'énergie apportée par les radiations micro-ondes. Une autre approche possible est la mécanochimie qui consiste à mélanger puis à broyer directement les réactifs. Dans ce cas, c'est l'énergie mécanique qui permet la mise en place des processus d'assemblage.

Pour chacune de ces méthodes, il est souvent difficile de définir des conditions expérimentales adéquates pour l'obtention de composés monocristallins en raison des nombreuses variables (température, solvant, concentration, variation du chauffage, composants en jeu). Pour surmonter cela, il est possible d'utiliser une stratégie du type "high-throughput method", c'est-à-dire d'automatiser le lancement d'un très grand nombre d'expériences en faisant varier les tectons et les sels métalliques dans l'espoir d'obtenir de nouveaux composés. C'est une méthode efficace mais qui requiert un investissement expérimental très conséquent et limite la prédictibilité. Une autre possibilité est de choisir un MOF connu et de cibler précisément des tectons analogues pour construire des MOFs selon le principe d'isorectularité (voir **Figure I.13** pour les dérivés du MOF-5).

Du fait du grand nombre de MOFs présents dans la littérature, il est possible de tirer parti de la récurrence des motifs d'assemblage au sein des différentes architectures cristallines. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de la méthode de diffusion à température ambiante suivant une approche rationnelle. L'objectif est de parvenir à diriger la formation de nouveaux MOFs et d'essayer de contrôler la formation d'architectures complexes de façon efficace et reproductible. Pour cela, la conception judicieuse des tectons ainsi que le choix des centres métalliques sont primordiaux. Dans ce cadre, une famille de ligands prometteurs appelés dipyrrométhènes a été employée.

I.3 Les dipyrines comme tectons modulaires

Les **dipyrrométhènes (dpms)**, également appelés **dipyrines**, sont des molécules organiques bis-pyrroliques conjuguées d'intérêt en chimie de coordination. En effet, elles peuvent être facilement déprotonées pour former des chélates mono-anioniques capables de complexer une très grande variété de cations métalliques (voir **Figure I.17** et **Figure I.18**).

³⁶ N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933.

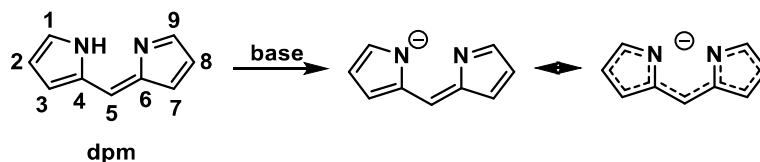


Figure I.17 : Dipyrrométhène ou dipyrriine.

En fonction du degré d'oxydation du métal, ce type de ligands permet d'obtenir des complexes neutres homoleptiques de type $M(dpm)_2$, $M(dpm)_3$ ou hétéroleptiques de type $(Ligand)M(dpm)$ ou $(Ligand)M(dpm)_2$. Ces composés possèdent diverses géométries et propriétés physiques découlant des ligands mais également du centre métallique.^[37] Notamment, les dipyrriines ont été largement étudiées car leurs dérivés de type **BODIPYs (Boron-Dipyrromethene)** (voir **Figure I.18** et **Figure I.19.e**) présentent des propriétés de luminescence exceptionnelles (rendement quantique proche de 100%, grande stabilité, grande modularité de la longueur d'onde d'émission).^[38]

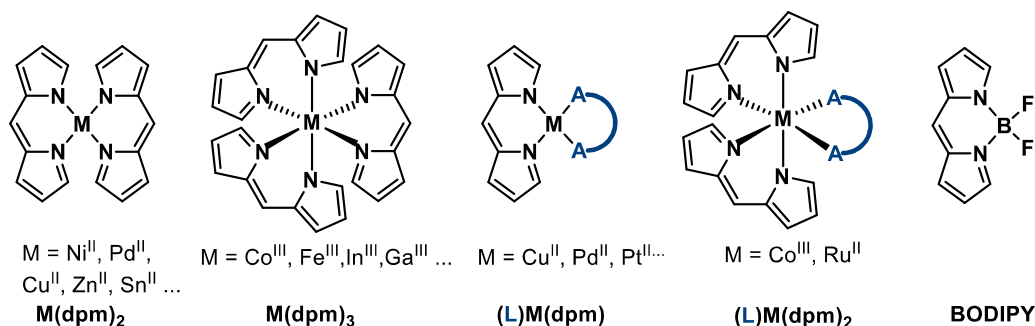
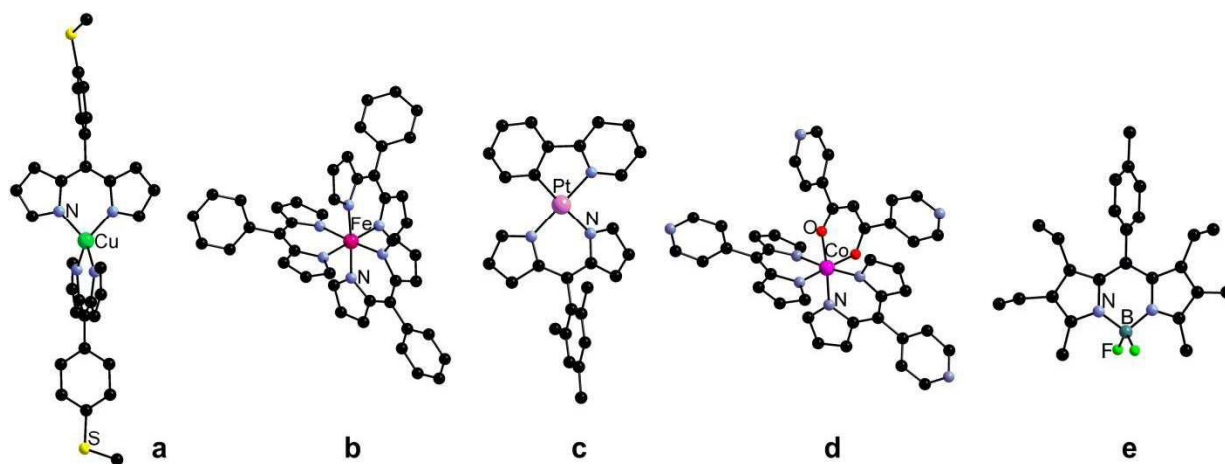


Figure I.18 : Représentation de différents complexes de dipyrriines présents dans la littérature (aucune fonctionnalisation n'est représentée par souci d'homogénéité).

Figure I.19 : Structures cristallines de divers complexes de dipyrriines présentant la diversité des complexes synthétisables. (a) : $Cu(dpm-R)_2$,^[39] (b) : $Fe(dpm-R)_3$,^[40] (c) : $Pt(dpm-R)(ppy)$,^[41] (d) : $Co(dpm-R)_2(acac-py_2)$,^[42] (e) : **BODIPY-R**,^[43] où R = fonctionnalisations. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

³⁷ (a) T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1831. (b) H. Maeda, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5313. (c) H. Maeda, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2009**, 64, 193.

³⁸ (a) A. Loudet, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 4891. (b) G. Ulrich, R. Ziessel, A. Harriman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 1184. (c) A. Bessette, G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3342.

³⁹ L. Do, S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2004**, 2262.

Un autre point intéressant provient du fait que ces composés peuvent être facilement fonctionnalisés. Cela permet d'en moduler les propriétés physiques ainsi que les propriétés de complexation et de les utiliser dans divers processus. On retrouve par exemple différents complexes de Fe^{II} -dpm fonctionnalisés sur la partie pyrrolique par des groupements adamantane pour des applications en catalyse pour l'activation C-H (voir **Figure I.20**).^[44]

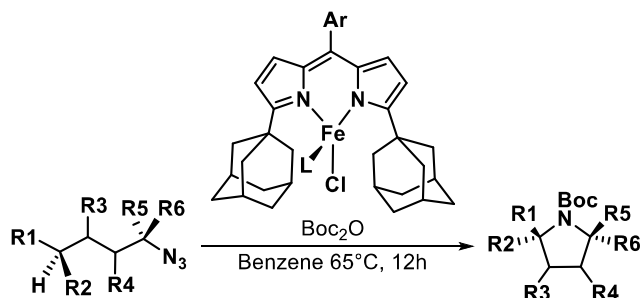


Figure I.20 : Complexe Fe^{II} -dpm utilisé en catalyse pour la formation d'amines cycliques.

Pour finir, les dipyrines ont également été utilisées pour la formation de différents complexes luminescents.^[45] On peut notamment citer les complexes Zn^{II} (dpm)₂ (voir **Figure I.21.a**),^[46] leurs analogues In^{III} (dpm)₃, Ga^{III} (dpm)₃ (voir **Figure I.21.b**),^[47] ou encore les complexes d' Al^{III} ou de Si^{IV} basés sur des dpms substituées en α (position 1 ou 9) des atomes d'azote (voir **Figure I.21.c**).^[48]

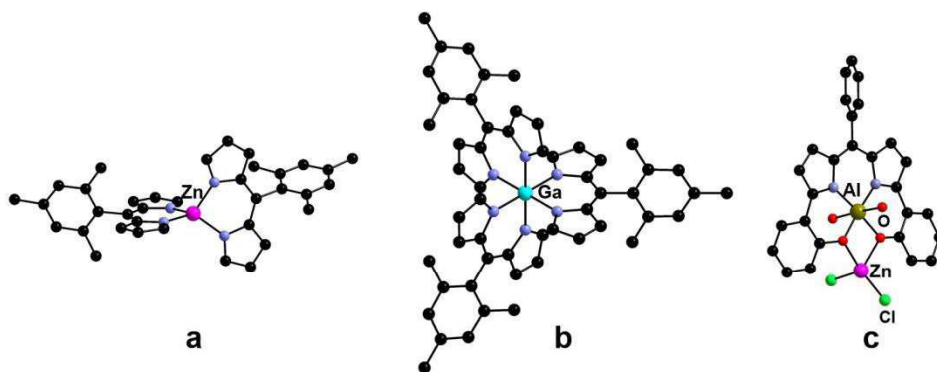


Figure I.21 : Structures cristallines de différents complexes luminescents de dipyrine présents dans la littérature. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Des propriétés photophysiques de ces complexes luminescents résultent la possibilité d'utiliser certaines dipyrines comme détecteurs de cations. On peut citer les travaux de Bentley et al. qui utilisent des dipyrines fonctionnalisées pour la détection du Zn^{II} dans les vésicules neuronales (voir **Figure I.22**).^[49]

⁴⁰ S. M. Cohen, S. R. Halper, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 341, 12.

⁴¹ C. Bronner, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, A. Guenet, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 180.

⁴² A. Béziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 7227.

⁴³ M. Bröring, R. Kruger, S. Link, C. Kleeberg, S. Köhler, X. Xie, B. Ventura, L. Flamigni, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2976.

⁴⁴ E. T. Hennessy, T. A. Betley, *Science* **2013**, 340, 591.

⁴⁵ S. A. Baudron, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 7498.

⁴⁶ I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, L. Yu, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2664.

⁴⁷ V. S. Thoi, J. R. Stork, D. Magde, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10688.

⁴⁸ C. Ikeda, S. Ueda, T. Nabeshima, *Chem. Commun.* **2009**, 2544.

⁴⁹ Y. Mei, C. J. Frederikson, L. J. Glibl, J. H. Weiss, Y. Medvedeva, P. A. Bentley, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 7107.

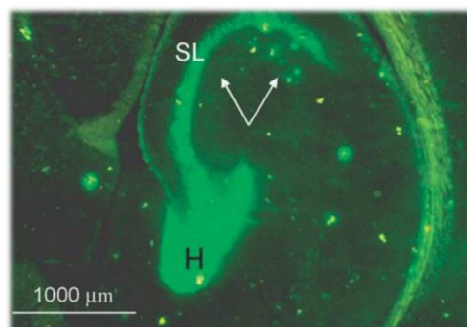
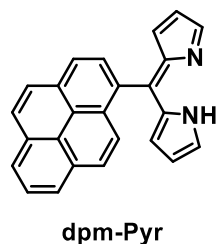


Figure I.22 : Section d'un hippocampe de rat teinté avec la dpm-Pyr.^[49] SL : stratum lucidum ; H : hilus

Ainsi, les dipyrroles présentent une chimie de coordination très riche découlant de leur propension à complexer une grande variété de cations métalliques et des possibilités de fonctionnalisation. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes essentiellement intéressés aux dipyrroles fonctionnalisés en position 5 suivant la voie de synthèse développée par les groupes de Lindsey et Dolphin dans leurs recherches sur les porphyrines et les dérivés pyrroliques (voir **Figure I.23**).^[50]

La synthèse consiste en une réaction de condensation entre un aldéhyde fonctionnalisé et du pyrrole en excès pour former un dipyrrométhane. Le pyrrole sert ici de solvant afin d'éviter les réactions d'oligomérisation. Le dipyrrométhane obtenu est ensuite isolé (généralement par chromatographie sur colonne) puis oxydé pour mener au dipyrrométhène correspondant. Les dipyrrométhènes présentent en général une couleur jaune caractéristique et peuvent être isolés assez facilement par chromatographie sur colonne. Leurs rendements de synthèse sont corrects (de 50 à 80% pour deux étapes) et permettent d'obtenir ces composés dans des quantités allant du gramme à la dizaine de grammes. Il est bon de souligner que les dipyrroles, contrairement à leurs précurseurs dipyrrométhane, sont stables à l'air et à la lumière et peuvent être conservés sur de longues périodes.

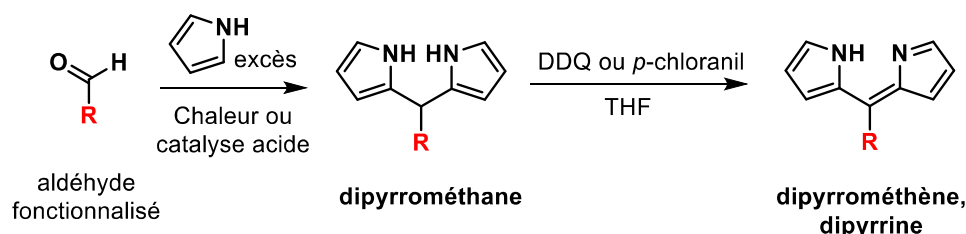


Figure I.23 : Synthèse de **dpm** fonctionnalisée en position 5 selon la voie développée par le groupe de Lindsey.

Dans le cadre de la tectonique moléculaire, cette fonctionnalisation de la position 5 permet l'obtention d'un tecton présentant un pôle de coordination primaire au niveau de la partie dipyrrole et un pôle secondaire au niveau du groupement introduit. Plusieurs groupes ont d'ailleurs tiré parti de cette possibilité pour aller vers la formation de réseaux étendus par liaison hydrogène (voir **Figure I.24** et **Figure I.25**) ou de MOFs homométalliques et hétérométalliques (M'MOFs).^[51] Ces deux dernières familles de matériaux seront présentées de manière approfondie par la suite au sein des différents chapitres relatifs à la formation de MOFs à base de dipyrroles.

⁵⁰ (a) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182. (b) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323. (c) J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, A. Ambrose, J. S. Lindsey, *Org. Proc. Res. & Dev.* **2003**, *7*, 799.

⁵¹ S. A. Baudron, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2288.

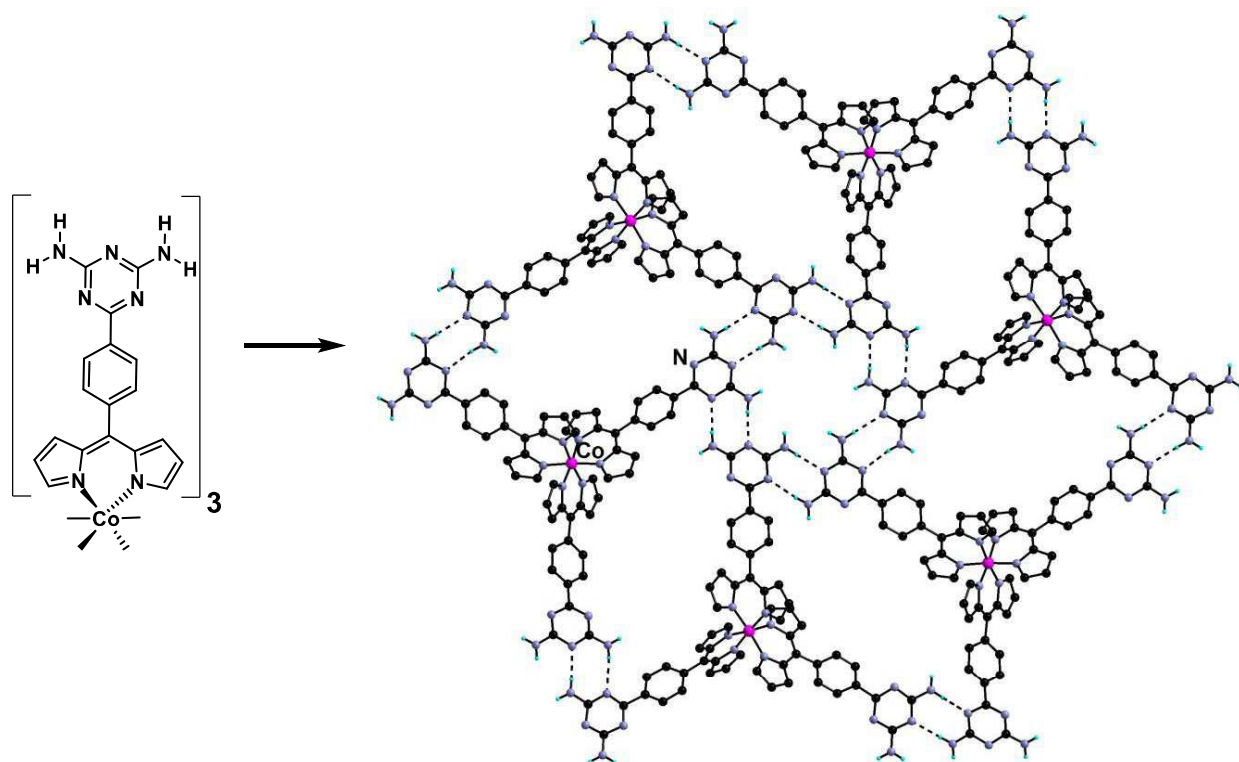


Figure 1.24 : Exemple de structure cristalline d'un réseau 3D formé par liaisons H entre les complexes Λ -Co(dpm)₃ obtenu par Telfer et al.^[52] Les atomes d'hydrogène non impliqués dans une liaison H ont été omis par souci de clarté.

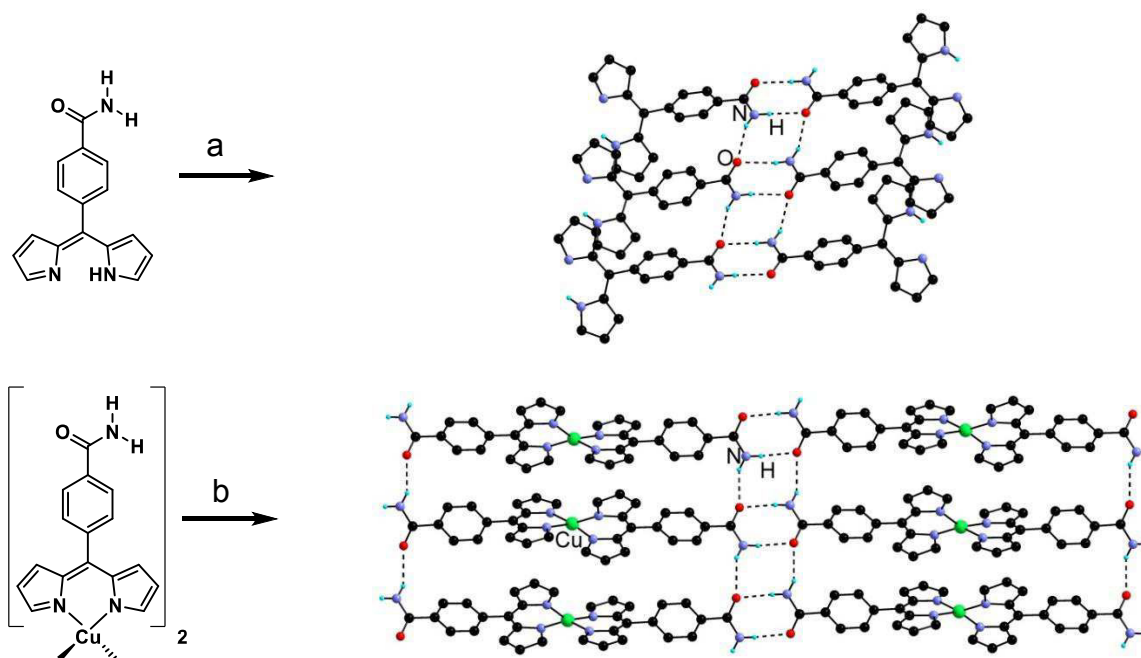


Figure 1.25 : Réseaux par liaisons H obtenus au laboratoire par l'utilisation de tectons de type dipyrines fonctionnalisées par des amides.^[53] Dans le premier cas, un réseau 1D est obtenu (a). Dans le second cas, l'utilisation du complexe Cu(dpm)₂ divergent permet d'obtenir un réseau 2D (b).

⁵² S. G. Telfer, J. D. Wuest, *Chem. Commun.* **2007**, 3166.

I.4 Objectifs du travail de thèse

Les dipyrroles semblent présenter des caractéristiques de choix pour la formation de réseaux par leurs accès synthétiques aisés et par leurs grandes modularités. Par ailleurs, la richesse de leur chimie de coordination permet de les envisager pour la formation de MOFs.

Dans une première partie, nous explorerons la possibilité de former de nouveaux MOFs basés sur les dipyrroles. Pour cela, une stratégie permettant l'auto-assemblage sera présentée et de nouveaux composés possédant des propriétés de luminescence seront décrits.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'utilisation des dipyrroles pour mettre en œuvre une stratégie séquentielle permettant de synthétiser des MOFs à architectures contrôlées et, en particulier, des MOFs plus complexes incorporant plusieurs cations métalliques différents (M'MOFs). Nous montrerons également que la formation de ces composés peut être abordée selon une nouvelle approche synthétique dite "one pot" qui permet une simplification expérimentale intéressante.

Pour finir, nous présenterons une stratégie "zip-unzip-rezip" pour la conversion de MOFs homométalliques en des M'MOFs hétérométalliques.

⁵³ S. A. Baudron, D. Salazar-Mendoza, M. W. Hosseini, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1245.

Metal Organic Frameworks à base de dipyrines

Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines

II. Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines	27
II.1 Vers la formation de MOFs luminescents Cd-dpm.....	29
II.1.a Conception et synthèse des ligands dipyrrines	30
II.1.b Formation de complexes discrets Cd(dpm) ₂	31
II.1.c Augmentation du nombre de coordination du Cd	35
II.1.d Formation des MOFs auto-assemblés [Cd(dpm-R) ₂].....	36
II.1.e Propriétés photophysiques des matériaux Cd-dpm.....	40
II.2 Formation de MOFs Ni-dpm	41
II.2.a Vers la formation de MOFs Ni(dpm) ₂	42
II.2.b Modulation des assemblages Ni(dpm) ₂	44
II.2.c Caractérisations physiques des MOFs Ni-dpm	46
II.3 Conclusion sur la formation de MOFs à base de dipyrrines.....	48

II. Metal Organic Frameworks à base de dipyrines

Ces dix dernières années, le domaine des réseaux de coordination ou **Metal Organic Frameworks (MOFs)** a été au cœur d'une intense activité de recherche en raison de leurs nombreuses applications possibles en catalyse, séparation ou stockage de gaz par exemple. Les MOFs se sont, par ailleurs, avérés particulièrement intéressants dans le domaine des matériaux luminescents.^[54] En effet, dans ces solides cristallins résultant de l'auto-assemblage entre ligands organiques et centres métalliques, la luminescence sera générée soit par la partie organique ou inorganique, soit par des transferts de charges ou alors par l'inclusion de molécules hôtes. Cela rend ces composés très attractifs car il est possible de moduler leurs compositions et leurs architectures de manière rationnelle. Ainsi, on retrouve dans la littérature, de nombreux MOFs luminescents basés pour la plupart sur des tectons poly-carboxylates ou pyridyles assemblés avec des cations Zn^{II} , Cd^{II} , Ag^I ou lanthanides.

Alors que de nombreux complexes de dipyrines luminescents sont décrits dans la littérature (voir **Figure I.21** en introduction), il est surprenant qu'aucun MOF luminescent n'ait été rapporté. Le groupe de Kawashima décrit notamment des complexes luminescents Sn^{II} -dpm monochloro ou triflate basés sur une dipyrine fonctionnalisée en α par des groupements CH_3 (voir **Figure II.1**).^[55] Ces composés luminescents en solution ont été cristallisés et ils se présentent sous la forme de réseaux 1D en raison des faibles interactions Sn-Cl ou Sn-OTf. Leur luminescence n'a cependant pas été étudiée à l'état solide.

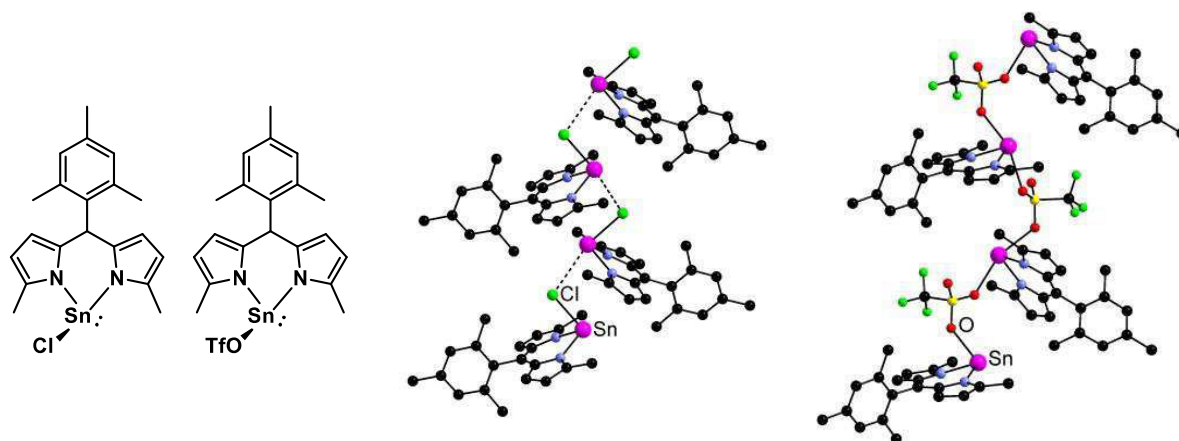


Figure II.1 : Complexes Sn^{II} -dpm luminescents en solution et leurs structures cristallines. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.^[55]

Par ailleurs, on retrouve également un exemple d'architecture nanoscopique luminescente non-cristalline qui provient de la combinaison de cations Zn^{II} avec des bis-dpm divergentes (voir **Figure II.2**).^[56]

⁵⁴ (a) M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330. (b) J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. Almeida Paz, D. Ananias, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 926. (c) N. B. Shustova, B. D. McCarthy, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20126. (d) Y. Cui, Y. Yue, G. Qiang, B. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1126. (e) N. B. Shustova, T.-C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15061.

⁵⁵ J. Kobayashi, T. Kushida, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10836.

⁵⁶ H. Maeda, M. Hasegawa, T. Hashimoto, T. Kakimoto, S. Nishio, T. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10024.

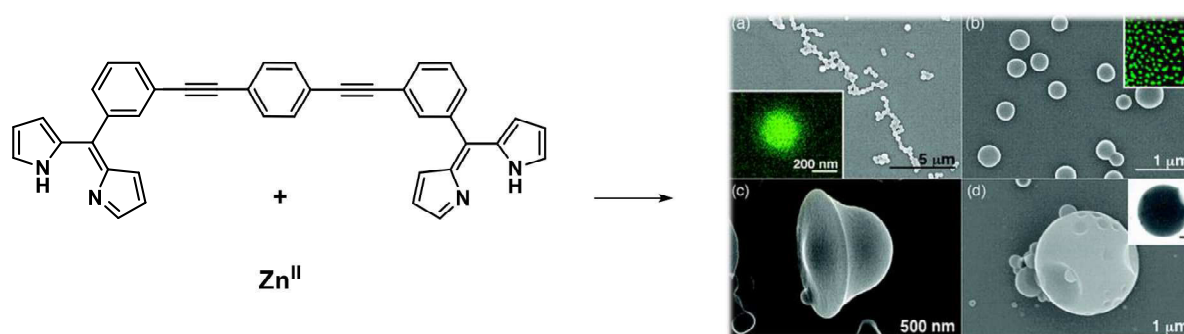


Figure II.2 : Image SEM des nano-objets formés par réaction de la bis-dipyrriene avec des cations Zn^{II} .^[56]

Malgré cela, aucun MOF basé sur du Zn^{II} et des mono-dipyrrienes n'a été décrit. Cela provient sans doute du fait que le centre métallique dans les complexes $[Zn(dpm)_2]$ ne peut adopter un nombre de coordination plus grand que quatre, contrairement à ce qui est observé pour les porphyrines de Zn. En effet, qu'ils soient fonctionnalisés ou non par des groupements coordinants, les complexes de $Zn(dpm)_2$ cristallisent sous la forme de complexes discrets,^[57] sans doute en raison de l'encombrement stérique autour du centre métallique provenant des atomes d'hydrogène en α . Maeda a d'ailleurs exploré la possibilité d'augmenter la sphère de coordination de ces complexes. Pour ce faire, il a additionné un excès de pyridine ou de 1-méthylimidazole au complexe de $Zn(dpm-mes)_2$ dans le $CDCl_3$. Cependant aucune coordination du ligand auxiliaire n'a été observée par RMN (voir Figure II.3).

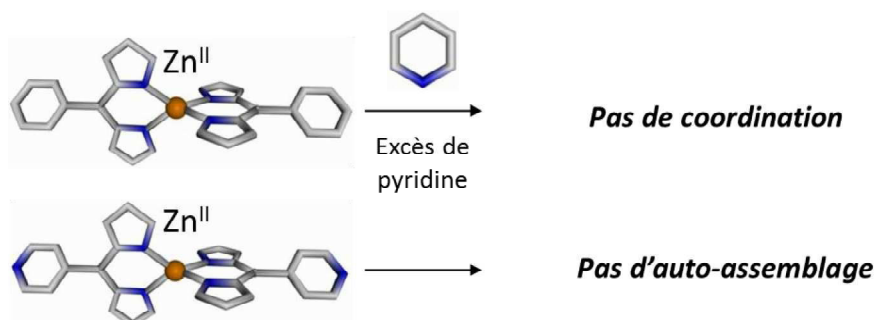


Figure II.3 : Représentation schématique de l'étude de Maeda. L'impossibilité d'augmenter le nombre de coordination du Zn au sein des complexes $Zn(dpm)_2$ empêche d'envisager la formation de MOFs auto-assemblés en utilisant des dipyrrienes fonctionnalisées.

Dans la littérature, les MOFs homométalliques à base de dipyrrienes rapportés sont non-émisifs et construits principalement à partir de complexes de type $(acac)Cu(dpm)$ et $(hfac)Cu(dpm)$.^[58-59] La pentacoordination du cuivre au sein d'un complexe par le groupement coordinant périphérique d'un complexe voisin mène à la formation d'architectures étendues 1D (voir Figure II.4).

⁵⁷ (a) H. Maeda, T. Hashimoto, R. Fujii, M. Hasegawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, 240. (b) D. Salazar-Mendoza, PhD dissertation, 2007, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

⁵⁸ (a) S. R. Halper, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2385. (b) S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1242. (c) L. Do, S. R. Halper, S. M. Cohen, *Chem. Commun.* **2004**, 2662.

⁵⁹ D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 331.

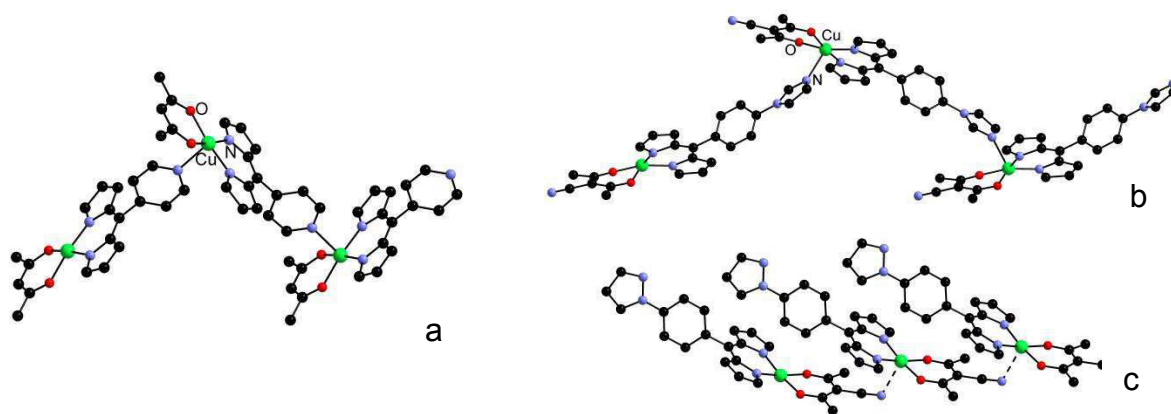


Figure II.4 : MOFs incorporant des dipyrines basés sur les complexes (acac)Cu(dpm-4py) (a),^[58b] (acac-CN)Cu(dpm-Ph-imid) (b)^[59] et (acac-CN)Cu(dpm-Ph-pz) (c).^[59]

Nous nous sommes donc demandés s'il était possible de concevoir de nouveaux MOFs basés sur des dipyrines et s'il était ainsi possible de conférer à ces matériaux les propriétés de luminescence découlant des complexes de dipyrines présentés précédemment.

II.1 Vers la formation de MOFs luminescents Cd-dpm

Parmi les cations métalliques envisagés pour la formation de nouveaux MOFs à base de dipyrines, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du Cd^{II} de configuration [Kr]4d10 et situé sous le Zn^{II} dans le tableau périodique. En effet, la chimie des complexes Cd-dpm reste quasi-inexplorée et les rares exemples rapportés incorporent des dipyrines α substituées (voir **Figure II.5**).^[60]

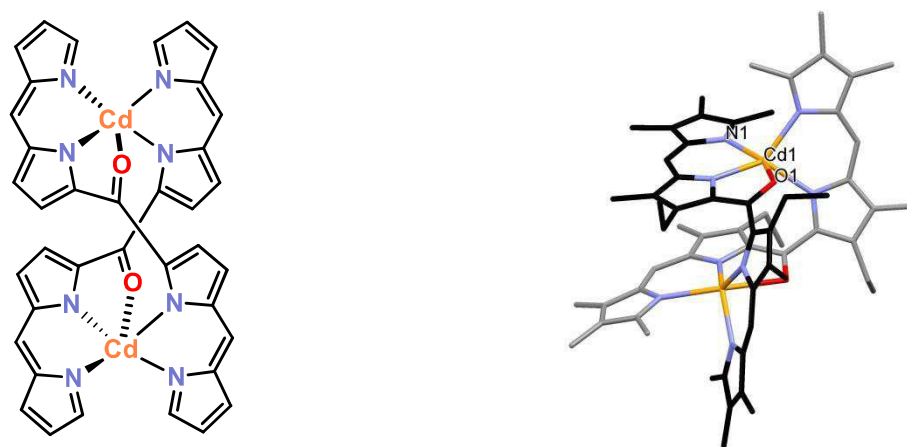


Figure II.5 : Exemple de composé présent dans la littérature. Le Cd^{II} est pentacoordiné et entouré par deux groupements dpm et par un groupement carbonyle présent sur le groupement en α de l'azote. Une double hélice est obtenue du fait de l'emploi d'un ligand bis-dpm. Représentation moléculaire à gauche (substituant omis par souci de clarté) et structure cristalline à droite.^[60c]

Dans ces complexes, le nombre de coordination du cadmium est supérieur à quatre et suggère que, contrairement aux composés Zn(dpm)₂, des complexes Cd(dpm)₂ pourraient permettre la *penta*, voire l'*hexacoordination* du cation cadmium en présence de groupements coordinants supplémentaires (voir **Figure II.6**).

⁶⁰ (a) C. R. Porter, *J. Chem. Soc.* **1938**, 368. (b) F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Fergusson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3, 440. (c) R. G. Khoury, L. Jaquinod, K. M. Smith, *Tetrahedron* **1998**, 54, 2339. (d) S. Thyagarajan, B. Ghosh, M. A. Filatov, A. V. Moore, A. V. Cheprakov, S. A. Vinogradov, *Proc. SPIE* **2011**, 7910, 79100Z. (e) M. Filatov, A. Cheprakov, S. A. Vinogradov, A. Y. Lebedev, *US 2011/0144351A1*, **2011**.

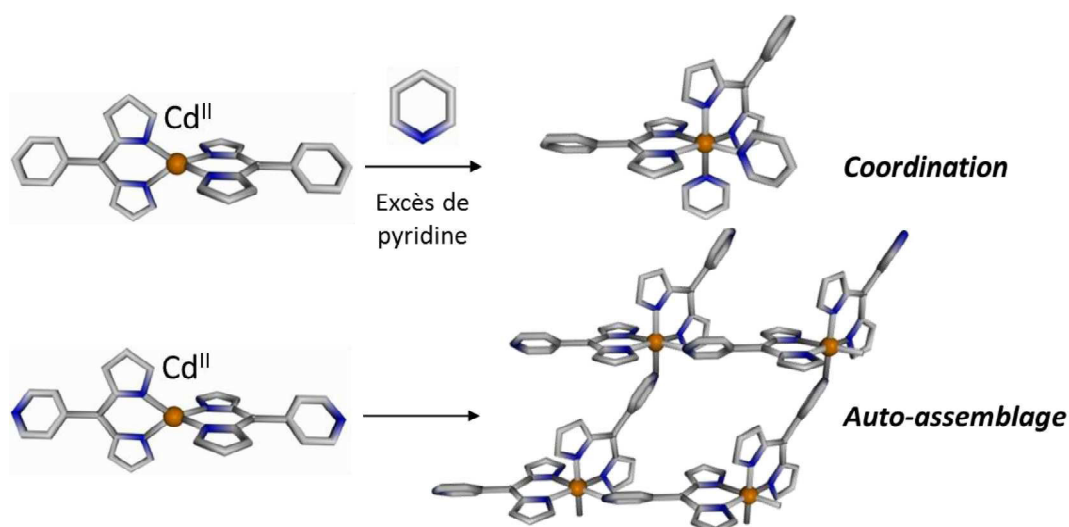


Figure II.6 : Représentation schématique de l'augmentation possible du nombre de coordination du Cd^{II}. Cela permet d'envisager la formation de MOFs auto-assemblés par l'utilisation de dpm fonctionnalisées.

De cette manière, la formation de MOFs à base de dipyrroles pourrait être envisagée. Il est important de souligner qu'au regard des propriétés photophysiques rapportées pour leurs analogues au Zn^{II},^[56,61] des composés au Cd^{II} devraient présenter de la luminescence.

II.1.a Conception et synthèse des ligands dipyrroles

Afin de mettre en œuvre la stratégie pour la formation de complexes de Cd(dpm)₂, les différentes dipyrroles présentées **Figure II.7**, portant ou non des groupements coordinants, ont été choisies puis synthétisées. Dans les quatre cas, les synthèses ont été réalisées comme décrites^[62] à partir des aldéhydes commerciaux avec des rendements entre 70 et 90 %.

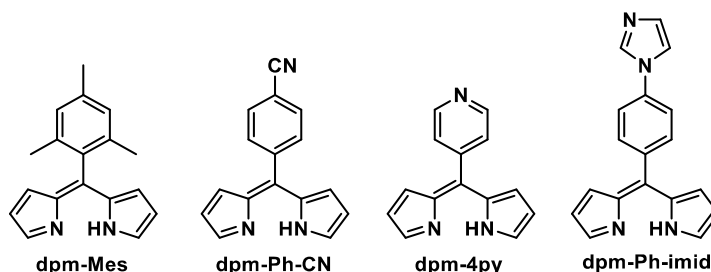


Figure II.7 : Représentations et abréviations données aux dipyrroles synthétisées.

⁶¹ (a) L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629. (b) J. M. Sutton, E. Rogerson, C. J. Wilson, A. E. Sparke, S. J. Archibald, R. W. Boyle, *Chem. Commun.* **2004**, 1328. (c) H. Maeda, M. Hasegawa, T. Hashimoto, T. Kakimoto, S. Nishio, T. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10024. (d) Y. Rio, D. Sánchez-García, W. Seitz, T. Torres, J. L. Sessler, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3956. (e) M. A. Filatov, A. Y. Lebedev, S. N. Mukhin, S. A. Vinogradov, A. V. Cheprakhov, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9552. (f) S. Lee, C. H. Seok, Y. Park, A. Lee, D. H. Jung, S. H. Choi, J. Park, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2010**, *531*, 65. (g) Y. Mei, C. J. Frederikson, L. J. Giblin, J. H. Weiss, Y. Medvedeva, P. A. Bentley, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7107. (h) Y. Li, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **2011**, *89*, 481. (i) S. Kusaka, R. Sakamoto, Y. Kitagawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 907. (j) R. Sakamoto, S. Kusaka, Y. Kitagawa, M. Kishida, M. Hayashi, Y. Takara, M. Tsuchiya, J. Kanikuma, T. Takeda, K. Hirata, T. Ogino, K. Kawahara, T. Yagi, S. Ikehira, T. Nakamura, M. Isomura, M. Toyama, S. Ichikawa, M. Okumura, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14035.

⁶² (a) S. J. Vigmond, M. C. Chang, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2455. (b) J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Tanigushi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Proc. Res. Dev.* **2003**, *7*, 799. (c) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323.

Le ligand **dpm-Mes** consiste en une unité chélate dpm et en un groupement mésityl périphérique non coordinant. Il a été choisi car il a été montré que la présence de groupements méthyl en position *ortho* empêche la rotation et défavorise par conséquent les processus de désexcitation non-radiatifs.^[63] Les complexes luminescents les incorporant devraient ainsi présenter de meilleures propriétés d'émission. Les ligands **dpm-Ph-CN**, **dpm-4py** et **dpm-Ph-imid** quant à eux, sont basés sur l'unité dpm fonctionnalisée par les groupements coordinaux périphériques cyanophényle, pyridyle et phénylimidazolyle. Le pouvoir coordinant du groupement cyano sera à priori plus faible que celui des deux autres tandis que dans le cas du ligand dpm-Ph-imid, le groupement imidazolyl peut tourner autour de la liaison C-N offrant plus de possibilités d'orientation différentes que dans dpm-Ph-CN ou dpm-4py.

II.1.b Formation de complexes discrets Cd(dpm)₂

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la synthèse de complexes discrets Cd(dpm)₂. Ce type de composés, basés sur des dipyrines non substituées en α , n'est pas présent dans la littérature et il nous a donc fallu mettre au point leurs synthèses et les caractériser.

Par réaction des dpm-Mes et dpm-Ph-CN avec Cd(OAc)₂ en présence de NEt₃, les complexes **Cd(dpm-Mes)₂** et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** ont pu être obtenus (voir **Figure II.8**). Ces composés sont solubles dans la majorité des solvants organiques et se présentent sous la forme de poudres orangées.

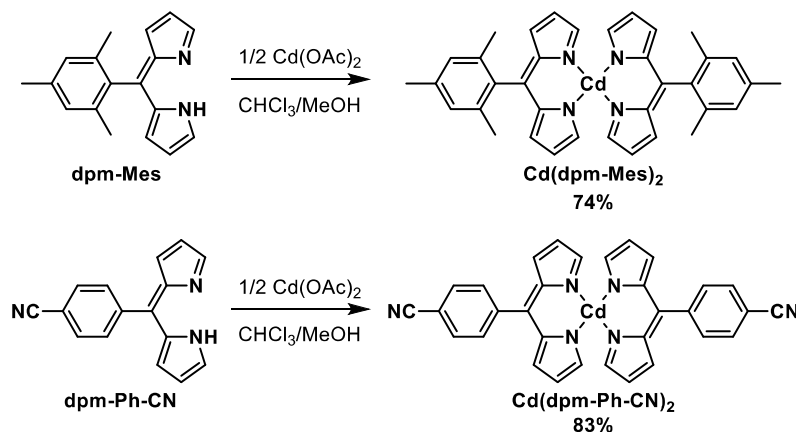


Figure II.8 : Réaction de la **dpm-Mes** et la **dpm-Ph-CN** pour former les complexes **Cd(dpm-Mes)₂** et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** correspondants.

En concentration millimolaire, les spectres RMN ¹H permettent d'observer des déplacements chimiques différents entre les ligands libres et complexés (voir **Figure II.9** et **Figure II.10**).

⁶³ (a) H. K. Lee, C. Kirmaier, L. Yu, P. Thamyonkit, W. J. Youngblood, M. E. Calder, L. Ramos, B. C. Noll, D. F. Bocian, W. R. Scheidt, R. R. Birge, J. S. Lindsey, D. Holten, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20433. (b) C. Bronner, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, A. Guenet, L. De Cola, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 180.

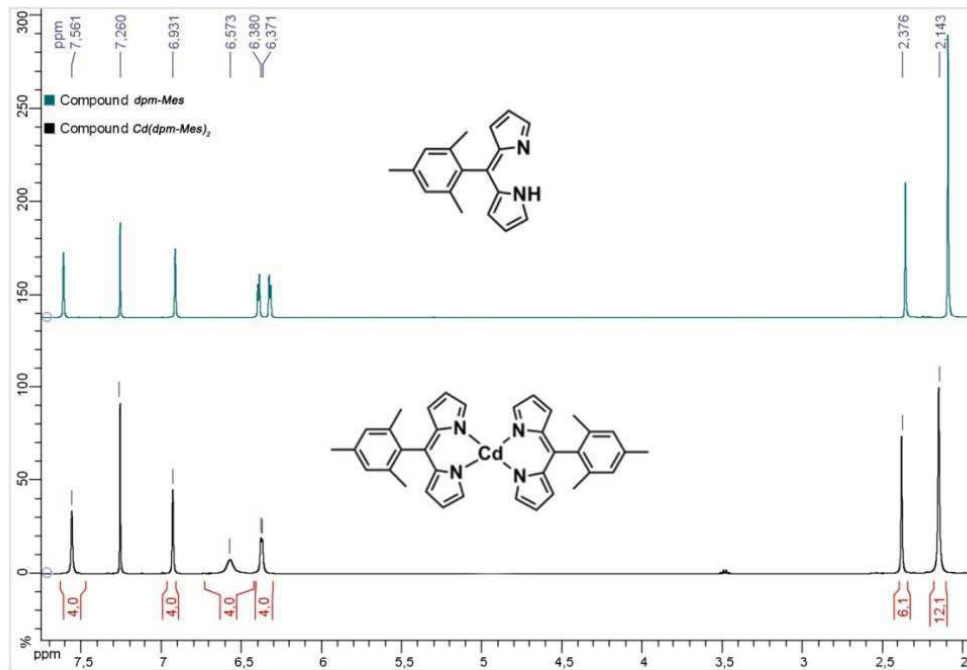


Figure II.9 : Comparaison des spectres RMN ^1H (400 MHz, 20 °C) de **dpm-Mes** et **Cd(dpm-Mes)₂** dans le CDCl_3 .

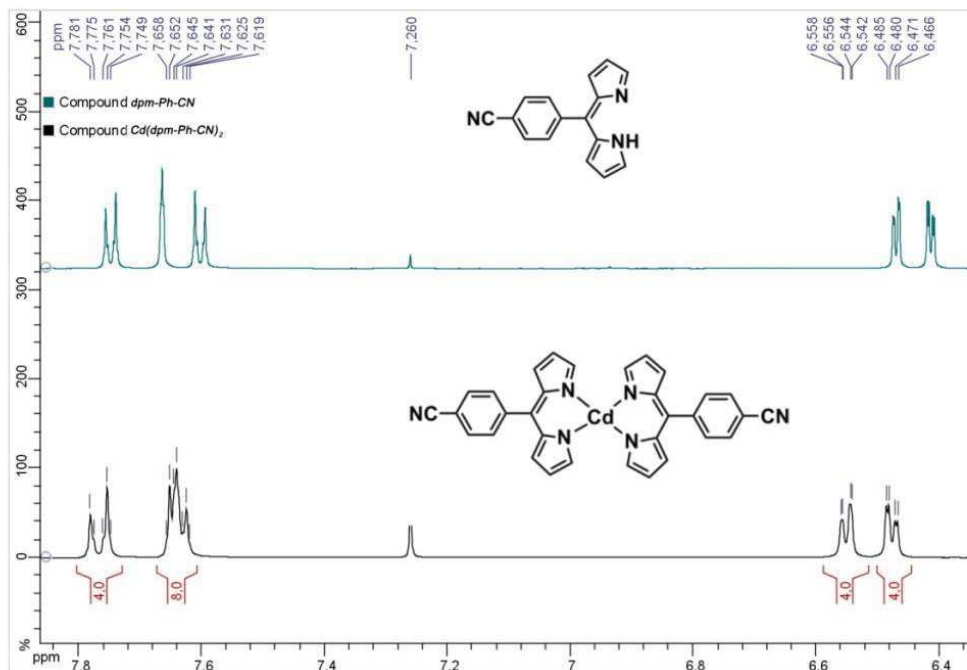


Figure II.10 : Comparaison des spectres RMN ^1H (300 MHz, 20 °C) de **dpm-Ph-CN** et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** dans le CDCl_3 .

Par ailleurs, une étude RMN DOSY, effectuée sur les ligands et les complexes, montre clairement la présence d'espèces uniques en solution (voir **Figure II.11** et **Figure II.12**).

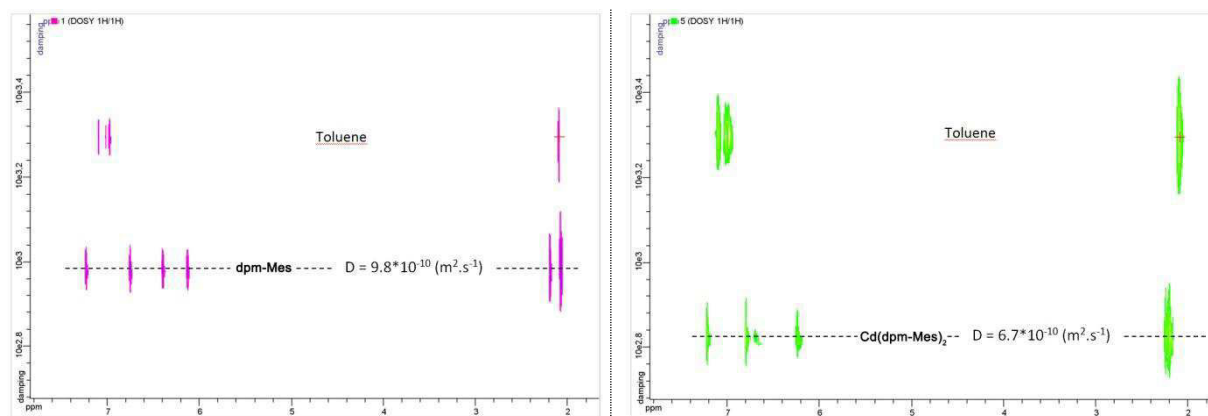


Figure II.11 : Spectres RMN DOSY de **dpm-Mes** (à gauche) et **Cd(dpm-Mes)₂** (à droite) dans le toluène [D8]. Les deux espèces sont bien distinctes et présentent des coefficients de diffusion différents.

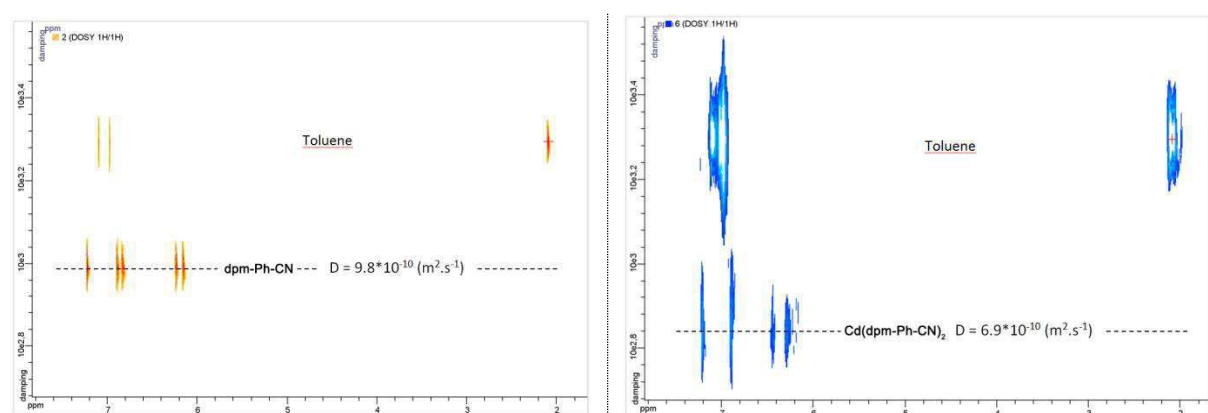


Figure II.12 : Spectres RMN DOSY de **dpm-Ph-CN** (à gauche) et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** (à droite) dans le toluène [D8]. Les deux espèces sont bien distinctes et présentent des coefficients de diffusion différents.

Il est intéressant de noter que lors d'une étude précédente, sur la base d'études spectroscopiques UV/Vis, Lindsey et *al.* avaient conclu que la réaction de la 5-phényldipyrine avec des sels de $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ en présence de NEt_3 dans le MeOH ne donnait pas de complexe $\text{Cd}(\text{dpm})_2$.^[64] Cette affirmation était soutenue par la similitude des spectres UV/Vis des solutions du ligand libre et du mélange réactionnel.

En réalité, cela s'explique sans doute par le fait que, dans la gamme micromolaire utilisée habituellement pour les études UV/Vis, les complexes $\text{Cd}(\text{dpm})_2$ s'avèrent instables. En effet, nous avons pu montrer par suivi UV/Vis que les solutions fraîchement préparées obtenues par dissolution de monocristaux présentaient au départ deux bandes d'absorption à 463 et 483 nm typiques des transitions $\pi\text{-}\pi^*$ observées pour les autres types de complexes M-dpm. Cependant, comme le montrent les spectres suivants pour les complexes **$\text{Cd}(\text{dpm-Mes})_2$** et **$\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2$** , ces deux bandes disparaissent progressivement au profit de bandes aux alentours de 430 nm qui correspondent à l'absorption des ligands libres. Cette conversion des complexes en ligands libres entraîne un changement des spectres avec la présence de points *isobestiques* (voir **Figure II.13**).

⁶⁴ L. Yu, K. Muthukumar, I. V. Sazanovich, K. Kirmaier, E. Hindin, J. R. Diers, P. D. Boyle, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6629.

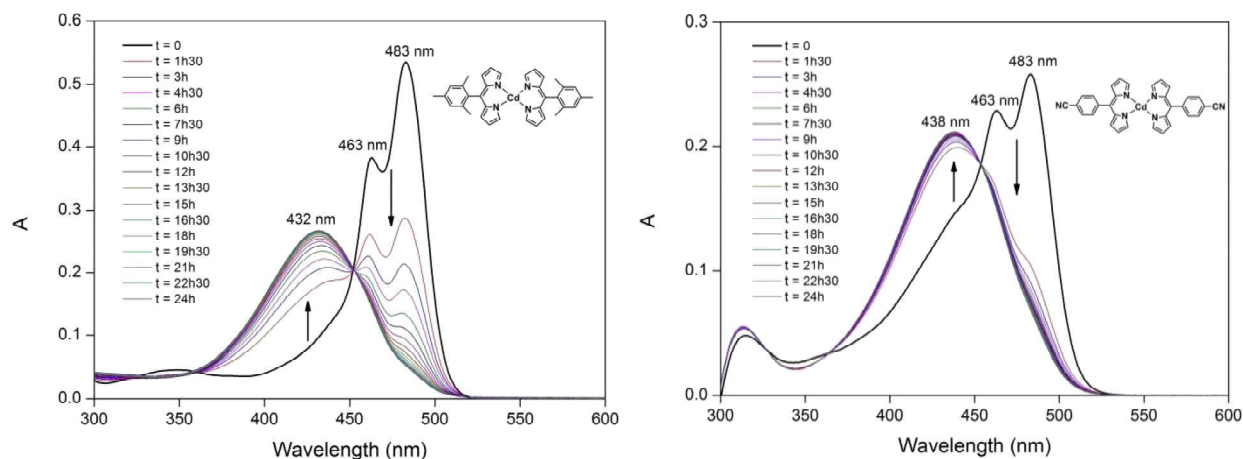


Figure II.13 : Evolutions sur 24h des spectres d'absorption des complexes $\text{Cd}(\text{dpm-Mes})_2$ à $4,9 \cdot 10^{-5} \text{M}$ et $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2$ à $5,1 \cdot 10^{-5} \text{M}$ dans le toluène.

Ces observations indiquent donc clairement une dissociation ou une transformation de ces complexes en d'autres espèces dans le toluène. Ce phénomène est surprenant si l'on considère la nature non-coordinante et apolaire de ce solvant. Une possible explication pourrait cependant être la présence de traces d'eau. Des investigations supplémentaires par spectrométrie de masse ^[65] ne nous ont malheureusement pas permis d'identifier les produits formés à partir du Cd^{II} même si la dégradation des complexes au cours du temps a pu être observée (voir Figure II.14).

Dans toluène pur

Conditions: - $[\text{complexe}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{M}$
- mode positif (80V)

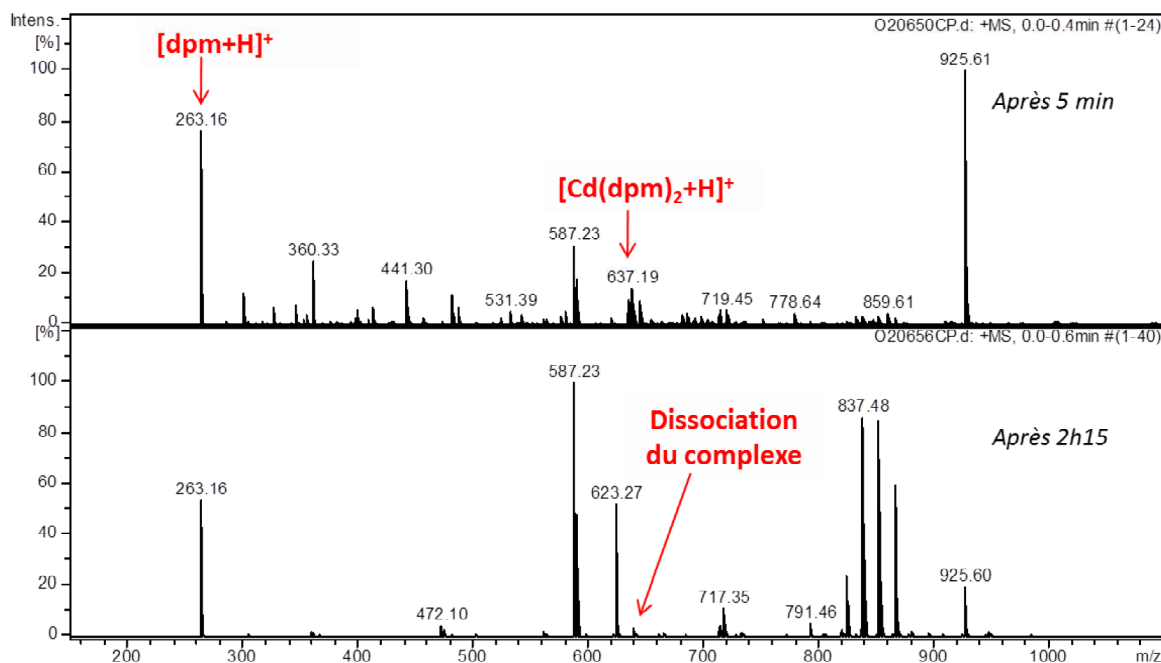


Figure II.14 : Spectres de masse au cours du temps d'une solution fraîchement préparée à partir de monocristaux du $\text{Cd}(\text{dpm-Mes})_2$. Le pic de masse associé au complexe disparaît au profit d'autres pics non identifiés.

⁶⁵ Etude réalisée par Cécile Perret, Laboratoire de Spectrométrie de Masse des Interactions et des Systèmes, UMR 7140 UDS-CNRS.

Pour finir, le complexe **Cd(dpm-Mes)₂** a pu être cristallisé par évaporation lente après solubilisation dans l'Et₂O et le complexe **Cd(dpm-Ph-CN)₂** par diffusion de vapeur de *n*-pentane après solubilisation dans le CHCl₃. Les structures cristallines ont ainsi été déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal (voir **Figure II.15**).

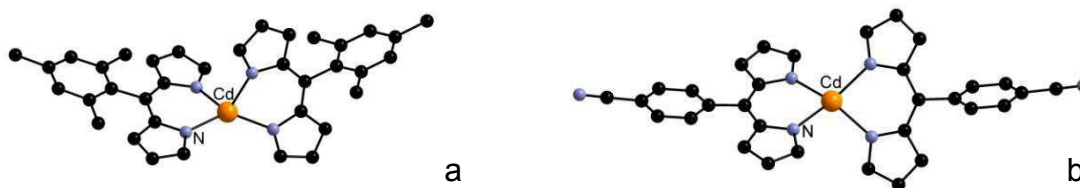


Figure II.15 : Structures cristallines des complexes **Cd(dpm-Mes)₂** (a) et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** (b). Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Dans le cas du **Cd(dpm-Mes)₂**, le Cd^{II} est dans un environnement pseudo-tétraédrique avec un angle de 75,4° entre les plans formés par les deux chélates dpm, de manière similaire à son analogue Zn(dpm)₂ présenté en introduction (voir **Figure I.21.a**). Les groupements mésityl sont situés quasi-perpendiculairement au système bis-pyrrolique comme dans les autres complexes M(dpm-Mes)₂.^[66]

Concernant le **Cd(dpm-Ph-CN)₂**, le Cd^{II} est dans un environnement pseudo-tétraédrique avec un angle de 42,8° entre les deux chélates. Dans ce cas, l'arrangement se rapproche plus de celui observé pour les analogues Cu(dpm)₂. Il est à souligner qu'aucune coordination du nitrile sur le Cd n'est observée.

Les distances Cd-N dans ces composés sont similaires à celles rapportées pour des complexes de Cd^{II}-dpm-substitués^[60] ou Cd^{II}-tripyrines.^[67]

Les analyses RMN, l'analyse élémentaire, et ces structures cristallines confirment, sans ambiguïté, que des complexes discrets Cd(dpm)₂ peuvent être synthétisés. Il est à noter que la sphère de coordination autour du Cd présente une certaine flexibilité géométrique.

II.1.c Augmentation du nombre de coordination du Cd

Après avoir pu confirmer que des complexes Cd(dpm)₂ incorporant des dipyrines non substituées en α pouvaient être synthétisés, nous nous sommes intéressés à l'augmentation possible de la sphère de coordination du Cd. Pour cela, nous avons cherché à introduire des groupements coordinants externes.

Par diffusion de vapeur d'Et₂O sur des solutions du complexe **Cd(dpm-Ph-CN)₂** dans la pyridine, de gros monocristaux du complexe **Cd(dpm-Ph-CN)₂(py)₂** ont pu être obtenus. Chacun des isomères *cis* et *trans* de ces complexes a pu être isolé dans deux échantillons différents (voir **Figure II.16** et **Figure II.17**).

⁶⁶ (a) J. Kobayashi, T. Kushida, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10836. (b) K. Hanson, A. Tamayo, V. V. Diev, M. T. Whited, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6077. (c) T. M. McLean, J. L. Moody, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 446. (d) C. Bronner, M. Veiga, A. Guenet, L. De Cola, M. W. Hosseini, C. A. Strassert, S. A. Baudron, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4041.

⁶⁷ (a) M. Bröring, S. Prikhodovski, E. Cónsul Tejero, S. Köhler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1010. (b) M. Bröring, S. Prikhodovski, E. Cónsul Tejero, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360*, 2905.

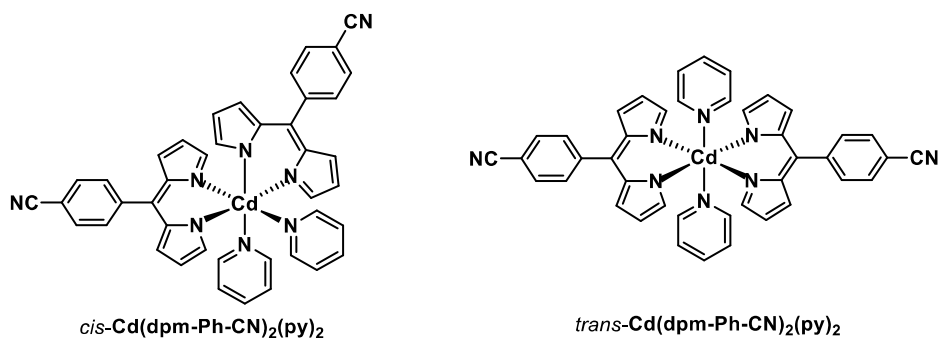


Figure II.16 : Représentations et abréviations données aux adduits obtenus par réaction avec la pyridine.

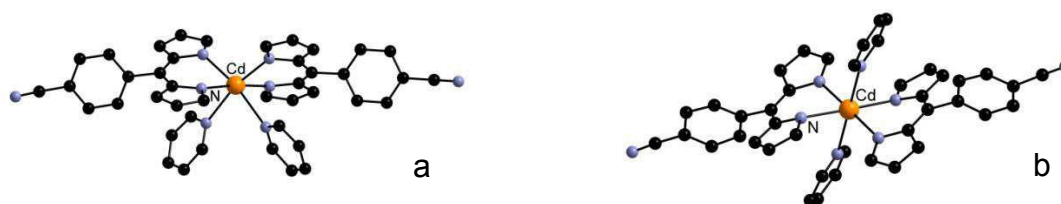


Figure II.17 : Structures cristallines des isomères *cis* (a) et *trans* (b) du complexe $Cd(dpm-Ph-CN)_2(py)_2$. Les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté et seul l'isomère Δ est représenté dans le cas du *cis*.

L'isomère *cis* cristallise dans le groupe d'espace chiral $P2_12_12_1$ avec un énantiomère en position générale (voir **Figure II.17.a**). Dans le cristal analysé, seul l'un des énantiomères est ainsi présent (soit Δ , soit Λ) et le batch est un conglomérat comme le révèle la détermination structurale de deux cristaux différents.

Concernant l'isomère *trans*, celui-ci cristallise dans le groupe $P-1$ avec une molécule sur le centre d'inversion (voir **Figure II.17.b**). Les deux cycles bis-pyrroliques coordinent le Cd dans un arrangement plan carré et les deux molécules de pyridine sont situées en *trans*. De façon analogue aux complexes plans carrés de dipyrriane, les deux unités dpm ne sont pas coplanaires en raison de la répulsion stérique due aux H en α .

Les distances Cd-N_{dpm} au sein de ces différents composés *cis* et *trans* sont plus longues qu'au sein des complexes discrets Cd(dpm)₂ présentés précédemment (voir **Figure II.24** p.39). Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les liaisons Cd-N_{py} sont plus longues dans ces composés que celles rapportées dans les complexes Cd-porphyrine possédant une pyridine en position axiale.^[68]

Cette démonstration de l'augmentation possible du nombre de coordination du Cd de 4 à 6 dans les complexes Cd(dpm)₂(py)₂ permet d'envisager la formation de réseaux de coordination infinis auto-assemblés.

II.1.d Formation des MOFs auto-assemblés [Cd(dpm-R)₂]

La réaction avec les sels de Cd^{II} de la dipyrriane présentant un groupement coordinant périphérique de type pyridine a donc été réalisée. Comme pour la formation des complexes discrets Cd(dpm)₂, la **dpm-4py** a été mise à réagir avec les sels de Cd(OAc)₂. Après quelques minutes, un précipité rouge est apparu (voir **Figure II.18**). Cela suggère la formation d'un réseau étendu au regard de la bonne solubilité des complexes discrets précédemment obtenus.

⁶⁸ (a) J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5586. (b) M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480. (c) W. S. Wun, J. H. Chen, S. S. Wang, J. Y. Tung, F. L. Liao, S. L. Wang, L. P. Hwang, S. Elango, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1233. (d) P. S. Zhao, F. F. Jian, L. Zhang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1053. (e) N. Zheng, J. Zhang, X. Bu, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2576.

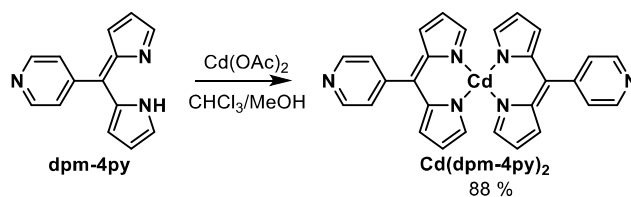


Figure II.18 : Réaction de la **dpm-4py** avec des sels de Cd^{II} pour donner le composé insoluble **Cd(dpm-4py)_2** .

Par recristallisation du solide à chaud dans une solution de MeOH, des monocristaux du MOF **$[\text{Cd(dpm-4py)}_2] \cdot \text{MeOH}$** ont pu être isolés. Le cation Cd est coordonné par deux unités chélate dpm et par une pyridine du groupement périphérique d'un complexe voisin. Cela mène à la formation d'une architecture de type chaîne 1D (voir **Figure II.19**).

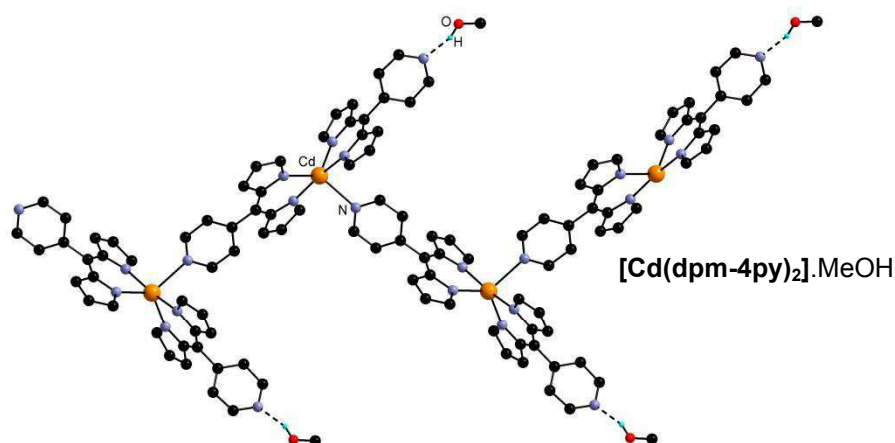


Figure II.19 : Chaîne 1D dans la structure cristalline du MOF **$[\text{Cd(dpm-4py)}_2] \cdot \text{MeOH}$** . Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant ont été omis par souci de clarté.

Il est surprenant de constater que dans ce MOF, le Cd est pentacoordiné alors que dans les deux cas précédents, il était hexacoordiné. De plus, seule une des deux pyridines périphériques des complexes **Cd(dpm-4py)_2** coordine le Cd du complexe voisin. Cela s'explique sans doute par le fait qu'une molécule de MeOH interagit par liaison H avec l'azote d'une des pyridines, agissant ainsi comme un bloqueur supramoléculaire. Il nous semblait donc intéressant d'essayer d'empêcher cette liaison H pour voir si cela aurait une influence sur la coordination.

Par recristallisation dans le DMF du solide obtenu lors de la synthèse, des cristaux du réseau non-solvaté ont pu être obtenus (voir **Figure II.20**). Cette fois-ci, les deux pyridines périphériques sont coordinantes en *cis* et le Cd est hexacoordiné ce qui mène à la formation de plans. La sphère de coordination du Cd est octaédrique et il est intéressant de noter que chaque plan est homochiral et contient soit les énantiomères Λ , soit les Δ qui s'empilent de manière alternée $\Delta\Lambda\Delta$ constituant ainsi un racémate interne. On notera qu'une légère déviation des groupements pyridines par rapport à l'environnement octaédrique usuel est observée.

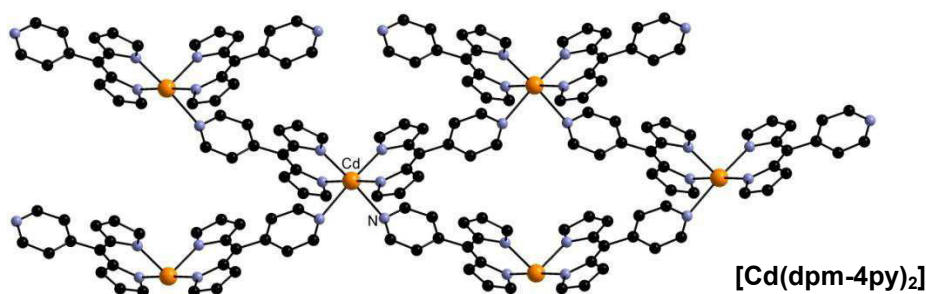


Figure II.20 : Arrangement 2D formé au sein du MOF [Cd(dpm-4py)₂]. Seul le plan homochiral formé par les énantiomères Λ est représenté et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Il est donc possible d'obtenir différents MOFs en utilisant une stratégie d'auto-assemblage basée sur des sels de Cd^{II} et des dipyrrines fonctionnalisées. Afin d'aller plus loin et pour généraliser cette stratégie, la **dpm-Ph-imid**, présentant une taille supérieure et un groupement périphérique imidazolyl plus flexible, a été mise à réagir avec des sels de Cd^{II} de la même manière que précédemment (voir **Figure II.21**).

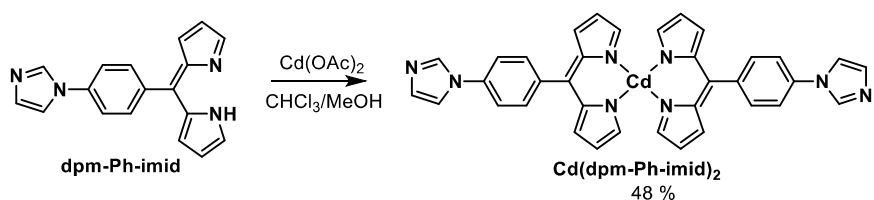


Figure II.21 : Réaction de la **dpm-Ph-imid** avec des sels de Cd^{II} pour donner le composé insoluble **Cd(dpm-Ph-imid)₂**.

A nouveau, un précipité apparaît après quelques minutes et la recristallisation de cette poudre rouge dans le DMSO chaud permet l'obtention de monocristaux du MOF **[Cd(dpm-Ph-imid)₂].DMSO_x** (voir **Figure II.22** et **Figure II.23**). Des molécules de DMSO désordonnées sont présentes au sein de l'architecture et la commande SQUEEZE^[69] consistant à supprimer la densité électronique résiduelle lors de la résolution structurale a été utilisée.

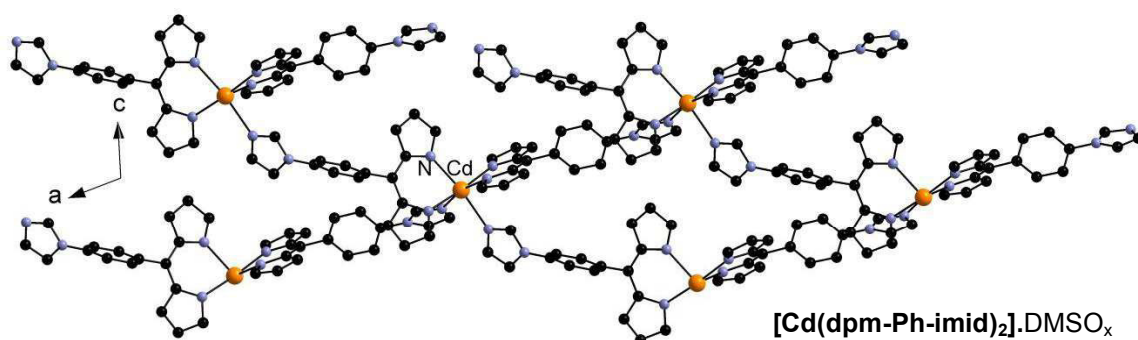


Figure II.22 : Vue selon l'axe b du MOF 3D **[Cd(dpm-Ph-imid)₂].DMSO_x**. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

⁶⁹ A. L. Spek, PLATON, The University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 1999.

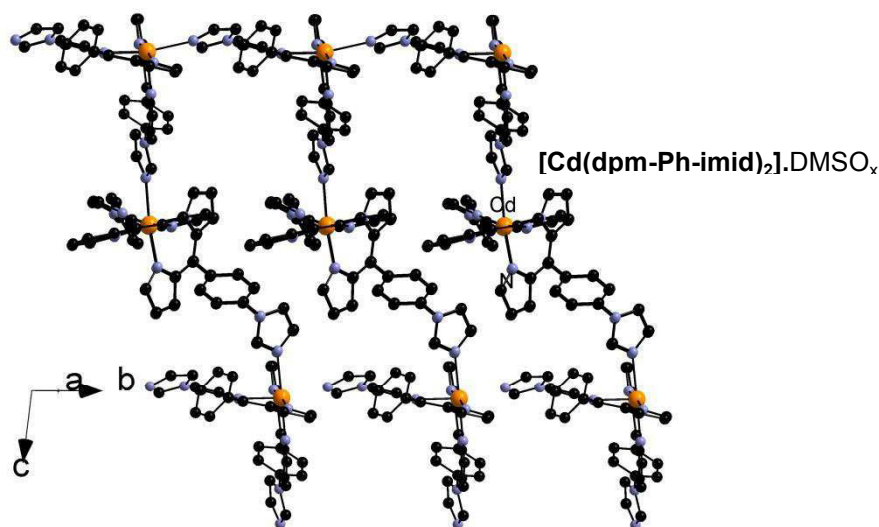


Figure II.23 : Vue selon l'axe a du MOF 3D $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2].\text{DMSO}_x$. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Comme dans le cas du MOF $[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2]$, le Cd est hexacoordiné et se trouve dans un environnement octaédrique. Les deux groupements imidazoles sont situés en *cis* et une architecture 3D est obtenue. Dans le cristal, les énantiomères Δ et Λ sont tous deux présents. Les liaisons Cd-N_{dpm} sont analogues à celles des complexes et MOFs précédemment exposés, tandis que les liaisons Cd-N_{imid} sont légèrement plus courtes (voir Figure II.24). Par ailleurs, ces distances Cd-N_{imid} sont également plus courtes que celles rapportées pour les complexes Cd-porphyrine coordonnés en position axiale par un groupement imidazole.^[70]

	Cd-N _{dpm}	Cd-N _{py} ou Cd-N _{imid}
$\text{Cd}(\text{dpm-Mes})_2$	2,18	
$\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2$	2,23	
$\text{trans-Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$	2,31	2,45
$\Lambda\text{-cis-Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$	2,27	2,55
$\Delta\text{-cis-Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$	2,27	2,55
$[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2].\text{MeOH}$	2,25	2,45
$[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2]$	2,26	2,58
$[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2].\text{DMSO}_x$	2,30	2,44

Figure II.24 : Distances moyennes [Å] pour les complexes et les réseaux Cd-dpm.

Ainsi, différents MOFs auto-assemblés basés sur des dipyrines non substituées en α présentant des architectures 1D, 2D et 3D ont été obtenus. Le Cd^{II} présente donc des caractéristiques

⁷⁰ (a) J. L. Sessler, T. Murai, V. Lynch, M. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5586. (b) M. P. Byrn, C. J. Curtis, Y. Hsiou, S. I. Khan, P. A. Sawin, S. K. Tendick, A. Terzis, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9480. (c) W. S. Wun, J. H. Chen, S. S. Wang, J. Y. Tung, F. L. Liao, S. L. Wang, L. P. Hwang, S. Elango, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 1233. (d) P. S. Zhao, F. F. Jian, L. Zhang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 1053. (e) N. Zheng, J. Zhang, X. Bu, P. Feng, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 2576.

de choix pour la formation de réseaux **[Cd(dpm-R)₂]**. Par ailleurs, au vu des propriétés de luminescence des analogues Zn(dpm)₂, les propriétés photophysiques de ces composés ont ensuite été étudiées.

II.1.e Propriétés photophysiques des matériaux Cd-dpm

Comme explicité précédemment, la dissociation des complexes discrets **Cd(dpm-Mes)₂** et **Cd(dpm-Ph-CN)₂** dans les gammes de concentration micromolaire a empêché l'investigation rigoureuse de leur luminescence en solution. En effet, ces études se font habituellement en conditions diluées à des concentrations inférieures à 10⁻⁶M. Cependant, des études préliminaires qualitatives (voir **Figure II.25**) à partir de solutions fraîchement préparées dans le toluène nous ont permis d'observer des émissions distinctes. Quand le complexe **Cd(dpm-Mes)₂** est excité à 480 nm, on observe une bande d'émission à 515 nm différente ($\phi_{480} = 4,8\%$ *^[71]) de l'émission du ligand libre **dpm-Mes** (500 nm, $\phi_{480} = 0,0026$). Ces émissions plus intenses résultent sans doute de petites quantités du complexe de Cd non dégradé.

En solution dans le toluène à RT	λ_{abs} [nm]	λ_{em} [nm] et ϕ_{480}
Dpm-Mes	438	500 ; $\phi_{480} = 0,26\%$
Dpm-Ph-CN	433	Pas d'émission
Cd(dpm-Mes)₂	463, 483	515 ; $\phi_{480} = 4,8\%$
Cd(dpm-Ph-CN)₂	463, 483	515 ; $\phi_{480} = 0,04\%$

Figure II.25 : Données photophysiques pour l'étude préliminaire des ligands et complexes en solution.^[71]

A l'état solide, les MOFs 1D **[Cd(dpm-4py)₂].MeOH**, 2D **[Cd(dpm-4py)₂]** et 3D **[Cd(dpm-Ph-imid)₂].DMSO_x** présentent des bandes d'absorption similaires (voir **Figure II.26**).

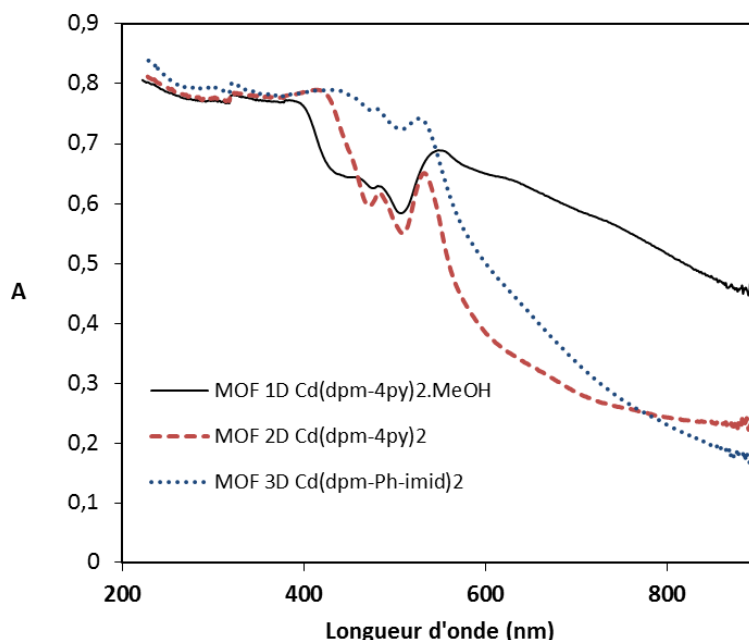


Figure II.26 : Spectres UV à l'état solide des MOFs Cd-dpm.

⁷¹ *Rendement quantique approximatif tel que déterminé à partir des monocristaux dissous sachant qu'ils se dégradent rapidement dans les concentrations permettant les mesures photophysiques. Cela empêche par conséquent une détermination précise et absolue des rendements quantiques. La valeur fournie est donc approximative et ne peut être considérée que comme qualitative.

Si on les excite à 430 nm, ils émettent entre 500 et 800 nm et présentent tous deux bandes d'émission. De façon intéressante, à l'état cristallin, le complexe discret **Cd(dpm-Mes)₂** présente un spectre d'émission semblable. Ces résultats suggèrent que la luminescence est centrée sur le ligand et que le nombre de coordination du Cd n'a pas d'effet majeur sur l'émission (voir **Figure II.27**). En effet, le MOF 1D [**Cd(dpm-4py)₂**].MeOH et le MOF 2D [**Cd(dpm-4py)₂**] présentent des propriétés de luminescence similaires.

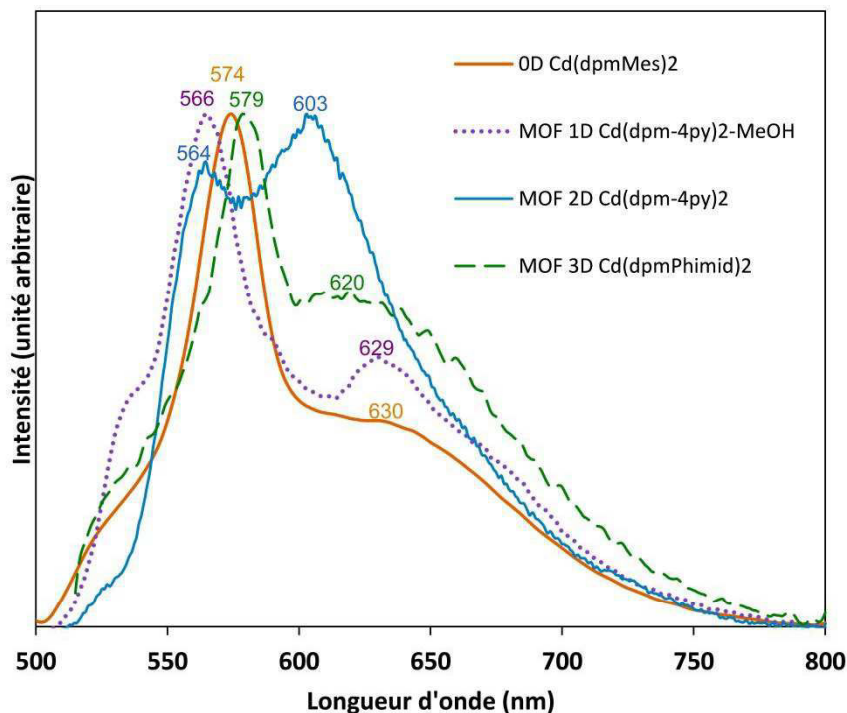


Figure II.27 : Spectre d'émission à l'état solide ($\lambda_{ex} = 430$ nm) des composés **Cd(dpm-Mes)₂**, [**Cd(dpm-4py)₂**].MeOH, [**Cd(dpm-4py)₂**], [**Cd(dpm-Ph-imid)₂**].DMSO_x.

Des mesures quantitatives de la luminescence à l'état solide ont révélé que les rendements quantiques de ces composés étaient aux alentours de 1%.^[72] Cela est assez faible mais ce travail reste, à notre connaissance, la première démonstration que des complexes Cd-dpm luminescents peuvent être formés et que des MOFs luminescents basés sur des mono-dpm peuvent être synthétisés.

En résumé, en utilisant l'augmentation possible du nombre de coordination des complexes Cd(dpm)₂, une nouvelle famille de MOFs Cd-dpm a été obtenue à partir de différentes dipyrines fonctionnalisées par des groupements coordinants. Les différents composés présentent des propriétés de luminescence à l'état solide, par analogie avec la luminescence en solution des complexes discrets Zn(dpm)₂.

Cette stratégie d'auto-assemblage, par sa simplicité et son efficacité, s'avère intéressante pour la formation de nouveaux MOFs. Dans ce cadre, on peut se demander si ces assemblages sont spécifiques au Cd^{II} ou s'il est possible de les étendre à d'autres cations métalliques.

II.2 Formation de MOFs Ni-dpm

Alors que la grande majorité des complexes M(dpm)₂ rapportée dans la littérature sont discrets (M = Co^{II}, Zn^{II}, Cu^{II}, Ni^{II}, Pd^{II}),^[73] il a été montré précédemment qu'il était possible d'obtenir

⁷² Mesure réalisée par Dr. Matteo Mauro, Université de Strasbourg, Institut de Science et d'Ingénierie Supramoléculaire.

⁷³ (a) F. C. March, D. A. Couch, K. Emerson, J. E. Fergusson, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 440. (b) C. Brückner, V. Karunaratne, S. J. Rettig, D. Dolphin, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 2182. (c) T. E. Wood, A. Thompson, *Chem. Rev.* **2007**, *107*,

des architectures étendues à partir de complexes $\text{Cd}(\text{dpm})_2$. Pour cela, l'utilisation de dpm fonctionnalisées par des groupements coordinants de type neutre monodentate (pyridyle ou imidazolyle) pour la formation de complexes $\text{Cd}(\text{dpm})_2$ permet au cation de passer d'une *tétra*-coordination par deux dpm à une *penta* voir *hexa*-coordination. Cela mène, par processus d'auto-assemblage, à la formation de MOFs Cd-dpm.

II.2.a Vers la formation de MOFs $\text{Ni}(\text{dpm})_2$

Dans le cadre de nos investigations, nous nous sommes aperçus que, lors de la synthèse de complexes de Ni^{II} , $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2$ et de $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2$, incorporant les dipyrines précédemment employées, des poudres insolubles étaient obtenues (voir **Figure II.28**).

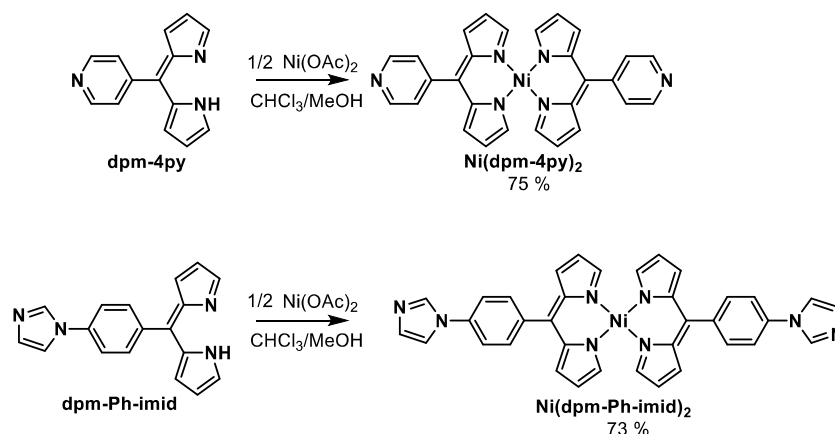


Figure II.28 : Réaction de la **dpm-4py** et de la **dpm-Ph-imid** avec des sels de Ni^{II} pour donner les composés insolubles **$\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2$** et **$\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2$** .

Ceci suggère la formation d'architectures étendues de type MOFs mais reste assez surprenant puisque la majorité des complexes $\text{Ni}(\text{dpm})_2$ rapportés dans la littérature sont des complexes discrets.^[74] En effet, dans ces derniers, le centre métallique présente un nombre de coordination de quatre à quelques exceptions près pour des dipyrines fonctionnalisées en position 1 et/ou 9 (voir **Figure II.29**).^[75]

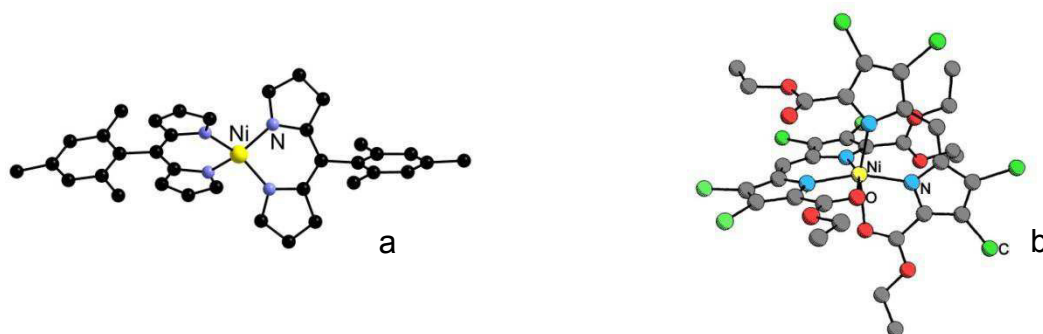


Figure II.29 : Structures cristallines de deux complexes de nickel rapportés dans la littérature. (a) Complexe usuel $\text{Ni}(\text{dpm-Mes})_2$ incorporant un Ni^{II} tétracoordiné^[74a], (b) Complexe incorporant un Ni^{II} hexacoordiné.^[75b]

1831. (d) V. S. Thoi, J. R. Stork, E. T. Niles, E. C. Depperman, D. L. Tierney, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10533. (e) S. H. Choi, K. Kim, J. Jeon, B. MekaD. Bucella, K. Pang, S. Khatua, J. Lee, D. G. Churchill, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11071. (f) A. Baudron, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2288. (g) S. A. Baudron, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7498.

⁷⁴ (a) H. S. Gill, I. Finger, I. Božidarević, M. J. Scott, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 68. (b) Q. Miao, J.-Y. Shin, B. O. Patrick, D. Dolphin, *Chem. Commun.* **2009**, 2541. (c) T. Hashimoto, T. Nishimura, J. M. Lim, D. Kim, H. Maeda, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11653. (d) D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2238. (e) M. Artigau, A. Bonnet, S. Ladeira, P. Hoffmann, A. Vigroux, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 7149.

⁷⁵ (a) Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, A. E. Martell, *Dalton Trans.* **1973**, 1729. (b) E. T. Clarke, P. J. Squattrito, P. R. Rudolf, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 221.

Par réaction de diffusion liquide-liquide des sels de $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dans le MeOH sur des solutions de la **dpm-4py** et de la **dpm-Ph-imid** dans le DMF, nous sommes parvenus à obtenir des monocristaux des MOFs 2D **[Ni(dpm-4py)₂]** (voir **Figure II.30**) et 3D **[Ni(dpm-Ph-imid)₂].(DMF)_{1.5}(MeOH)** (voir **Figure II.31**). Il est intéressant de constater que ces MOFs sont isomorphes des MOFs analogues au Cd^{II} précédemment obtenus. En effet, ceux-ci présentent les mêmes connectivités et sphères de coordination autour du Ni octaédrique que dans le cas du Cd. La différence réside toutefois dans les distances moyennes Ni-N puisque celles-ci sont plus courtes que les distances Cd-N ($\text{Ni-N}_{\text{dpm}} = 2,065 \text{ \AA}$, $\text{Ni-N}_{\text{py/imid}} = 2,229 \text{ \AA}$ contre $\text{Cd-N}_{\text{dpm}} = 2,281 \text{ \AA}$, $\text{Cd-N}_{\text{py/imid}} = 2,508 \text{ \AA}$). Dans le cas du **[Ni(dpm-4py)₂]**, des plans 2D homochiraux sont formés et ils s'empilent de manière alternée $\Delta\Lambda\Delta$ comme dans le cas de l'analogue au Cd.

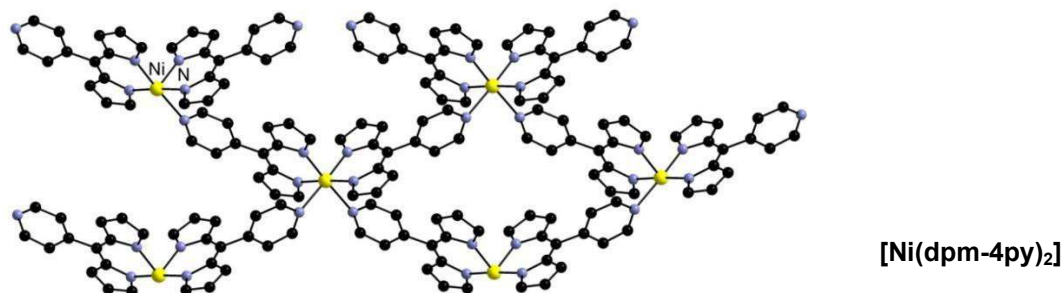


Figure II.30 : Arrangement 2D formé au sein du MOF **[Ni(dpm-4py)₂]**. Seul le plan homochiral formé par les énantiomères Λ est représenté et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

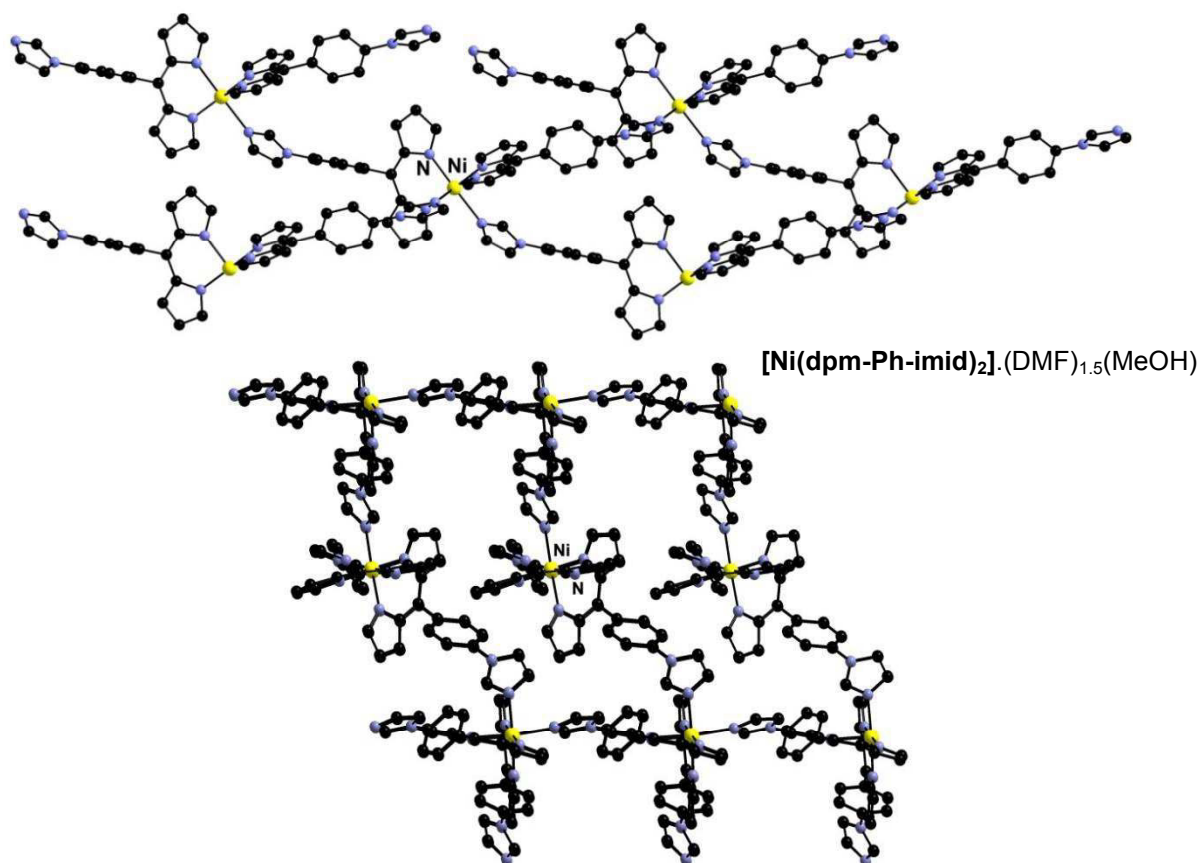


Figure II.31 : Vue analogue au MOF au Cd du MOF 3D **[Ni(dpm-Ph-imid)₂].(DMF)_{1.5}(MeOH)**. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Pour le MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot (\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$, à nouveau, le réseau 3D comprenant à la fois les énantiomères Δ et Λ est obtenu (voir **Figure II.31**). Pour ce composé, les cavités sont occupées par plusieurs molécules de solvant et le vide accessible au solvant, calculé avec le logiciel PLATON,^[76] est de 38,1%.

La stratégie d'assemblage peut donc être généralisée pour différentes dipyrroles (**dpm-4py** et **dpm-Ph-imid**) mais également pour différents centres métalliques (Cd^{II} , Ni^{II}). Ces composés sont donc intéressants car il est possible de moduler à la fois leur composition et leur architecture.

II.2.b Modulation des assemblages $\text{Ni}(\text{dpm})_2$

Pour aller plus loin, la taille du tecton dipyrrole et la position des sites d'interactions ont été modulées. Pour cela, les dipyrroles **dpm-Ph-4py** et **dpm-Ph-3py** ont été synthétisées. La **dpm-Ph-4py** a été préparée comme décrit dans la littérature^[77] tandis que la **dpm-Ph-3py** a été synthétisée avec un rendement global de 45% (voir **Figure II.32**).

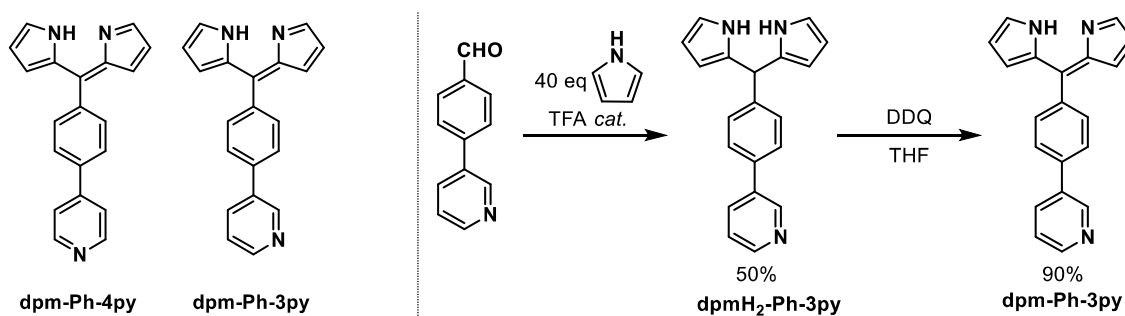


Figure II.32 : Représentations et abréviations données aux dipyrroles synthétisées (à gauche). Voie synthétique pour la formation de la **dpm-Ph-3py** (à droite).

Par réaction de ces dipyrroles avec des sels de Ni^{II} , les complexes $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2$ ont été obtenus sous forme de poudre rouge (voir **Figure II.33**). On notera que les composés restent, dans ce cas, légèrement solubles dans le chloroforme et ont donc été caractérisés en solution par spectroscopie UV-vis. Il est important de souligner que ces composés sont paramagnétiques et que les spectres obtenus en RMN ^1H sont difficilement exploitables.

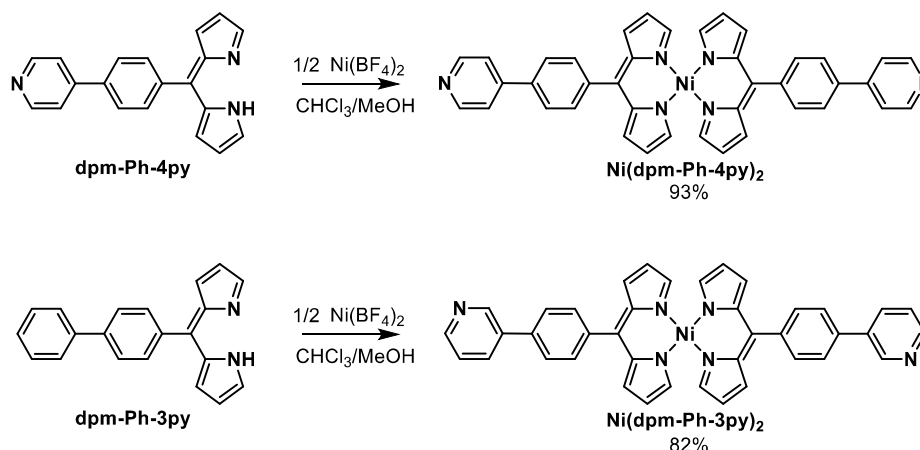


Figure II.33 : Réaction de la **dpm-Ph-4py** et de la **dpm-Ph-3py** avec des sels de Ni^{II} pour donner les composés $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2$.

⁷⁶ A. L. Spek, PLATON, The University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 1999.

⁷⁷ D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2010, 49, 331.

Par diffusion lente de vapeur d'éther sur une solution de la poudre $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2$ dans le CHCl_3 , des monocristaux du MOF 2D $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2] \cdot (\text{CHCl}_3)_2(\text{Et}_2\text{O})$ ont pu être obtenus (voir **Figure II.34**). Ce composé cristallise dans le groupe d'espace chiral $P3_221$ et seul l'énantiomère Λ est présent au sein du cristal. A nouveau, le cation Ni^{II} est dans un environnement octaédrique avec deux groupements py en *cis*. Cela mène à une architecture 2D analogue au MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ mais expansée en raison du connecteur phényle supplémentaire présent sur le tecton **dpm-ph-4py** (voir **Figure II.34**). L'empilement des plans crée des canaux dans lesquels les molécules de chloroforme et d'éther sont incluses. Le vide accessible au solvant calculé avec PLATON est dans ce cas de 40,7%.

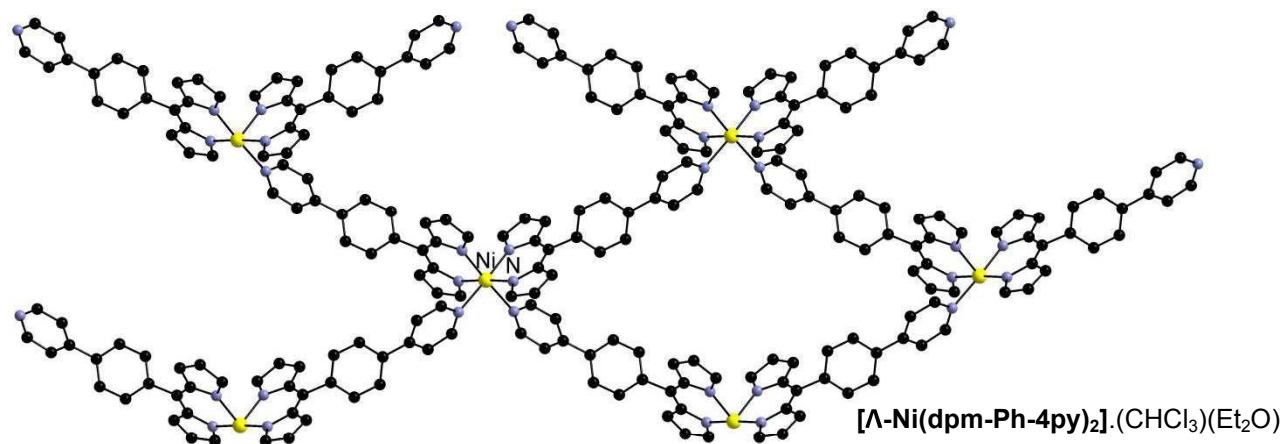


Figure II.34 : Arrangement 2D formé au sein du MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]$. Seul le plan homochiral Λ est présent au sein du MOF. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

De façon similaire, le MOF analogue 2D $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})] \cdot (\text{CHCl}_3)$ a pu être obtenu par diffusion de vapeur d'éther sur une solution de la **dpm-Ph-3py** dans le chloroforme (voir **Figure II.35**). Le même environnement est observé autour du Ni^{II} , cependant avec une légère augmentation de la distance Ni-Npy. L'architecture obtenue se présente sous forme de plans distordus (voir **Figure II.35**) dans lesquels un seul énantiomère Δ ou Λ est présent avec un enchaînement $\Delta\Lambda\Delta$ entre les plans comme dans le cas du MOF 2D $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$. Contrairement au MOF précédent, l'empilement des plans ne forme pas de canaux et le vide accessible au solvant n'est que de 16,5%.

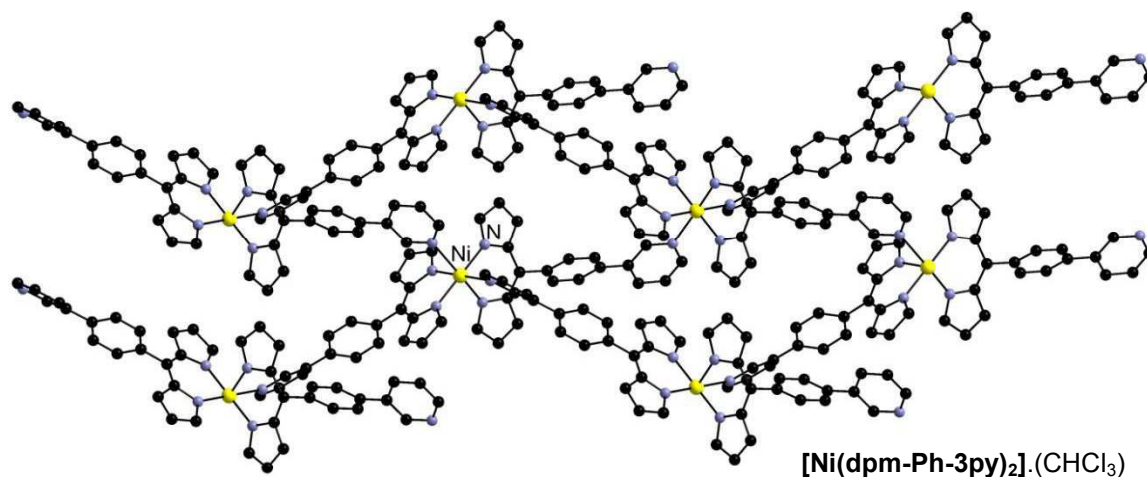


Figure II.35 : Arrangement 2D formé au sein du MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2]$. Seul le plan homochiral Λ est représenté. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Ainsi, l'introduction de connecteurs phényles permet d'obtenir des MOFs expansés présentant des cavités et la position du groupement pyridyle a une influence non négligeable sur

l'assemblage. Cependant, dans les quatre MOFs obtenus, le nœud d'assemblage est conservé, avec deux groupements coordinants dpm dans la sphère de coordination du centre métallique et deux groupements py ou imid situés en *cis*.

Les distances au sein de ces composés sont récapitulées sur la **Figure II.36** et sont plus courtes en moyenne par rapport aux distances dans les réseaux Cd-dpm analogues.

	Ni–N _{dpm}	Ni–N _{py} ou Ni–N _{imid}
[Ni(dpm-4py) ₂].(MeOH)	2,04	2,28
[Ni(dpm-Ph-imid) ₂].(DMF) _{1.5} (MeOH)	2,08	2,22
[Λ-Ni(dpm-Ph-4py) ₂].(CHCl ₃)(Et ₂ O)	2,06	2,21
[Ni(dpm-Ph-3py) ₂].(CHCl ₃)	2,06	2,35

Figure II.36 : Distances moyennes [Å] pour les réseaux Ni-dpm.

II.2.c Caractérisations physiques des MOFs Ni-dpm

Parmi les caractérisations possibles de ces composés, nous avons pu vérifier l'homogénéité de la phase cristalline des MOFs obtenus car ceux-ci ont pu être synthétisés en quantité suffisante pour permettre l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (> 20 mg). Tous les échantillons semblent stables à l'air et à température ambiante et les différents diffractogrammes ont pu être obtenus directement à partir des monocristaux, sans préparation particulière (**Figure II.37** et **Figure II.38**). A noter, les différences d'intensités observées résultent d'orientations préférentielles.

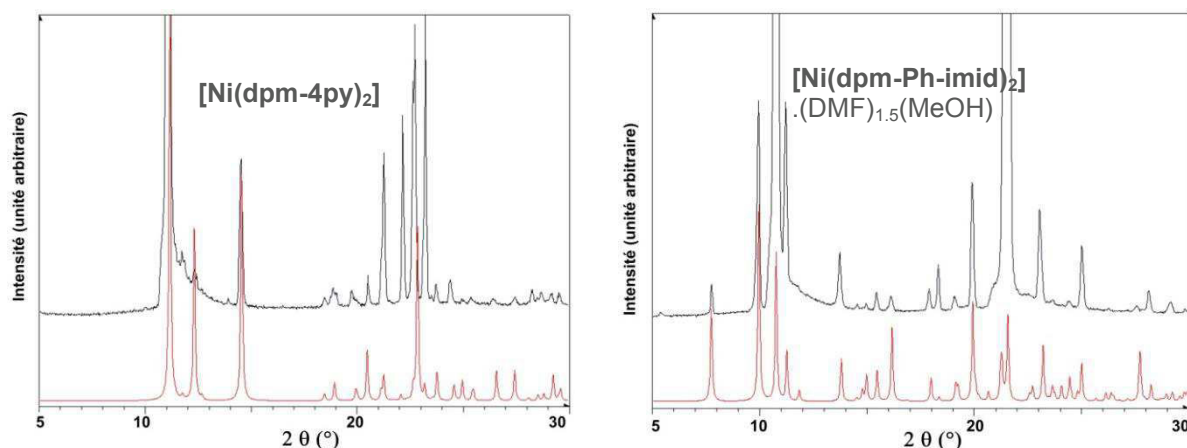


Figure II.37 : Diffractogrammes sur poudre simulés (en rouge) et expérimentaux (en noir) pour les MOFs Ni-dpm. Les différences d'intensités entre diagramme simulé et expérimental résultent d'orientations préférentielles.

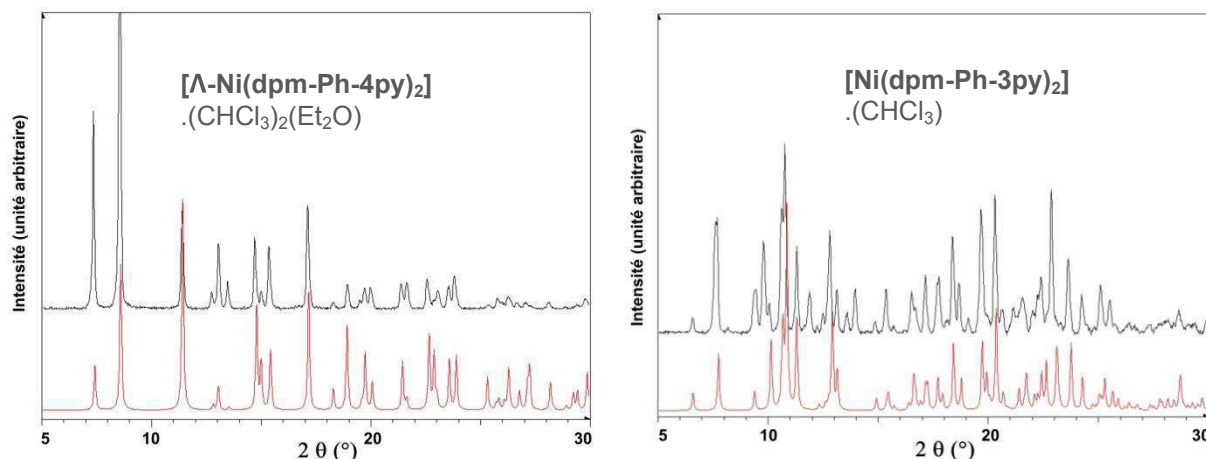


Figure II.38 : Diffractogrammes sur poudre simulés (en rouge) et expérimentaux (en noir) pour les MOFs Ni-dpm. Les différences d'intensités entre diagramme simulé et expérimental résultent d'orientations préférentielles.

Tous les diffractogrammes présentent une bonne corrélation (pics de diffraction à des angles similaires) entre les diagrammes simulés à partir des données monocristallines (en noir) et les diagrammes obtenus expérimentalement (en rouge). On constate cependant pour le **[Ni(dpm-Ph-3py)₂](CHCl₃)** la présence de pics de diffraction à 12° et entre 13° et 14°, non présents dans la simulation. Cela traduit la présence de traces d'une seconde phase cristalline dans cet échantillon qui n'a malheureusement pas pu être identifiée.

Les analyses thermogravimétriques réalisées sur les composés **[Ni(dpm-Ph-imid)₂](DMF)_{1.5}(MeOH)** et **[Ni(dpm-Ph-3py)₂](CHCl₃)** indiquent une perte de masse de 16,2 et 15,0% respectivement entre 25 et 200 °C, en accord avec la perte attendue correspondant aux solvants dans les cavités (voir **Figure II.39**). Entre 200 et 300 °C, un plateau est observé puis la décomposition prend place.

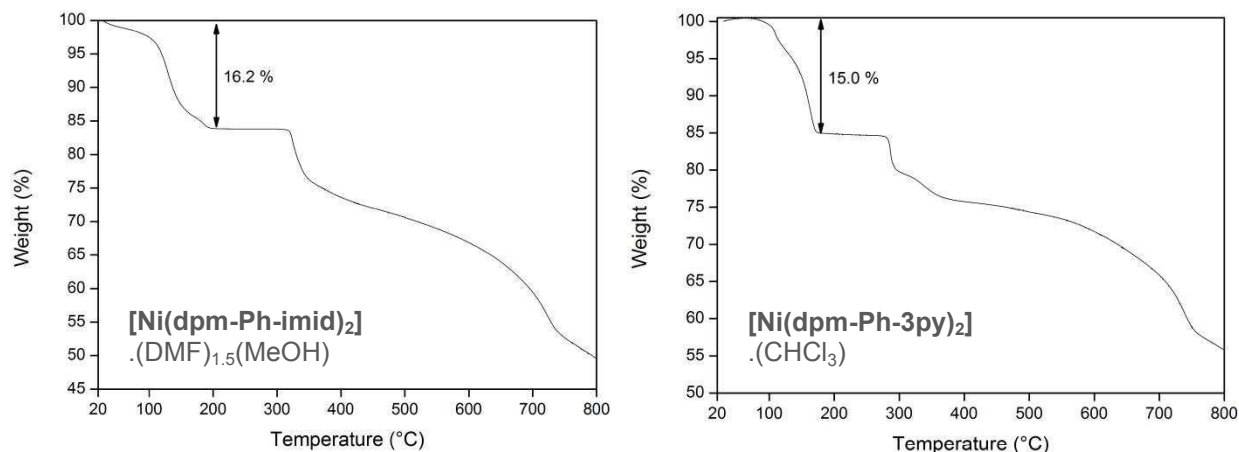


Figure II.39 : Analyse thermogravimétrique de **[Ni(dpm-Ph-imid)₂](DMF)_{1.5}(MeOH)₂** et **[Ni(dpm-Ph-3py)₂](CHCl₃)**.

Pour le composé **[Λ-Ni(dpm-Ph-4py)₂](CHCl₃)₂(Et₂O)**, lors de la sortie des cristaux de la solution mère, une désolvatation partielle immédiate a lieu. Ainsi, les analyses thermogravimétriques ne permettent pas d'observer la perte de masse attendue.

Les composés **[Ni(dpm-4py)₂]** et **[Ni(dpm-Ph-imid)₂](DMF)_{1.5}(MeOH)** ont été choisis comme exemples représentatifs pour l'étude des propriétés magnétiques de cette classe de composés. Alors

que dans les MOFs Cd-dpm, le Cd était diamagnétique, dans les composés Ni-dpm, le Ni^{II} octaédrique devrait être paramagnétique ($S=1$). Les mesures ont été effectuées sous un champ statique de 0,5 T.^[78] Pour chacun des composés, la valeur de χT reste constante à température ambiante jusqu'à 30 K (pour $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$: 1,13 emu.K.mol⁻¹ ; pour $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2].(\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$: 1,24 emu.K.mol⁻¹). Elle commence ensuite à décroître jusqu'à 0,78 et 0,83 emu.K.mol⁻¹ respectivement à 1,8 K (voir Figure II.40).

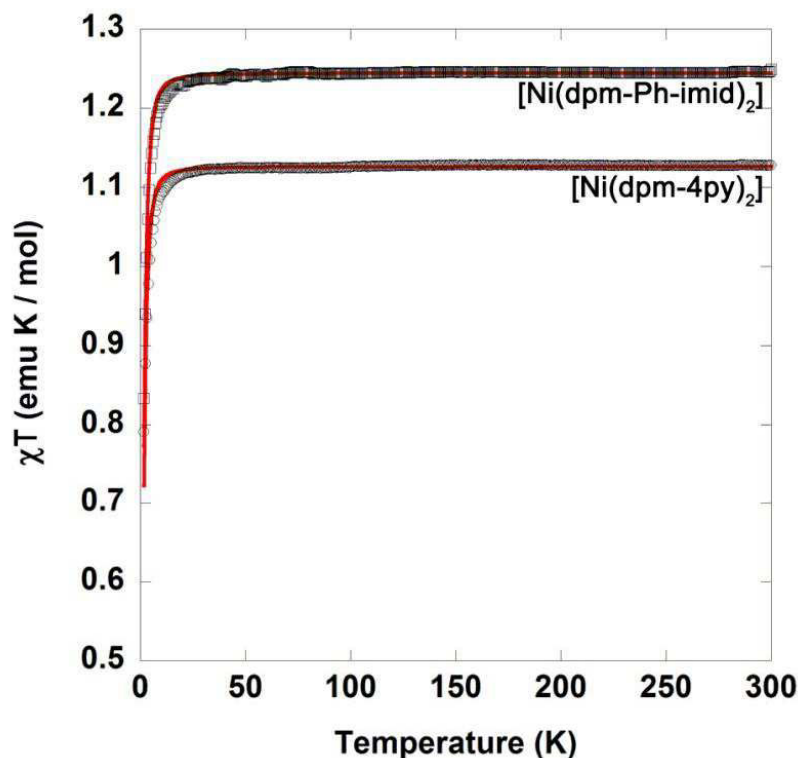


Figure II.40 : Dépendance de χT en fonction de la température pour $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2].(\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$. La ligne pleine représente le meilleur affinement des données.

Ce comportement est celui attendu pour un Ni^{II} isolé dans un environnement octaédrique et la décroissance de χT est attribuable à l'effet de dégénérescence à champ nul (zero field splitting effect).^[79] Au sein des réseaux, aucun couplage fort entre les Ni^{II} n'a lieu, les tectons dipyrroles pontants ne permettant pas un couplage en raison de leur conjugaison limitée par la non coplanarité pyridine/dpm ou phényle/dpm.

Ainsi, la formation de MOFs à base de dipyrroles peut également s'appuyer sur l'utilisation de Ni^{II} comme centre métallique. Les MOFs auto-assemblés Ni-dpm ont en effet pu être obtenus et se présentent comme des analogues aux MOFs Cd-dpm.

II.3 Conclusion sur la formation de MOFs à base de dipyrroles

Les différents composés rapportés exposent la généralité et l'efficacité de la stratégie pour la formation de MOFs auto-assemblés à base de dipyrroles (voir Figure II.41).

⁷⁸ Mesures réalisées par Guillaume Rogez-Département de Chimie des Matériaux Inorganiques- IPCMS, UMR 7504

⁷⁹ Les données ont été ajustées en utilisant l'Hamiltonien de spin $\mathbf{H} = g \beta \mathbf{H} \mathbf{S} + D [\mathbf{S}_z^2 - S(S+1) / 3]$, où g est le facteur de Landé, D est le paramètre de dégénérescence axial à champ nul. L'ajustement mène à $g = 2,12$ et $|D| = 3,6 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ et $g = 2,23$ et $|D| = 3,8 \text{ cm}^{-1}$ pour $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2].(\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$ avec un bon facteur d'accord ($R = 3 \times 10^{-5}$ and $1,8 \times 10^{-5}$ respectivement). Les essais pour ajuster les données en considérant seulement des interactions Ni-Ni par l'approche du champ moyen n'ont pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants. La considération simultanée de la dégénérescence à champ nul et des interactions Ni-Ni n'améliore pas la modélisation et mène à une sur-paramétrisation.

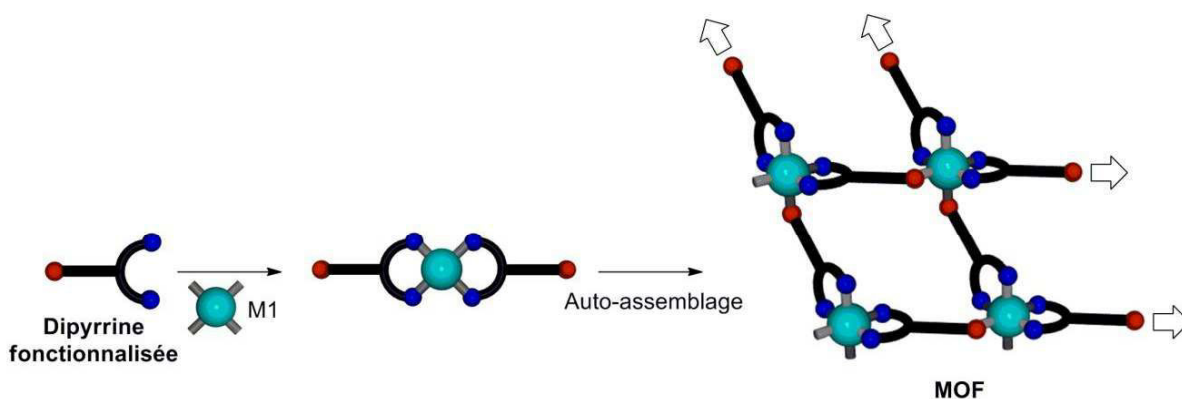


Figure II.41 : Stratégie d'assemblage mise en place pour la formation des MOFs $[M(dpm)_2]$.

A partir de la synthèse des premiers complexes discrets $Cd(dpm)_2$ incorporant des dipyrroles non-substitués sur la partie pyrrolique, une stratégie d'auto-assemblage a pu être définie. Celle-ci consiste à utiliser l'augmentation possible du nombre de coordination Cd^{II} au sein des complexes. A partir de dipyrroles fonctionnalisées en position 5 par des groupements coordinants de type monodentate neutre, il est possible de synthétiser des complexes qui s'auto-assemblent pour former des MOFs. En fonction des groupements employés, différentes architectures 1D, 2D et 3D peuvent être obtenues. Celles-ci sont basées sur un nœud métallique entouré de deux groupements dipyrroles et un ou deux des groupements coordinants périphériques. Ces matériaux cristallins présentent tous des propriétés de luminescence à l'état solide.

Cette nouvelle famille de composés auto-assemblés à base de dipyrroles ne se limite pas à l'utilisation du Cd^{II} et a pu être élargie par l'emploi de cation Ni^{II} (voir Figure II.42). En effet, des MOFs basés sur des complexes $Ni(dpm)_2$ structuralement analogues ont été synthétisés. Par ailleurs, il a été montré que la taille des cavités pouvait être modulée en modifiant la taille des tectons dipyrroles. L'importance de la position relative des sites d'interactions sur les tectons a par ailleurs été exposée en modifiant l'orientation du groupement coordinant. La connectivité résultante reste la même mais l'empilement est modifié et par là même les cavités.

Cette approche révèle l'intérêt d'utiliser les dipyrroles comme tectons car, à partir de composés relativement simples, une grande diversité de MOFs peut être obtenue. Les sept nouveaux MOFs synthétisés présentent des propriétés provenant des dipyrroles employées ainsi que des cations métalliques qu'ils incorporent. Ces matériaux, par leur synthèse aisée, la possibilité de changer à la fois le tecton dpm et le cation métallique, mais également par la prédictibilité des architectures obtenues, présentent une modularité intéressante. Il est également important de souligner que ces composés cristallisent très bien et que des monocristaux ont pu être obtenus dans tous les cas explorés.

Les dipyrroles sont donc d'excellents tectons pour l'élaboration de MOFs. Nous montrerons dans le prochain chapitre que ces mêmes dipyrroles peuvent permettre de concevoir et de fabriquer des MOFs plus complexes en composition et ceci de manière contrôlée.

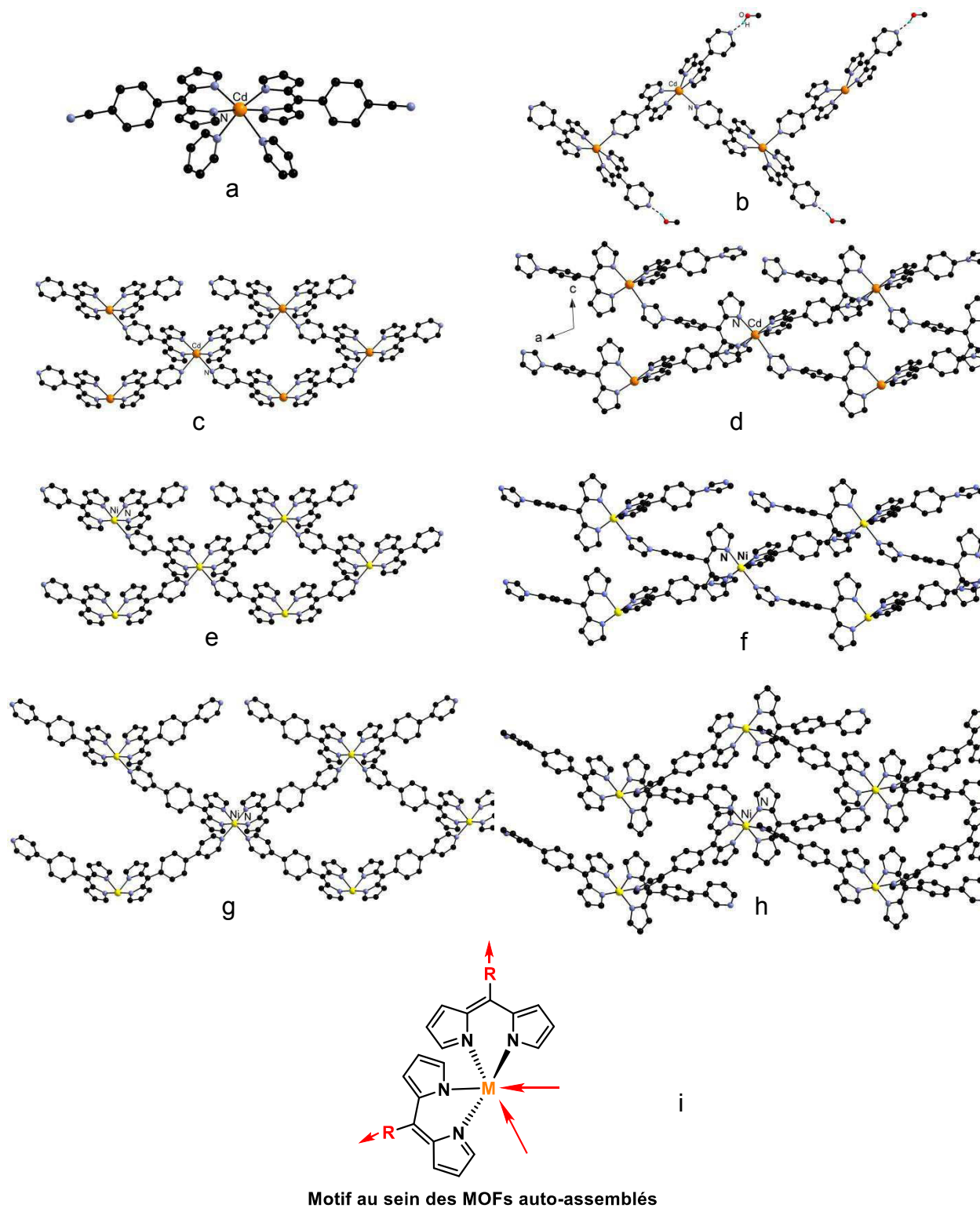


Figure II.42 : Récapitulatif des MOFs synthétisés. De la formation d'un complexe Cd-dpm discret à la formation des MOFs $[\text{Cd}(\text{dpm})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]$.^[80,81] (a) : $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$; (b) : $[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2] \cdot \text{MeOH}$; (c) : $[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2]$; (d) : $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot \text{DMSO}_x$; (e) : $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$; (f) : $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot (\text{DMF})_3(\text{MeOH})_2$; (g) : $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2] \cdot (\text{CHCl}_3)(\text{Et}_2\text{O})$; (h) : $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2] \cdot \text{CHCl}_3$; (i) : Motif au sein des MOFs.

⁸⁰ A. Béziau, S. A. Baudron, A. Guenet, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3215.

⁸¹ A. Béziau, S. A. Baudron, G. Rogez, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5980.

Mixed Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines

Mixed Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines

III. Mixed Metal Organic Frameworks à base de dipyrrines	53
III.1 Vers la formation de M'MOFs à architectures contrôlées à base de dipyrrines.....	57
III.1.a Stratégie de conception séquentielle.....	57
III.1.b Synthèse des métallatectons $M(\text{dpm-4py})_2$	59
III.1.c Formation des M'MOFs de type grille $[[M(\text{dpm-4py})_2]_2\text{CdCl}_2]$: réaction avec un centre métallique secondaire	60
III.1.d Extension des grilles : synthèse des métallatectons $M(\text{dpm-Ph-imid})_2$	65
III.1.e Formation des M'MOFs $[[M(\text{dpm-Ph-imid})_2]_2\text{CdCl}_2]$	66
III.1.f Extension à d'autres nœuds métalliques secondaires.....	69
III.2 De la stratégie séquentielle à une stratégie "one pot"	71
III.3 Conclusion sur la formation de M'MOFs à base de dipyrrines	75

III. Mixed Metal Organic Frameworks à base de dipyrines

Dans la littérature, la plupart des MOFs rapportés sont homométalliques, *c.à.d.* qu'ils incorporent un seul type de centre métallique. Pourtant, il peut être intéressant de viser une complexité supérieure en allant vers des **MOFs hétérométalliques (M'MOFs pour "Mixed Metal Organic Frameworks")** incorporant plusieurs cations métalliques différents. Cela peut en effet permettre d'influer directement sur les architectures des matériaux obtenus ainsi que sur leurs propriétés physiques, *via* un contrôle de la composition inorganique. Cependant, la synthèse des **M'MOFs** reste conceptuellement et synthétiquement plus difficile.

Alors que la combinaison des composants organiques et inorganiques peut mener directement à la formation du MOF, lors de la synthèse de systèmes hétérométalliques, la réaction analogue à partir de différents centres métalliques peut conduire à divers assemblages comme des MOFs ou des M'MOFs présentant une distribution aléatoire des différents centres.

Pour éviter cela, une méthode efficace de synthèse pour la formation contrôlée des M'MOFs a récemment été développée.^[82] Celle-ci consiste à utiliser une stratégie séquentielle qui repose sur l'utilisation d'un ligand différencié, possédant deux pôles de coordination distincts. Cela permet de former un complexe discret par réaction avec un premier centre métallique. Le métallo-ligand, ainsi obtenu, également appelé métallatecton,^[83] porte en périphérie des sites coordinants constituant des pôles de coordination secondaires et, de ce fait, devrait permettre la réaction avec un second centre métallique pour la formation d'un M'MOF (voir **Figure III.1**).

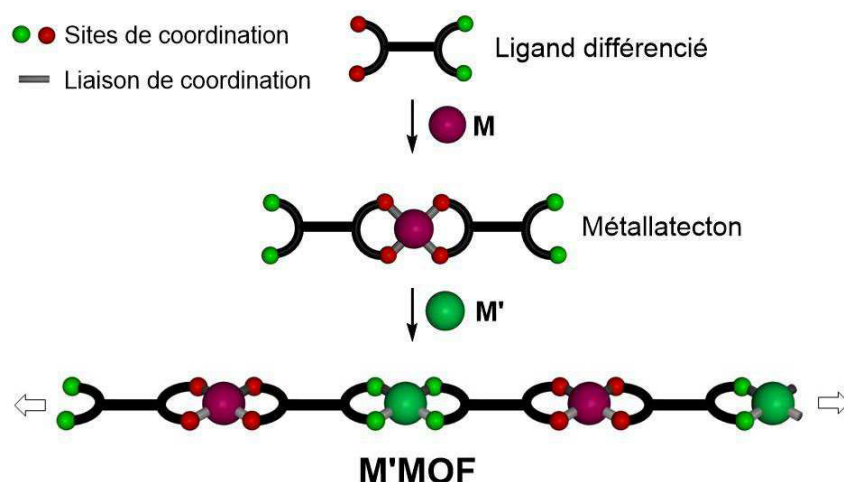


Figure III.1 : Stratégie de synthèse pour la formation de M'MOFs.^[84]

Lors de la mise en œuvre de cette stratégie, la distribution et la localisation des centres métalliques dépendra de la conception du ligand (nature et localisation des pôles de coordination) ainsi que du choix des centres métalliques primaires et secondaires (géométrie et nombre de coordination, localisation des sites vacants de coordination, robustesse des interactions).

Cette méthode a permis l'élaboration de plusieurs M'MOFs par différents groupes.^[82] Par exemple, le groupe de Hupp a synthétisé un M'MOF incorporant du Mn^{III} et du Zn^{II} par réaction d'un métallatecton de type Mn-salen fonctionnalisé avec un diacide carboxylique et des sels de Zn^{II} par

⁸² (a) S. Kitagawa, S. Noro, T. Nakamura, *Chem. Commun.* **2006**, 701. (b) M. Andruh, *Chem. Commun.* **2007**, 2565. (c) S. J. Garibay, J. R. Stork, S. M. Cohen, *Prog. Inorg. Chem.* **2009**, *56*, 335. (d) A. D. Burrows, *CrystEngComm.* **2011**, *13*, 3623. (e) M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10510. (f) G. Kumar, R. Gupta, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *24*, 9403.

⁸³ (a) M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 313. (b) M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2005**, 5825.

⁸⁴ S. A. Baudron, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 2288.

une synthèse solvothermale (voir **Figure III.2**).^[85] Le composé obtenu s'avère actif en catalyse hétérogène énantiosélective pour l'époxydation car il incorpore un complexe salen chiral et est insoluble de par la nature du réseau. Par ailleurs, du fait du confinement imposé par les cavités, une sélectivité réactionnelle est observée *vis-à-vis* de la taille du substrat.

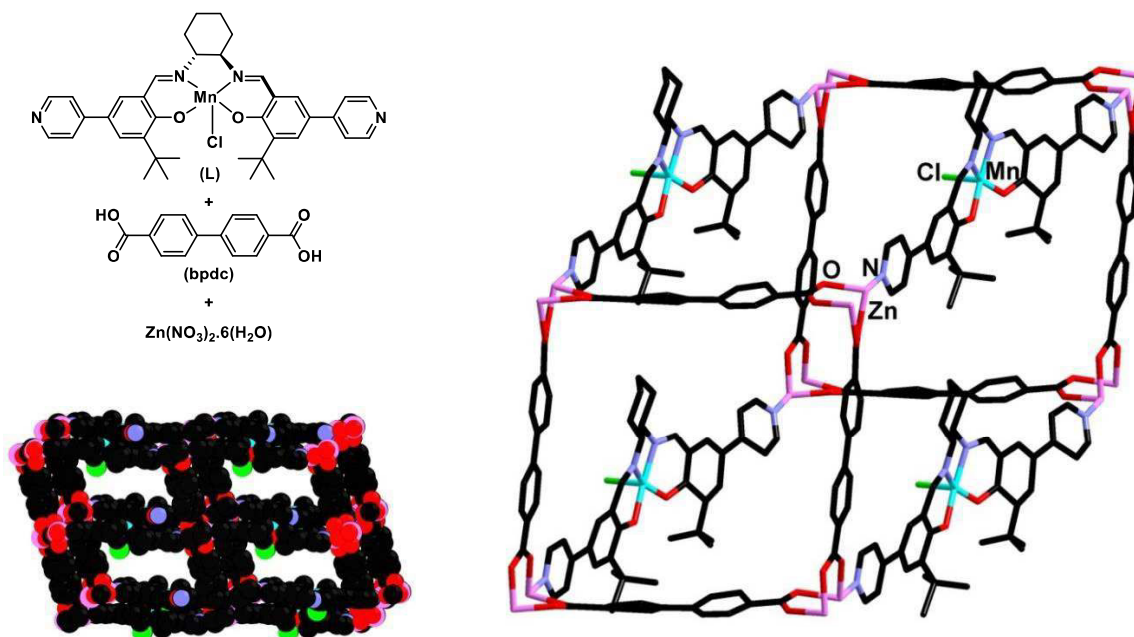


Figure III.2 : Structure cristalline du M'MOF 3D $[Zn_2(bpdca)_2(L)](DMF)_{10}(H_2O)_8$.^[85] Représentation de l'empilement en "space-filling" montrant les cavités et représentation d'une unité du réseau. Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Un autre exemple intéressant a été rapporté par Maverick et al. qui a synthétisé des M'MOFs poreux Cu-Cd par réaction de diffusion à température ambiante (voir **Figure III.3**).^[86]

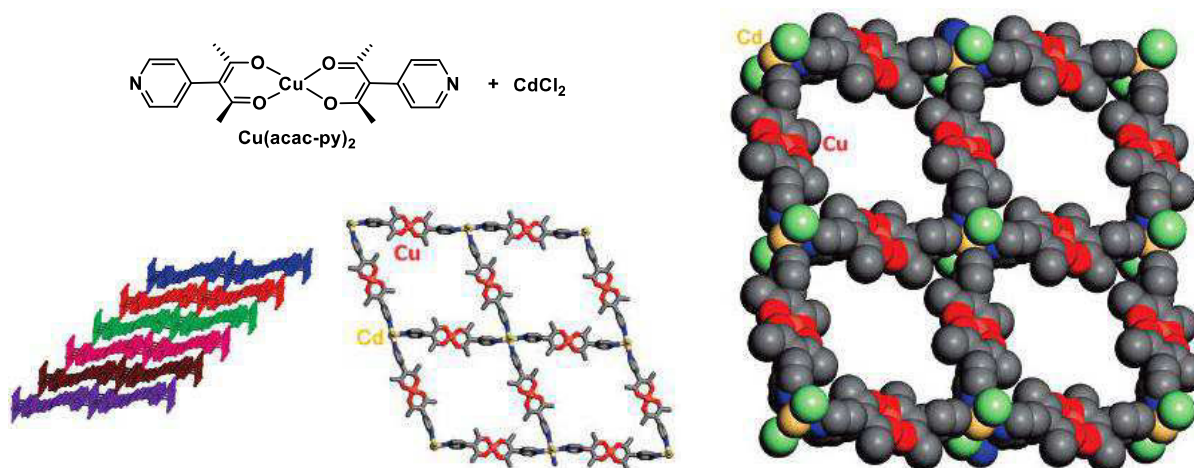


Figure III.3 : Structure cristalline du M'MOF $[Cu(acac-py)_2CdCl_2]$. Vue de l'empilement des grilles, de la grille et sa représentation en "space-filling".^[86]

A partir d'un complexe $Cu(acac-py)_2$ et de différents sels métalliques secondaires de Cd^{II} , des architectures 2D et 3D ont pu être synthétisées. Dans l'exemple présenté, le nœud $CdCl_2$ est coordonné

⁸⁵ S.-H. Cho, B. Ma, S.T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 2563.

⁸⁶ B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8209.

par les groupements pyridines de quatre complexes différents ce qui mène à la formation d'une grille 2D (voir **Figure III.3**).

Alors que de nombreux tectons peuvent être envisagés, la formation de M'MOFs à partir de dipyrines s'avère attrayante car celles-ci peuvent être fonctionnalisées à souhait et permettent ainsi de former des tectons différenciés. Par réaction de différents complexes $M(\text{dpm-4py})_3$ avec des sels d'argent, le groupe de Cohen a pu obtenir plusieurs composés présentant des architectures récurrentes qui incorporent différents centres métalliques primaires.^[87]

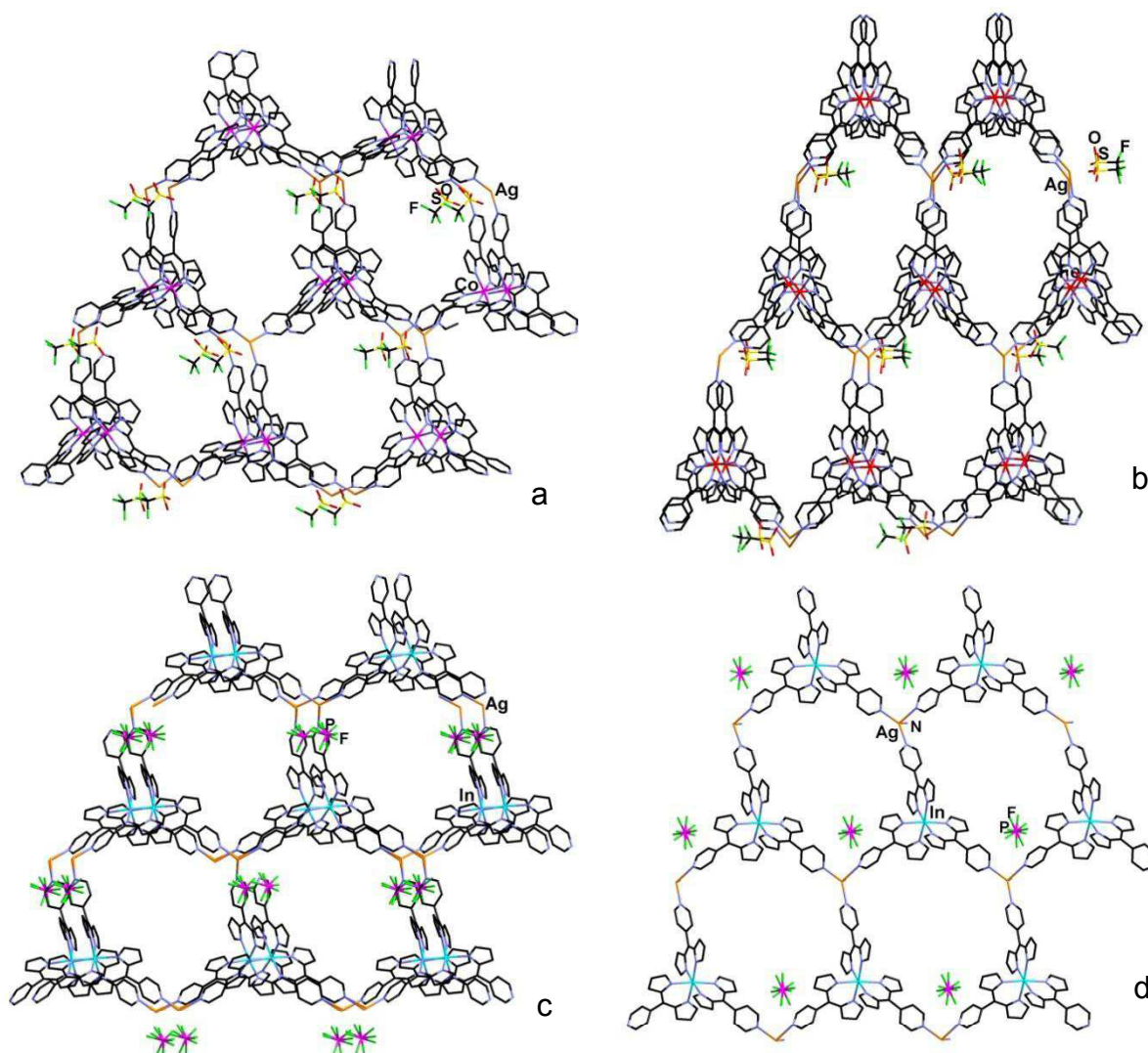


Figure III.4 : Structures cristallines de M'MOFs obtenus par Cohen et al. Les complexes $M(\text{dpm-4py})_3$ où $M = \text{Co}$, In , ou Fe , par réaction avec différents sels d'argent mènent à des M'MOFs 2D ou 3D de type "nid-d'abeilles". (a) M'MOF 3D $[\text{Co}(\text{dpm-4py})_3\text{Ag}(\text{OTf})]$.^[87a] (b) $[\text{Fe}(\text{dpm-4py})_3\text{Ag}(\text{OTf})]$.^[87b] (c) M'MOF 3D $[\text{In}(\text{dpm-4py})_3\text{Ag}(\text{PF}_6)]$.^[87c] (d) M'MOF 2D $[\text{In}(\text{dpm-4py})_3\text{Ag}(\text{PF}_6)]$ -bis.^[87c] Les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.

Dans les structures $[\text{Ag}(\text{OTf})\text{-Co}]$ (a), $[\text{Ag}(\text{OTf})\text{-Fe}]$ (b) et $[\text{Ag}(\text{PF}_6)\text{-In}]$ (c), l' Ag^+ est tricoordiné et entouré par les groupements pyridines périphériques des métallatectons des $M(\text{dpm-4py})_3$ pour mener à des réseaux 3D de type "nid-d'abeilles". Les arrangements observés dans les réseaux $[\text{Ag}(\text{OTf})\text{-Co}]$ (a) et $[\text{Ag}(\text{OTf})\text{-Fe}]$ (b) ont la même connectivité dans une direction mais les géométries de coordination des centres primaires et secondaires varient légèrement (voir **Figure III.4.a** et **Figure**

⁸⁷ (a) S. R. Halper, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 486. (b) S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255. (c) J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11213.

III.4.b). Pour les M'MOFs **[Ag(OTf)-Co] (a)** et **[Ag(PF₆)-In] (c)**, les architectures obtenues sont iso-structurales (voir **Figure III.4.a** et **Figure III.4.c**). Lors de la synthèse du réseau **[Ag(PF₆)-In] (c)**, un polymorphe 2D **[Ag(PF₆)-In]-bis (d)** présentant une connectivité différente a également été obtenu (voir **Figure III.4.d**). Dans celui-ci, le cation Ag⁺ est tétracoordiné par trois groupements pyridines et par une molécule du solvant CH₃CN.

Les dipyrroles permettent donc d'obtenir des M'MOFs. Toutefois, il est intéressant de noter qu'à une exception près,^[88] dans la littérature, tous les M'MOFs à base de dipyrroles sont basés sur des sels d'Ag^I comme centre métallique secondaire. Cela s'explique par la bonne adaptabilité de la sphère de coordination de l'Ag^I de configuration d¹⁰, qui mène à un grand nombre de nœuds de connexion possibles. De plus, l'Ag^I est un métal mou qui facilite les processus d'auto-réparation pendant l'assemblage et favorise la cristallisation. Au laboratoire, cela a notamment été exploité pour former plusieurs M'MOFs à base de dipyrroles basé sur des complexes hétéroleptiques **Co(dpm)₂(acac)** (voir **Figure III.5**).^[89]

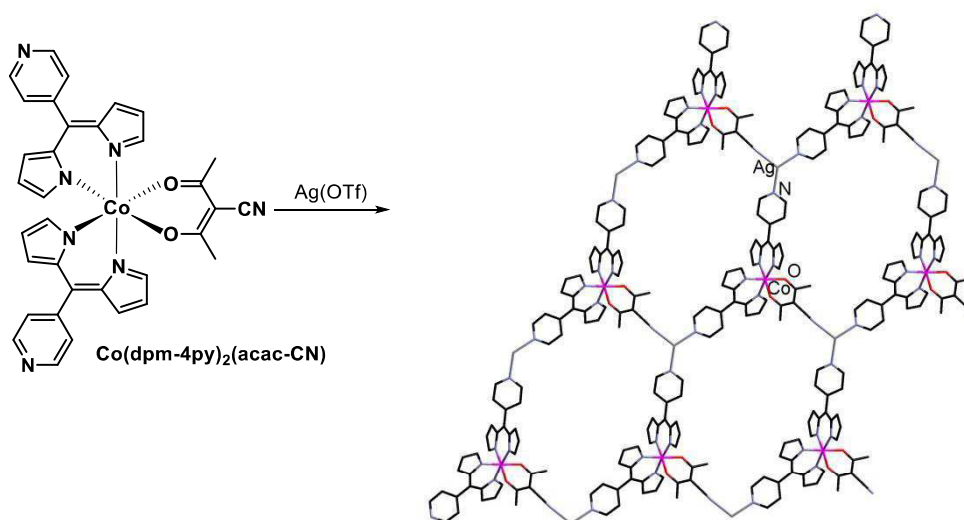


Figure III.5 : Structure cristalline d'un M'MOF 2D "nid-d'abeilles" obtenu au laboratoire. Celui-ci est basé sur la réaction d'un complexe hétéroleptique **Co(dpm-4py)₂(acac-CN)** avec des sels d'Ag^I. Les contre-ions TfO⁻, les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.^[89a]

De ces avantages découle cependant un inconvénient majeur qui est le manque de prédictibilité des architectures formées. Cohen *et al.* ont révélé par la suite que différents polymorphes pouvaient se former lors de la réaction en fonction des centres primaires et du type de sel d'Ag^I employé.^[90] Nous avons également montré que ce manque de contrôle était renforcé du fait des interactions Ag- π possibles entre les cycles pyrroliques des dipyrroles et le cation Ag^I à l'état solide (voir **Figure III.6**).^[91]

⁸⁸ S. J. Garibay, J. R. Stork, Z. Wang, S. M. Cohen, S. G. Telfer, *Chem. Commun.* **2007**, 4881.

⁸⁹ (a) B. Kilduff, D. Pogochev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11231. (b) A. Béziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 7227.

⁹⁰ J. R. Stork, V. S. Thoi, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11213.

⁹¹ (a) D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2007**, 2252. (b) A. Béziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 7227.

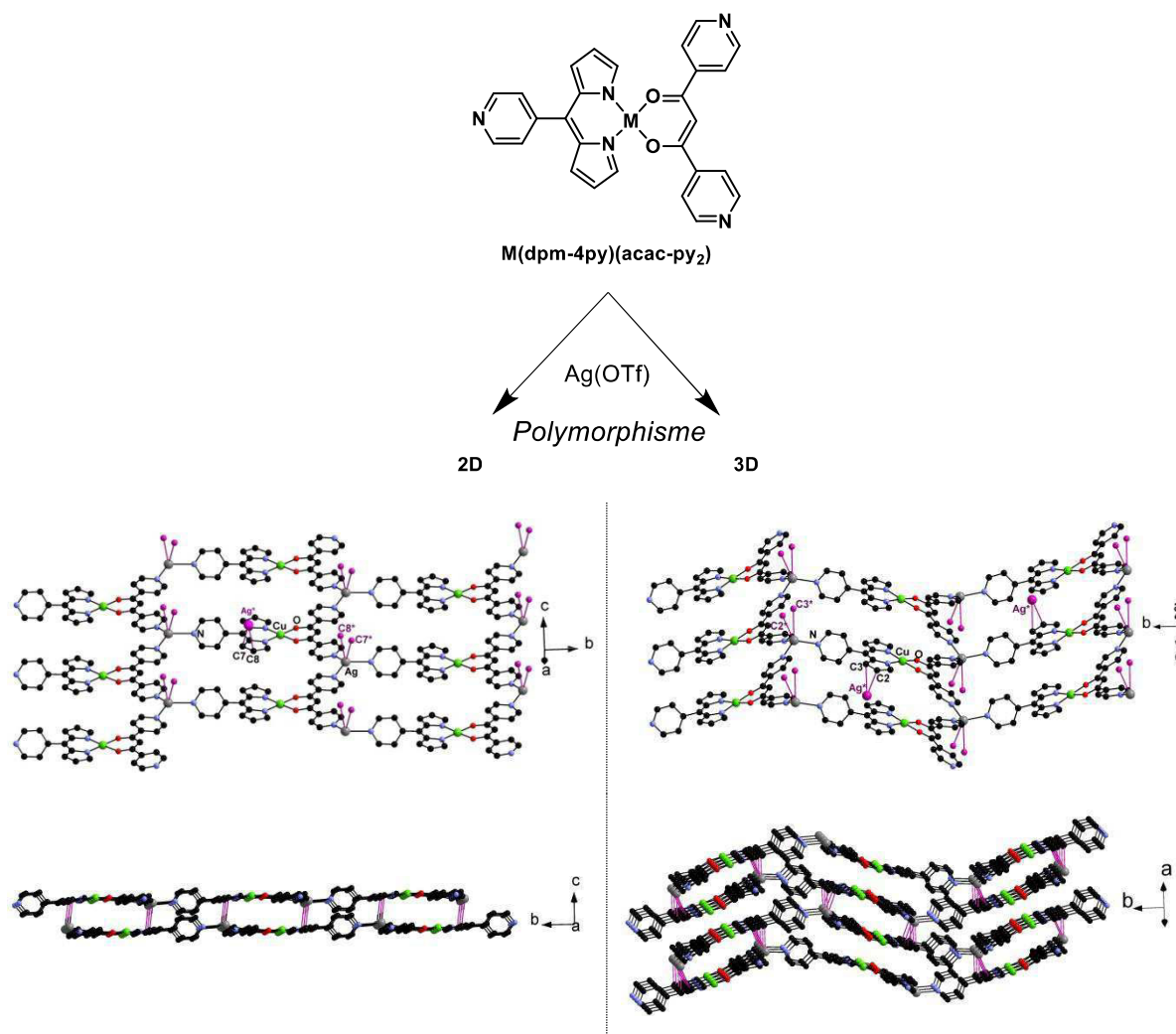


Figure III.6 : Structures cristallines des M'MOF polymorphes obtenus par réaction d'un complexe **Cu(dpm-4py)(acac-py₂)** avec des sels de triflate d'argent.^[89b] Les liaisons Ag- π avec les couches 2D voisines sont représentées en violet. Les contre-ions TfO⁻, les molécules de solvant et les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté.^[91b]

A partir d'un complexe $\text{Cu}(\text{dpm-4py})(\text{acac-py}_2)$, deux architectures distinctes 2D ou 3D, ont pu être obtenues dans les mêmes conditions de cristallisation. Celles-ci se différencient en raison d'interactions Ag- π différentes entre l'Ag^I et les liaisons π des cycles pyrroliques des dpms.

Dans ce contexte, il peut être intéressant de se tourner vers des cations métalliques secondaires différents de l'Ag^I, ou d'utiliser d'autres complexes de dipyrines pour former des M'MOFs.

III.1 Vers la formation de M'MOFs à architectures contrôlées à base de dipyrines

III.1.a Stratégie de conception séquentielle

A partir des nombreux complexes de dipyrines accessibles, une stratégie séquentielle combinant l'approche de Cohen *et al.* et Maverik *et al.* a été envisagée. En particulier, la dipyrine substituée par des groupements pyridines en position 5 (**dpm-4py**) présente des caractéristiques de choix et a déjà fait ses preuves pour l'obtention de MOFs et de M'MOFs.

La stratégie séquentielle présentée sur la **Figure III.7** a été envisagée. Celle-ci consiste à former un complexe discret, ou métallatecton, par réaction d'un premier centre métallique avec le pôle de coordination primaire chélate mono-anionique de la partie dipyrrique. Le métallatecton obtenu présente des pôles secondaires de coordination divergents et la réaction avec un second centre métallique devrait permettre l'obtention d'un M'MOF. Si le premier centre métallique employé permet d'obtenir des métallatectons linéaires et que le second centre peut adopter quatre groupements coordinants dans sa sphère de coordination carré plane, une architecture de type grille devrait être obtenue.

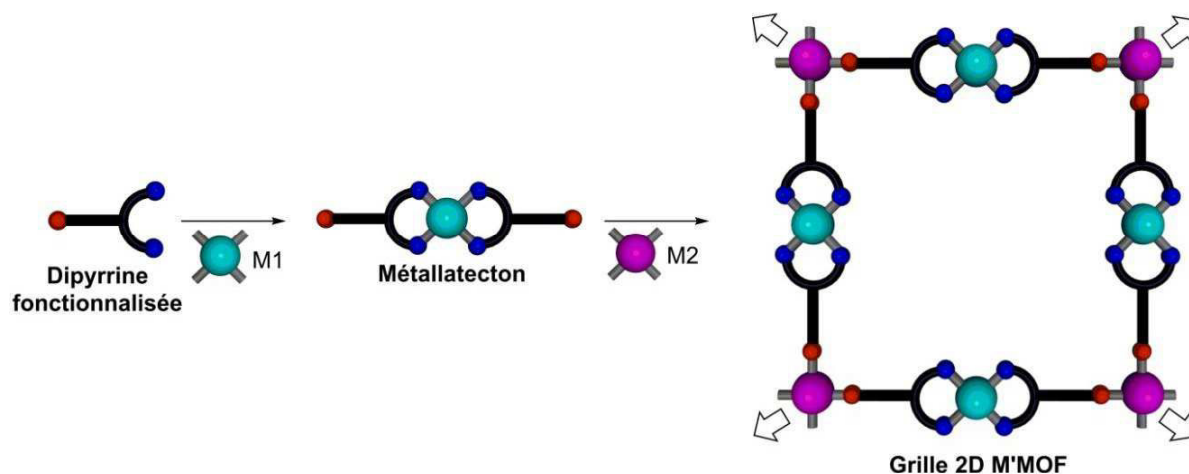


Figure III.7 : Stratégie séquentielle pour la préparation de M'MOFs de type grille basés sur des tectons présentant des sites de coordination différenciés et deux centres métalliques différents.

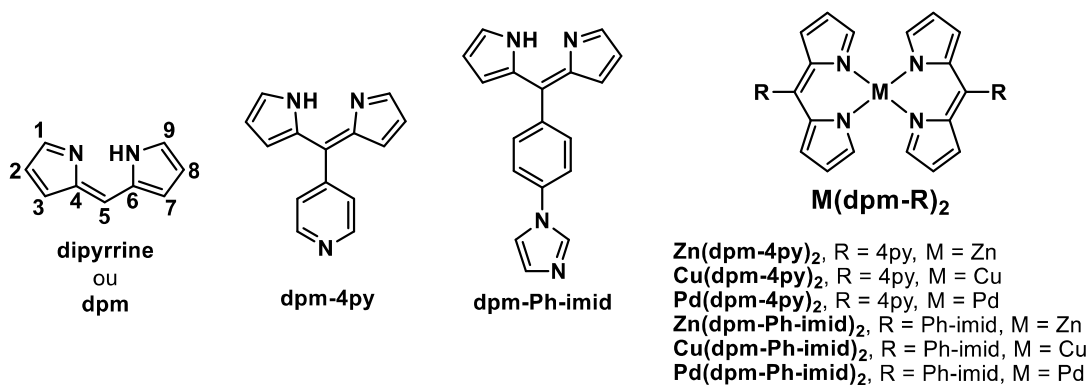


Figure III.8 : Métallatectons synthétisés à partir des ligands dpm fonctionnalisés.

Pour mettre en œuvre cette stratégie, les synthèses de différents métallatectons du type **M(dpm-4py)₂** ont été réalisées (voir **Figure III.8**).

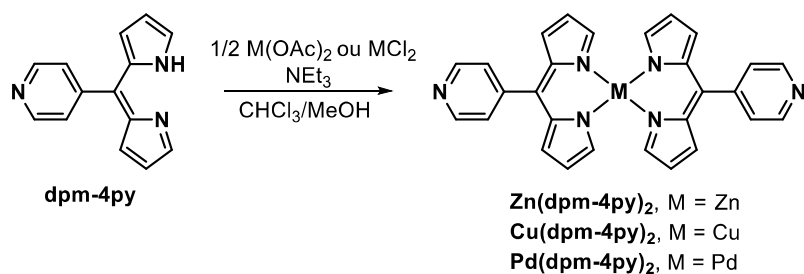
III.1.b Synthèse des métallatectons $M(\text{dpm-4py})_2$ 

Figure III.9 : Réaction entre la dipyrrole dpm-4py et les sels métalliques de Cu^{II} , Zn^{II} et Pd^{II} pour la formation des métallatectons, Zn(dpm-4py)_2 , Cu(dpm-4py)_2 et Pd(dpm-4py)_2 .

Les métallatectons Zn(dpm-4py)_2 , Cu(dpm-4py)_2 et Pd(dpm-4py)_2 ont été synthétisés par réaction de la dpm-4py avec les différents sels métalliques de Cu, Zn et Pd avec des rendements entre 70 et 90% (voir Figure III.9). A la fin de la synthèse, ils sont isolés par précipitation ou par chromatographie sur colonne et sont obtenus sous forme de poudres cristallines. Alors que les complexes Zn(dpm-4py)_2 et Cu(dpm-4py)_2 sont décrits dans la littérature,^[92] le nouveau complexe Pd(dpm-4py)_2 a été caractérisé par spectroscopie de masse, UV-visible et RMN. Il doit être souligné qu'il est très peu soluble dans les solvants organiques usuels contrairement aux complexes au Zn^{II} ou au Cu^{II} .

Dans les trois cas, les métallatectons ont pu être cristallisés et leurs structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X. Cela permet de comparer ces briques de construction entre elles et d'analyser les différents paramètres géométriques.

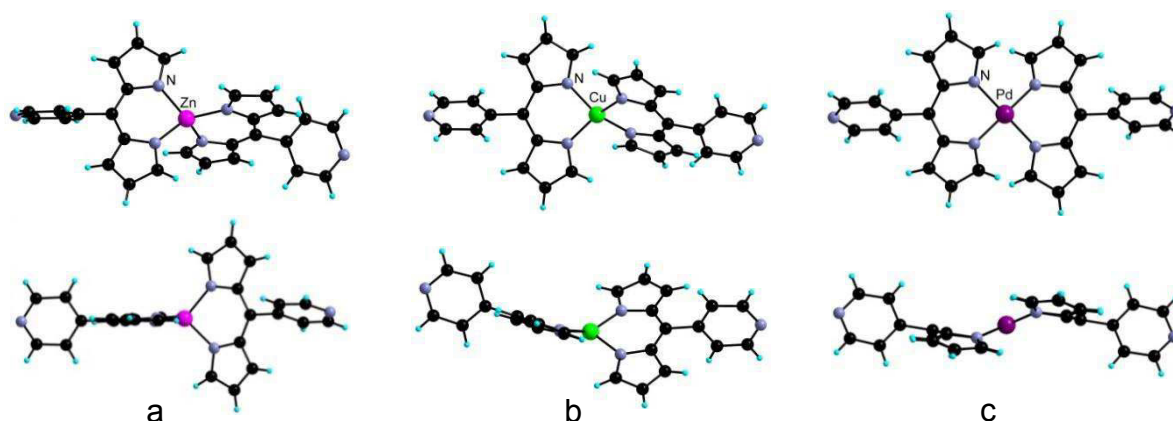


Figure III.10 : Structures cristallines des métallatectons Zn(dpm-4py)_2 (a), Cu(dpm-4py)_2 (b) et Pd(dpm-4py)_2 (c). Deux vues sont représentées pour pouvoir appréhender la géométrie des différents complexes. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Dans le complexe Zn(dpm-4py)_2 , le cation métallique adopte un environnement tétraédrique légèrement déformé. Cela provient sans doute d'un effet d'empilement, également observé dans la structure de l'analogue Zn(dpm-Mes)_2 .^[92c] Dans le cas du complexe Cu(dpm-4py)_2 , le Cu^{II} adopte une géométrie de coordination pseudo-tétraédrique avec des distances et des angles de liaison similaires à ceux rapportés dans la littérature.^[92a] Dans le complexe Pd(dpm-4py)_2 , le Pd^{II} est dans un environnement plan carré (voir Figure III.10) et les cycles pyrroliques ne sont pas coplanaires en raison de la répulsion entre les C-H_α des deux dpm .^[93] Comme nous l'attendions pour des complexes

⁹² (a) S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242. (b) T.E. Wood, B. Berno, B. S. Beshara, A. J. Thompson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2964. (c) H. Maeda, T. Hashimoto, R. Fujii, M. Hasegawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 240.

⁹³ J. D. Hall, T. M. McLean, S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 437.

de Pd^{II}, ils cristallisent de manière discrète contrairement à leurs analogues au Ni^{II} décrits dans le chapitre précédent.

Dans ces trois composés, les groupements fonctionnels présents sur les dipyrines sont orientés de façon divergente et permettent d'envisager la formation de grilles hétérométalliques.

III.1.c Formation des M'MOFs de type grille $[[M(\text{dpm-4py})_2]_2\text{CdCl}_2]$: réaction avec un centre métallique secondaire

Une fois ces différents métallatectons obtenus, leur réaction avec un centre métallique secondaire, capable d'accepter quatre groupements coordinants neutres de type pyridine, a été mise en œuvre.

Dans la littérature, compte tenu de la présence de plusieurs MOFs de type grille formés par l'assemblage entre la 4,4'-bipy et des sels de cadmium (voir **Figure III.11**) et en considérant la grille obtenue par Maverick *et al.* présentée précédemment (voir **Figure III.3**, p.54), l'utilisation du Cd^{II} comme cation métallique secondaire a été envisagée. En effet, le Cd^{II} de configuration d¹⁰, facilite par sa labilité la construction de MOFs basés sur les tectons de type bis-pyridyle ou bis-imidazolyl.^[94]

L'exemple suivant d'un MOF obtenu par le groupe de Fujita *et al.* (**Figure III.11**) illustre cette tendance.^[95]

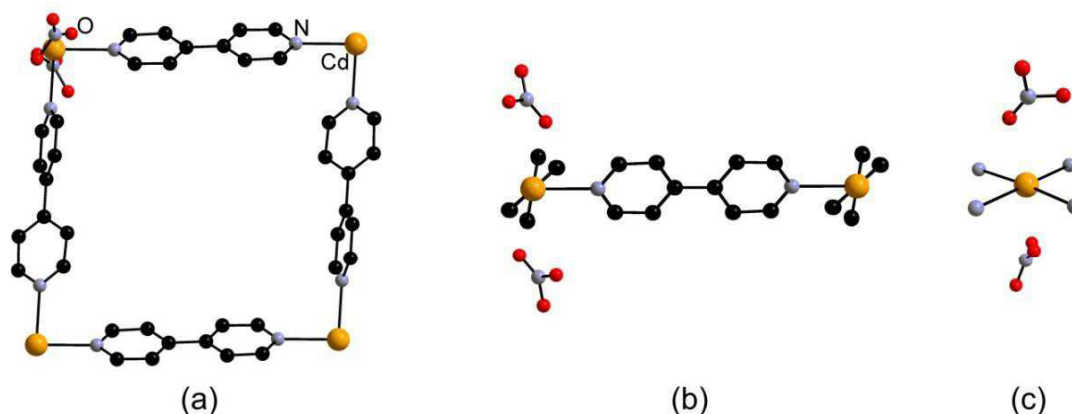


Figure III.11 : Structure cristalline du MOF de type grille obtenu par Fujita *et al.* formé par réaction du ligand 4,4'-bipyridine avec du Cd(NO₃)₂.^[95] Vue d'une portion de la grille (a), vue du côté (b), nœud Cd^{II} (c). Par souci de clarté, les anions NO₃⁻ ne sont représentés qu'autour d'un seul nœud Cd.

Ainsi, des diffusions liquide/liquide de solution de CdCl₂ dans le MeOH sur des solutions des métallatectons **M(dpm-4py)₂** (M=Zn, Cu, Pd) dans différents solvants ont été effectuées avec pour objectif l'obtention de monocristaux des éventuels M'MOFs correspondants.

⁹⁴ (a) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, D. A. Slizys, *CrystEngComm*. **2002**, *4*, 478. (b) H.-F. Zhu, W. Zhao, T.-A. Okamura, J. Fan, W.-Y. Sun, N. Ueyama, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 1010. (c) V. D. Vreshch, A. B. Lysenko, A. N. Chernega, J. A. K. Howard, H. Krautscheid, J. Sieler, K. V. Domasevitch, *Dalton Trans.* **2004**, 2899. (d) M. John, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, B. M. De Silva, *CrystEngComm*. **2006**, *8*, 895. (e) E. Deiters, V. Bulach, M. W. Hosseini, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1289 (f) S.-R. Zheng, Q.-Y. Yang, Y.-R. Liu, J.-Y. Zhang, Y.-X. Tong, C.-Y. Zhao, C.-Y. Su, *Chem. Commun* **2008**, 356. (g) R. W. Seidel, R. Goddard, B. Zibrowius, I. M. Oppel, *Polymers* **2011**, *3*, 1458. (h) C. Zou, Z. Zhang, X. Xu, Q. Gong, J. Li, C.-D. Wu, *J. Am. Chem.Soc.* **2012**, *134*, 87.

⁹⁵ M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.

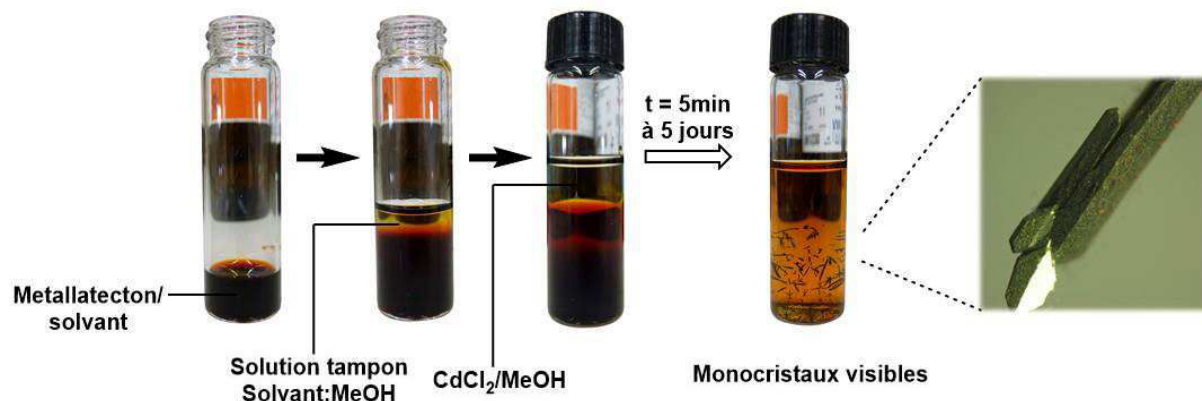


Figure III.12 : Méthode de diffusion liquide-liquide à température ambiante pour la formation de M'MOF par la voie séquentielle et photos des différentes étapes. Cet exemple provient du métallatecton $\text{Cu}(\text{dpm-4py})_2$ dans le DMF.

Pour chacun des métallatectons, des monocristaux ont été obtenus (voir **Figure III.12**) et la détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de M'MOFs structurellement analogues (voir **Figure III.14**).

Les monocristaux du M'MOF $[\text{CdZn-4py}]$ combinant du Zn^{II} et du Cd^{II} (de formule $[[\text{Zn}(\text{dpm-4py})_2]_2\text{CdCl}_2].x\text{solvant}$) ont été obtenus par diffusion d'une solution de CdCl_2 dans le MeOH sur le métallatecton $\text{Zn}(\text{dpm-4py})_2$ dans le DMF. La même réaction à partir du métallatecton $\text{Cu}(\text{dpm-4py})_2$ a nécessité la diffusion supplémentaire de vapeur d' Et_2O sur le mélange réactionnel DMF/MeOH pour former le M'MOF $[\text{CdCu-4py}]$ (de formule $[[\text{Cu}(\text{dpm-4py})_2]_2\text{CdCl}_2].x\text{solvant}$). En raison de l'important désordre des molécules de solvant (DMF, MeOH, H_2O) au sein des cristaux de ces deux M'MOFs, la commande SQUEEZE a été utilisée pour supprimer la densité résiduelle. Le M'MOF $[\text{CdPd-4py}]$ comprenant du Pd^{II} et du Cd^{II} (de formule $[[\text{Pd}(\text{dpm-4py})_2]_2\text{CdCl}_2].(\text{CHCl}_3)_4$), quant à lui, a été synthétisé par diffusion de CdCl_2 dans le MeOH sur le métallatecton $\text{Pd}(\text{dpm-4py})_2$ dans le CHCl_3 .

Dans ces trois composés, les M'MOFs s'organisent autour d'un cation Cd^{II} dans un environnement octaédrique coordonné par deux chlorures en positions apicales et par quatre groupements pyridyle des métallatectons dans le plan carré (voir **Figure III.13**).

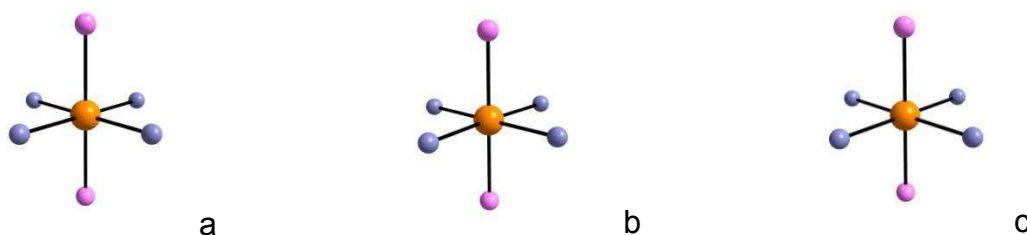


Figure III.13 : Nœuds CdCl_2N_4 pontant les métallatectons dans les M'MOF $[\text{CdZn-4py}]$ (a), $[\text{CdCu-4py}]$ (b) et $[\text{CdPd-4py}]$ (c). En orange : Cd^{II} , en bleu : N, en rose : Cl. La géométrie de coordination est identique dans les trois cas.

Cela mène, comme il était attendu, à la formation de grilles 2D où les cations Cd^{II} servent de nœuds de connexion et sont séparés d'environ 20 Å. Alors que la connectivité est la même pour les trois grilles, des différences sont visibles en raison de la nature variable des cations primaires M^{II} ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Pd}$) au sein des métallatectons.

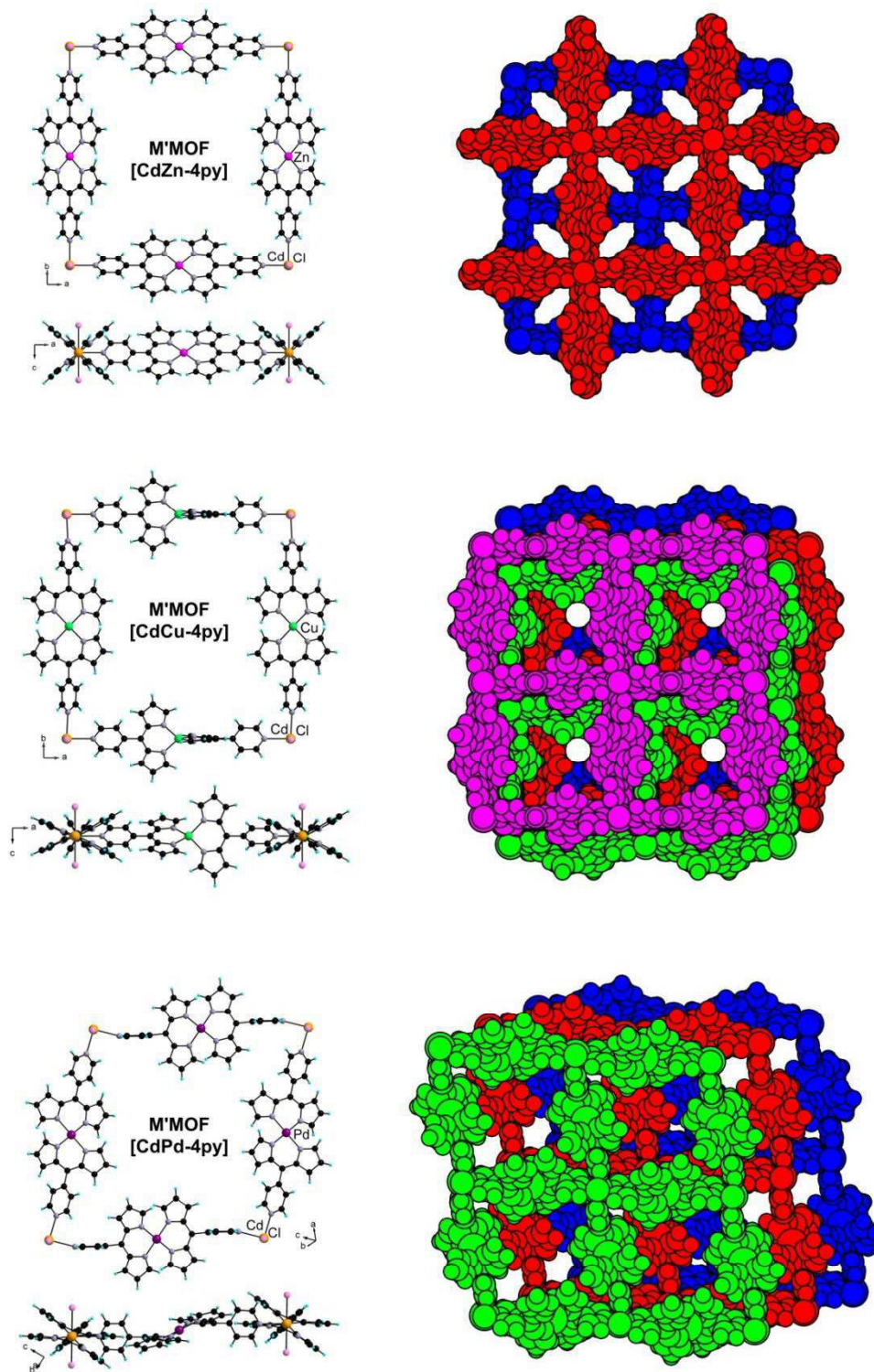


Figure III.14 : Structures cristallines des **M'MOFs [CdZn-4py]**, **[CdCu-4py]** et **[CdPd-4py]**. Représentation d'une portion de chacune des grilles selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

En particulier, dans le cas des **M'MOFs [CdZn-4py]** et **[CdCu-4py]**, des grilles carrées sont obtenues en raison de la symétrie tétraгонаle et de la nature linéaire des complexes pontants. Il est important de souligner que pour le **M'MOF [CdZn-4py]**, contrairement à ce qui était observé pour le cristal du métallatecton **Zn(dpm-4py)₂**, le Zn adopte une géométrie de coordination parfaitement tétraédrique. Cette modulation possible autour de la sphère de coordination du métal primaire

démontre une certaine flexibilité géométrique des métallatectons ce qui n'est pas le cas pour le tecton organique de type 4,4'-bipyridine présenté p.60.

Au sein du **M'MOF [CdPd-4py]**, en contraste avec les deux précédents M'MOFs, des grilles rhombiques sont obtenues. Cela est dû à la torsion du chélate dpm autour du centre Pd^{II} (voir le métallatecton **Figure III.10.c**). En conséquence, la grille obtenue n'est pas plate mais présente une ondulation.

Ainsi, la conception du ligand **dpm-4py** et des métallatectons **M(dpm-4py)₂** résultants permet, en utilisant la stratégie séquentielle décrite **Figure III.7**, d'obtenir des architectures contrôlées de type grille. Il est important de souligner qu'en raison de la différenciation judicieuse des deux pôles de coordination présents sur les dipyrines, les complexes M(dpm)₂ sont stables et aucun échange métallique avec le Cd^{II} n'est observé. Cela évite la formation d'architectures M'MOFs pour lesquelles les centres métalliques seraient répartis de manière aléatoire. Toutefois, la façon dont s'organisent ces grilles au sein du cristal n'est pas prédéterminée et résulte du meilleur empilement possible des réseaux 2D (voir **Figure III.15**).

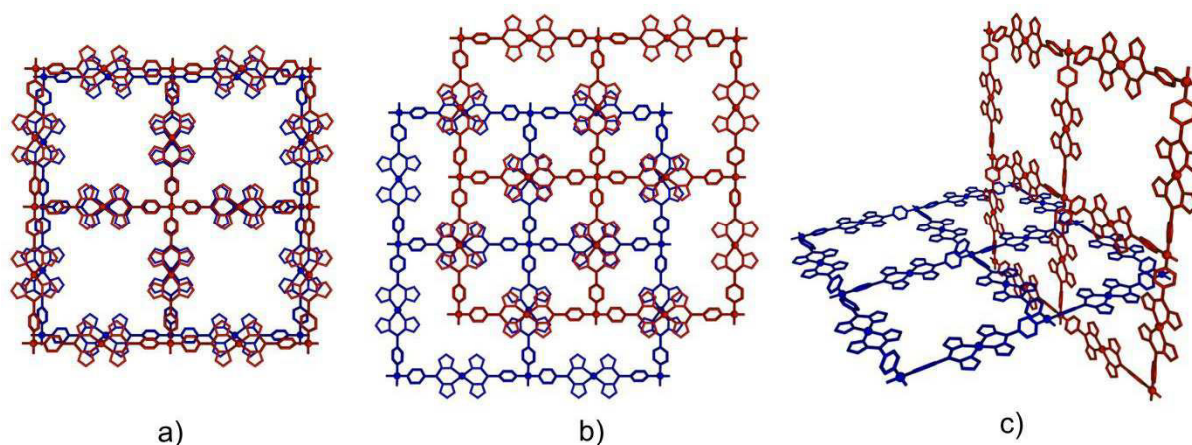


Figure III.15 : Représentation schématique des arrangements possibles des grilles 2D au sein du cristal : (a) éclipse, (b) décalé, (c) interpénétré.

Cette organisation dans la troisième dimension de l'espace dépend de la nature de M, de M', du dpm employé ainsi que du système de solvant utilisé. Ce dernier paramètre est de première importance puisque les molécules de solvants sont incluses dans les cavités des M'MOFs et font partie intégrante du système.

Dans les trois M'MOFs, différents types d'empilement sont observés (voir **Figure III.14**). Tandis que pour le **M'MOF [CdZn-4py]**, les grilles s'empilent de manière totalement décalée, dans le cas du **M'MOF [CdCu-4py]**, quatre plans consécutifs s'empilent avec décalage partiel. Pour le M'MOF **[CdPd-4py]**, les grilles s'empilent de manière éclipse.

Afin d'étudier l'influence du solvant sur ces systèmes, des diffusions de CdCl₂ sur le métallatecton **Cu(dpm-4py)₂** solubilisé dans différents solvants ont été réalisées. Alors que dans l'exemple précédent **[CdCu-4py]** des monocristaux avaient été obtenus dans le système de solvant DMF/MeOH, d'autres monocristaux ont pu être obtenus dans le système CH₂Cl₂/MeOH. A nouveau, une architecture de type grille est obtenue et ce **M'MOF [CdCu-4py]-bis** présente une organisation 2D proche de **[CdCu-4py]** mais avec un empilement décalé différent, similaire au MOF **[CdZn-4py]**.

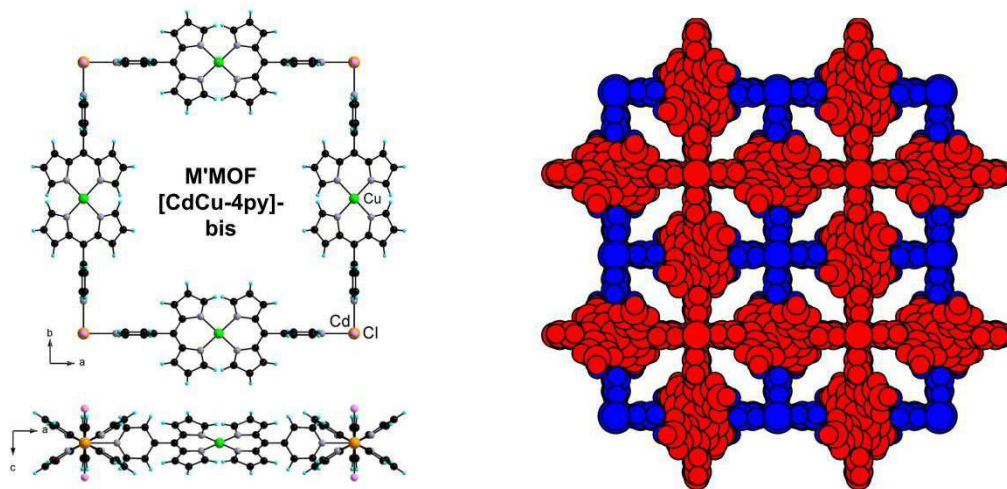


Figure III.16 : Structure cristalline du **M'MOF [CdCu-4py]-bis** obtenu dans un système de solvants différents. Représentation d'une portion de la grille selon deux directions différentes et représentation de l'empilement entre les grilles. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté

Ces variations démontrent l'influence du cation métallique primaire M sur la structure des grilles et sur leur arrangement à l'état cristallin. Par ailleurs, l'impact des solvants employés est clairement mis en évidence quand on compare les empilements de **[CdCu-4py]** et **[CdCu-4py]-bis** (voir **Figure III.14** et **Figure III.16**).

Ces différents empilements 3D des architectures obtenues mènent à différents vides accessibles aux solvants, calculés par PLATON. 49,0% pour **[CdZn-4py]**, 46,8% pour **[CdCu-4py]**, 43,8% pour **[CdCu-4py]-bis** et 34,5% pour **[CdPd-4py]**.

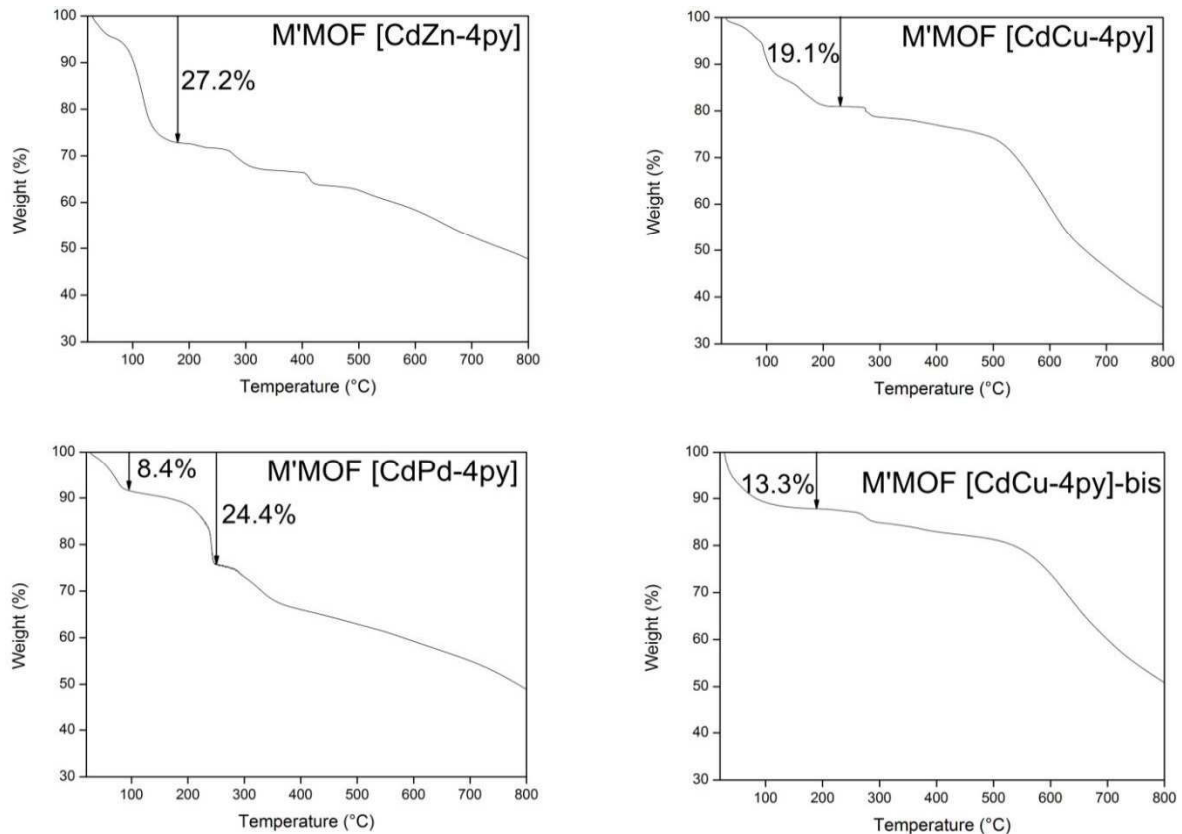


Figure III.17 : Analyse thermo-gravimétrique des **M'MOFs [CdZn-4py]**, **[CdCu-4py]**, **[CdCu-4py]-bis** et **[CdPd-4py]**.

Le comportement thermique des différents M'MOFs a été étudié par analyse thermogravimétrique (ATG), technique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Pour ces composés, des pertes de masse de 27,2, 19,1, 24,4 et 13,3% ont lieu entre 25 et 200 °C, correspondant à l'évacuation des molécules de solvant incluses dans la structure (voir **Figure III.17**). Un plateau est ensuite observé avant la décomposition des produits entre 270 et 300 °C.

La formation de grilles à partir des dpm-4py s'est donc avérée très efficace, reproductible et il doit être souligné que des monocristaux exploitables ont été obtenus dans chaque cas, démontrant une simplicité de cristallisation de ces composés à température ambiante.

L'extension de cette stratégie séquentielle à d'autres dipyrines est prometteuse et permettrait d'envisager un contrôle sur la taille des grilles. Dans cette optique, les dipyrines fonctionnalisées en position 5 par un groupement phénylpyridine ou fonctionnalisées par un groupement phénylimidazolyl précédemment synthétisées ont été envisagées. Seuls les métallatectons **M(dpm-Ph-imid)₂**, où M=Zn, Cu et Pd, ont par la suite été pleinement caractérisés et testés, les métallatectons **M(dpm-Ph-4py)₂** étant peu solubles.

III.1.d Extension des grilles : synthèse des métallatectons M(dpm-Ph-imid)₂

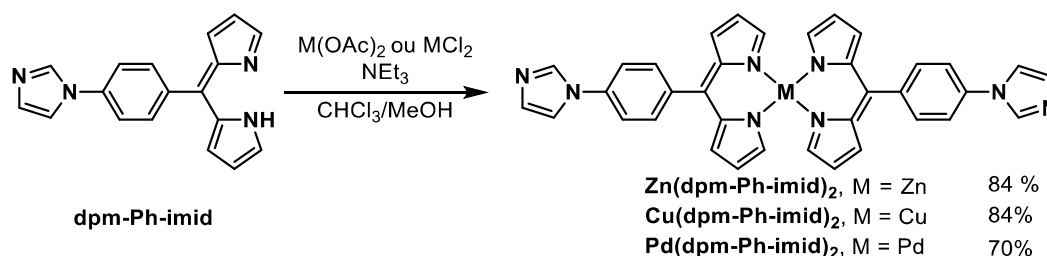


Figure III.18 : Réaction entre la dipyrine **dpm-Ph-imid** et les sels métalliques de Zn^{II}, Cu^{II} et Pd^{II}, pour la formation des métallatectons, **Zn(dpm-Ph-imid)₂**, **Cu(dpm-Ph-imid)₂** et **Pd(dpm-Ph-imid)₂**.

Les métallatectons **Zn(dpm-Ph-imid)₂**, **Cu(dpm-Ph-imid)₂** et **Pd(dpm-Ph-imid)₂** ont été synthétisés par réaction de la dpm-Ph-imid avec les différents sels métalliques de Cu, Zn et Pd et les rendements sont à nouveau entre 70 et 90 %. La synthèse du complexe **Cu(dpm-Ph-imid)₂** avait été précédemment décrite par notre groupe^[96] tandis que les deux autres métallatectons ont été synthétisés et pleinement caractérisés par UV-visible, spectroscopie RMN et spectroscopie de masse ou micro-analyse. A noter, le complexe de Pd est peu soluble dans les solvants classiques.

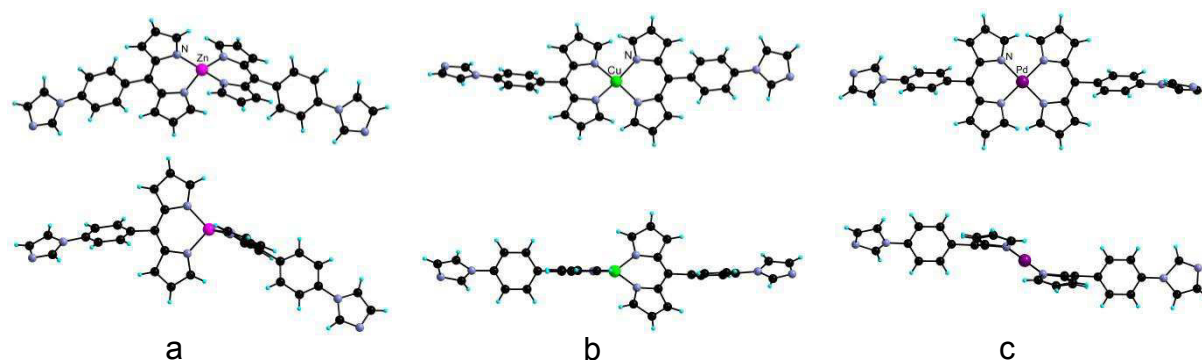


Figure III.19 : Structures cristallines des métallatectons **Zn(dpm-Ph-imid)₂** (a), **Cu(dpm-Ph-imid)₂** (b) et **Pd(dpm-ph-imid)₂** (c). Deux vues sont représentées pour pouvoir appréhender la géométrie des différents complexes. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

⁹⁶ Thèse de Dmitry Pogozhev 2010, Université de Strasbourg.

Tous les métallatectons ont pu être cristallisés et leurs structures cristallines ont été déterminées par diffraction des rayons X (voir **Figure III.19**).

Les environnements des centres métalliques au sein des complexes et les distances M-N sont proches de ceux observés pour les métallatectons analogues $M(\text{dpm-4py})_2$ précédemment synthétisés. Une différence majeure réside cependant dans la présence d'un groupement coordinant imidazolyl. Ainsi, différents rotamères doivent être considérés en raison de la rotation possible autour de la liaison C-N entre le phényle et l'imidazole. En fonction de l'orientation des atomes d'azote périphériques des deux groupements imidazolyls, ces complexes peuvent adopter différentes conformations allant de *syn* à *anti*. Cela ne devrait pas entraîner de variation majeure de la connectivité mais pourrait avoir une influence sur la géométrie et la forme des grilles. Par ailleurs, la présence du connecteur phényle accroît la taille des métallatectons et devrait permettre l'augmentation des dimensions des grilles.

III.1.e Formation des M'MOFs $[[M(\text{dpm-Ph-imid})_2]_2\text{CdCl}_2]$

Comme précédemment, la diffusion de sels de CdCl_2 sur les solutions des métallatectons a permis l'obtention de monocristaux. A nouveau, des M'MOFs de type grille sont obtenus (voir **Figure III.20**).

Les monocristaux du M'MOF **[CdZn-Ph-imid]** (de formule $[[\text{Zn}(\text{dpm-Ph-imid})_2]_2\text{CdCl}_2].\text{DMF}$) ont été obtenus par diffusion d'une solution de CdCl_2 dans le MeOH sur le métallatecton **Zn(dpm-Ph-imid)₂** dans le DMF. Dans les mêmes conditions, avec le métallatecton **Cu(dpm-Ph-imid)₂**, le M'MOF **[CdCu-Ph-imid]** (de formule $[[\text{Cu}(\text{dpm-Ph-imid})_2]_2\text{CdCl}_2].\text{solvant}_x$) a été synthétisé. Enfin, la réaction similaire effectuée à partir du métallatecton **Pd(dpm-Ph-imid)₂** dans le CHCl_3 a mené au M'MOF **[CdPd-Ph-imid]** (de formule $[[\text{Pd}(\text{dpm-Ph-imid})_2]_2\text{CdCl}_2].\text{CHCl}_3$). Dans les trois cas, des molécules de solvants désordonnées sont présentes au sein des cavités et ont été "SQUEEZÉE".

Comme dans le cas des M'MOFs **[CdM-4py]**, dans les M'MOFs **[CdM-Ph-imid]**, le nœud secondaire CdCl_2N_4 est invariant et permet la formation des grilles. En raison de la disposition des sites de coordination secondaires de type imidazolyl sur les métallatectons, les grilles obtenues sont de forme rhombique mais avec des distances Cd-Cd d'environ 26 Å (contre 20 Å pour les grilles **[CdM-4py]**).

Les sphères de coordination autour des centres métalliques primaires Zn^{II} , Cu^{II} et Pd^{II} au sein des M'MOFs **[CdM-Ph-imid]** sont semblables à celles qui étaient observées pour leurs analogues respectifs **[CdM-4py]**. La grille au sein du M'MOF **[CdPd-Ph-imid]**, présente une ondulation marquée contrairement aux grilles au sein des deux autres M'MOFs. Cela résulte, encore une fois, de la sphère de coordination carrée plane du Pd^{II} qui entraîne la torsion des chélates dpm comme dans le M'MOF **[CdPd-4py]**. Cette torsion est par ailleurs amplifiée par la longueur du ligand dipyrine et par le positionnement des imidazolyles.

L'empilement des grilles dépend, comme précédemment, des systèmes de solvants utilisés ainsi que du centre métallique primaire. Dans les M'MOFs **[CdZn-Ph-imid]** et **[CdCu-Ph-imid]**, les grilles s'empilent de façon éclipée alors que dans **[CdPd-Ph-imid]**, les grilles sont triplement interpénétrées dans le plan 2D et s'empilent de façon compacte. Cette interpénétration est un phénomène couramment observé lorsque la taille des tectons employés augmente.^[97] Ces différents empilements ont une influence sur les vides accessibles au solvant, 30,9% pour **[CdZn-Ph-imid]**, 30,5% pour **[CdCu-Ph-imid]** et seulement 18,7% pour **[CdPd-Ph-imid]**.

⁹⁷ H.-L. Jiang, T. A. Makal, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2232.

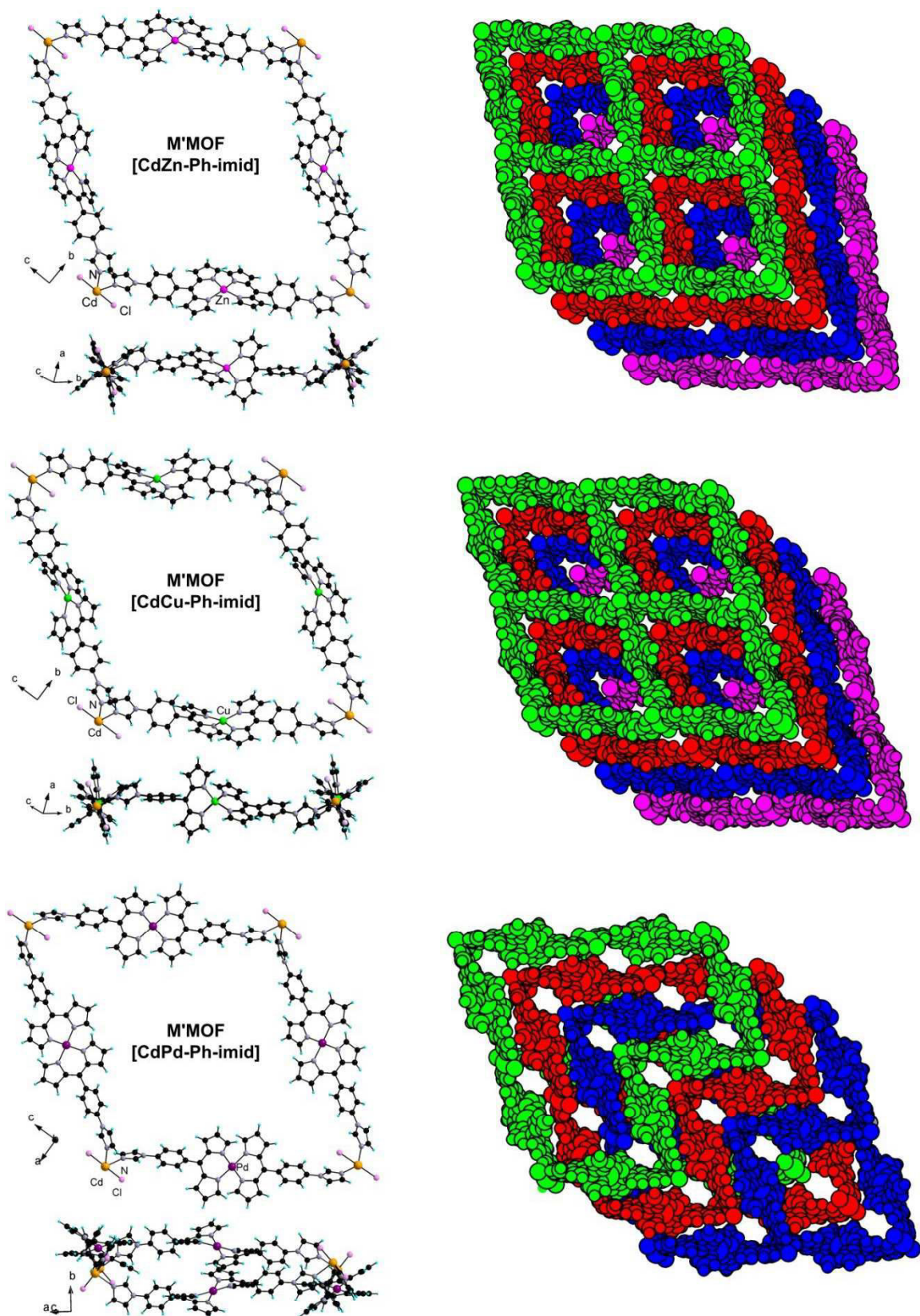


Figure III.20 : Structures cristallines des *M'MOF* [CdZn-Ph-imid], [CdCu-Ph-imid] et [CdPd-Ph-imid]. Représentation d'une portion de chacune des grilles selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées (voir **Figure III.21**) et le départ des molécules de solvant présentes dans les cavités est observé entre 30 et 200 °C avant un palier qui

précède la décomposition. De façon générale, les M'MOFs construits à partir de la dpm-Ph-imid incorporent moins de solvant en fraction massique relative par rapport à leur analogue à base de dpm-4py.

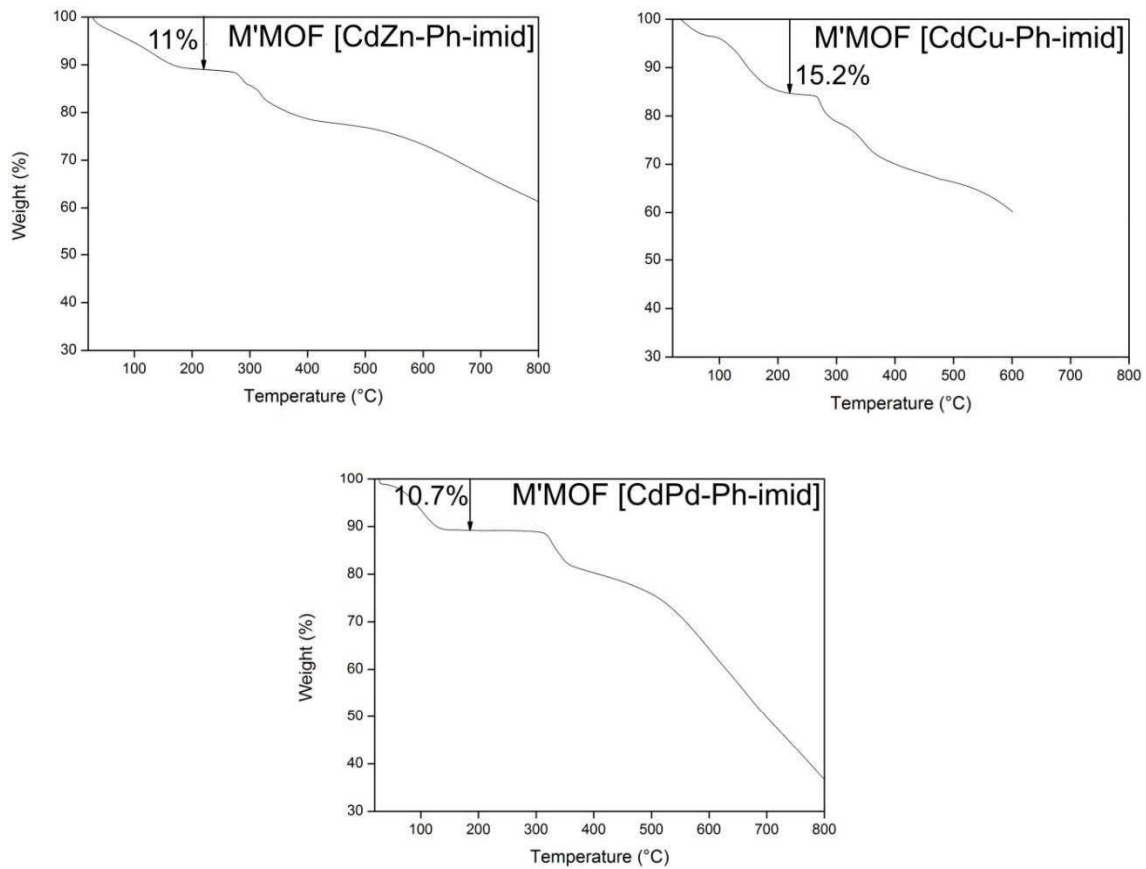


Figure III.21 : Analyse thermogravimétrique des **M'MOFs** [CdZn-Ph-imid], [CdCu-Ph-imid], et [CdPd-Ph-imid].

De façon intéressante, une expérience de diffraction sur poudre à température variable sur le **M'MOF [CdCu-Ph-imid]** a révélé que ce composé restait cristallin jusqu'à environ 200-240°C avec une diminution de la qualité cristalline (voir **Figure III.22**). Cela montre qu'il est possible de désolvater ce composé sans détruire son architecture.

Jusqu'à présent, les architectures présentées étaient du type $[[M(dpm-R)_2]_2CdCl_2]$ où M est variable (Zn, Cu, Pd) et où R est également modulable. On peut se demander si la formation de ces grilles est spécifique au centre métallique secondaire $CdCl_2$ ou s'il est possible d'utiliser d'autres nœuds métalliques secondaires.

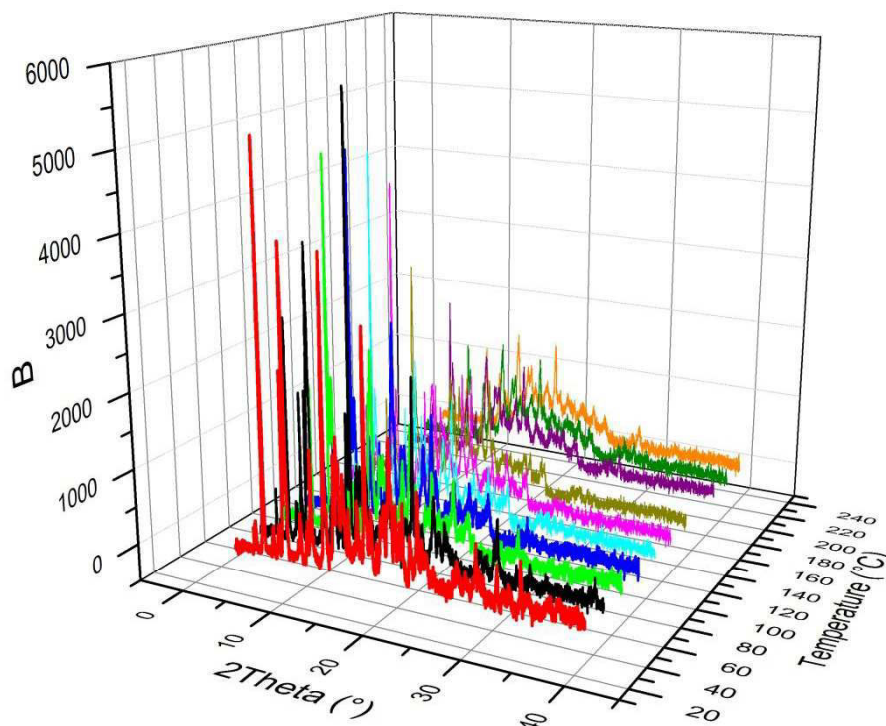


Figure III.22 : Diffraction des rayons-X sur poudre en température variable pour le **M^{II}MOF [CdCu-Ph-imid]** collecté tous les 20 °C entre 30 et 230 °C.

III.1.f Extension à d'autres nœuds métalliques secondaires

A partir de solutions du complexe **Cu(dpm-Ph-imid)₂** dans le DMF, par diffusion de sels de Cd(NCS)₂ ou de Fe(NCS)₂ dans le MeOH, des monocristaux ont pu être obtenus. La structure cristalline de la grille **[CdNCSCu-Ph-imid]** et la structure de la grille **[FeNCSCu-Ph-imid]** ont été déterminées par diffraction des rayons-X sur monocristal (voir **Figure III.23**).

Ces composés présentent à nouveau les mêmes connectivités autour des centres métalliques secondaires et s'organisent de manière similaire aux grilles analogues incorporant le CdCl₂. Leurs empilements décalés sont également similaires et les distances sont analogues (voir **Figure III.24**).

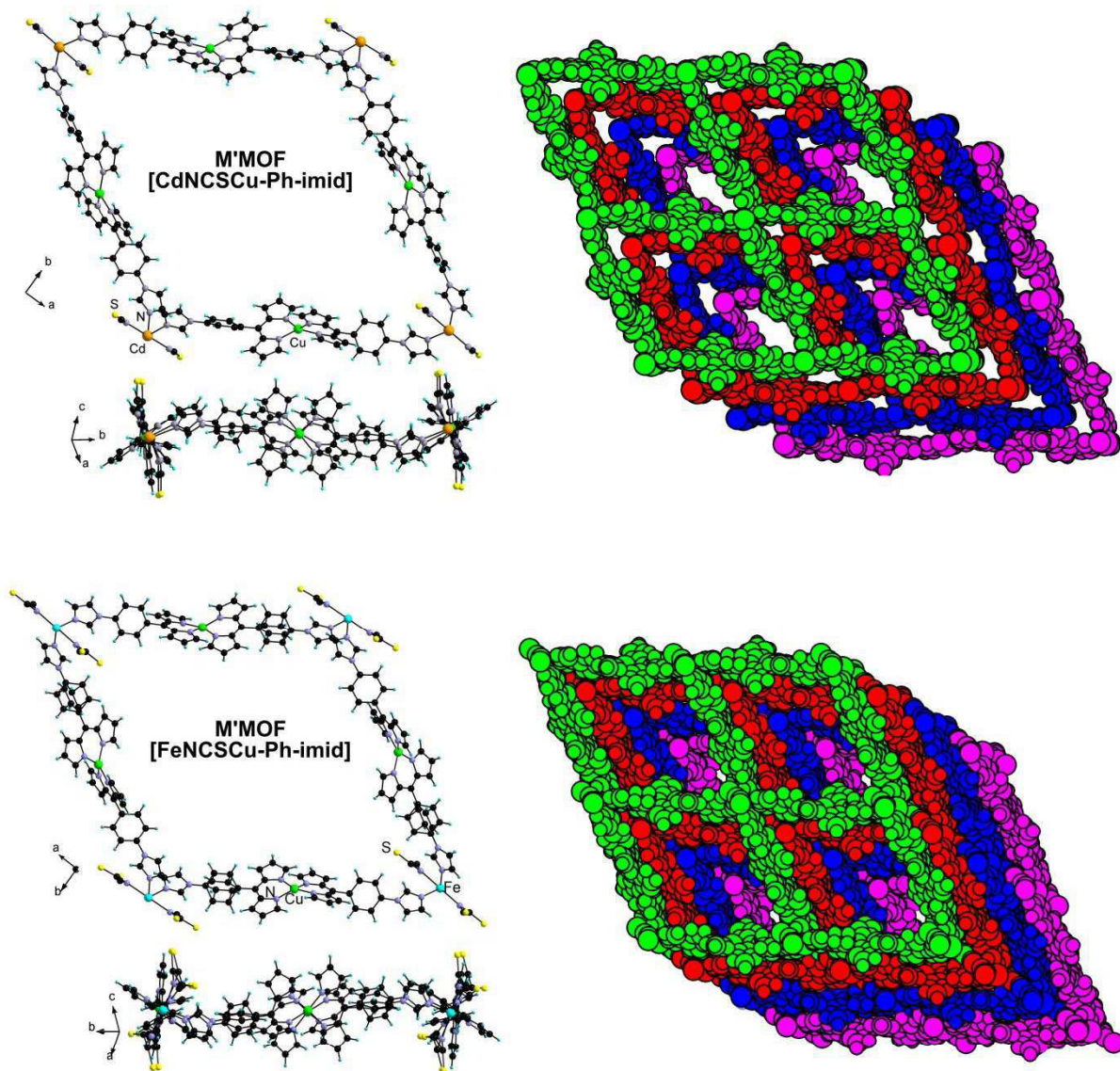


Figure III.23 : Structures cristallines des **M'MOF [CdNCSCu-Ph-imid]** et **[FeNCSCu-Ph-imid]**. Représentation d'une portion de chacune des grilles selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

M'MOFs	M-N_{dpm} (M=Zn, Cu ou Pd)	M'-N_{py/imid} (M'=Cd ou Fe)	M'---M'* (M'=Cd ou Fe) *côté de la grille
[CdZn-4py]	1,98	2,37	20,01
[CdCu-4py]	1,95	2,38	20,06
[CdPd-4py]	2,01	2,39	19,86
[CdCu-4py]-bis	1,95	2,42	20,22
[CdZn-Ph-imid]	1,97	2,32	26,50
[CdCu-Ph-imid]	1,94	2,32	26,35
[CdPd-Ph-imid]	2,02	2,32	25,30
[CdNCSCu-Ph-imid]	1,94	2,32	26,34
[FeNCSCu-Ph-imid]	1,95	2,04	25,85

Figure III.24 : Tableau récapitulatif des distances moyennes (Å) représentatives pour les M'MOFs de type grille.

Ainsi, il est possible de varier à la fois la dpm, le centre métallique primaire au sein des métallatectons $M(dpm)_2$ ainsi que le centre métallique secondaire pour concevoir et former des M'MOFs de type grille.

Concernant les propriétés physiques des M'MOFs, des mesures de luminescence à l'état solide ont montré que les composés incorporant du Zn et du Cd étaient luminescents (voir **Figure III.25**). Les spectres d'émission des M'MOFs [ZnCd] présentent un déplacement bathochrome par rapport aux spectres d'émission des complexes discrets et sont analogues aux spectres observés pour les MOFs auto-assemblés présentés dans le chapitre II (voir p.41).

Dans le cas du M'MOF [CuFeNCS-Ph-imid], du fait du centre métallique secondaire Fe^{II} coordonné par quatre groupements imidazolyls, il est probable qu'une transition de spin soit observable à basse température.^[98] Ces mesures magnétiques devraient être réalisées prochainement.

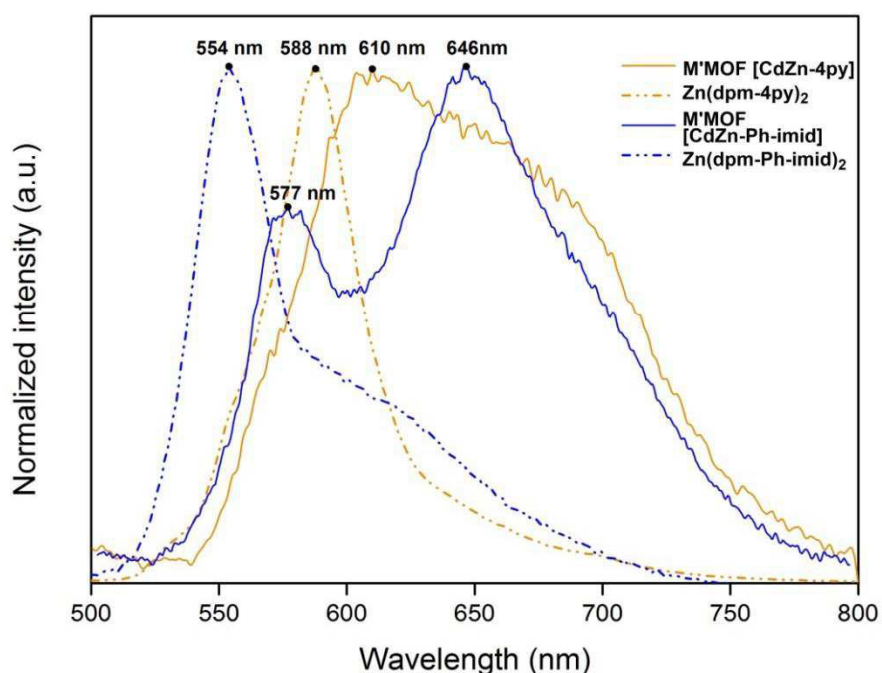


Figure III.25 : Spectre d'émission à l'état solide des complexes discrets $Zn(dpm-4py)_2$ et $Zn(dpm-Ph-imid)_2$ ainsi que des M'MOFs [CdZn-4py] et [CdZn-Ph-imid] les incorporant, pour une excitation à 430 nm.

Au final, la formation de ces architectures démontre la généralité et l'efficacité de la stratégie séquentielle appliquée aux dipyrines. Il est possible de moduler le métal primaire et le métal secondaire, de contrôler la taille des grilles et d'influer sur les empilements et sur les propriétés physiques des matériaux obtenus. Cela démontre une possibilité de programmation moléculaire et supramoléculaire inhérente aux dpms employées et met en exergue le potentiel de ces ligands pour la formation de M'MOFs. Il est également essentiel de souligner qu'en raison de la différenciation judicieuse des dipyrines, les complexes $M(dpm)_2$ synthétisés présentent une bonne stabilité et qu'aucun échange de centre métallique entre les $M(dpm)_2$ et les centres métalliques secondaires M' n'est observé au cours des processus d'assemblage.

III.2 De la stratégie séquentielle à une stratégie "one pot"

En tirant parti de la différenciation des ligands dipyrines employés, la formation de plusieurs M'MOFs de type grille a été réalisée de façon reproductible et prévisible par la voie séquentielle. Dans ce cadre, on peut se demander s'il est possible d'aller plus loin et de mettre en place la

⁹⁸ J. A. Real, A. B. Gaspar, M. Camen Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.

formation de ces mêmes grilles de manière plus directe, non plus en étapes successives, mais en une seule étape dite stratégie "one pot" (voir **Figure III.26**). Autrement dit, les dipyrroles employées sont-elles suffisamment différenciées pour se lier sélectivement aux cations métalliques primaires et secondaires au sein d'un mélange ?

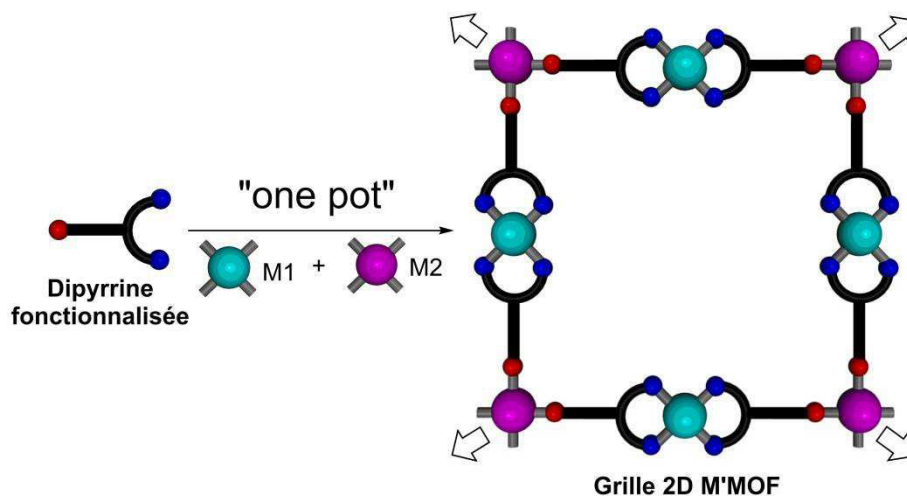


Figure III.26 : Stratégie "one pot" pour la préparation de M'MOFs de type grille basés sur des tectons présentant des sites de coordination primaires et secondaires différenciés et deux centres métalliques différents.

Expérimentalement, une telle approche en une seule étape présente un fort intérêt puisqu'elle évite d'avoir à isoler et purifier les métallatectons intermédiaires conduisant ainsi à une économie de temps, de solvants et de supports chromatographiques. Pour mettre en place cette nouvelle stratégie, les diffusions ont été réalisées entre une solution du tecton dipyrrole et une solution contenant le mélange de sels métalliques (voir **Figure III.27**).

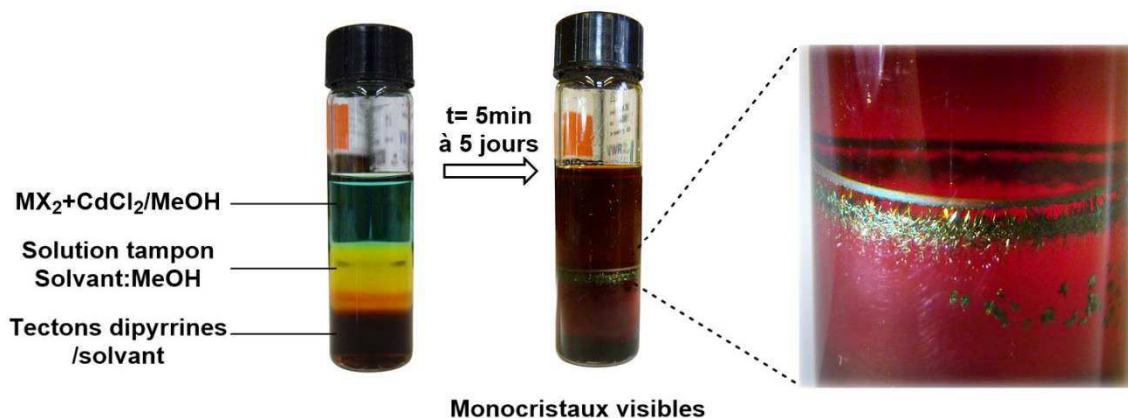


Figure III.27 : Méthode de diffusion liquide-liquide à température ambiante pour la formation d'un M'MOF par la voie "one pot" et photos à $t=0$ et à $t=5$ jours. Cet exemple provient du ligand **dpm-4py** dans le DMF avec $MX_2 = Cu(OAc)_2$.

En prenant les M'MOFs [**CdZn-4py**], [**CdCu-4py**], [**CdPd-4py**], [**CdCu-4py**]-bis, [**CdZn-Ph-imid**], [**CdCu-Ph-imid**] et [**CdPd-Ph-imid**] comme systèmes cibles, et en utilisant les dipyrroles **dpm-4py** et **dpm-Ph-imid**, la stratégie synthétique "one pot" a été testée.

Cette approche a été réalisée par diffusion lente de solutions comprenant un mélange de $CdCl_2$ et de $M(OAc)_2$ ($M=Zn, Cu, \text{ ou } Pd$) sur les solutions des tectons **dpm-4py** ou **dpm-Ph-imid** dans le DMF, le $CHCl_3$ ou le CH_2Cl_2 (mêmes systèmes de solvants que ceux utilisés pour la stratégie séquentielle). Dans chaque cas, des monocristaux ont été obtenus. La comparaison des diffractogrammes sur poudre simulés, obtenus à partir des données sur monocristal, avec les

diffractogrammes sur poudre collectés sur les échantillons préparés par voie séquentielle ou "one pot", démontre que les mêmes architectures sont formées, indépendamment de la méthode employée (voir **Figure III.28** et **Figure III.29**). En effet, les angles des pics de diffraction expérimentaux des M'MOFs obtenus par voie séquentielle ou par voie "one pot" sont similaires et superposables (rouge et bleu sur les figures).

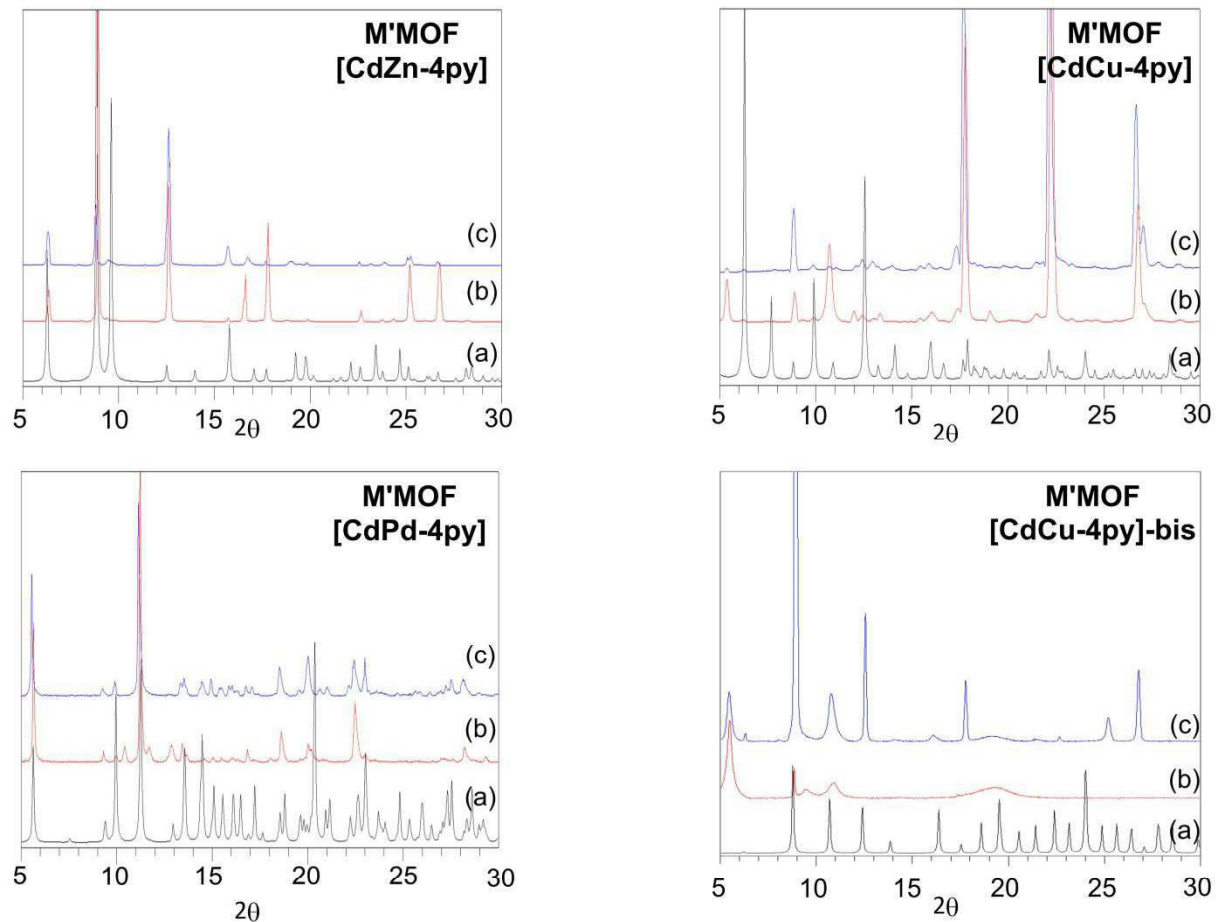


Figure III.28 : Diffractogrammes des rayons-X sur poudre pour les M'MOFs [CdM-4py]. Simulés à partir des données monocristallines (a), obtenus expérimentalement sur les échantillons cristallins préparés par voie séquentielle (b), obtenus expérimentalement sur les échantillons cristallins préparés par voie "one pot" (c). Les différences d'intensité résultent d'orientations préférentielles.

Dans certains cas, en particulier pour les systèmes au Cu^{II} [CdCu-4py] et [CdCu-4py]-bis, une désolvatation rapide des cristaux est observée une fois qu'ils sont sortis de leur solution mère. En conséquence, les diffractogrammes expérimentaux collectés sur les échantillons préparés par voie séquentielle ou par voie "one pot" correspondent mais diffèrent du diffractogramme simulé. Par ailleurs, dans le cas de [CdCu-4py]-bis, obtenu dans le système de solvants CH₂Cl₂/MeOH, l'élargissement des pics de diffraction traduit une perte de cristallinité, sans doute due à la désolvatation du M'MOF à température ambiante.

Un point intéressant à souligner^[99] concerne les légères différences d'intensités entre les diffractogrammes sur poudre obtenus par voie séquentielle et par voie "one-pot". Lors de la préparation des échantillons, les cristaux ont été déposés directement tels quels, sans traitement supplémentaire (pas de broyage). Ces différences suggèrent donc une orientation préférentielle, mais pourrait également traduire une croissance cristalline différente des faces cristallines selon la voie de synthèse employée. La croissance est probablement plus lente en "one-pot" du fait de

⁹⁹ Suggestion récente du Dr. Thomas Devic, Institut Lavoisier, Versailles.

l'augmentation graduelle de la concentration en métallatectons au cours de la diffusion et pourrait avoir un impact sur la croissance. Cela pourrait être vérifié, dans des travaux ultérieurs, par suivi visuel (vidéo) sous microscope de la croissance cristalline.

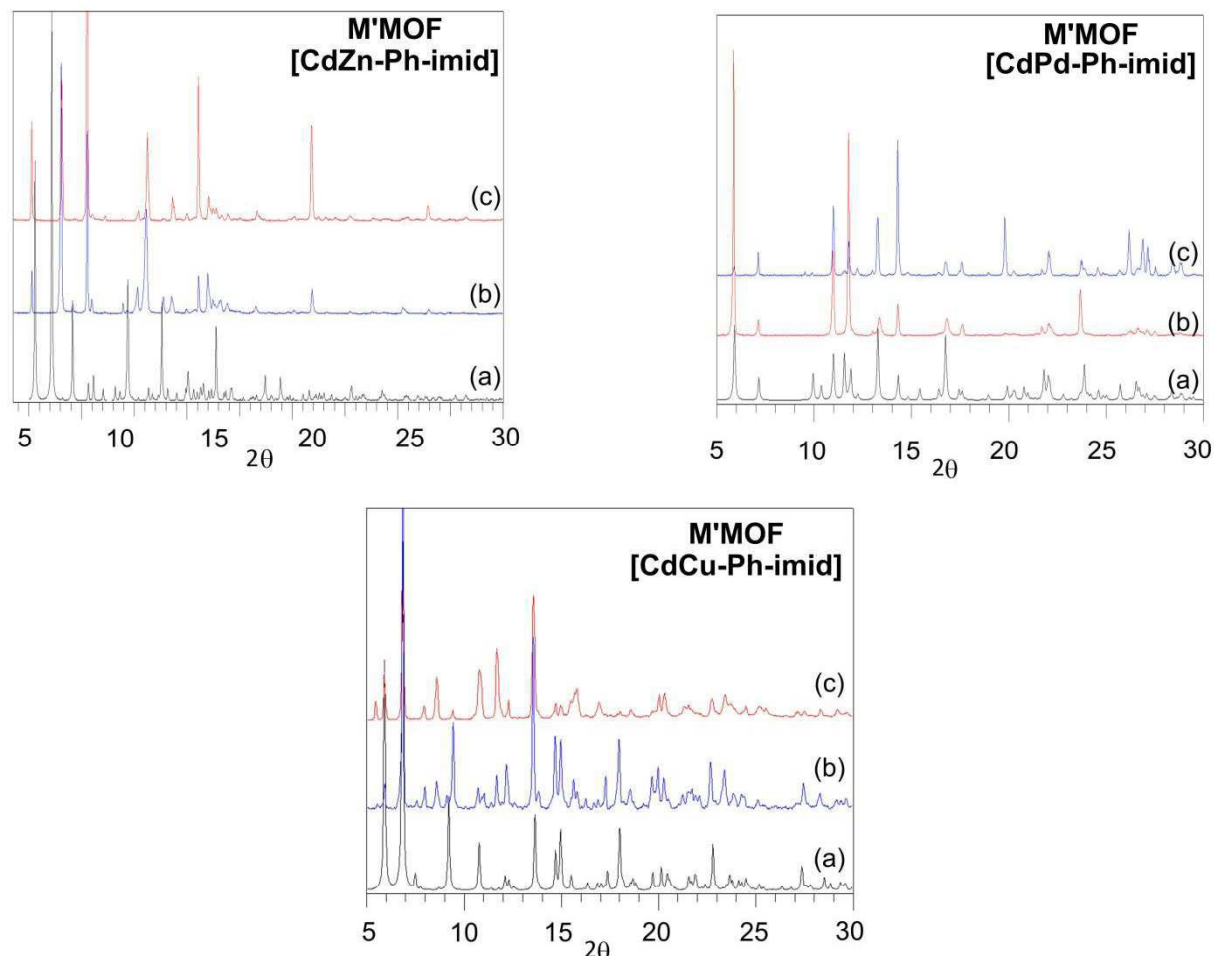


Figure III.29 : Diffractogrammes des rayons-X sur poudre pour les **M'MOFs [CdM-Ph-imid]**. Simulés à partir des données monocristallines (a), obtenus expérimentalement sur les échantillons cristallins préparés par voie séquentielle (b), obtenus expérimentalement sur les échantillons cristallins préparés par voie "one pot" (c). Les différences d'intensité résultent d'orientations préférentielles.

Afin d'éviter toute ambiguïté, les structures monocristallines provenant de chacun des monocristaux obtenus par voie "one pot" ont été re-déterminées. Toutes sont identiques aux structures obtenues par voie séquentielle.

Bien que le mécanisme détaillé de la formation de ces M'MOFs par voie "one-pot" reste indéterminé, du fait des affinités relatives des sites de coordination pour les métaux primaires et en raison de la stabilité relative des différents complexes $M(dpm)_2$ ($M=Zn, Cu, Pd, Cd$),^[100] il semble raisonnable de proposer le scénario suivant. Dans un premier temps, la génération *in situ* des métallatectons se fait par réaction avec le centre métallique primaire (Zn^{II} , Cu^{II} ou Pd^{II}) puis, dans un second temps, le pontage de ces métallatectons fraîchement formés par les centres métalliques secondaires $CdCl_2$ mène à la formation du M'MOF.

¹⁰⁰ G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, V. V'yugin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 32.

III.3 Conclusion sur la formation de M'MOFs à base de dipyrines

Ainsi, les ligands dipyrines fonctionnalisés par les groupements pyridyle (**dpm-4py**) et imidazolyl (**dpm-Ph-imid**) ont été conçus pour former des tectons divergents. En utilisant une stratégie séquentielle puis une stratégie "one pot" (voir **Figure III.30**), la synthèse de plusieurs séries de M'MOFs à architectures contrôlées de type grille a été réalisée.^[101-102] Ces deux stratégies reposent sur la différenciation des sites de coordination selon la charge (dpm monoanionique vs groupement périphérique neutre), la denticité (dpm chélate vs groupement périphérique monodentate) ainsi que sur l'affinité relative pour les différents centres métalliques employés (centre primaire ou secondaire).

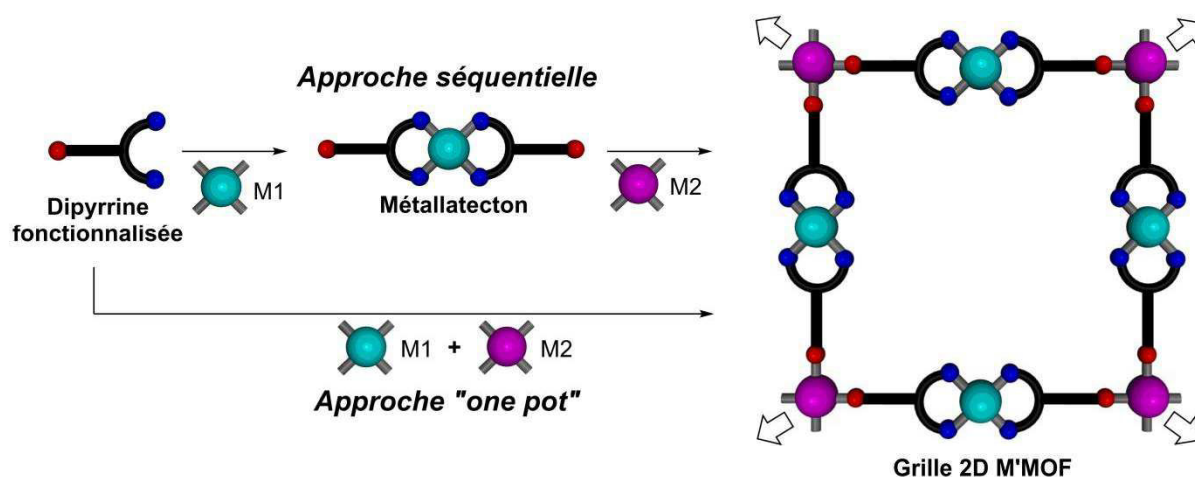


Figure III.30 : En conclusion, deux voies sont possibles pour la formation de M'MOFs de type grille à base de dipyrines : une voie séquentielle ou une voie plus directe "one pot".^[102]

M'MOF de formule $[M(dpm-R)_2]_2CdX_2(S)_n$
[CdM-R]

[CdZn-4py], R = 4py, M = Zn, M'=Cd
 [CdCu-4py], R = 4py, M = Cu, M'=Cd
 [CdPd-4py], R = 4py, M = Pd, M'=Cd
 [CdPd-4py], R = 4py, M = Pd, M'=Cd
 [CdCu-4py]-bis, R = 4py, M = Cu, M'=Cd
 [CdCu-Ph-imid], R = Ph-imid, M = Cu, M'=Cd
 [CdPd-Ph-imid], R = Ph-imid, M = Pd, M'=Cd
 [CdNCSCu-Ph-imid], R = Ph-imid, M = Cu, M'=Cd
 [FeNCSCu-Ph-imid], R = Ph-imid, M = Cu, M'=Fe

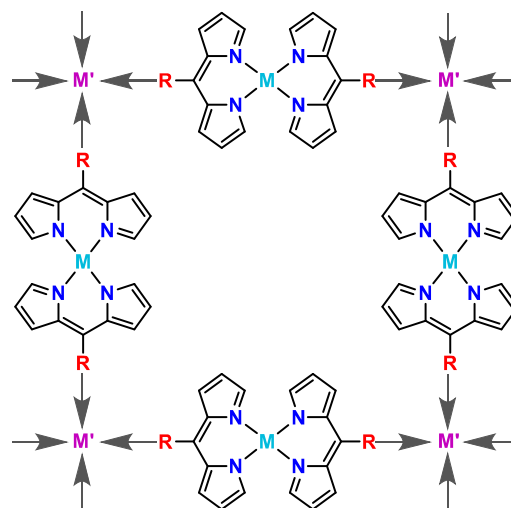


Figure III.31 : Récapitulatif : représentation schématique des M'MOFs de type grille synthétisés.

Par la stratégie séquentielle, six metallatectons discrets à base de Zn^{II} , Cu^{II} , ou Pd^{II} ont été synthétisés puis caractérisés en solution et à l'état solide par diffraction des rayons-X sur monocristal. Ces différents composés ont ensuite été combinés avec $CdCl_2$ comme source d'ion

¹⁰¹ A. Béziau, S. A. Baudron, D. Pogozhev, A. Fluck, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 10313.

¹⁰² A. Béziau, S. A. Baudron, A. Fluck, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 14439.

métallique secondaire pour former des M'MOFs. Dans ces architectures, les métallatectons sont pontés par les nœuds CdCl_2 qui agissent comme des connecteurs plans carrés. Cela mène à la formation de M'MOFs 2D de type grille dont les formes rhombiques et l'empilement dépendent de la nature des métallatectons et des solvants de synthèse inclus. En conséquence, bien que ces M'MOFs présentent la même connectivité, ils possèdent différentes tailles de cavités et de vides accessibles aux solvants. La formation de ces grilles ne se limite pas aux sels de Cd^{II} puisqu'il a été montré que des sels de Fe^{II} pouvaient également être employés comme centres métalliques secondaires. Ainsi, il est donc possible de faire varier la dpm, le métal primaire et le centre métallique secondaire au sein de ces composés.

La démonstration pas à pas de l'application de la stratégie séquentielle - de la dipyrriine fonctionnalisée, au métallatecton puis au M'MOF - peut sembler triviale, mais elle doit être située dans son contexte. Il n'existe actuellement que très peu de systèmes permettant une approche aussi directe, systématique et modulable pour la formation de M'MOFs à architectures prédéfinies. Cela s'explique notamment par la complexité d'obtention de nœuds d'interaction robustes et constants et par la difficulté à déterminer des conditions expérimentales permettant la synthèse de monocristaux de manière récurrente et reproductible. Dans le cas présent, les dipyrriines et leurs complexes semblent présenter une forte capacité d'induction de cristallisation qui permet la formation de ces systèmes 2D.

Par ailleurs, à notre connaissance, la possibilité de passer d'une stratégie séquentielle à une approche directe "one pot", tout en conservant le contrôle des architectures et la distribution des centres métalliques, n'avait pas été explorée. Dans le cas présent, les mêmes architectures sont obtenues indépendamment de la méthode employée, comme démontré par diffraction des rayons-X.

La stratégie "one pot" est, par définition, beaucoup plus simple à mettre en œuvre et évite d'isoler les métallatectons. Cela peut notamment être intéressant pour la formation de M'MOFs incorporant des complexes intermédiaires normalement peu solubles et conduit à une économie de temps et de solvant, tout en étant beaucoup plus pratique. Il faut toutefois souligner que cette stratégie est chimiquement plus complexe puisqu'elle repose sur la réaction entre trois composants différents (M, M' et tecton dpm) alors que dans la stratégie séquentielle la formation du M'MOF repose sur une réaction à deux composants différents (métallatecton et M'). Par conséquent, le fait d'obtenir les mêmes M'MOFs par l'approche directe "one pot" indique une forte programmation spécifique des différents composants impliqués dans les processus d'assemblage.

Cette stratégie directe s'avère donc une alternative prometteuse à la voie séquentielle plus largement explorée. Par ailleurs, il pourrait être intéressant de l'étendre à d'autres tectons et centres métalliques pour l'obtention de nouveaux M'MOFs. Par exemple, des tectons acétylacétonates fonctionnalisés par des groupements pyridyles ou imidazolyles devraient présenter des différenciations semblables aux dpms et des propensions à l'assemblage probablement comparables.

Par ailleurs, du fait de l'efficacité de la stratégie "one pot", il est également possible d'envisager d'utiliser cette approche pour du screening dirigé de M'MOFs. À partir de différents tectons organiques différenciés et différents mélanges incorporant plusieurs sels métalliques, il doit en effet être possible de découvrir de nouvelles architectures récurrentes et modulables.

Zip-unzip-rezip : du MOF au M'MOF

Zip-unzip-rezip : du MOF au M'MOF

IV. Zip-unzip-rezip : du MOF au M'MOF.....	79
IV.1 Vers la formation de nouveaux M'MOFs	79
IV.1.a M'MOFs à base de complexes hétéroleptiques	79
IV.1.b Stratégie du zip-unzip-rezip	82
IV.1.c Formation des métallatectons Ni(dpm) ₂ (L)	82
IV.2 Synthèse de M'MOFs de type grille : NiCd-dpm	87
IV.2.a Formation d'un nouveau M'MOF de type grille	87
IV.2.b Formation d'un M'MOF expansé	88
IV.3 Vers des M'MOFs 3D	89
IV.4 Conclusion sur la stratégie "zip-unzip-rezip"	92

IV. Zip-unzip-rezip : du MOF au M'MOF

Jusqu'à présent, les résultats obtenus ont montré la possibilité d'obtenir des M'MOFs modulables et à architectures dirigées. Pour cela, une stratégie séquentielle et une stratégie plus directe "one pot" ont été définies puis mises en œuvre. Alors que ces deux voies de synthèse passent par la formation de métallatectons discrets intermédiaires du type $M(dpm)_2$, dans ce chapitre, nous explorerons la possibilité d'utiliser les MOFs auto-assemblés décrits précédemment pour former de nouveaux métallatectons $M(dpm)_2(L)$ (où L est un ligand chélate différent des dpms) afin d'aller vers des M'MOFs.

IV.1 Vers la formation de nouveaux M'MOFs

IV.1.a M'MOFs à base de complexes hétéroleptiques

Au laboratoire, de précédents travaux avaient porté sur la formation de complexes hétéroleptiques de dipyrroles.^[103] L'intérêt de ce type de composés $M(dpm)_x(L)_y$ repose sur la possibilité de moduler leurs propriétés physiques et structurales à plusieurs niveaux et de manière relativement aisée. En effet, ils incorporent plusieurs ligands différents et il est donc possible d'obtenir une grande variété de complexes en partant de ligands simples. Plusieurs métallatectons avaient ainsi été synthétisés et des M'MOFs basés sur des sels d'argent comme centres secondaires avaient pu être obtenus (voir les exemples **Figure III.5** et **Figure III.6**, p.56 et 57).^[103]

Afin d'étendre et d'exploiter les possibilités offertes par cette chimie de coordination, différents complexes du type $Co(acac-R'_2)(dpm)_2$ (ou $R' = CH_3, CF_3$) ont été synthétisés.^[104] Par réactions des **dpm-3py** et **dpm-4py** avec les sels de $Co(acac)_2$ et de $Co(hfac)_2$, les complexes $Co(dpm-3py)_2(acac)$, $Co(dpm-3py)_2(hfac)$, $Co(dpm-4py)_2(acac)$ et $Co(dpm-4py)_2(hfac)$ ont été obtenus avec des rendements allant de 47 à 67% (voir **Figure IV.1**).

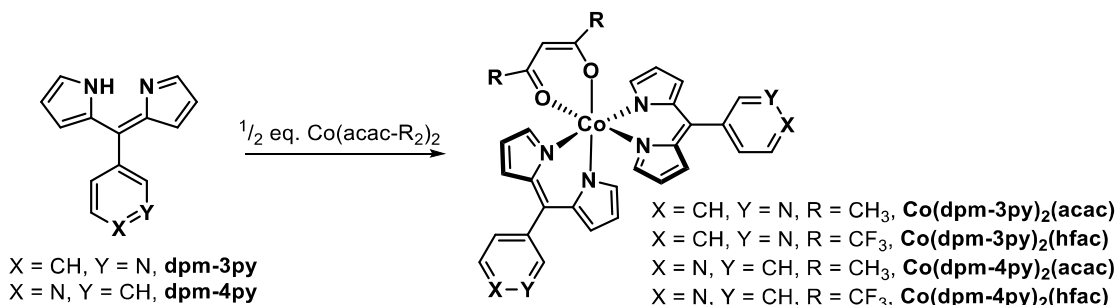


Figure IV.1 : Réaction pour la formation des métallatectons.

Ils ont pu être cristallisés par diffusion de vapeur et leurs structures ont été résolues par diffraction des rayons-X sur monocristal (voir **Figure IV.2**). Ces métallatectons incorporent un Co^{III} octaédrique coordonné par deux dipyrroles fonctionnalisées et par un ligand acac ou hfac. Ils présentent de ce fait des groupements périphériques coordinants divergents qui, de manière intéressante, présentent une flexibilité géométrique inattendue. En effet, contrairement à ce qui est souvent présumé, les complexes de coordination ne sont pas forcément des entités rigides. Or, dans le cas présent, les ligands autour du Co^{III} sont capables d'adopter plusieurs orientations relatives.

¹⁰³ (a) D. Salazar-Mendoza, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2007**, 2252. (b) B. Kilduff, D. Pogozhev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 11231. (c) A. Béziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton trans.* **2012**, *41*, 7227.

¹⁰⁴ A. Béziau, S. A. Baudron, D. Rasoloarison, M. W. Hosseini, *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 4973.

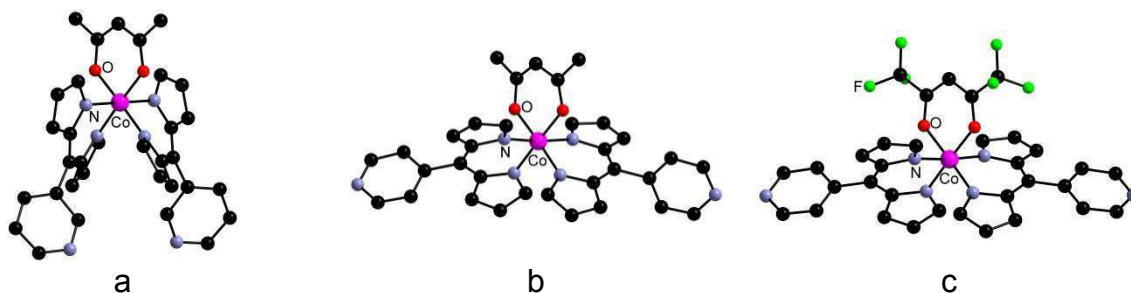


Figure IV.2 : Illustration de la flexibilité géométrique possible autour du Co^{III} . Conformation en "V" pour $\text{Co}(\text{dpm-3py})_2(\text{acac})$ (a), conformation linéaire pour $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})$ (b) et pour $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{hfac})$ (c).

L'angle relatif, adopté par les dipyrines entre elles au sein de ces complexes de Co^{III} , présente une forte variation d'un complexe à l'autre alors qu'aucune contrainte stérique ou électronique particulière n'a été introduite à dessein (voir **Figure IV.3**). Deux conformations limites ressortent : une conformation en "V" et une conformation quasi-linéaire.



Figure IV.3 : Illustration de la flexibilité et des conformations limites possibles pour ces complexes. En "V" (à gauche) ou quasi-linéaire (à droite).

On peut s'interroger sur l'organisation des M'MOFs qui résulteraient de la réaction de ces métallatectons flexibles avec un second centre métallique. Aussi, la réaction avec le CdCl_2 peut-elle mener à des grilles hétérométalliques analogues aux M'MOFs du chapitre III ?

Après plusieurs essais de diffusion de sels de CdCl_2 sur des solutions de ces métallatectons, les M'MOFs $[\text{CdCo-4py}(\text{acac})]$ et $[\text{CdCo-4py}(\text{hfac})]$, de formules $[(\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac}))_2\text{CdCl}_2](\text{DMF})$ et $[(\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{hfac}))_2\text{CdCl}_2](\text{solvant})_x$, ont été obtenus (voir **Figure IV.4**). Alors que les métallatectons sont analogues, ces composés s'organisent de façon bien différente.

Dans le cas du $[\text{CdCo-4py}(\text{acac})]$, l'architecture s'organise sous forme de chaînes 1D et peut être décrite comme la connexion entre deux métallatectons et deux centres Cd^{II} différents, alors que dans le cas du $[\text{CdCo-4py}(\text{hfac})]$, quatre métallatectons pontent quatre Cd différents et l'architecture s'organise sous forme de grilles. Autrement dit, les motifs de base peuvent être visualisés respectivement comme des métallamacrocycles [2+2] et [4+4]. Ces différences dans l'organisation résultent des conformations différentes adoptées par les métallatectons au sein des architectures puisque les nœuds secondaires CdCl_2N_4 sont similaires.

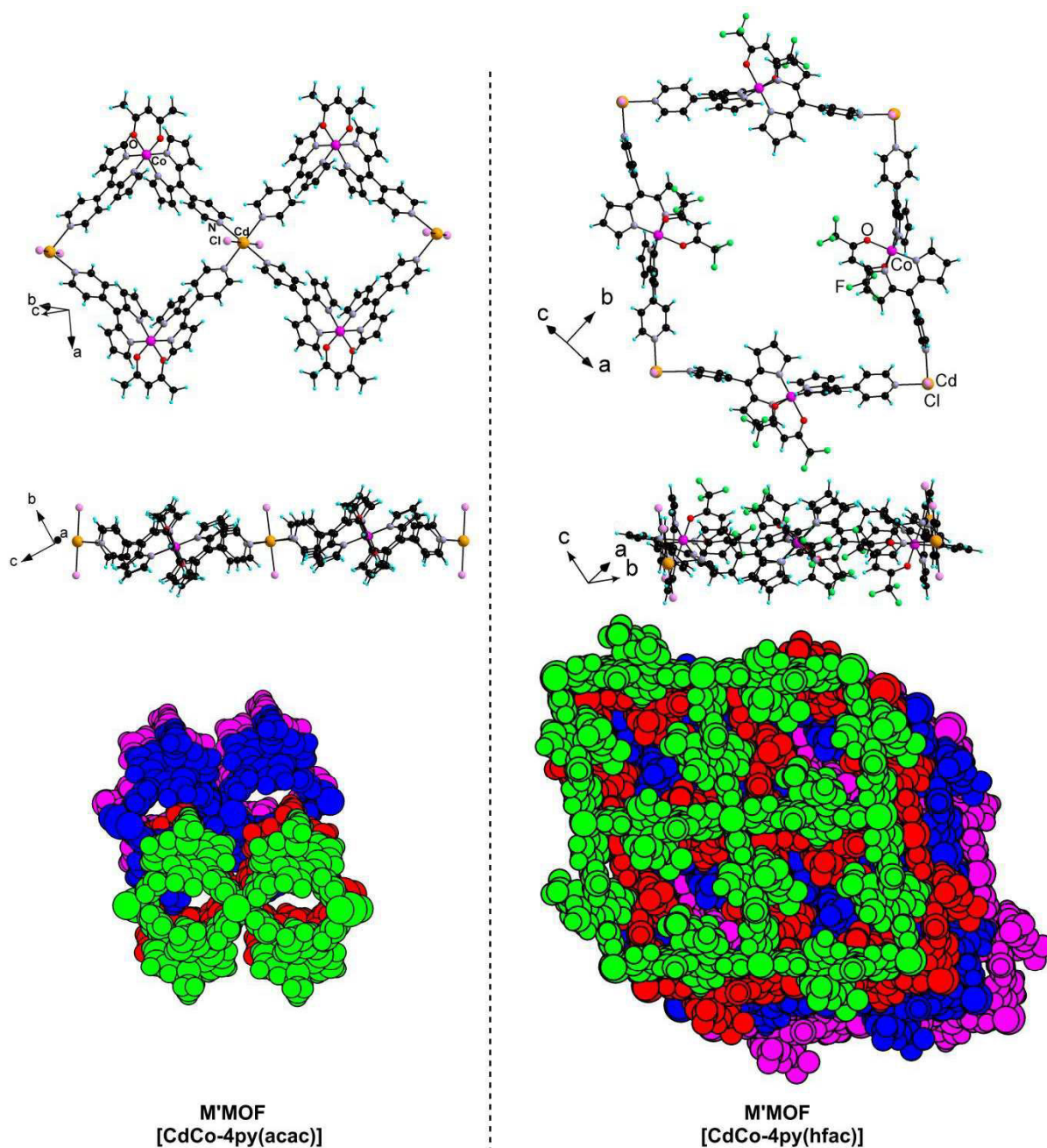


Figure IV.4 : Structure cristalline des M'MOFs **[CdCo-4py(acac)]** et **[CdCo-4py(hfac)]**. Représentation d'une portion de chacune des chaînes et des grilles selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Dans le cas du M'MOF **[CdCo-4py(acac)]**, la flexibilité des métallatectons, exposés précédemment, se retrouve et s'illustre par l'angle Npy-Co-Npy de 95° alors qu'il était de 150° dans la structure cristalline du complexe discret. Pour **[CdCo-4py(hfac)]**, l'angle formé entre les **dpm-4py** et le centre Co^{III} place les groupements périphériques **py** de façon divergente quasi linéaire en analogie avec les métallatectons M(dpm)_2 , ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cu}$). L'angle Npy-Co-Npy est de 156° soit proche des 158° du métallatecton discret. Cela permet la formation des grilles par connexion aux centres CdCl_2 de façon analogue aux grilles **[CdM-4py]** ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Pd}, \text{Cu}$) synthétisées précédemment. Leur empilement décalé forme des canaux qui, du fait des ligands **hfac**, sont décorés par des groupements fluorés. Cette particularité est intéressante puisqu'il serait possible de modifier les métallatectons $\text{Co(dpm)}_2(\text{acac-R}_2)$ lors de la synthèse, pour moduler ces groupements et envisager de modifier ainsi

les cavités. Dans ce M'MOF de type grille, des molécules de solvant sont incluses et le vide accessible au solvant calculé est de 35,1%.

A partir de ce résultat a germé l'idée qu'il devait être possible de convertir les MOFs homométalliques obtenus dans le chapitre II en des M'MOFs hétérométalliques. En effet, dans ces réseaux auto-assemblés au Ni^{II} ou au Cd^{II}, le centre métallique adopte une géométrie de coordination octaédrique occupée par deux groupements dpm et deux groupements coordinants neutres monodentates en *cis*. Il semble donc possible de remplacer ces derniers par des ligands externes chélates (L), pour former des métallatectons du type $M(dpm)_2(L)$ (M=Cd ou Ni) analogues au métallatecton $Co(dpm-4py)_2(hfac)$.

IV.1.b Stratégie du zip-unzip-rezip

Dans ce but, la stratégie "zip-unzip-rezip" (ou assemblage-désassemblage-réassemblage), dont les différentes étapes sont présentées sur le schéma ci-dessous, a été explorée (voir Figure IV.5).

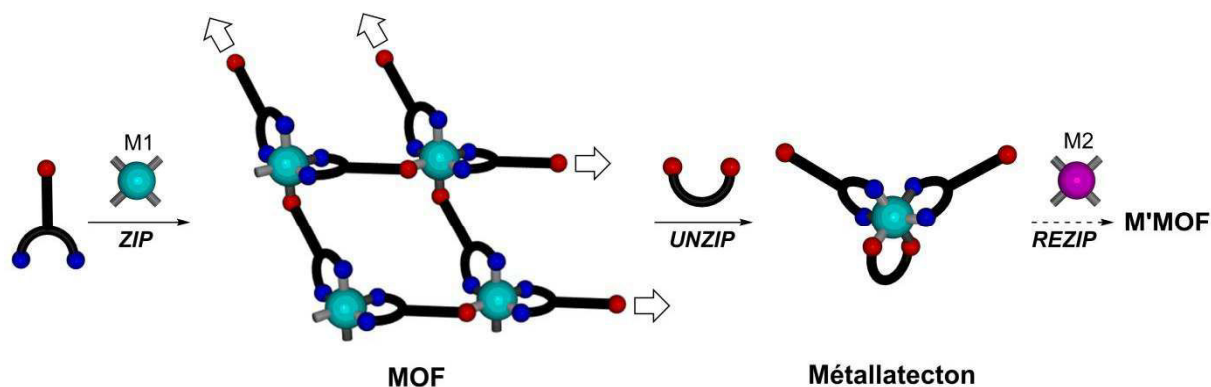


Figure IV.5 : Stratégie pour la conversion de MOFs homométalliques en des M'MOFs hétérométalliques.

Cette stratégie consiste à partir d'un MOF auto-assemblé, tel que le MOF $[Ni(dpm-4py)_2]$ précédemment synthétisé (partie II.2 p.41), et à en rompre l'architecture en utilisant un ligand externe compétiteur pour former un métallatecton. Sa réaction avec un centre métallique secondaire devrait par la suite conduire à la formation d'un M'MOF.

Cette stratégie est envisageable à condition que le ligand externe choisi soit suffisamment coordonnant pour substituer les groupements coordinants secondaires de type monodentate coordonnés sur le centre métallique. Dans cet esprit, l'utilisation de ligands polydentés semble intéressante pour mettre à profit un possible effet chélate favorisant par effets enthalpique et entropique la substitution. L'intérêt de cette méthode réside dans la possibilité d'obtenir un très grand nombre de métallatectons potentiels du fait de la disponibilité commerciale et synthétique de très nombreux ligands chélates. De plus, ceci représente une voie potentielle pour l'introduction de groupements fonctionnels au sein des réseaux.

D'un point de vue expérimental, l'approche synthétique se révèle extrêmement simple. En effet, par définition, les MOFs sont des polymères de coordination (infinis) et sont donc insolubles. Si l'étape de substitution consistant à introduire le ligand chélate externe fonctionne, un métallatecton discret - donc à priori soluble - devrait être obtenu. Ce changement de solubilité devrait être directement observable à l'œil nu lors de la synthèse en solution.

IV.1.c Formation des métallatectons $Ni(dpm)_2(L)$

Pour mettre en œuvre cette stratégie, plusieurs ligands externes peuvent être considérés. Des ligands azotés chélates apparaissent comme des candidats de choix pour substituer les

groupements monodentates neutres du type pyridyle ou imidazolyle coordonnés en *cis* et qui régissent l'assemblage des MOFs $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ ou $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$. Différents ligands commerciaux ont ainsi été choisis : la 2,2'-bipyridine (**bpy**) car c'est un ligand fortement coordonnant des plus employés en chimie de coordination et également peu cher (test de la stratégie à moindre coût) ; le cyclohexane diamine (**chd**) car il pourrait permettre d'obtenir facilement des métallatectons incluant une chiralité organique ; la 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyle (**bpy-tbu**) ou la phénanthroline (**phen**) pour l'accroissement possible de la solubilité (voir Figure IV.6).

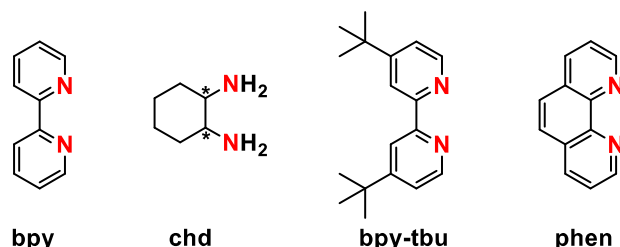


Figure IV.6 : Ligands commerciaux choisis pour tester la stratégie "unzip" de déconstruction des MOFs.

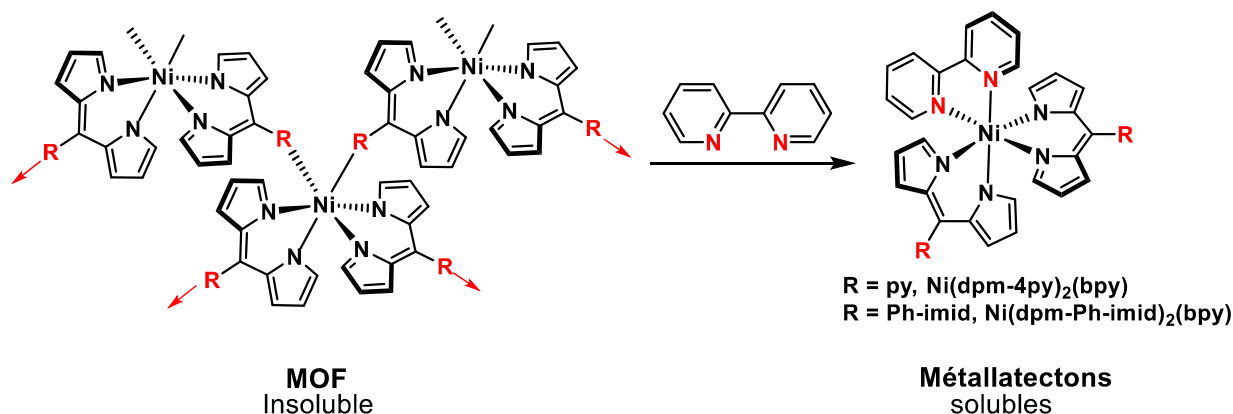


Figure IV.7 : Schéma synthétique de la formation des métallatectons $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{bpy})$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2(\text{bpy})$.

En premier lieu, la réaction entre la bpy et les MOFs $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ ou $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$ a été effectuée. Pour cela, les MOFs insolubles sont placés en suspension dans le CHCl_3 et un équivalent de bpy est ajouté. Une solution limpide est obtenue après une nuit d'agitation à température ambiante suggérant la déconstruction des réseaux et la formation des métallatectons $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{bpy})$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2(\text{bpy})$ (voir Figure IV.7). Ces complexes hétéroleptiques ont ensuite été isolés par évaporation et par lavage des poudres rouges obtenues.^[105]

Des essais de cristallisation de ces métallatectons ont permis d'obtenir la structure cristalline du $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{bpy})$ (voir Figure IV.8.b).

¹⁰⁵ Pour les différents composés basés sur du Ni^{II} , l'une des difficultés majeures est l'étape de caractérisation des produits formés. En effet, le Ni^{II} de configuration d8 est paramagnétique et empêche les caractérisations usuelles par RMN. Par ailleurs, les complexes de Ni^{II} sont particulièrement difficiles à analyser par spectroscopie de masse et par microanalyse. Certains des composés présentés n'ont ainsi pas encore été pleinement caractérisés et ne sont, par conséquent, pas décrits dans la partie expérimentale. Cependant, la conversion semble totale et leur pureté sont soutenues, d'une part, du fait des solubilités complètement différentes qui permettent l'emploi de méthodes de purification par lavage et, d'autre part, par le grand nombre de structures cristallines obtenues par la suite avec les différents analogues.

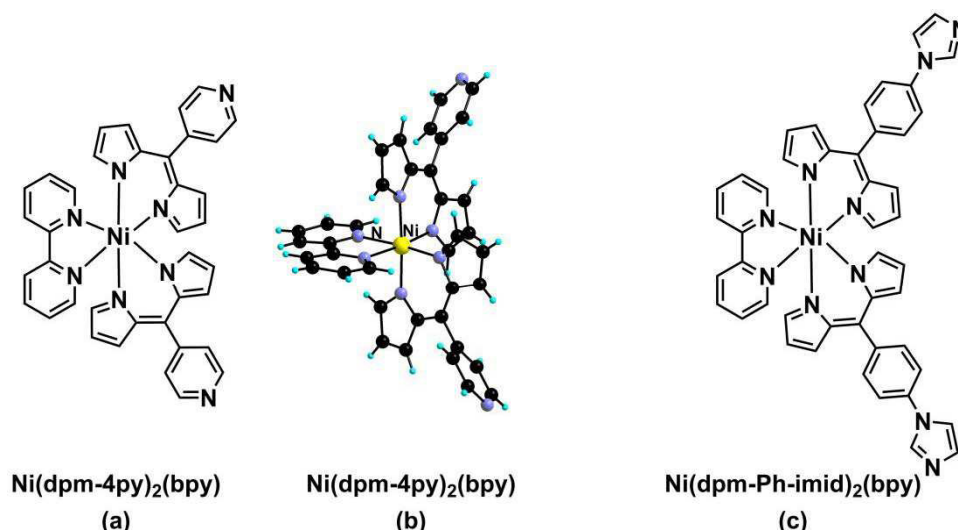


Figure IV.8 : Métallatecton **Ni(dpm-4py)₂(bpy)** (a) et sa structure cristalline (b) métallatecton formé **Ni(dpm-Ph-imid)₂(bpy)** (c). Seuls les énantiomères Δ sont représentés.

Le Ni^{II} est octaédrique et sa sphère de coordination comprend deux groupements dpms et un ligand bpy. Les groupements fonctionnels coordinants périphériques se présentent de façon divergente avec un angle Npy-Ni-Npy de 134°. Cette valeur est intermédiaire par rapport aux valeurs limites observées pour les métallatectons **Co(dpm-4py)₂(acac-R'₂)** (entre 95 et 158° pour Npy-Co-Npy).

Ces résultats confirment donc que l'étape de déconstruction "unzip" fonctionne et permet la synthèse de différents métallatectons. Le passage à l'étape "rezip" par réaction avec un centre métallique secondaire semblait donc une suite logique.

Malheureusement, malgré plusieurs essais de diffusions avec les sels CdCl₂, des monocristaux n'ont pu être obtenus. Cela peut provenir du fait que dans les systèmes de solvants usuels employés, le centre métallique secondaire est dissous dans le MeOH. Or ces deux métallatectons sont très peu solubles dans le MeOH et ont tendance à précipiter lors de la diffusion. Ainsi, l'utilisation de ces métallatectons n'a pas été explorée d'avantage et nous nous sommes tournés vers d'autres ligands externes.

Pour ce faire, la réaction du cyclohexane diamine (**chd**) (voir **Figure IV.9**) avec les réseaux **[Ni(dpm-4py)₂]** ou **[Ni(dpm-Ph-imid)₂]** a été réalisée. Ce ligand est disponible commercialement sous ses formes énantiomériquement pures R,R ou S,S et pourrait donc permettre l'introduction d'une chiralité organique au niveau des complexes. La conséquence serait l'introduction de chiralité dans les éventuels M'MOFs résultants.



Figure IV.9 : Enantiomères du cyclohexane-diamine

Par réaction, du **1S,2S-chd** avec les MOFs **[Ni(dpm-4py)₂]** et **[Ni(dpm-Ph-imid)₂]**, les métallatectons **Ni(dpm-4py)₂(1S,2S-chd)** et **Ni(dpm-Ph-imid)₂(1S,2S-chd)** correspondants ont été isolés. Le complexe **Ni(dpm-4py)₂(1S,2S-chd)** a pu être cristallisé par diffusion de vapeur et le

monocristal isolé cristallise dans le groupe d'espace chiral $C222_1$ et incorpore le complexe chiral Δ - $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{1S,2S-chd})$ (voir Figure IV.10).

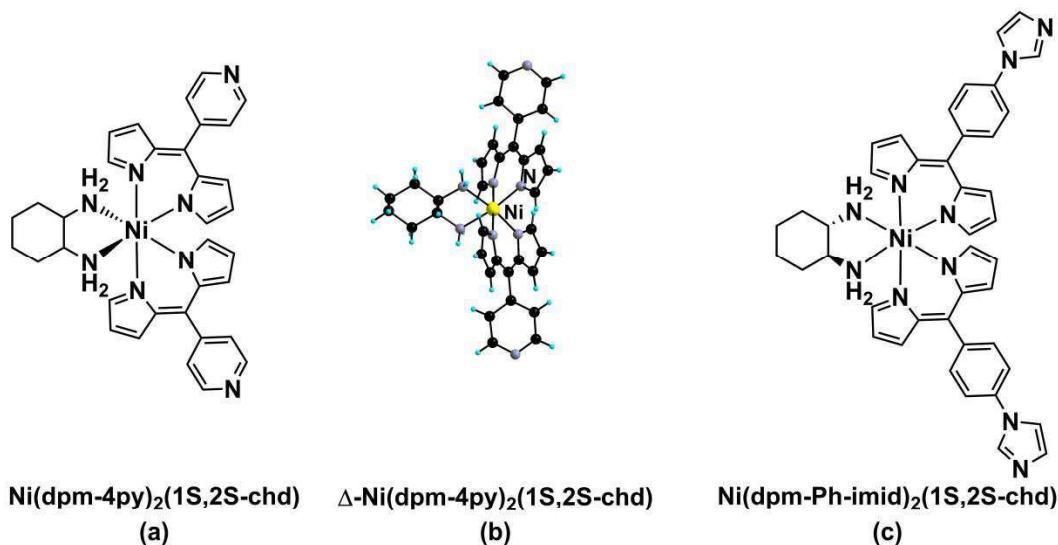


Figure IV.10 : Métallatecton $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{1S,2S-chd})$ (a), structure cristalline d'un cristal $\Delta\text{-Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{1S,2S-chd})$ (b) obtenu par diffusion de vapeur à partir de (a) et métallatecton $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2(\text{1S,2S-chd})$ (c).

A nouveau le nickel présente une sphère de coordination octaédrique qui place les groupements pyridyles de manière divergente quasi-linéaire. Cette fois, on constate que la conformation dans $\Delta\text{-Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{1S,2S-chd})$ est bien plus ouverte avec un angle Npy-Ni-Npy de 158° et une longueur de liaison Ni-N_l légèrement plus longue (voir Figure IV.18 p.92). Ce nouveau résultat suggère qu'en fonction du ligand chélate employé, l'orientation des dipyrines périphériques peut varier.

A nouveau, les différents essais de cristallisation à partir de ces métallatectons et de sels de Cd^{II} , n'ont pas permis l'obtention de M'MOFs. En effet, lors de la diffusion, des monocristaux apparaissent mais ceux-ci correspondent aux MOFs auto-assemblés initiaux $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ ou $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$. Cela traduit une décoordination du chélate chd dans ces conditions de diffusion (DMF/MeOH , $\text{M}=\text{CdCl}_2$), ce qui mène au réassemblage des MOFs. Cet échec dans la mise en œuvre de la stratégie reste cependant intéressant et instructif en soi puisqu'il traduit une nouvelle possibilité d'obtenir les MOFs auto-assemblés à partir de métallatectons hétéroléptiques solubles. Par ailleurs, cela démontre que le ligand chd permet bien l'obtention de métallatectons mais qu'il n'est pas assez fortement lié au centre métallique primaire pour permettre la formation de M'MOFs dans les conditions utilisées. A ce stade, l'utilisation de ligands possédant un pouvoir coordiant supérieur semble nécessaire.

Pour tester cette hypothèse, les ligands bpy-tbu et phen ont été employés pour leur coordination analogue aux bpy et leur meilleur pouvoir solubilisant. A partir $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$, les métallatectons $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{bpy-tbu})$, $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2(\text{bpy-tbu})$, $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{phen})$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2(\text{phen})$ ont été synthétisés (voir Figure IV.11).

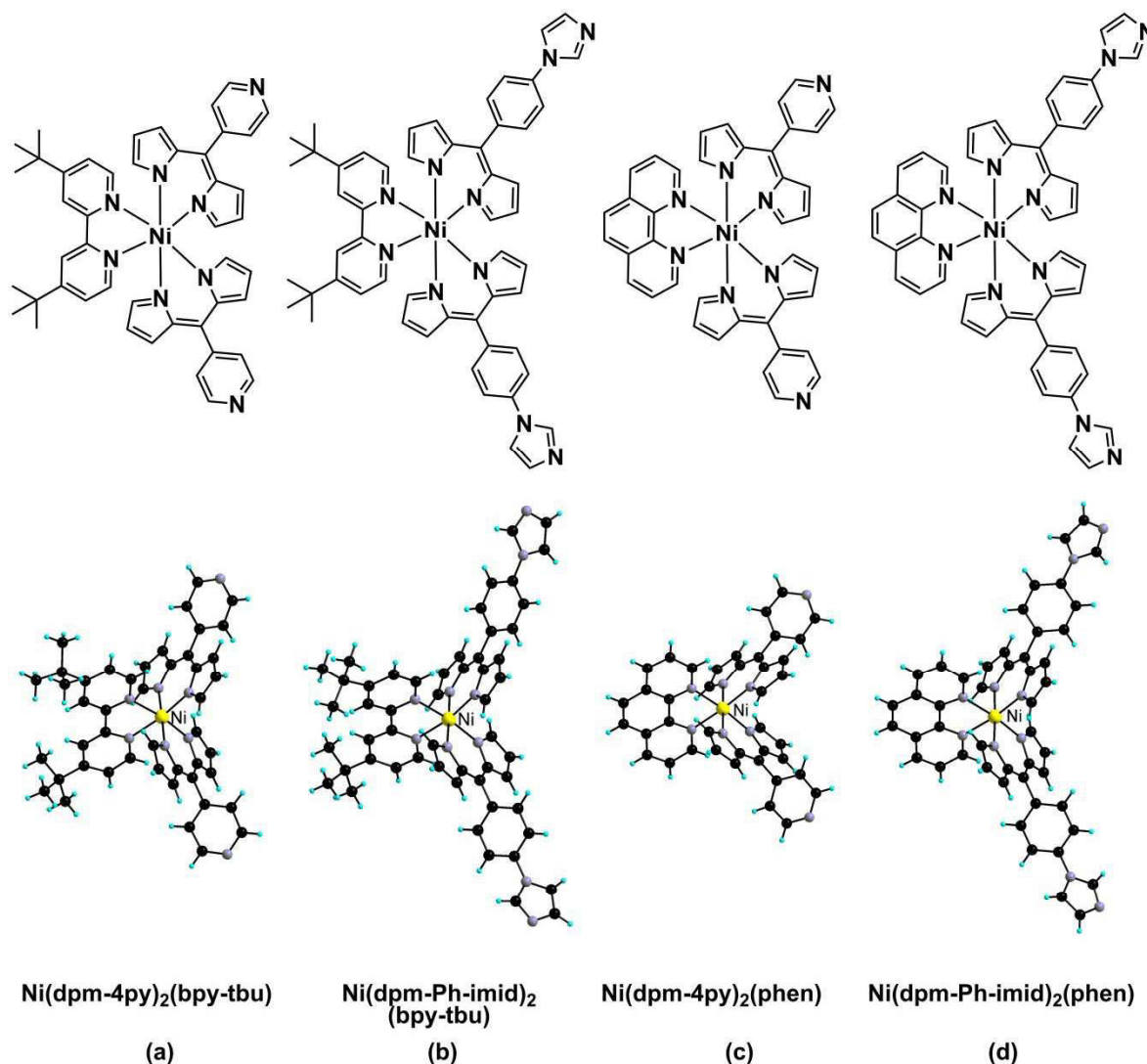


Figure IV.11 : Métallatectons **Ni(dpm-4py)₂(bpy-tbu)** (a), **Ni(dpm-Ph-imid)₂(bpy-tbu)** (b), **Ni(dpm-4py)₂(phen)** (c), **Ni(dpm-Ph-imid)₂(phen)** (d) et leurs structures cristallines. Seuls les énantiomères Λ sont représentés (Δ et Λ sont présents au sein des cristaux) et les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Encore une fois, la formation des métallatectons est effective et des monocristaux de chacun des composés ont été obtenus par diffusion de vapeur. Leurs structures cristallines révèlent des conformations également variables (angles Npy-Ni-Npy de 131, 138, 109 et 121° respectivement) mais avec des distances N-Ni similaires comparables à **Ni(dpm-4py)₂(bpy)** (voir **Figure IV.18** p.92). Il faut souligner que les distances Ni-N_{dpm} sont plus courtes que les distances Ni-N_{ligand}, en accord avec la force des liaisons au sein de ces composés (coordination anionique vs neutre), de manière similaire aux composés **Co(dpm)₂(acac-R₂)** et aux complexes **Ru(dpm)(bpy)₂** rapportés dans la littérature.^[106] Comme espéré, tous ces composés présentent une solubilité supérieure dans le MeOH comparés aux métallatectons précédents. Ils peuvent donc être employés pour des réactions avec des centres métalliques secondaires.

¹⁰⁶ (a) S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 13. (b) J. D. Hall, T. M. McLean, S. J. Smalley, M. R. Waterland, S. G. Telfer, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 437. (c) G. Li, L. Ray, E. N. Glass, K. Kohnir, A. Khoroshutin, S. I. Gorelsky, M. Shatruk, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1614.

IV.2 Synthèse de M'MOFs de type grille : NiCd-dpm

IV.2.a Formation d'un nouveau M'MOF de type grille

Par réaction de diffusion d'une solution de CdCl_2 dans le MeOH sur une solution du métallatecton $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{phen})$ dans le DMF, des monocristaux du M'MOF $[\text{CdNi-4py}(\text{phen})]$ de formule $[(\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{phen}))_2\text{CdCl}_2] \cdot (\text{DMF})_2(\text{H}_2\text{O})$ ont été obtenus (voir **Figure IV.12**). Ce résultat confirme que la stratégie "zip-unzip-rezip" fonctionne et permet bien de convertir un MOF en M'MOF.

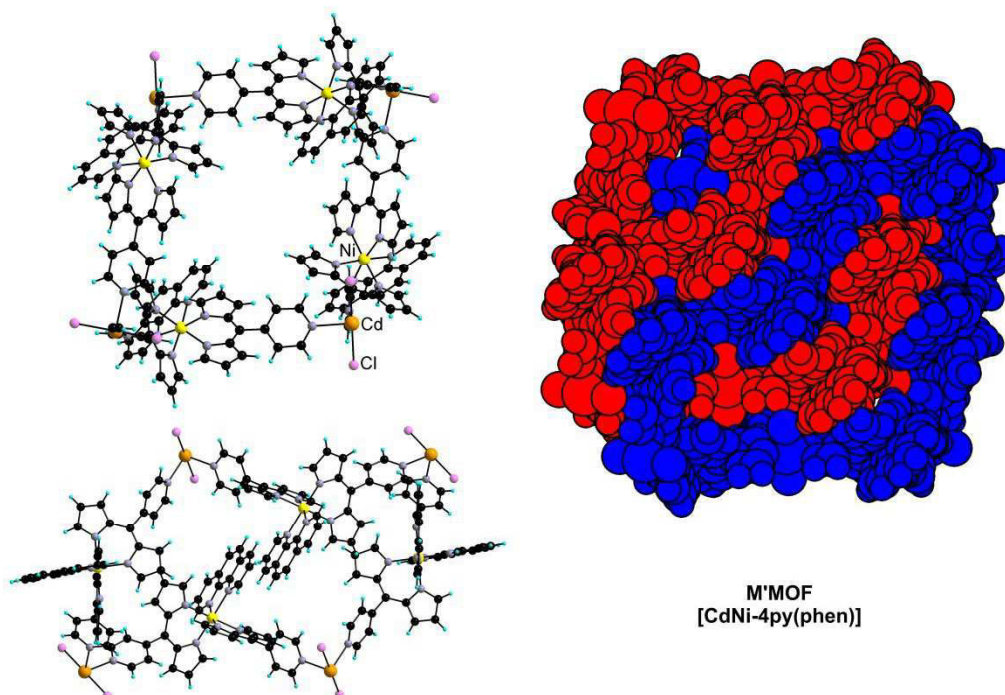


Figure IV.12 : Structure cristalline du M'MOF $[\text{CdNi-4py}(\text{phen})]$. Représentation d'une portion de chacune des grilles selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Dans ce composé, bien que le métallatecton de départ ne soit pas linéaire, le M'MOF obtenu s'arrange à nouveau sous la forme de grilles. A la fois les métallatectons Δ et Λ sont présents au sein d'une grille et l'architecture s'organise autour d'un nœud CdCl_2 tétracoordiné par les groupements pyridyles de quatre métallatectons différents avec un arrangement [4+4]. Ce composé est donc un analogue des M'MOFs de type grille obtenus à partir des métallatectons $\text{M}(\text{dpm})_2$ (voir p.62 et p.67). Les grilles sont doublement interpénétrées et, en raison de l'orientation divergente en "V" des métallatectons, les plans présentent une ondulation marquée. La structure du métallatecton $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{phen})$ au sein du M'MOF varie très peu par rapport à sa structure dans le complexe discret (angle Npy-Ni-Npy de 111° et distances analogues). La distance entre les centres Cd est ici de $16,5 \text{ \AA}$ contre environ 20 \AA pour les M'MOFs de type grille $[\text{CdM-4py}]$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Pd}$). Dans ce composé, le vide accessible aux solvants est de $30,1\%$.

Ce résultat permet de constater que la formation de M'MOFs de type grille ne se limite pas aux métallatectons linéaires et est possible à partir de métallatectons coudés. Pour tenter de généraliser la stratégie, l'expansion de cette grille a été envisagée et le métallatecton $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2(\text{phen})$ a été synthétisé par réaction de la phen avec le MOF expansé $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]$. Des monocristaux ont été obtenus par diffusion de vapeur (voir **Figure IV.13**).

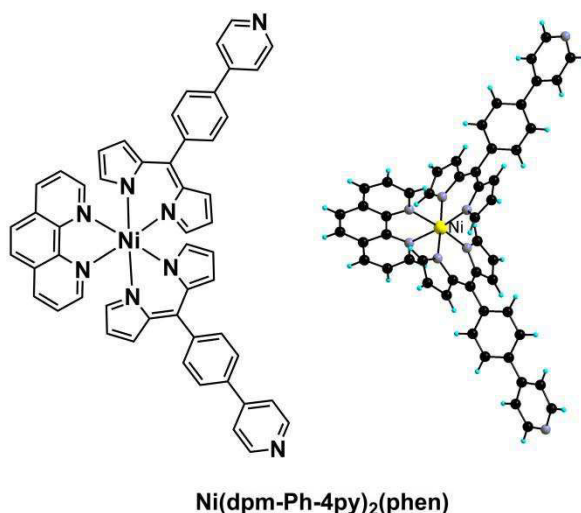


Figure IV.13 : Métallatecton **Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen)** et sa structure cristalline. Seul l'énantiomère Λ est représenté (Δ et Λ sont présents au sein du cristal) et les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Le complexe **Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen)** contient un connecteur phényle entre la partie dpm et le groupement pyridyle et mène à un métallatecton expansé. Celui-ci est légèrement plus ouvert que le métallatecton **Ni(dpm-4py)₂(phen)** (angle Npy-Ni-Npy de 120°).

IV.2.b Formation d'un M'MOF expansé

Par diffusion d'une solution de CdCl₂ dans le MeOH sur le métallatecton **Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen)** dans le DMF, le M'MOF expansé **[CdNi-Ph-4py(phen)]** (voir **Figure IV.14**) de formule **[(Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen))₂CdCl₂].(DMF)₆(H₂O)** a pu être synthétisé. L'architecture obtenue est comparable à celle du M'MOF précédent et incorpore à la fois les métallatectons Δ et Λ au sein d'une grille menant à la même ondulation que précédemment. Le métallatecton en son sein est identique au métallatecton libre avec un angle Npy-Ni-Npy de 122° et des distances M-N_{dpm} similaires (voir **Figure IV.18** p.92). En raison de la plus grande taille des métallatectons, les grilles sont expansées (distance Cd—Cd = 25.5 Å) et se retrouvent triplement interpénétrées. Le vide accessible aux solvants de 34,9% est légèrement supérieur à celui du M'MOF précédent. Cette expansion est intéressante car elle permet de moduler les cavités, d'autant plus qu'elle avait déjà été observée entre les MOFs **[Ni(dpm-4py)₂]** et **[Ni(dpm-Ph-4py)₂]** (voir **Figure II.30** p.43 et **Figure II.34** p.45) et s'applique ici pour la formation de M'MOFs.

A noter, le groupe de Cohen *et al.* avait rapporté une expansion du M'MOF de type "nid d'abeilles" présenté précédemment (voir **Figure III.5** p.56). Pour cela, le métallatecton incorporant la **dpm-4py** avait été modifié en un métallatecton incorporant la **dpm-Ph-éth-4py** (incorporant un connecteur phényl-éthynyl).^[107]

¹⁰⁷ S. R. Halper, L. Do, J. R. Stork, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15255.

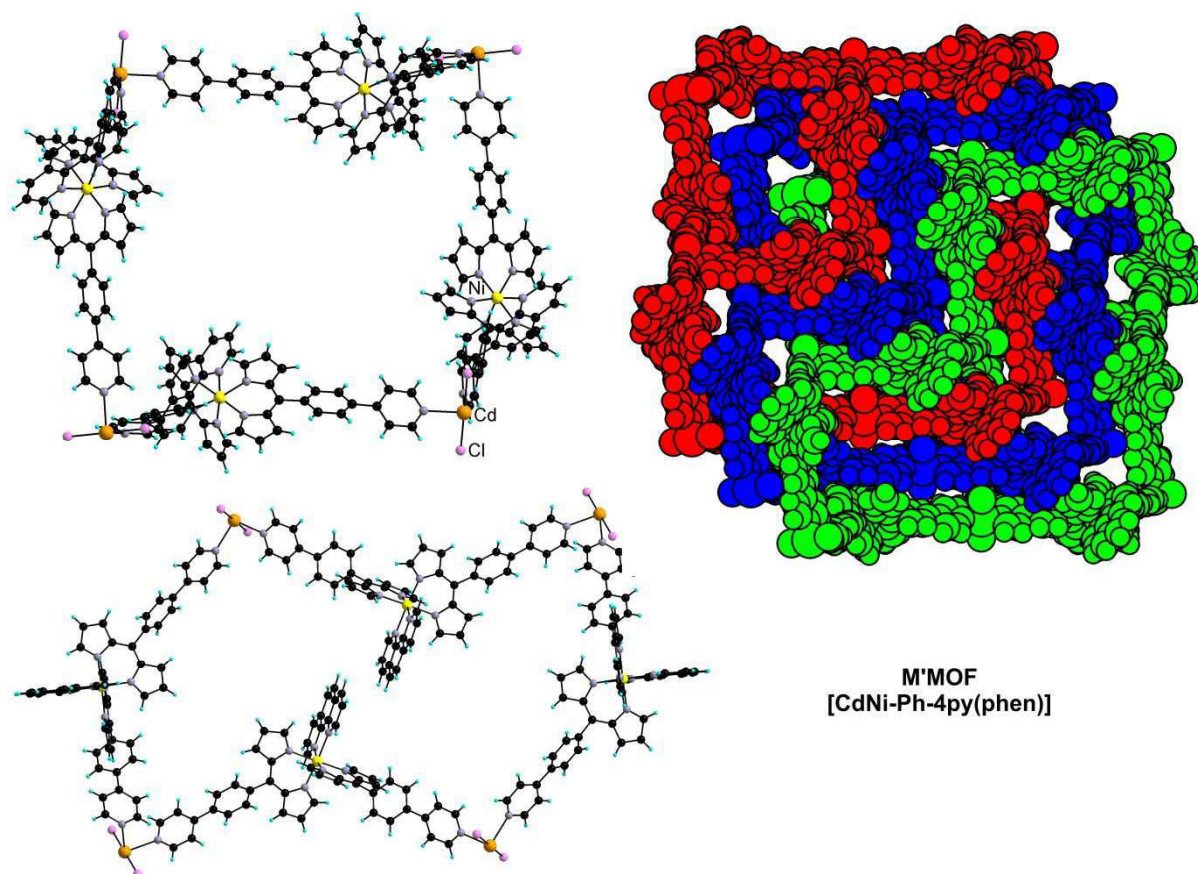


Figure IV.14 : Structure cristalline du **M'MOF [CdNi-Ph-4py(phen)]**. Représentation d'une portion des grilles selon deux directions différentes et représentation des emplacements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Ainsi, la stratégie "**zip-unzip-rezip**" permet, à partir des MOFs auto-assemblés, d'obtenir de nouveaux M'MOFs. Ces nouveaux composés sont basés sur des métallatectons hétéroleptiques et incorporent du Ni^{II} comme centre métallique primaire et du Cd^{II} comme centre métallique secondaire. L'organisation des M'MOFs synthétisés est similaire à celle des M'MOFs de type grille obtenus par voie séquentielle. Cette stratégie permet d'envisager la création d'une vaste gamme de M'MOFs qui incorporeraient différents ligands externes de différentes tailles et fonctionnalisations.

IV.3 Vers des M'MOFs 3D

A partir de la stratégie "**zip-unzip-rezip**", il est possible d'aller plus loin et de chercher à modifier profondément le type des architectures obtenues. En effet, les métallatectons formés jusqu'à présent sont du type bis-monodentate divergent mais il est tout à fait envisageable de les modifier par l'utilisation de ligands externes. En particulier, la synthèse de métallatectons présentant des pôles de coordination supplémentaires à partir des mêmes dipyrroles semble réalisable. Par l'emploi de ligands bis-chélates, l'obtention de métallatectons présentant quatre pôles de coordination périphériques au lieu de deux devrait ainsi être possible. Pour cela, les ligands commerciaux suivants présentés sur la **Figure IV.15** ont été envisagés.

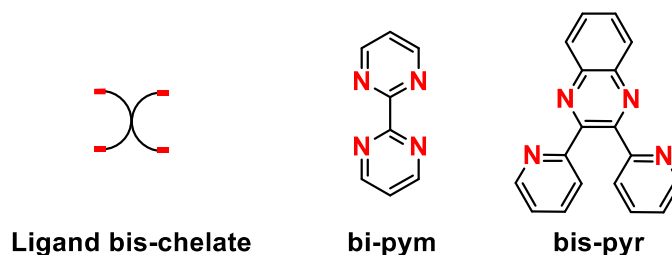


Figure IV.15 : Ligands pouvant être envisagés pour l'étape "unizp" de formation de métallatectons.

Au regard de la réactivité des ligands bpy, phen et tbu-bipy, le ligand 2,2'-bipyrimidine (**bi-pym**) a été choisi (voir figure **Figure IV.15** ci-dessus). Sa réaction avec le MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$ a permis l'obtention du métallatecton $\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym})$ qui a pu être cristallisé par diffusion de vapeur.

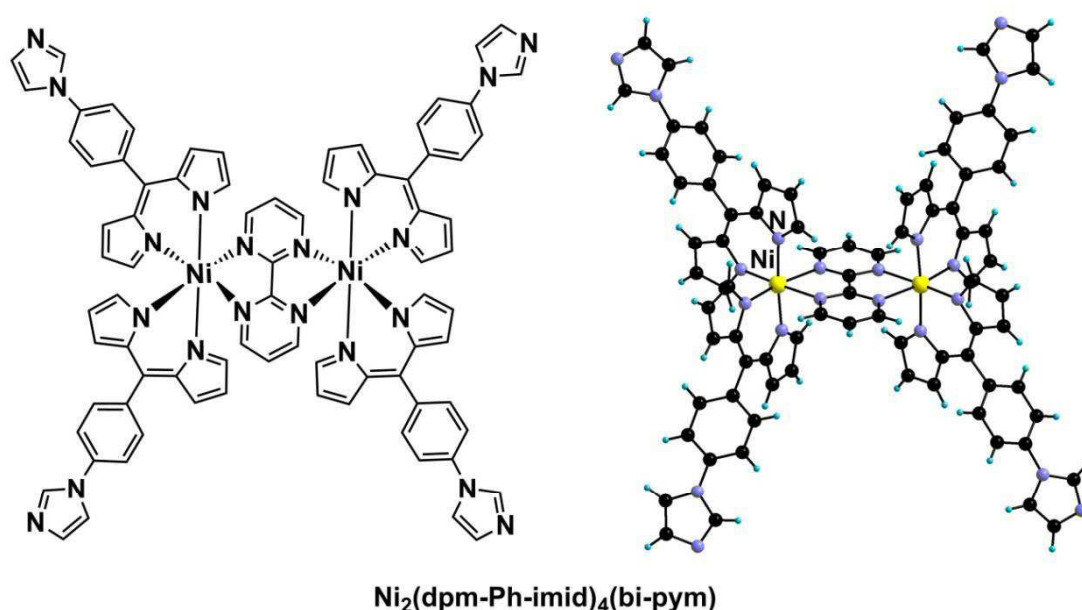


Figure IV.16 : Ligand $\text{Ni}_2(\text{dpm-ph-imid})_4(\text{bi-pym})$ et sa structure cristalline. Seul la forme achirale méso $\Delta\Lambda$ est représentée et est présente au sein du cristal. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Pour ce composé, deux centres Ni^{II} sont pontés par la bi-pym plaçant ainsi quatre groupements coordinants secondaires de façon divergente. Dans le cristal analysé, le métallatecton est présent sous sa forme *méso* incorporant la configuration Δ et Λ du Ni^{II} octaédrique. Ce composé dimérique est relativement peu soluble dans le DMF par rapport aux métallatectons précédents mais a tout de même pu être utilisé pour des réactions de diffusion en utilisant un volume de solvant plus important.

La réaction de diffusion des sels de CdCl_2 dans le MeOH sur une solution de $\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym})$ a conduit à l'obtention d'un nouveau M'MOF $[\text{CdNi}_2\text{-Ph-imid}(\text{bi-pym})]$ de formule $[\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym})\text{CdCl}_2] \cdot \text{DMF}_5 \cdot (\text{solvant})_x$ (voir **Figure IV.17**).

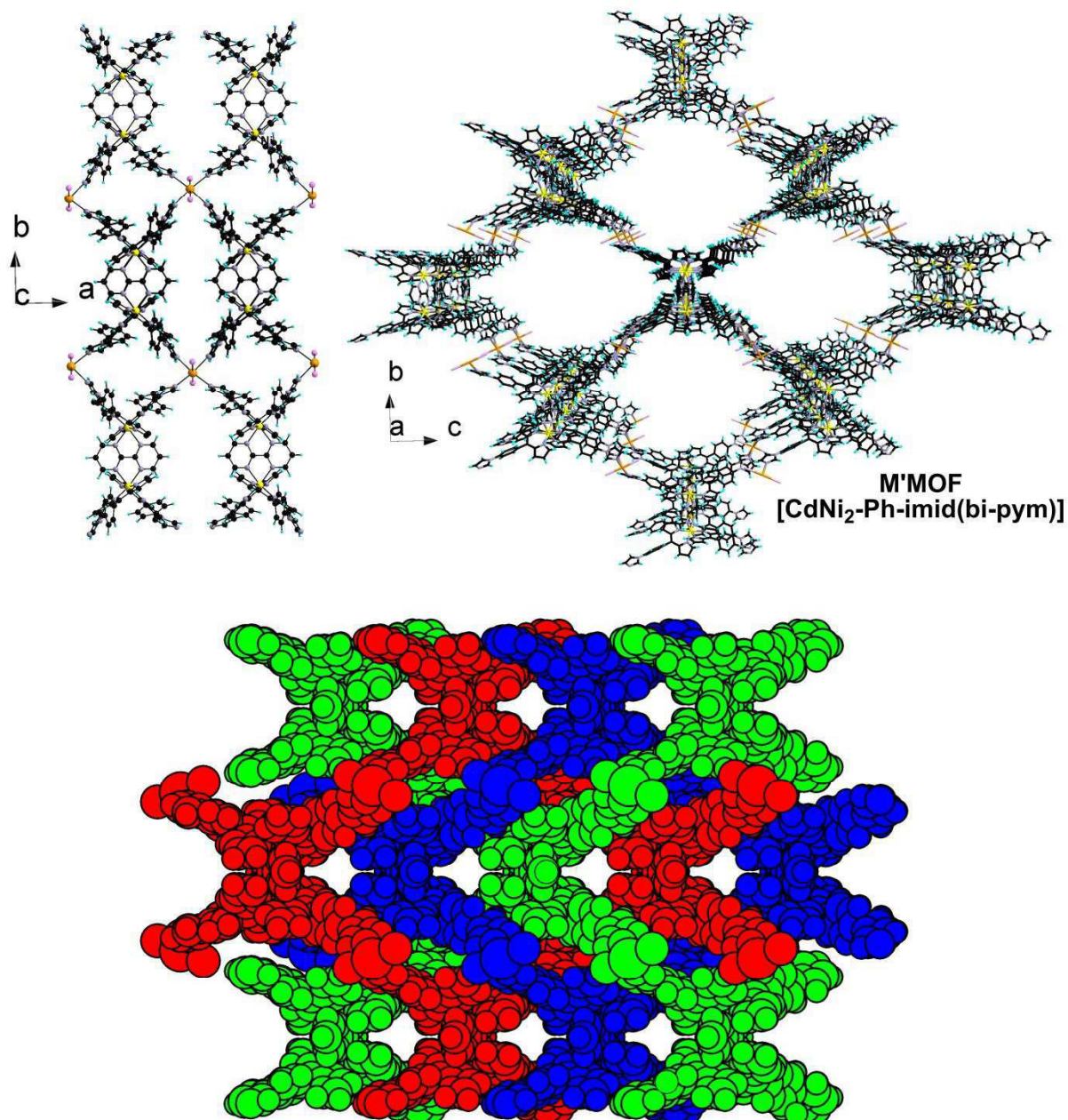


Figure IV.17 : Structure cristalline du **M'MOF [CdNi₂-Ph-imid(bi-pym)]**. Représentation selon deux directions différentes et représentation des empilements au sein des cristaux. Les molécules de solvant ont été omises par souci de clarté.

Celui-ci, contrairement aux M'MOFs 2D précédents, s'organise de façon 3D en raison du pontage des métallatectons tétradentates par les nœuds CdCl₂ plans carrés. Au sein du cristal, seul le métallatecton ΔΛ est présent. Les centres Cd sont séparés par 18,1 et 25,5 Å et les larges cavités formées par l'architecture sont occupées par deux autres réseaux en raison d'un phénomène de triple interpénétration. Par ailleurs, plusieurs molécules de solvants sont incorporées au sein du cristal et le M'MOF présente un vide accessible aux solvants de 47,8%. Le côté de la grille d'environ 23 Å (soit 23,2 Å entre deux Ni de deux métallatectons consécutifs) est à comparer au côté initial de l'architecture du MOF 3D de départ **[Ni(dpm-Ph-imid)₂]** d'environ 13 Å (distance Ni-Ni). Cette grande différence de taille découle de la modification de l'architecture et traduit la profonde transformation ici réalisée. En outre, en raison du pontage des centres Ni^{II} par la **bi-pym** au sein du métallatecton, il est possible que les propriétés magnétiques initiales (Ni isolé avec S=1 dans le MOF **[Ni(dpm-Ph-imid)₂]**) soient modifiées. En effet, la bi-pym en tant que ligand pontant conjugué coplanaire pourrait

conduire à un couplage magnétique entre les deux centres Ni (type ferromagnétique ou antiferromagnétique). Des études de magnétisme sont actuellement en cours.^[108]

Ainsi, cette dernière architecture hétérométallique a permis de démontrer qu'en utilisant la stratégie "zip-unzip-rezip", la déconstruction d'un MOF peut permettre d'obtenir de nouveaux M'MOFs de plus grande taille, de plus haute dimensionnalité et incorporant de multiples composants (M', ligands externes bis-chélates). Elle montre également que cette chimie devrait être facilement transférable à une grande variété de MOFs.

Composé	M-N _{dpm} (M=Co ou Ni)	M-N _L ou M' N _{py/imid} (M=Co ou Ni, M'=Cd)	M'---M' * (M'=Cd) *côté de la grille
Ni(dpm-4py) ₂ (bpy)	2,07	2,13	
Δ-Ni(dpm-4py) ₂ (1S,2S-dch)	2,07	2,16	
Ni(dpm-4py) ₂ (bpy-tbu)	2,08	2,13	
Ni(dpm-Ph-imid) ₂ (bpy-tbu)	2,08	2,12	
Ni(dpm-4py) ₂ (phen)	2,07	2,14	
Ni(dpm-Ph-imid) ₂ (phen)	2,07	2,14	
Ni(dpm-Ph-4py) ₂ (phen)	2,07	2,14	
Ni ₂ (dpm-Ph-imid) ₄ (bi-pym)	2,06	2,18	
M'MOF [CdNi-4py(phen)]	2,07	2,13	16,53
M'MOF [CdNi-Ph-4py(phen)]	2,07	2,15	25,48
M'MOF [CdNi ₂ -Ph-imid(bi-pym)]	2,05	2,16	18,13 ; 23,47

Figure IV.18 : Tableau récapitulatif des distances moyennes représentatives pour les composés au Ni.

IV.4 Conclusion sur la stratégie "zip-unzip-rezip"

Au cours de ce chapitre, de nouveaux M'MOFs basés sur des complexes hétéroleptiques de dipyrrines ont été synthétisés. Tout d'abord, la réaction du métallatecton **Co(dpm-4py)₂(hfac)** avec des sels de CdCl₂ a permis d'obtenir une nouvelle grille hétérométallique. Cet assemblage résulte de la flexibilité géométrique des ligands autour du Co qui permet l'obtention d'un métallatecton divergent linéaire analogue aux métallatectons M(dpm)₂ (où M = Cu, Zn, Pd). Ce résultat étend la famille des M'MOFs à base de dipyrrines en introduisant un centre métallique primaire Co^{III} au sein des réseaux et démontre également qu'il est possible d'incorporer d'autres ligands dans les grilles et permet d'envisager de moduler la fonctionnalisation des cavités.

A partir de ce résultat, nous avons pu imaginer une stratégie permettant de convertir les MOFs auto-assemblés précédemment obtenus en M'MOFs. En effet, ceux-ci étaient basés sur des centres Cd^{II} ou Ni^{II} incorporant deux dipyrrines dans leur sphère de coordination et deux groupements coordinants neutres des complexes voisins. La substitution de ces groupements par un ligand (L) semblait donc envisageable pour aller vers des complexes **M(dpm)₂(L)** (M = Ni ou Cd) analogues au métallatecton **Co(dpm-4py)₂(hfac)**.

Une stratégie "zip-unzip-rezip" a ainsi été envisagée. En partant d'un MOF auto-assemblé, l'introduction d'un ligand chélate externe compétiteur permet de former un nouveau métallatecton. Celui-ci pourra ensuite réagir avec un centre métallique secondaire pour former un M'MOF. Le déroulement synthétique de cette stratégie peut être suivi visuellement en raison du changement de solubilité des espèces mises en jeu (MOF insoluble, métallatecton soluble et M'MOF insoluble).

¹⁰⁸ En collaboration avec Guillaume Rogez-Département de Chimie des Matériaux Inorganiques- IPCMS, UMR 7504.

A partir des MOFs $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$, $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]$ et du ligand phénanthroline (**phen**), plusieurs métallatectons ont été synthétisés. Ceux-ci présentent des groupements coordinants secondaires divergents en "V". A partir des métallatectons $\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2(\text{phen})$ et $\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2(\text{phen})$, des M'MOFs ont été obtenus par réaction avec des sels de CdCl_2 . La stratégie "**zip-unzip-rezip**" est viable et permet d'obtenir de nouveaux M'MOFs. Par ailleurs, ces composés s'organisent à nouveau sous forme de grilles, élargissant encore la famille des réseaux hétérométalliques de type grille à base de dipyrines (voir **Figure IV.19**).

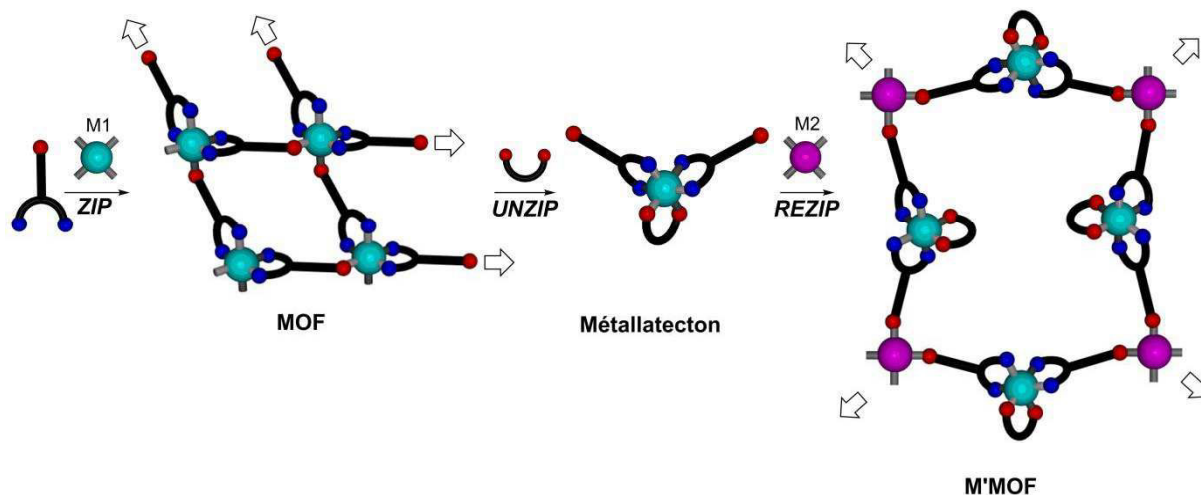


Figure IV.19 : Stratégie "zip-unzip-rezip" : formation de grilles M'MOFs.

Cette stratégie a ensuite été employée avec d'autres ligands. En particulier, à partir d'un ligand bis-chélate, elle a permis de former un métallatecton présentant un nombre supérieur de sites de coordination périphériques. Le métallatecton $\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym})$, incorporant la bipyrimidine (**bi-pym**) ainsi synthétisé, a ensuite mené par réaction avec des sels de CdCl_2 à un M'MOF 3D $[\text{CdNi}_2\text{-Ph-imid}]$ qui incorpore des centres Ni^{II} pontés.

Au final, cette stratégie démontre les nombreuses possibilités dans la conception de M'MOFs à partir des dipyrines. De la formation de MOFs homométalliques à des M'MOFs 2D à la formation de M'MOF 3D, la modularité est grande et différents centres métalliques primaires et secondaires ainsi que différents ligands externes peuvent être employés.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

V. Conclusions et perspective	97
V.1 Conclusion	97
V.2 Perspectives.....	100

V. Conclusions et perspectives

V.1 Conclusions

Le cœur de ce travail de thèse s'articule autour de la définition et de la mise en oeuvre de plusieurs stratégies permettant de diriger la formation de matériaux organisés à l'échelle moléculaire. Dans ce cadre, de nouveaux réseaux de coordination homo (**MOF**) ou hétérométalliques (**M'MOFs**) (voir **Figure V.1**) ont pu être synthétisés de manière contrôlée à partir des ligands dipyrines (**dpms**).

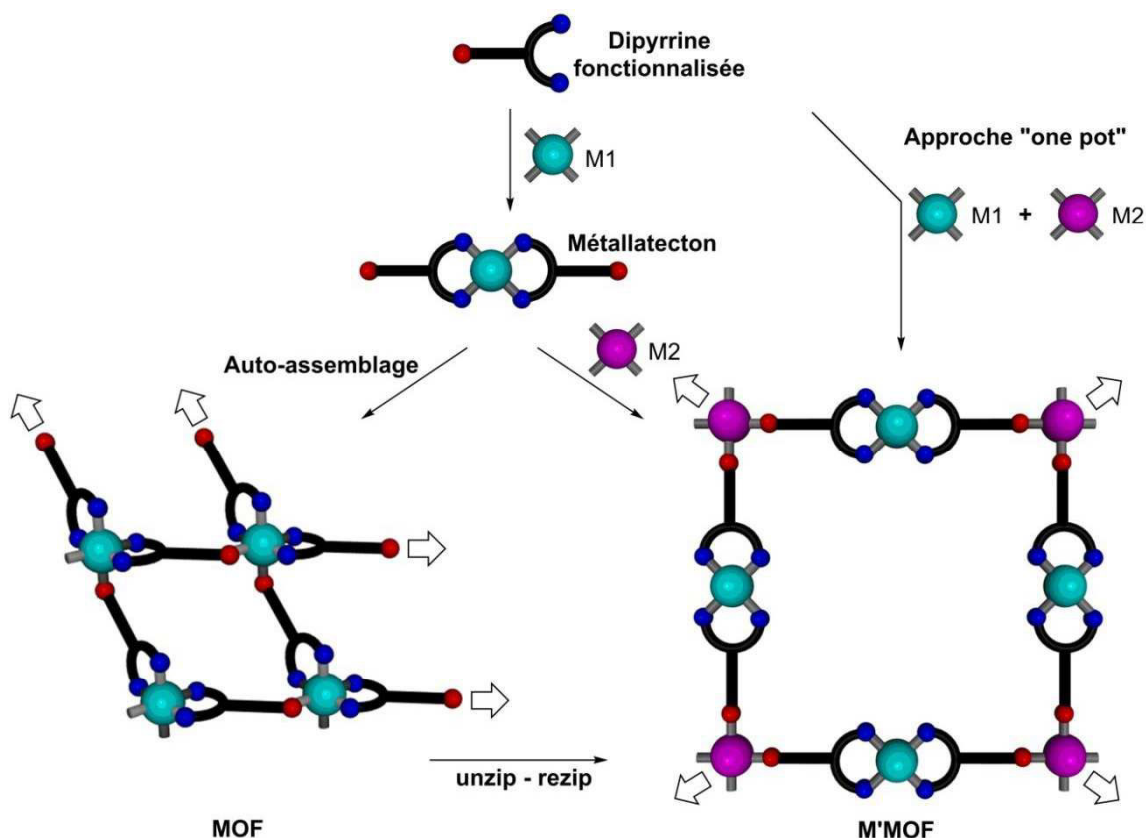


Figure V.1 : Récapitulatif global du travail réalisé au cours de cette thèse. Plusieurs stratégies possibles pour la formation de réseaux de coordination à partir des dipyrines : auto-assemblage pour la formation de MOFs, stratégie séquentielle pour la formation de M'MOFs en deux étapes, stratégie "one pot" pour la formation de M'MOFs de manière plus directe et stratégie "zip-unzip-rezip" pour former les MOFs et les convertir en M'MOFs.

Les stratégies sont fondées sur l'utilisation de dpms fonctionnalisées différenciées possédant un pôle primaire (chélate monoanionique sur la partie dpm) et un pôle secondaire de coordination (monodentate neutre par fonctionnalisation en position 5).

Par réaction des dipyrines sélectionnées avec différents sels métalliques, des complexes métalliques neutres présentant des groupements coordinants en périphérie ont pu être synthétisés. Pour ces composés, lorsque le centre métallique employé peut accepter des groupements coordinants supplémentaires dans sa sphère de coordination (en plus des dpm), une réaction d'auto-assemblage prend place et conduit à l'obtention de nouveaux MOFs (**stratégie d'auto-assemblage**).

Dans le cas où la coordination du centre métallique se limite aux dpms, un complexe discret (**métallatecton**) est formé. Il peut alors être employé dans une réaction avec un centre métallique secondaire (**stratégie séquentielle**). De cette manière, il est possible de synthétiser un M'MOF dans lequel la composition et l'organisation sont contrôlées.

En raison de la différenciation et de la sélectivité importantes des dipyrroles employées au cours de ce travail, une nouvelle approche, plus directe, a également été développée (**stratégie "one-pot"**). Celle-ci consiste, en une seule étape de synthèse, à faire réagir la dipyrrole fonctionnalisée avec un mélange de centres métalliques. La reconnaissance spécifique des centres métalliques prend alors place et les mêmes M'MOFs que ceux formés par la stratégie séquentielle sont obtenus. Plus simple, moins coûteuse, plus aisée, cette nouvelle méthode présente de nombreux avantages.

Pour finir, une dernière stratégie a été explorée. Celle-ci permet la conversion des MOFs auto-assemblés en de nouveaux M'MOFs (**stratégie "zip-unzip-rezip"**). Pour cela, des ligands externes compétiteurs ont été utilisés afin de désassembler les MOFs. Les nouveaux métallatectons ainsi formés présentent des géométries et une composition qui permettent, par réaction avec un centre métallique secondaire, de diversifier la famille des M'MOFs à base de dipyrroles.

La mise en œuvre de ces différentes stratégies a été efficace et de nombreux composés ont pu être obtenus.

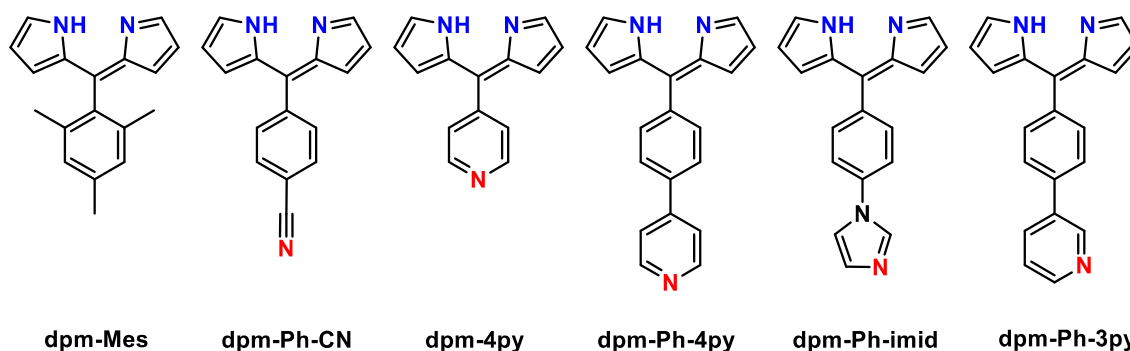


Figure V.2 : Dipyrroles différenciées employées pour la formation de complexes, de MOF et de M'MOFs. Pôle primaire de coordination ; pôle secondaire de coordination.

Lors de la première partie de ce travail de thèse, la formation de MOFs à base de dipyrroles (voir **Figure V.2**) a été ciblée. Dans la littérature, un nombre restreint de réseaux de coordination homométalliques incorporent des dipyrroles, alors que ces ligands présentent plusieurs avantages : facilité de synthèse et de fonctionnalisation, bonne capacité de complexation d'une grande variété de métaux de transition, nombreuses propriétés résultantes et couleur intense facilitant le suivi visuel.

A partir des **dpm-Mes** et **dpm-Ph-CN**, les synthèses des premiers complexes $\text{Cd}(\text{dpm})_2$ incorporant des dipyrroles non-substituées en α des N ont été réalisées. Ces nouveaux composés incorporent un Cd^{II} tétracoordiné qui peut accepter dans sa sphère de coordination deux ligands coordinants supplémentaires. La mise en place de la **stratégie d'auto-assemblage**, à partir de **dpm-4py**, **dpm-Ph-imid** et de sels de Cd^{II} , a ainsi été appliquée et a permis la formation des premiers MOFs auto-assemblés Cd-dipyrroles, $[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2] \cdot \text{MeOH}$, $[\text{Cd}(\text{dpm-4py})_2]$ et $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$ (voir **Figure II.42** p.50). Ces matériaux cristallins présentent différentes architectures 1D, 2D ou 3D et sont luminescents à l'état solide. Quand ils sont excités dans la bande d'absorption des dipyrroles à 430 nm, ils émettent entre 500 et 800 nm.

Par analogie, cette stratégie a été étendue au centre métallique Ni^{II} . Les MOFs isomorphes $[\text{Ni}(\text{dpm-4py})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$, l'architecture expansée $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]$ et le MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2]$ ont ainsi été synthétisés. Ils incorporent un centre Ni^{II} paramagnétique qui présente le comportement magnétique classique d'un Ni isolé dans un environnement octaédrique ($S=1$). La forte similitude entre les architectures $[\text{Cd}(\text{dpm})_2]$ et $[\text{Ni}(\text{dpm})_2]$ démontre l'efficacité de la

programmation conférée par les ligands et par la géométrie du centre métallique tout en démontrant la généralité de la stratégie.

Alors que les dipyrines employées ont permis l'obtention de nouveaux MOFs, celles-ci présentent également des caractéristiques de choix pour la formation de réseaux de coordination incorporant plusieurs centres métalliques différents (Mixed Metal Organic Frameworks ou **M'MOFs**). Encore aujourd'hui, les M'MOFs restent difficiles à synthétiser et à contrôler d'un point de vue structural car il est difficile d'obtenir des structures cristallines, mais également de concevoir l'assemblage à l'avance.

Dans une seconde partie, nous avons mis à profit la différenciation de ces dipyrines pour mettre en œuvre une **stratégie séquentielle** permettant la formation dirigée de M'MOFs.

A partir des dipyrines **dpm-4py** et **dpm-Ph-imid**, les métallatectons **Zn(dpm-4py)₂**, **Cu(dpm-4py)₂**, **Pd(dpm-4py)₂**, **Zn(dpm-Ph-imid)₂**, **Cu(dpm-Ph-imid)₂** et **Pd(dpm-Ph-imid)₂** ont été synthétisés. Leurs réactions avec différents sels métalliques secondaires (CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NCS})_2$, $\text{Fe}(\text{NCS})_2$) ont permis ensuite de synthétiser les M'MOFs **[CdZn-4py]**, **[CdCu-4py]**, **[CdPd-4py]**, **[CdCu-4py]-bis**, **[CdZn-Ph-imid]**, **[CdCu-Ph-imid]**, **[CdPd-Ph-imid]**, **[CdNCSCu-Ph-imid]**, **[FeNCSCu-Ph-imid]**, incorporant du Zn, du Cu ou du Pd comme centre métallique primaire, et du Cd ou du Fe comme centre métallique secondaire. Comme prévu par la stratégie utilisée, tous ces composés s'organisent sous forme de grilles ce qui démontre la force de la programmation au niveau moléculaire. Ces M'MOFs présentent différentes tailles, différents pores ainsi que différentes propriétés physiques dépendant de leur composition. Par exemple, les grilles CdZn présentent des propriétés de luminescence.

Ces ligands dipyrines s'avèrent donc bien adaptés pour former des M'MOFs modulables dont les architectures sont définies au préalable. A notre connaissance, il s'agit de l'un des rares exemples de systèmes présentant une telle modularité et prédictibilité.

Par la suite, la possibilité de passer directement des dipyrines aux M'MOFs a été mise en œuvre avec la **stratégie "one-pot"**. Les mêmes M'MOFs ont ainsi été obtenus en une seule étape de synthèse (pour les grilles incorporant CdCl_2). Cela signifie que la différenciation présente au niveau de ces dipyrines fonctionnalisées est suffisante pour permettre l'association sélective des centres métalliques primaires et secondaires. Cette simplification expérimentale n'avait pas été explorée jusqu'à présent pour ces systèmes alors qu'elle permet de former directement des M'MOFs présentant une distribution non-statistique des centres métalliques. C'est une méthode économique et intéressante pour sa simplicité de mise en œuvre.

Dans une dernière partie, la transformation des MOFs auto-assemblés en des M'MOFs a été réalisée par l'emploi de la stratégie **"zip-unzip-rezip"**. A cette fin, la réaction du ligand chélate phénanthroline (**phen**) a permis de briser les MOFs pour former les nouveaux métallatectons **Ni(dpm-4py)₂(phen)** et **Ni(dpm-Ph-imid)₂(phen)**. Leur réaction avec des sels secondaires ont permis l'obtention des nouveaux M'MOFs de type grille, **[CdNi-4py(phen)]** et **[CdNi-Ph-4py(phen)]**. Leurs architectures sont *isomorphes* et les grilles présentent différentes tailles. Cette étude démontre que cette stratégie est efficace et permet l'obtention de nouveaux M'MOFs incorporant des ligands externes en leur sein.

Par extension, l'emploi du ligand **bi-pym** a permis de synthétiser un métallatecton **Ni₂(dpm-Ph-imid)₄(bipym)** incorporant deux centres nickel pontés. Celui-ci présente un nombre de pôles de

coordination supérieur avec quatre groupements imidazolyles périphériques. Par réaction avec un centre métallique secondaire (CdCl_2) capable d'accepter quatre groupements dans son plan carré, un nouveau M'MOF [**CdNi₂-Ph-imid**] a pu être obtenu. Son architecture est tridimensionnelle et permet d'élargir encore les possibilités apportées dans la formation de M'MOFs à partir de dipyrines. Par exemple, il est envisageable de partir des mêmes composants et d'aller vers des métallatectons polynucléaires permettant un couplage entre centres métalliques primaires.

V.2 Perspectives

Pour conclure, ce travail expose le fort potentiel des ligands dipyrines. Que ce soit lors de la formation de MOFs ou de M'MOFs, ces ligands permettent d'obtenir des matériaux dont l'organisation nanoscopique est dirigée à la fois au niveau moléculaire et à plus grande distance (ordre à courte et longue distance). L'emploi de ce type de tectons permet de contrôler à la fois l'architecture, la composition et les propriétés résultantes (luminescence, porosité, cristallinité...).

A partir des deux dipyrines les plus employées au cours de ce travail, la **dpm-4py** et la **dpm-Ph-imid**, près de 15 nouveaux MOFs et M'MOFs ont pu être obtenus. Cela illustre bien les nombreuses combinaisons possibles et les nombreuses possibilités offertes par des ligands relativement simples.

Ce travail a conduit à la synthèse de 21 nouveaux MOFs et M'MOFs qui présentent une modularité importante dans leur organisation, dans leur taille et dans leur composition. Ils peuvent incorporer différents centres métalliques primaires et secondaires, ainsi que différents ligands dipyrines ou ligands externes. De nombreuses possibilités et perspectives sont ainsi possibles par l'utilisation de nouvelles dipyrines, de nouveaux centres métalliques et de nouveaux ligands. Par exemple, il est envisageable de modifier les MOFs auto-assemblés au Cd afin d'augmenter les rendements quantiques de luminescence. En effet, les dipyrines employées avaient principalement été choisies pour leur simplicité et leur capacité à permettre l'assemblage, mais peuvent être modifiées pour améliorer leurs propriétés photophysiques.

Dans le cas des M'MOFs de type grille, les centres métalliques secondaires sont majoritairement du type CdCl_2 . Cela provient principalement du fait que ce métal permet un bon contrôle des motifs d'assemblage et favorise la cristallisation dans les conditions employées. Cependant, de nombreux autres centres métalliques peuvent permettre l'obtention de nœuds plans carrés et pourraient être employés. On peut notamment citer NiCl_2 , CoCl_2 , FeCl_2 , comme nœuds structuraux possibles, qui présentent des propriétés intrinsèques différentes. Une autre possibilité serait l'emploi de centres métalliques primaires différents (Be, Ni, Ru...) pour moduler les propriétés apportées par les métallatectons. En outre, il est également possible d'envisager de modifier d'avantage la taille des grilles en employant des ligands dipyrines de départ incorporant différents connecteurs reliant la partie dipyrine au site coordinant périphérique.

L'un des résultats les plus remarquables obtenu au cours de cette thèse est la mise en œuvre de la stratégie "**one-pot**". Cette méthode de synthèse en une seule étape permet de former les mêmes M'MOFs de manière directe. Tant pour la faible consommation de solvants que pour la facilité de mise en œuvre, cela représente une avancée importante. La stratégie "one-pot" est cependant bien plus complexe conceptuellement puisqu'elle implique des réactions sélectives à plusieurs composants. Une perspective intéressante pourrait être sa généralisation et son extension à d'autres types de ligands. Elle pourrait être transférée directement aux composés organiques présentant les mêmes spécificités de coordination que les dipyrines, c'est-à-dire qui possèdent un pôle de coordination chélate mono-anionique et pouvant être fonctionnalisés. A ce titre, cette stratégie devrait, par exemple, s'appliquer aux ligands de type **acac** (acétylactéonate).

La dernière stratégie "**zip-unzip-rezip**" est actuellement en cours d'étude. Celle-ci pourrait être étendue à un grand nombre de ligands chélates et à d'autres centres métalliques primaires et

secondaires. Par exemple, il est envisageable d'employer des dérivés du **dppe** (diphénylphosphinoéthane), de l'**en** (éthylènediamine), des diimines, de la **bpy** (bipyridine) ou encore des **phen** (phénanthroline)... Cette stratégie pourrait également être étendue aux MOFs luminescents [**Cd(dpm)₂**] afin de moduler les propriétés photophysiques des composés résultants. Par ailleurs, elle pourrait être intéressante pour introduire de la chiralité organique dans les M'MOFs à partir de ligands externes chiraux. Pour finir, cette stratégie pourrait être utile pour former de nouveaux M'MOFs à partir de MOFs auto assemblés décrits dans la littérature.

La simplicité qui transparait dans l'application des différentes stratégies est à mettre en perspective avec les difficultés habituelles rencontrées lorsqu'on cherche à synthétiser des architectures cristallines : manque de contrôle, prédictibilité faible, modulation limitée, difficulté d'obtention de monocristaux ou d'architectures stables... Il est important de noter que chacun des composés présentés ici a été obtenu sous forme de monocristaux. Au cours de cette thèse, sur 400 essais de cristallisations de composés incorporant des dipyrroles effectués, près de 25% d'entre eux ont été fructueux. Cette tendance à la cristallisation est exceptionnelle. Les dipyrroles employées peuvent ainsi apparaître comme des ligands "providentiels".

Au cours de ce travail, nous nous sommes concentrés sur les aspects structuraux et sur la construction d'architectures nouvelles. Pour la suite, il serait intéressant d'analyser ces matériaux et d'effectuer de plus amples caractérisations physiques, pour pouvoir les comparer aux autres MOFs présents dans la littérature (propriété de sorption, propriétés mécaniques...).

Les possibilités ouvertes par ce travail de thèse sont vastes et transférables. La chimie des MOFs poursuit actuellement un développement sans précédent. Cet exposé participe donc modestement mais activement à l'exploration de l'espace des possibilités en s'inscrivant dans un plus vaste réseau de connaissances, toujours croissant, constitué de chaque expérience, de chaque discussion, et des questionnements qui en découlent. Vers de nouveaux objets et de nouveaux concepts, pour explorer une science qui évolue sans cesse et sans fin : « La science, en effet, ne saurait pénétrer jusqu'à l'essence intime de ce monde ; jamais elle ne dépasse la simple représentation [...] ». ^[109]

¹⁰⁹ Arthur Schopenhauer, *Le monde comme volonté et comme représentation*, Livre I, 7.

Annexes

Annexes

VI. Annexes	107
VI.1 Material and methods	107
VI.1.a Synthesis.....	107
VI.1.b NMR	107
VI.1.c X-ray diffraction.....	107
VI.1.d Thermo-gravimetric analysis.....	107
VI.1.e Luminescence.....	107
VI.1.f UV-Vis.....	107
VI.2 Experimental section for dipyrin based MOFs.....	108
VI.2.a Synthesis of Cd(dpm-Mes) ₂	108
VI.2.b Synthesis of Cd(dpm-Ph-CN) ₂	110
VI.2.c Synthesis of Cd(dpm-Ph-CN) ₂ (py) ₂	112
VI.2.d Synthesis of MOF [Cd(dpm-4py) ₂].....	116
VI.2.e Synthesis of MOF [Cd(dpm-Ph-imid) ₂].DMSO _x	119
VI.2.f Synthesis of MOF [Ni(dpm-4py) ₂]	121
VI.2.g Synthesis of MOF [Ni(dpm-Ph-imid) ₂].(DMF) _{1.5} (MeOH).....	122
VI.2.h Synthesis of MOF [Δ-Ni(dpm-Ph-4py) ₂].(CHCl ₃)(Et ₂ O).....	123
VI.2.i Synthesis of dpmH ₂ -Ph-3py	124
VI.2.j Synthesis of dpm-Ph-3py.....	125
VI.2.k Synthesis of MOF [Ni(dpm-Ph-3py) ₂].CHCl ₃	127
VI.3 Experimental section for dipyrin based M'MOFs	128
VI.3.a Synthesis of Zn(dpm-4py) ₂	128
VI.3.b Synthesis of Pd(dpm-4py) ₂	130
VI.3.c Synthesis of Zn(dpm-Ph-imid) ₂	132
VI.3.d Synthesis of Cu(dpm-Ph-imid) ₂	134
VI.3.e Synthesis of Pd(dpm-Ph-imid) ₂	135
VI.3.f Synthesis of M'MOF [CdZn-4py]	137

VI.3.g Synthesis of M'MOF [CdCu-4py].	138
VI.3.h Synthesis of M'MOF [CdCu-4py]-bis	139
VI.3.i Synthesis of M'MOF [CdPd-4py]	140
VI.3.j Synthesis of M'MOF [CdZn-Ph-imid]	141
VI.3.k Synthesis of M'MOF [CdCu-Ph-imid]	142
VI.3.l Synthesis of M'MOF [CdPd-Ph-imid]	143
VI.3.m Synthesis of M'MOF [CdNCSCu-Ph-imid]	144
VI.3.n Synthesis of [FeNCSCu-Ph-imid] M'MOF.	145
VI.4 Experimental section for "Zip-unzip-rezip"	146
VI.4.a Synthesis of Co(dpm-4py) ₂ (acac)	146
VI.4.b Synthesis of Co(dpm-4py) ₂ (hfac).	148
VI.4.c Synthesis of Co(dpm-3py) ₂ (acac).	150
VI.4.d Synthesis of [CdCo-4py(acac)].	152
VI.4.e Synthesis of [CdCo-4py(hfac)]	153
VI.4.f Synthesis of Ni(dpm-4py) ₂ (phen).	154
VI.4.g Synthesis of [CdNi-4py(phen)].	155
VI.4.h Synthesis of Ni(dpm-Ph-4py) ₂ (phen).	156
VI.4.i Synthesis of [CdNi-Ph-4py(phen)]	157
VI.4.j Synthesis of Ni ₂ (dpm-Ph-imid) ₄ (bi-pym)	158
VI.4.k Synthesis of [CdNi ₂ -Ph-imid]	159
VI.5 Publications and communications	161

VI. Annexes

Les annexes seront rédigées en anglais, par souci de plus vaste accessibilité du contenu expérimental.

VI.1 Material and methods

VI.1.a Synthesis

Dipyrrins **dpm-4py**, **dpm-Mes**,^[110] **dpm-Ph-imid**^[111], **dpm-Mes**^[112] and Cu(II) complex **Cu(dpm-4py)₂**^[113] were prepared as described. Since, in the reported procedure,^[114] the Zn(II) compound **Zn(dpm-4py)₂** is obtained as a mixture with ligand **dpm-4py**, a modified synthesis was developed. All other reagents are commercially available and were used as received. Elemental analyses were performed by the Service commun d'analyses (University of Strasbourg).

VI.1.b NMR

¹H- and ¹³C-NMR spectra were recorded at 25 °C on a Bruker AV300 (300 MHz), AV400 (400 MHz) or AV500 (500 MHz) with the deuterated solvent as the internal reference. NMR chemical shifts and *J* values are given in parts per million (ppm) and in Hertz, respectively.

VI.1.c X-ray diffraction

Single-crystal Data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer with Mo-K α radiation at 173K. The structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on *F*² using SHELXL-97 with anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms.^[115] The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model). When solvent molecules present in the structures showed high positional disorder, the SQUEEZE command was used to account for the corresponding electron density.^[116] Most of the crystalline data (see CCDC number in experimental section) can be obtained free of charge via http://webcsd.ccdc.cam.ac.uk/text_numeric_search.php.

Powder X-ray diffraction diagrams were collected at 293 K on a Bruker D8 diffractometer using monochromatic Cu-K α radiation with a scanning range between 4 and 40 ° using a scan step of 2°/mn. The simulated diagrams are based on single-crystal data collected at 173 K.

VI.1.d Thermo-gravimetric analysis

Thermo-gravimetric analyses presented in the body text were performed on a Perkin Elmer Pyris 6 TGA with a scan rate of 3 °C/min under a flux of nitrogen (20 mL/min).

VI.1.e Luminescence

Solid state measurements were performed on a Perkin Elmer LS 55 spectrometer.

VI.1.f UV-Vis

UV/Vis spectra in solution and in the solid state were recorded on a Perkin-Elmer Lambda 650S spectrophotometer.

¹¹⁰ (a) P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7323. (b) D. Gryko, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2249.

¹¹¹ D. Pogochev, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 331.

¹¹² B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1391.

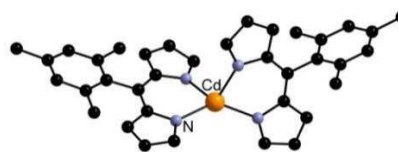
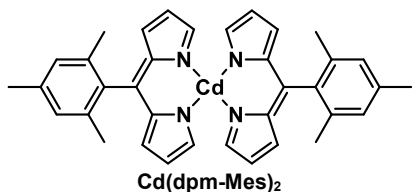
¹¹³ S. R. Halper, M. R. Malachowski, H. M. Delaney, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1242.

¹¹⁴ T. E. Wood, B. Berno, C. S. Beshara, A. Thompson, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2964.

¹¹⁵ G. B. Guseva, E. V. Antina, M. B. Berezin, V. V'yugin, *Russ. J. Coord. Chem.* **2004**, *30*, 32.

¹¹⁶ A. L. Spek, PLATON, The University of Utrecht, Utrecht, The Netherlands, 1999.

VI.2 Experimental section for dipyrin based MOFs

VI.2.a Synthesis of Cd(dpm-Mes)₂

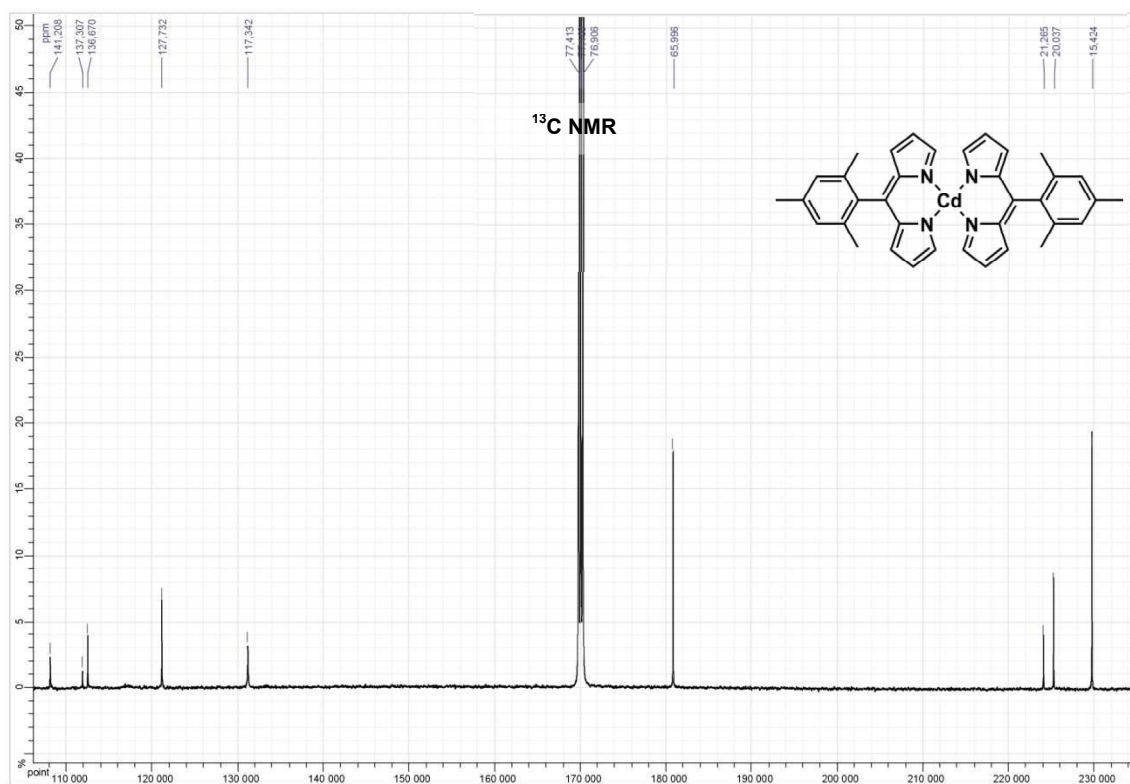
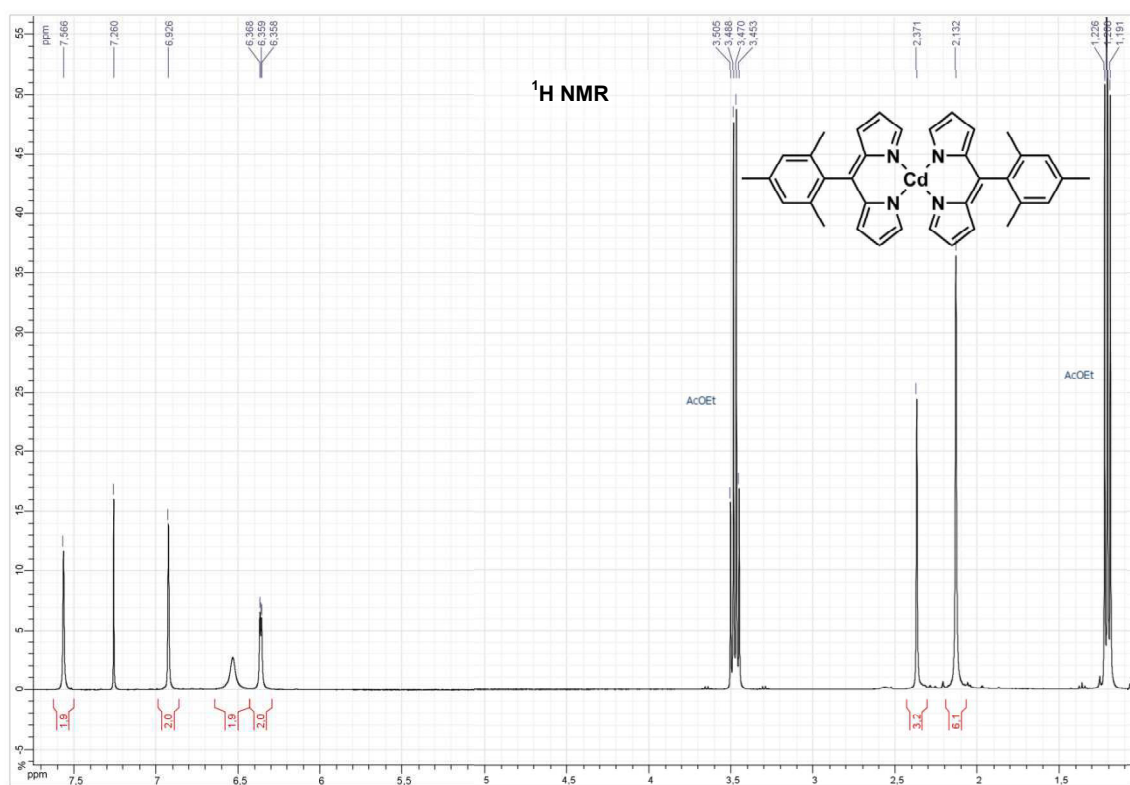
To a CHCl₃ solution (20 mL) of dipyrin **dpm-Mes** (250 mg, 0.95 mmol), a MeOH solution (20 mL) of Cd(OAc)₂·2(H₂O) (127 mg, 0.48 mmol) was added and the mixture was refluxed for 48 h. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was solubilized in CH₂Cl₂ (150 mL) and washed with water (3x50 mL). The organic phase was evaporated to afford compound **Cd(dpm-Mes)₂** as a dark-red solid (223 mg, 0.35 mmol, 74%). Single crystals were obtained by slow evaporation of an Et₂O solution containing the complex.

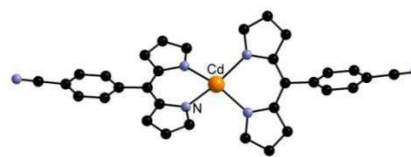
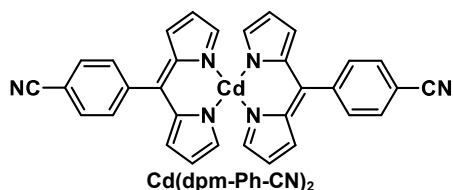
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2.13 (s, 12H), 2.37 (s, 6H), 6.36 (dd, J = 1.0, 4.2 Hz, 4H), 6.55 (d, J = 3.4 Hz, 4 Hz), 6.93 (s, 4H), 7.55-7.58 ppm (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 20.0, 21.3, 117.3, 127.8, 128.6, 134.5, 136.7, 137.4, 141.0, 142.8, 145.1 ppm

Elemental analysis calcd (%) for C₇₈H₇₈Cd₂N₈O: C 67.90, H 5.85, N 8.34; found: C 66.95, H 5.61, N 8.31.

Crystal data for (Cd(dpm-Mes)₂)₂·Et₂O: CCDC Number 899363

Empirical formula	C ₇₆ H ₇₈ Cd ₂ N ₈ O	
Formula weight	1343.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.93390(10) Å	α = 103.5330(10)°.
	b = 11.8931(2) Å	β = 94.8060(10)°.
	c = 16.7197(4) Å	γ = 106.5020(10)°.
Volume	1634.38(5) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.365 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.702 mm ⁻¹	
F(000)	694	
Crystal size	0.20 x 0.09 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.27 to 29.08°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	42635	
Independent reflections	8671 [R(int) = 0.0399]	
Completeness to theta = 29.08°	99.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9792 and 0.8724	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8671 / 0 / 403	
Goodness-of-fit on F ²	1.107	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0829	
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0920	
Largest diff. peak and hole	0.540 and -0.376 e.Å ⁻³	

NMR data for Cd(dpm-Mes)₂

VI.2.b Synthesis of Cd(dpm-Ph-CN)₂

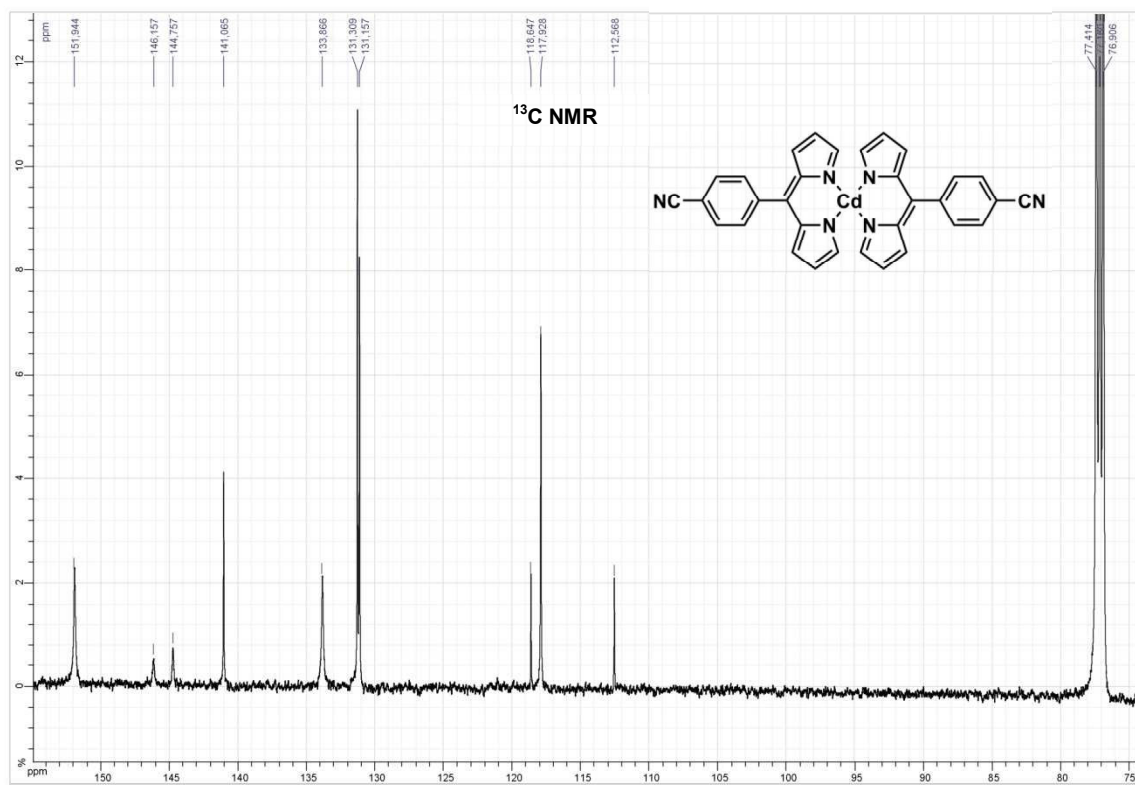
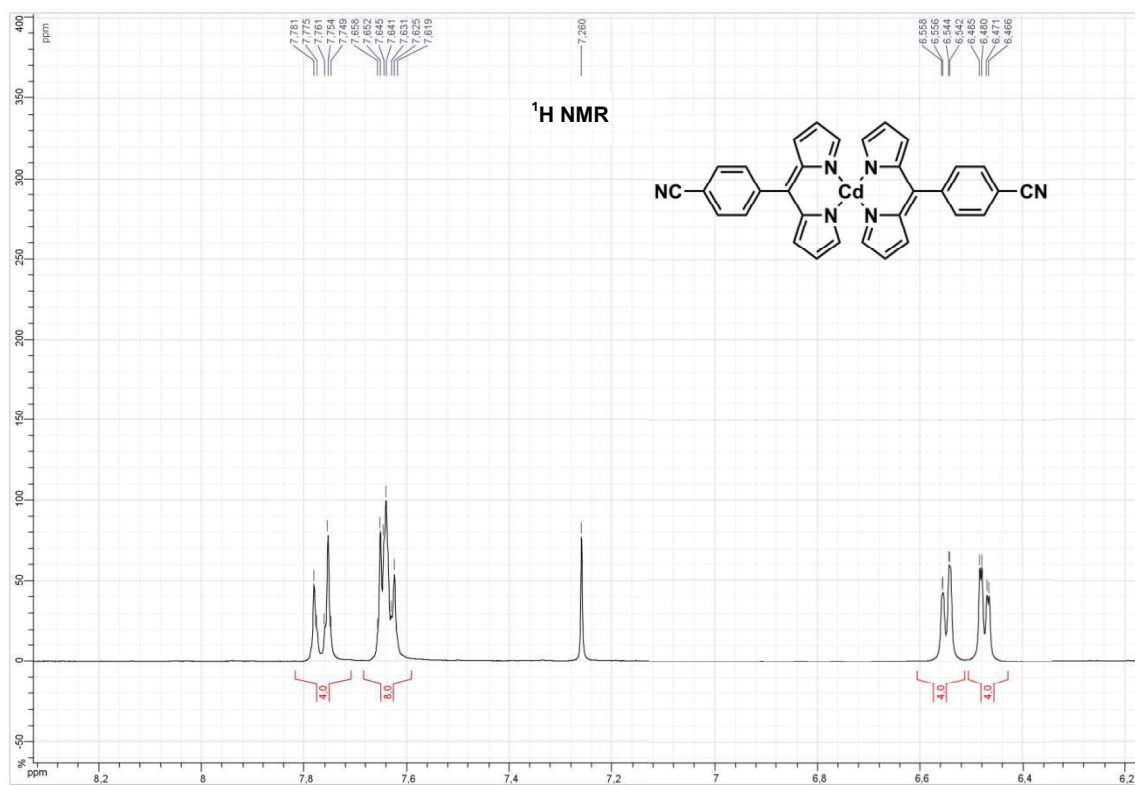
A CHCl₃ solution (40 mL) of dipyrin **dpm-Ph-CN** (400 mg, 1.63 mmol) was mixed with a MeOH solution (40 mL) of Cd(OAc)₂·2(H₂O) (216 mg, 0.82 mmol) and NEt₃ (1 mL). The reaction mixture was stirred 48 h at 70 °C and the precipitate was separated by centrifugation, washed with methanol (10 mL) and dried under vacuum to afford complex **Cd(dpm-Ph-CN)₂** as an orange powder (409.5 mg, 0.68 mmol, 83%).

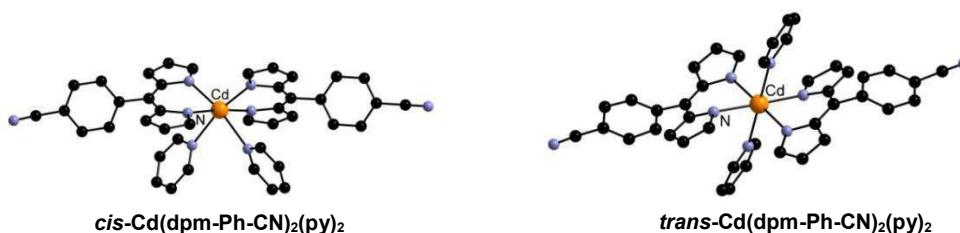
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 6.47 (dd, J = 1.5, 4.2 Hz, 4H), 6.55 (dd, J = 0.7, 4.2 Hz, 4H), 7.62-7.65 (m, 8H), 7.75-7.78 ppm (m, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 112.6, 117.9, 118.6, 131.2, 131.3, 133.9, 141.1, 144.1, 146.2, 151.9 ppm

Elemental analysis calcd (%) for C₃₂H₂₀CdN₆: C 63.96, H 3.35, N 13.98; found: C 63.69, H 3.43, N 13.93.

Crystal data for Cd(dpm-Ph-CN)₂: CCDC Number 899364

Empirical formula	C ₃₂ H ₂₀ Cd N ₆	
Formula weight	600.97	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 20.3370(5) Å	α = 90°.
	b = 13.3180(3) Å	β = 120.0620(10)°.
	c = 10.7752(3) Å	γ = 90°.
Volume	2525.86(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.580 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.899 mm ⁻¹	
F(000)	1208	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.92 to 30.03°.	
Index ranges	-28 ≤ h ≤ 28, -18 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	21207	
Independent reflections	3683 [R(int) = 0.0213]	
Completeness to theta = 30.03°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9564 and 0.8769	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3683 / 0 / 177	
Goodness-of-fit on F ²	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0715	
R indices (all data)	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0734	
Largest diff. peak and hole	0.597 and -0.459 e.Å ⁻³	

NMR data for Cd(dpm-Ph-CN)₂

VI.2.c Synthesis of $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$ 

Vapor diffusion of Et_2O into a pyridine solution (3 mL) of complex $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2$ (50 mg, 0.083 mmol) afforded crystals of *trans*- $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$ (35 mg, 0.046 mmol, 55%). Δ -*Cis* and Λ -*cis* were obtained in another batch in the same condition.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 6.44 (d, J = 4.1 Hz, 4H), 6.53 (d, J = 4.1 Hz, 4H), 7.30 (m, 4H), 7.57 (s, 4H), 7.63-7.65 (m, 4H), 7.71 (tt, J = 1.9, 7.6 Hz, 2H), 7.74-7.76 (m, 4H), 8.47-8.49 ppm (m, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 112.3, 117.6, 118.7, 124.1, 131.3, 131.4, 133.5, 136.7, 141.5, 145.2, 146.1, 150.0, 151.6 ppm.

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{43}\text{H}_{30}\text{CdN}_8$: C 66.45, H 3.98, N 14.76; found : C 66.82, H 4.18, N 14.57.

Crystal data for Δ -*cis*- $\text{Cd}(\text{dpm-Ph-CN})_2(\text{py})_2$: CCDC Number 899371

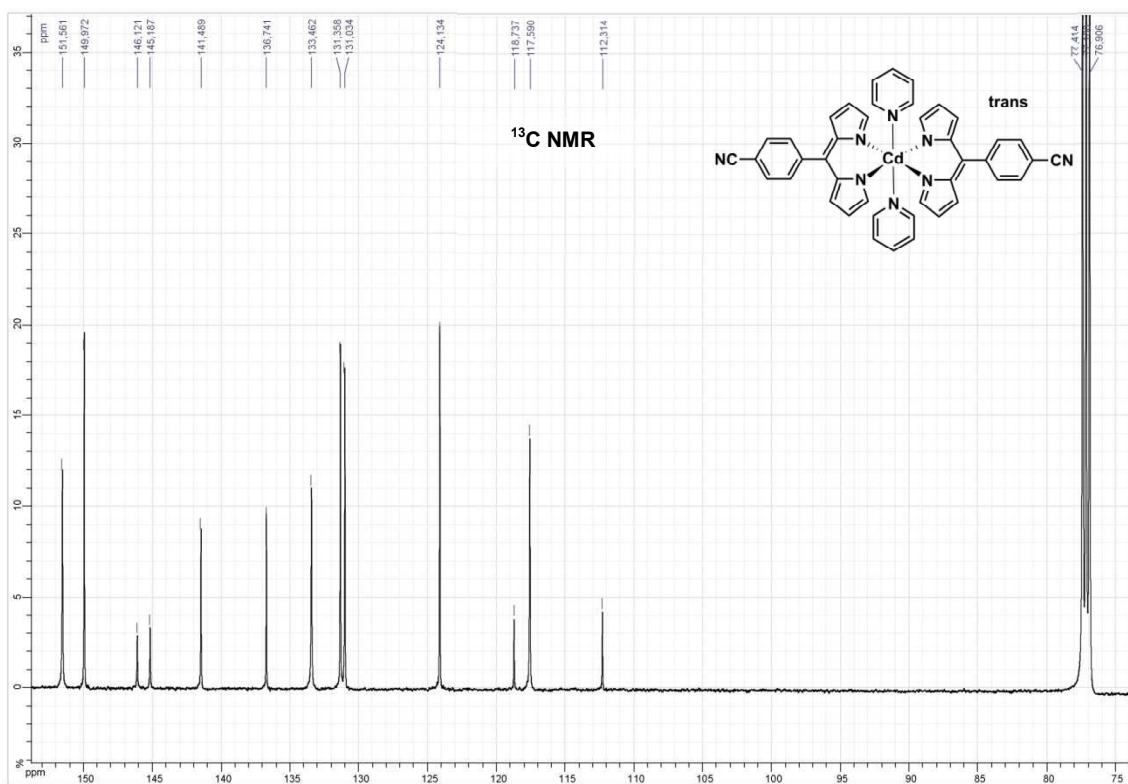
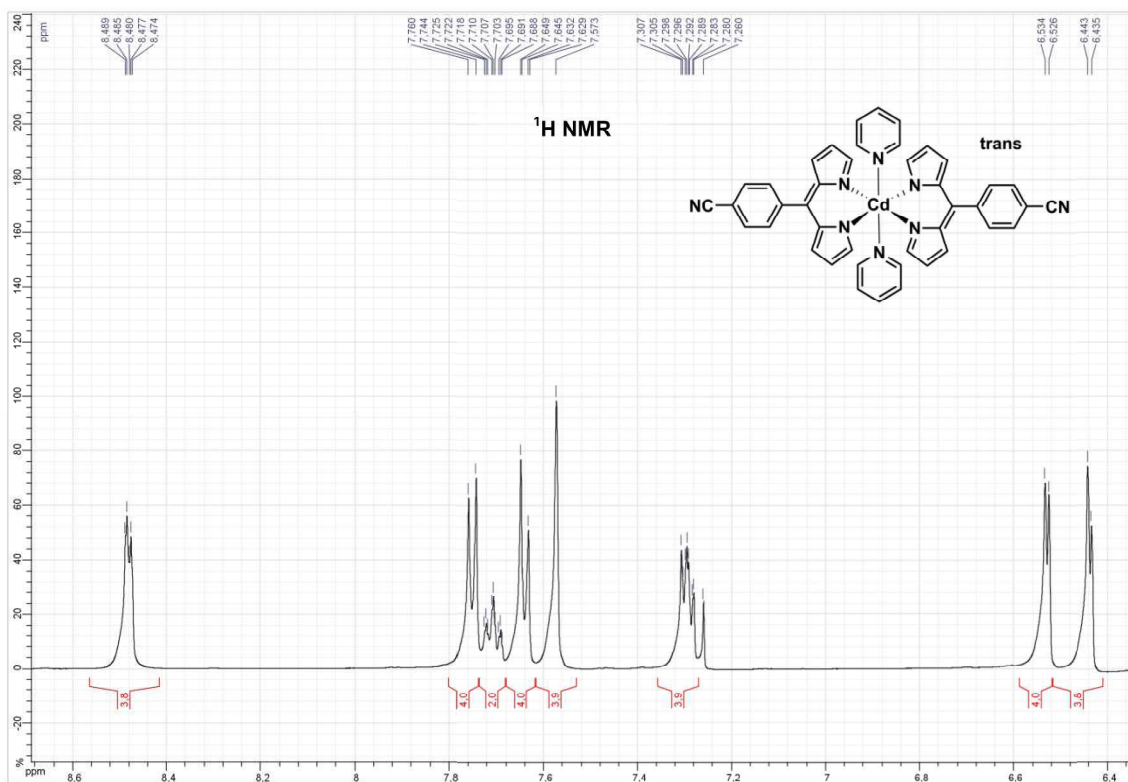
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ Cd N ₈	
Formula weight	759.17	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 11.8642(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.4322(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 17.9354(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3496.59(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.442 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.668 mm ⁻¹	
F(000)	1544	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.68 to 28.34°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	27872	
Independent reflections	8392 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 28.34°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9362 and 0.9065	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8392 / 0 / 460	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0592	
R indices (all data)	R1 = 0.0351, wR2 = 0.0638	
Absolute structure parameter	-0.004(14)	
Largest diff. peak and hole	0.348 and -0.276 e.Å ⁻³	

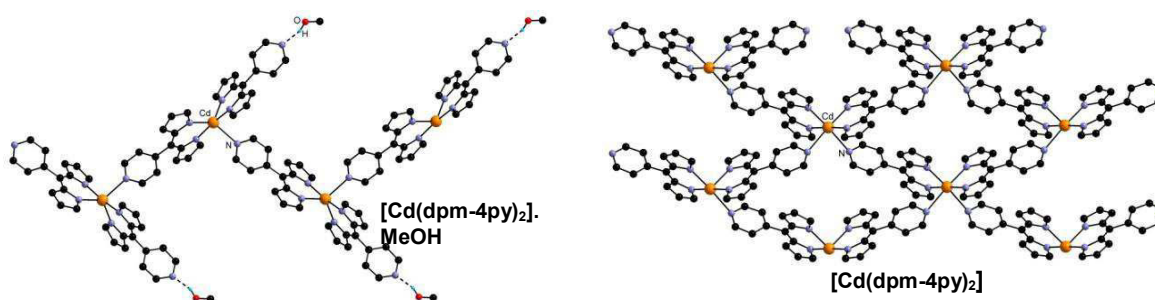
Crystal data for Λ -cis-Cd(dpm-Ph-CN)₂(py)₂: CCDC Number 899370

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ Cd N ₈	
Formula weight	759.14	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 11.8565(2) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 16.4163(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 17.9239(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3488.71(10) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.669 mm ⁻¹	
F(000)	1544	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	2.06 to 30.10°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -23 ≤ k ≤ 23, -22 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	23013	
Independent reflections	10173 [R(int) = 0.0238]	
Completeness to theta = 30.10°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9240 and 0.9240	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10173 / 0 / 460	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0602	
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0645	
Absolute structure parameter	-0.012(13)	
Largest diff. peak and hole	0.414 and -0.313 e.Å ⁻³	

Crystal data for *trans*-Cd(dpm-Ph-CN)₂(py)₂: CCDC Number 899369

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ Cd N ₈	
Formula weight	758.91	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.6261(2) Å	α = 106.0510(10)°.
	b = 10.1861(4) Å	β = 110.1300(10)°.
	c = 11.4066(2) Å	γ = 98.2980(10)°.
Volume	871.91(4) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.670 mm ⁻¹	
F(000)	386	
Crystal size	0.18 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.03 to 29.43°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	41785	
Independent reflections	4613 [R(int) = 0.0283]	
Completeness to theta = 29.43°	96.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9361 and 0.8890	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4613 / 0 / 232	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0199, wR2 = 0.0515	
R indices (all data)	R1 = 0.0202, wR2 = 0.0516	
Largest diff. peak and hole	0.473 and -0.311 e.Å ⁻³	

NMR data for *trans*-Cd(dpm-Ph-CN)₂(py)₂

VI.2.d Synthesis of MOF [Cd(dpm-4py)₂]

A CHCl₃ solution (100 mL) of dipyrin **dpm-4py** (294 mg, 1.32 mmol) was mixed with a MeOH solution (30 mL) of Cd(OAc)₂·2(H₂O) (171 mg, 0.66 mmol) and NEt₃ (1 mL). A red precipitate appeared after 10 min. The reaction mixture was stirred during 24h at room temperature and the orange solid was separated by centrifugation, washed with MeOH and Et₂O and dried under vacuum affording **[Cd(dpm-4py)₂]** (177 mg, 0.53 mmol, 88%). Crystals of 1D **[Cd(dpm-4py)₂]. MeOH MOF** were obtained by evaporation of a MeOH solution, while crystals of 2D **[Cd(dpm-4py)₂]** MOF were obtained by evaporation at 100 °C of a saturated solution in DMF.

¹H NMR (500 MHz, [D₆]DMSO, 20 °C): δ = 6.32 (d, J = 3.9 Hz, 4H), 6.35 (d, J = 3.9 Hz, 4H), 7.4 (dd, J = 1.6, 4.3 Hz, 4H), 7.51 (br, 4H), 8.66 ppm (dd, J = 1.6, 4.3 Hz, 4H); ¹³C NMR (125 MHz, [D₆]DMSO, 20 °C): δ = 116.8, 124.9, 131.7, 140.2, 144.1, 147.9, 148.5, 150.6 ppm;

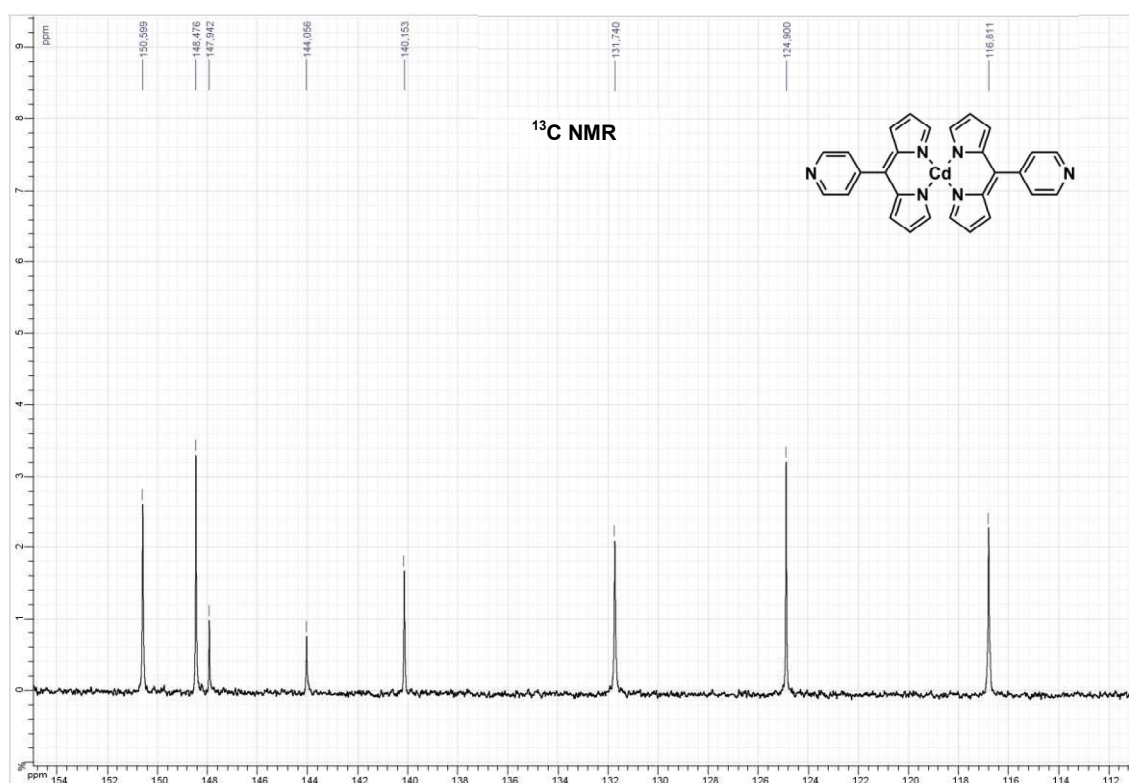
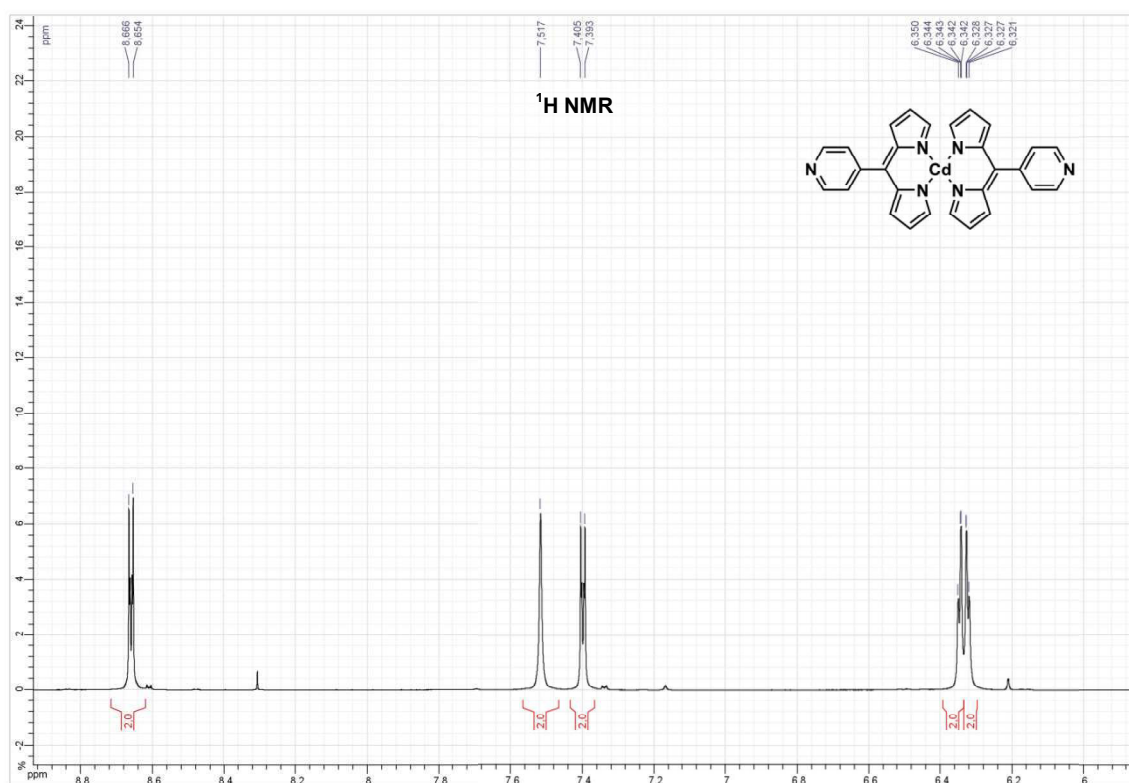
Elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₀CdN₆: C 60.82, H 3.65, N 15.20; found: C 60.44, H 3.80, N 14.98.

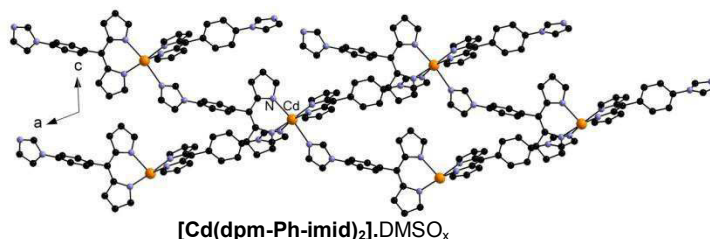
Crystal data for [Cd(dpm-4py)₂].MeOH MOF: CCDC Number 899365

Empirical formula	C ₂₉ H ₂₄ Cd N ₆ O	
Formula weight	584.94	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Fdd2	
Unit cell dimensions	a = 19.7582(9) Å	α = 90°.
	b = 55.481(3) Å	β = 90°.
	c = 9.2647(4) Å	γ = 90°.
Volume	10155.9(8) Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	1.530 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.895 mm ⁻¹	
F(000)	4736	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.47 to 30.07°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 27, -78 ≤ k ≤ 78, -11 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	36158	
Independent reflections	7214 [R(int) = 0.0894]	
Completeness to theta = 30.07°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9737 and 0.9566	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7214 / 1 / 336	
Goodness-of-fit on F ²	1.105	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1159	
R indices (all data)	R1 = 0.0885, wR2 = 0.1325	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	1.277 and -1.309 e.Å ⁻³	

Crystal data for [Cd(dpm-4py)₂] MOF: CCDC Number 899366

Empirical formula	C ₂₈ H ₂₀ Cd N ₆	
Formula weight	552.92	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 17.8073(4) Å	α = 90°.
	b = 9.0579(2) Å	β = 118.0580(10)°.
	c = 16.4457(4) Å	γ = 90°.
Volume	2340.88(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.569 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.962 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal size	0.12 x 0.11 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.59 to 27.49°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	9818	
Independent reflections	2676 [R(int) = 0.0211]	
Completeness to theta = 27.49°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9270 and 0.8933	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2676 / 0 / 159	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0213, wR2 = 0.0505	
R indices (all data)	R1 = 0.0235, wR2 = 0.0516	
Largest diff. peak and hole	0.367 and -0.371 e.Å ⁻³	

NMR data for Cd(dpm-4py)₂

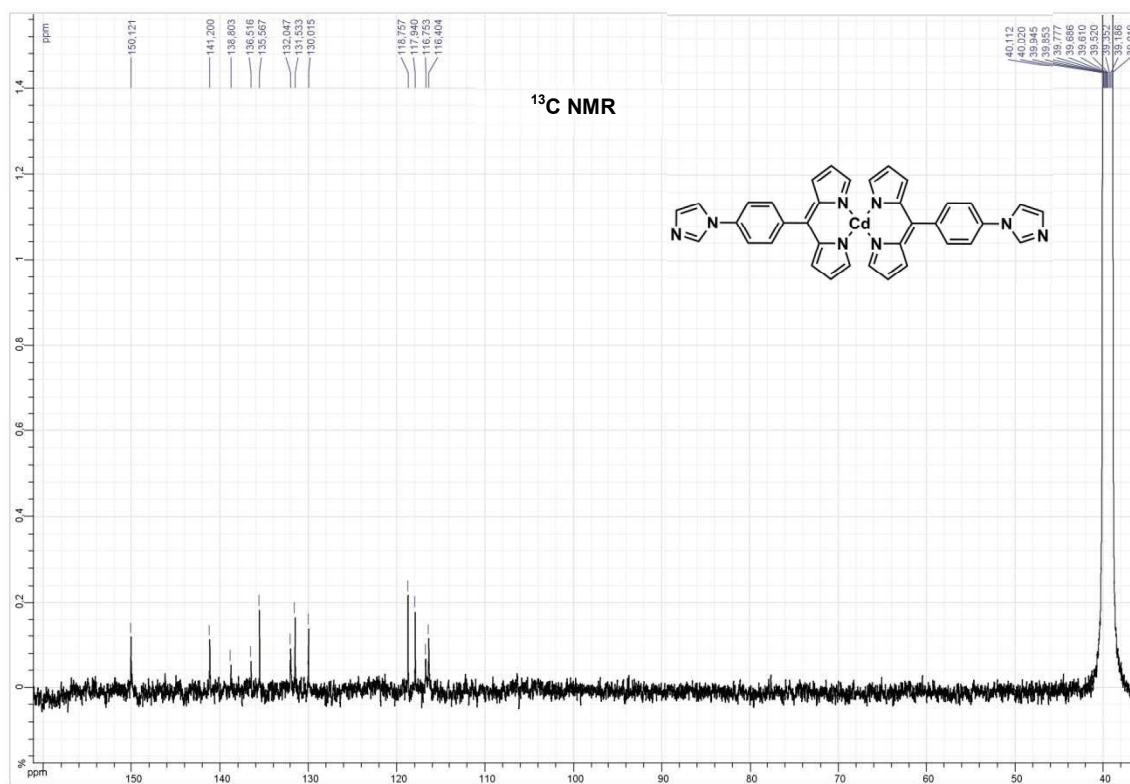
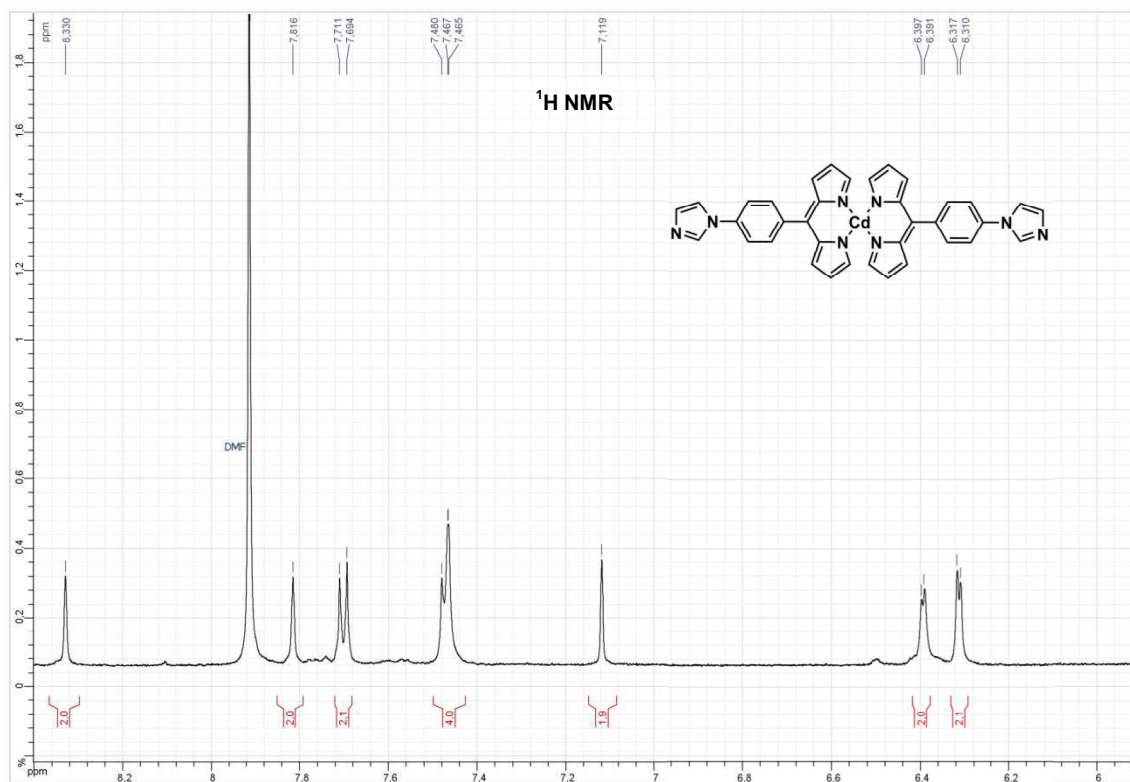
VI.2.e Synthesis of MOF $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot \text{DMSO}_x$ 

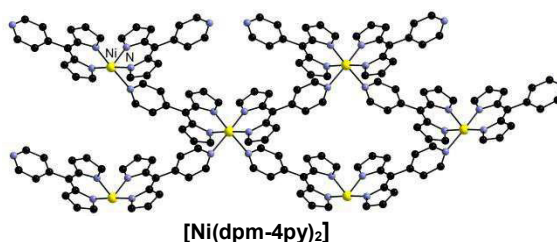
A DMF solution (3 mL) of dipyrin **dpm-Ph-imid** (91.2 mg, 0.32 mmol) was mixed with a MeOH solution (3 mL) of $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (42.2 mg, 0.16 mmol) and NEt_3 (1 mL) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for one day then evaporated. MeOH is added (5 mL) followed by sonication affording a fine precipitate. The precipitate obtained was separated by centrifugation and dried under vacuum to obtain $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$ as a dichroic green-orange solid (52.4 mg, 0.08 mmol, 48%). Single crystals were obtained by slow evaporation of a saturated solution of the complex in $[\text{D}_6]$ DMSO at 80°C.

^1H NMR (500 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO, 20 °C): $\delta = 6.35$ (d, $J = 0.9, 4.0$ Hz, 4H), 6.42 (d, $J = 3.3$ Hz, 4H), 7.16 (s, 2H), 7.49-7.52 (m, 8H), 7.74 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.85-7.86 (m, 2H), 8.36-8.38 (m, 2H) ppm; ^{13}C NMR (125 MHz, $[\text{D}_6]$ DMSO, 20 °C): $\delta = 116.4, 116.8, 117.9, 118.8, 130.0, 131.5, 136.6, 136.5, 138.8, 141.2, 150.1$ ppm.

Crystal data for $[\text{Cd}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot \text{DMSO}_x$ MOF: CCDC Number 899368

Empirical formula	C ₃₆ H ₂₆ Cd N ₈	
Formula weight	683.05	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 24.7115(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 9.6638(2) Å	$\beta = 107.8560(10)^\circ$.
	c = 18.3643(4) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4174.27(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.087 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.553 mm ⁻¹	
F(000)	1384	
Crystal size	0.30 x 0.20 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.28 to 29.99°.	
Index ranges	-32 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	21727	
Independent reflections	9087 [R(int) = 0.0205]	
Completeness to theta = 29.99°	91.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9782 and 0.8517	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9087 / 2 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1.044	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0742	
R indices (all data)	R1 = 0.0292, wR2 = 0.0749	
Absolute structure parameter	0.062(15)	
Largest diff. peak and hole	0.497 and -0.263 e.Å ⁻³	

NMR data for Cd(dpm-Ph-imid)₂

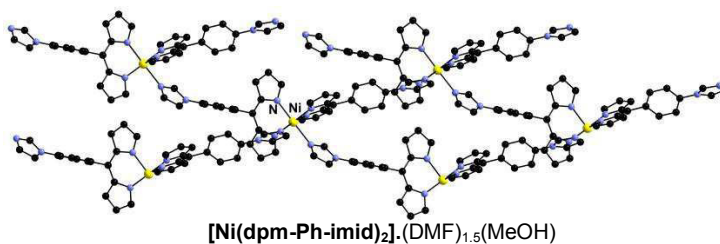
VI.2.f Synthesis of MOF [Ni(dpm-4py)₂]

In a test tube, a DMF solution (5 mL) of dipyrin **dpm-4py** (33 mg, 0.15 mmol) was layered with a MeOH solution (5 mL) of Ni(OAc)₂·4H₂O (18.1 mg, 0.073 mmol) separated by a DMF/MeOH (1/1, 4 mL) buffer layer. The tube was closed and left to stand for two weeks to afford red crystals of **[Ni(dpm-4py)₂]** (27.5 mg, 75%).

Elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₀N₆Ni(H₂O)_{1/2}: C 66.17, H 4.16, N 16.54; found: C 66.05, H 4.44, N 16.42.

Crystal data for [Ni(dpm-4py)₂] MOF: CCDC Number 927324

Empirical formula	C ₂₈ H ₂₀ N ₆ Ni	
Formula weight	499.21	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.8518(3) Å	α = 90°.
	b = 9.3426(2) Å	β = 116.5070(10)°.
	c = 16.0838(3) Å	γ = 90°.
Volume	2266.04(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.886 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal size	0.18 x 0.11 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.56 to 29.96°.	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 21, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	13713	
Independent reflections	3194 [R(int) = 0.0196]	
Completeness to theta = 29.96°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9405 and 0.8567	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3194 / 0 / 159	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0781	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0804	
Largest diff. peak and hole	0.389 and -0.223 e.Å ⁻³	

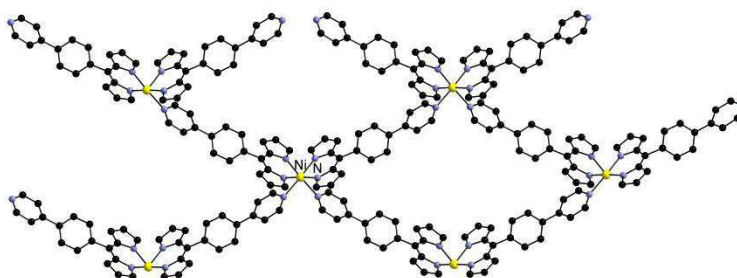
VI.2.g Synthesis of MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot (\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$ 

In a test tube, a DMF solution (2 mL) of dipyrrin **dpm-Ph-imid** (25.5 mg, 0.089 mmol) was layered with a MeOH solution (3 mL) of $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11.1 mg, 0.044 mmol) separated by a DMF/MeOH (1/1, 2 mL) buffer layer. The tube was closed and left to stand for one week to afford red crystals of $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot (\text{DMF})_3(\text{MeOH})_2$ (24.7 mg, 73 %).

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{83}\text{H}_{81}\text{N}_{19}\text{Ni}_2\text{O}_5$: C 64.65, H 5.29, N 17.26; found: C 63.99, H 5.19, N 17.14.

Crystal data for $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2] \cdot (\text{DMF})_{1.5}(\text{MeOH})$ MOF: CCDC Number 927327

Empirical formula	C ₈₃ H ₈₁ N ₁₉ Ni ₂ O ₅	
Formula weight	1542.09	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 23.9544(6) Å	α = 90°.
	b = 9.6535(2) Å	β = 107.043(2)°.
	c = 17.2072(4) Å	γ = 90°.
Volume	3804.32(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.346 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.561 mm ⁻¹	
F(000)	1616	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.78 to 30.06°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -13 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	70144	
Independent reflections	10923 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 30.06°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9460 and 0.9460	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10923 / 2 / 534	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0815	
R indices (all data)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0837	
Absolute structure parameter	0.038(6)	
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.304 e.Å ⁻³	

VI.2.h Synthesis of MOF $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]\cdot(\text{CHCl}_3)(\text{Et}_2\text{O})$  $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]\cdot(\text{CHCl}_3)(\text{Et}_2\text{O})$

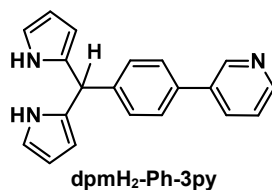
A MeOH solution (40 mL) of $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (143 mg, 0.42 mmol) was added to a CHCl_3 solution (60 mL) of **dpm-Ph-4py** (250 mg, 0.84 mmol). After addition of NEt_3 (1 mL), the mixture was stirred overnight. The red solution was then evaporated and the residue solubilized in CHCl_3 (5 mL). Addition of MeOH (15 mL) afforded an orange precipitate. The solid was then centrifuged, rinsed with MeOH (3x10 mL) and Et_2O (10 mL) and dried under vacuum to afford (255 mg, 93%). Single crystals were obtained by slow evaporation of a solution of the product in $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (3/1). The single crystal analysed revealed the $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]\cdot(\text{CHCl}_3)(\text{Et}_2\text{O})$ MOF.

$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 335 (28400), 479 (39300).

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{40}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_{2/3}$: C 72.42, H 4.46, N 12.67; found: C 72.45, H 4.60, N 12.77.

Crystal data for $[\Lambda\text{-Ni}(\text{dpm-Ph-4py})_2]\cdot(\text{CHCl}_3)(\text{Et}_2\text{O})$ MOF: CCDC Number 927325

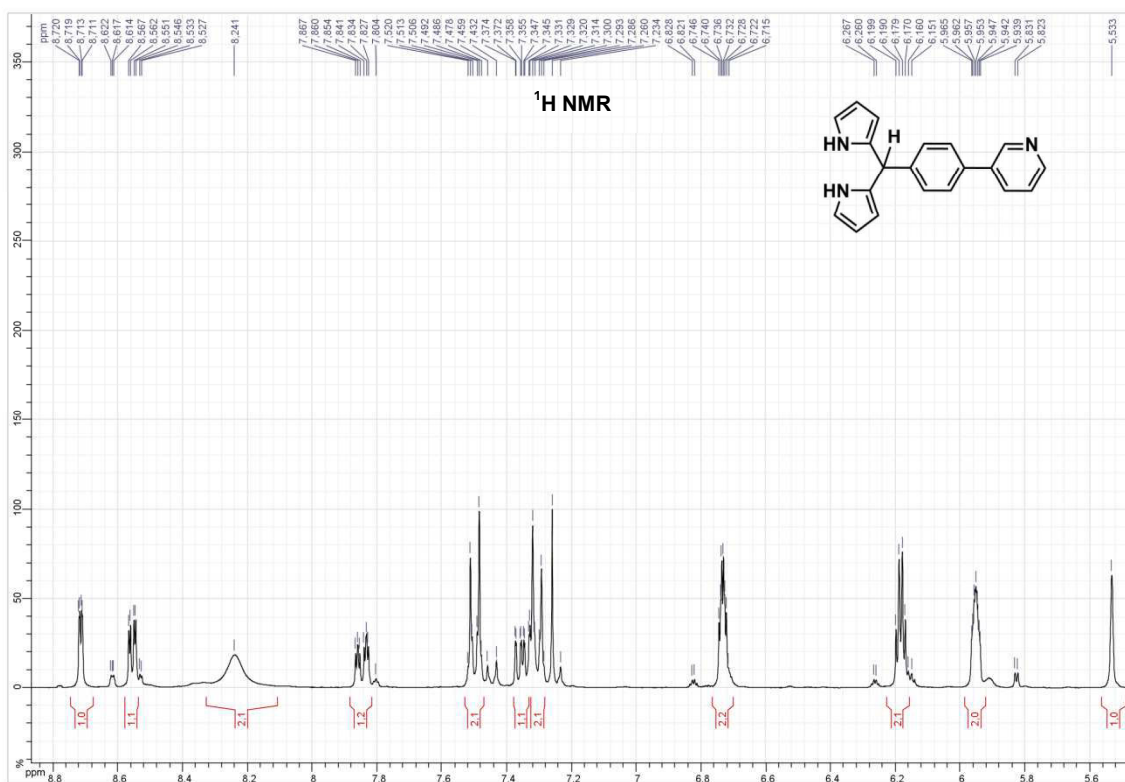
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₀ Cl ₆ N ₆ Ni O	
Formula weight	964.25	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Trigonal	
Space group	P3(2)1	
Unit cell dimensions	a = 13.8377(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.8377(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 20.3849(4) Å	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	3380.39(12) Å ³	
Z	3	
Density (calculated)	1.421 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.829 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.70 to 30.23°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 19, -19 ≤ k ≤ 19, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	68908	
Independent reflections	6705 [R(int) = 0.0595]	
Completeness to theta = 30.23°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9217 and 0.8857	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6705 / 0 / 283	
Goodness-of-fit on F ²	1.160	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1679	
R indices (all data)	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1748	
Absolute structure parameter	0.04(2)	
Largest diff. peak and hole	0.886 and -0.807 e.Å ⁻³	

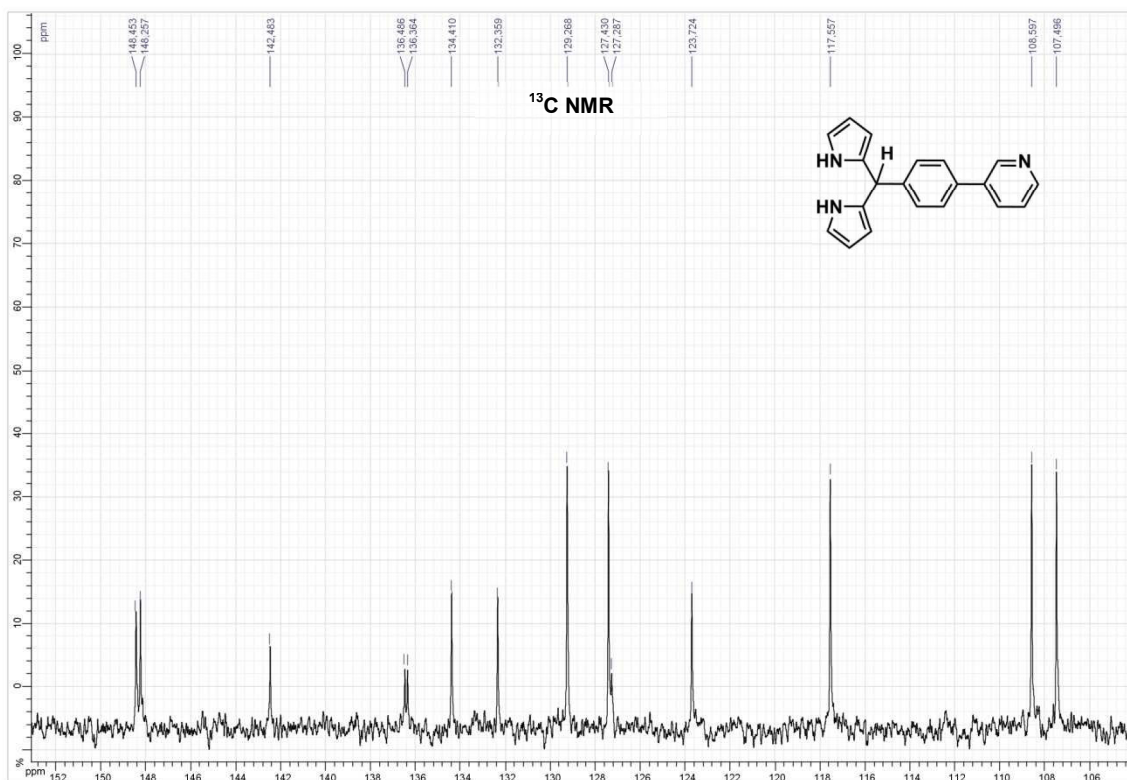
VI.2.i Synthesis of dpmH₂-Ph-3py

A mixture of 4-(3-pyridyl)benzaldehyde (1.03 g, 5.62 mmol) and pyrrole (15.6 mL, 0.225 mmol) was degassed with a stream of argon for 15 min. TFA (2 drops) was added, and the mixture was stirred at 85 °C in the absence of light for 15h under Ar. Pyrrole was evaporated under vacuum and the residue was purified by column chromatography (Al₂O₃, CHCl₃) to afford **dpmH₂-Ph-3py** as a beige solid (1.52 g, 5.8 mmol, 90%). The product is highly sensitive to light and air.

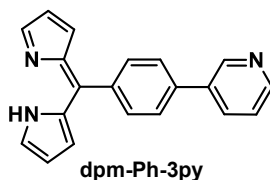
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 5.53 (s, 1H), 5.94-5.97 (m, 2H), 6.18 (td, *J* = 2.9 and 3.0 Hz, 2H), 6.71-6.75 (m, 2H), 7.29-7.33 (m, 2H), 7.35 (ddd, *J* = 0.7, 4.8 and 7.9 Hz, 1H), 7.48-7.52 (m, 2H), 7.85 (ddd, *J* = 1.7, 2.4 and 8.0 Hz, 1H), 8.24 (br, 2H), 8.56 (dd, *J* = 1.6 and 4.8 Hz, 1H), 8.72 (dd, *J* = 0.7 and 2.4 Hz, 1H) ppm. ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 107.5, 108.6, 117.6, 123.7, 127.3, 127.4, 129.4, 132.4, 134.4, 136.4, 136.5, 142.5, 148.3, 148.5 ppm.

HRMS (ESI) *m/z* 300.149 [M+H]⁺ (calcd. 300.150).

NMR data for dpmH₂-Ph-3py



VI.2.j Synthesis of dpm-Ph-3py

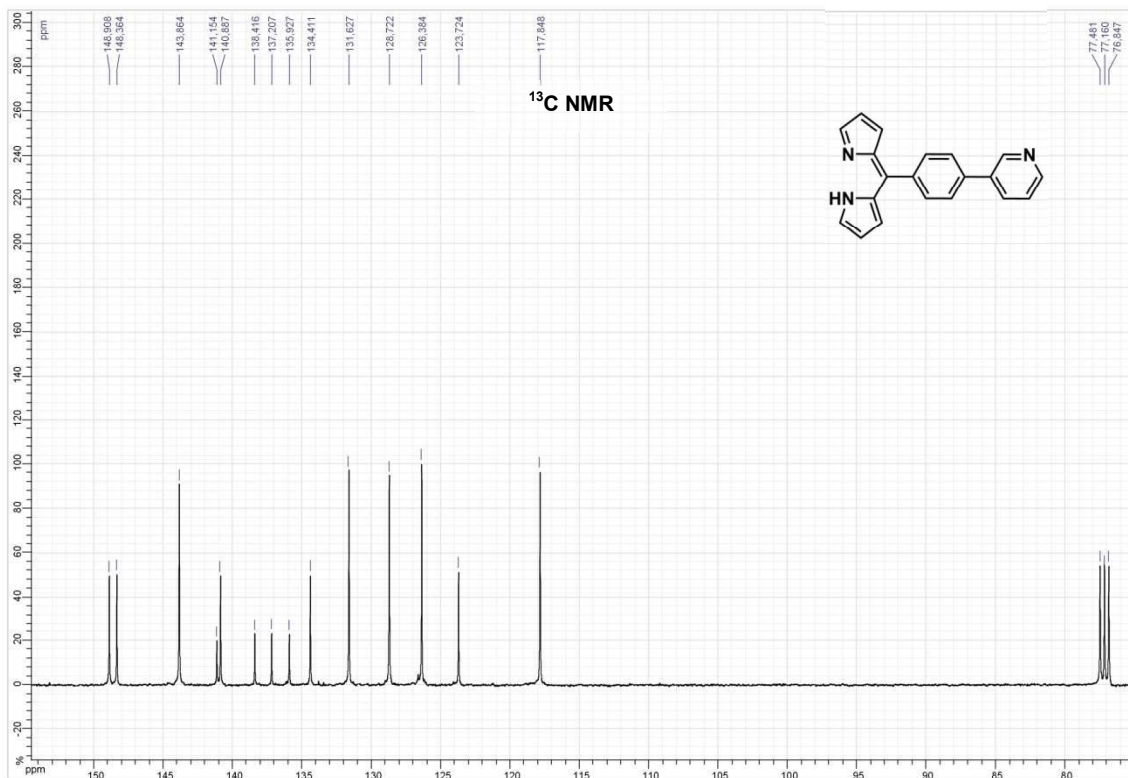
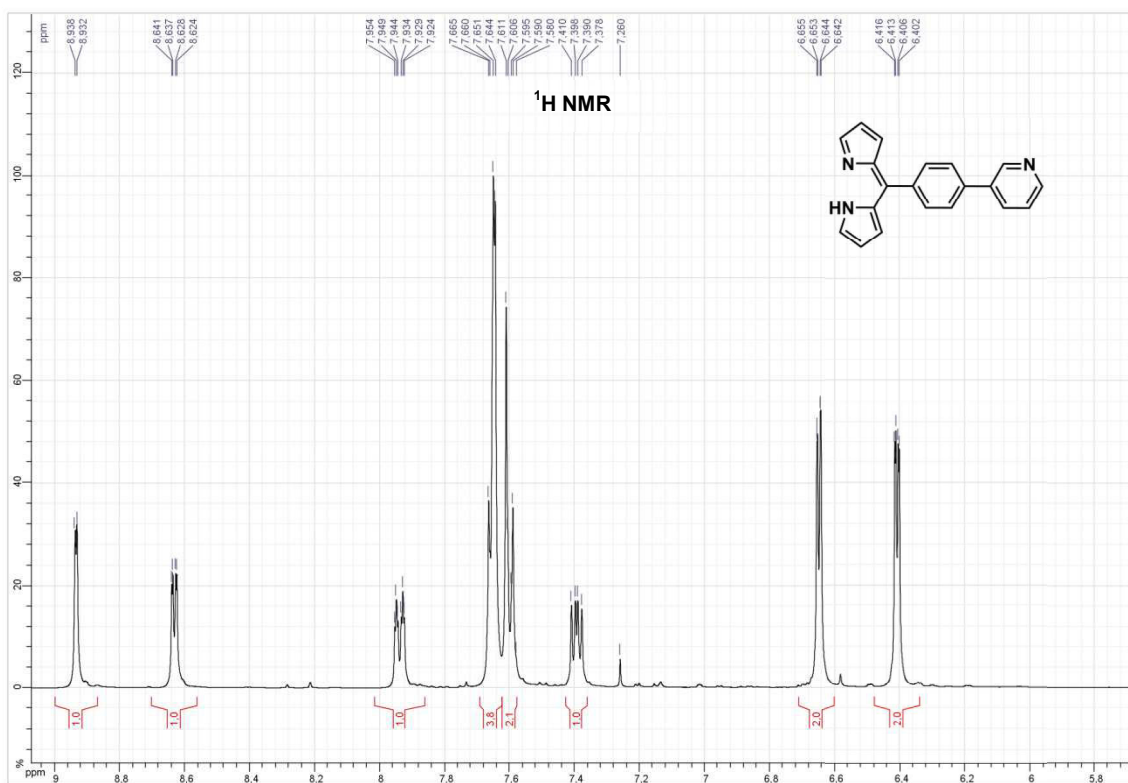


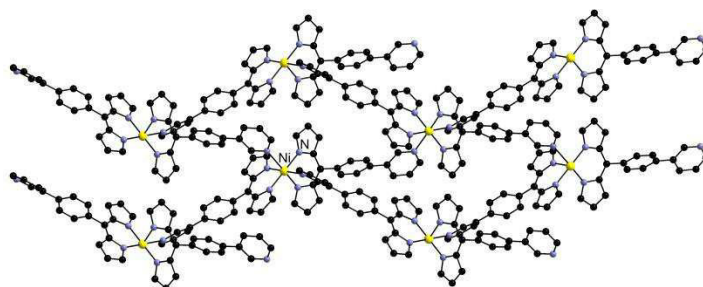
A THF (80 mL) solution of DDQ (1.19 g, 5.26 mmol) was added dropwise to a THF (80 mL) solution of **dpmH₂-Ph-3py** (1.50 g, 5.01 mmol) and the mixture was stirred at room temperature for 48h. After evaporation of the solvent under vacuum, the residue was purified by column chromatography (SiO₂, CHCl₃ + NEt₃) to afford **dpm-Ph-3py** as an orange solid (754 mg, 2.53 mmol, 50%).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 6.41 (dd, J = 1.2 and 4.2 Hz, 2H), 6.65 (dd, J = 0.8 and 4.2 Hz, 2H), 7.39 (dd, J = 4.9 and 7.8 Hz, 1H), 7.58-7.61 (m, 2H), 7.64-7.66 (m, 4H), 7.94 (dt, J = 2.0 and 7.9 Hz, 1H), 8.63 (dd, J = 1.6 and 4.7 Hz, 1H), 8.93 (d, J = 2.0 Hz, 1H) ppm. ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 117.8, 123.7, 126.4, 128.7, 131.6, 134.4, 135.9, 137.20, 138.4, 140.9, 141.2, 143.8, 148.4, 148.9 ppm. HRMS (ESI) m/z 296.13 [M+H]⁺ (calcd. 296.13).

λ_{max}(CHCl₃)/nm (ε/mol⁻¹ L cm⁻¹): 438 (22000), 325 (11800).

NMR data for dpm-Ph-3py



VI.2.k Synthesis of MOF $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2]\cdot\text{CHCl}_3$  $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2]\cdot(\text{CHCl}_3)$

A MeOH solution (20 mL) of $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (49 mg, 0.14 mmol) was added to a CHCl_3 (30 mL) solution of **dpm-Ph-3py** (86 mg, 0.29 mmol). Following addition of NEt_3 (0.5 mL), the mixture was stirred overnight. The red solution was then evaporated and the residue solubilized in CHCl_3 (5 mL). A red-orange precipitate was obtained upon addition of MeOH (10 mL). The product was centrifuged, rinsed with MeOH (3x10 mL) and Et_2O (10 mL), and dried under vacuum to afford **Ni(dpm-Ph-3py)₂** (77 mg, 82%). Single crystals were obtained by vapor diffusion of ether on a CHCl_3 solution of the product.

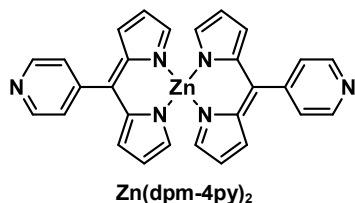
$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 340 (30700), 476 (43000).

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{Ni}$: C 63.89, H 3.79, N 10.90; found: C 64.41, H 4.07, N 10.84.

Crystal data for $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-3py})_2]\cdot\text{CHCl}_3$: CCDC Number 927326

Empirical formula	$\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{Ni}$	
Formula weight	770.76	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$\text{P}2(1)/n$	
Unit cell dimensions	$a = 9.1455(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 22.8915(4)$ Å	$\beta = 103.4680(10)^\circ$.
	$c = 17.1438(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3490.43(12)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.467 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.826 mm ⁻¹	
F(000)	1584	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.51 to 30.11°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -30 ≤ k ≤ 32, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	75580	
Independent reflections	10250 [R(int) = 0.0398]	
Completeness to theta = 30.11°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9219 and 0.9219	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10250 / 0 / 460	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [>2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1067	
R indices (all data)	R1 = 0.0672, wR2 = 0.1209	
Largest diff. peak and hole	1.210 and -1.172 e.Å ⁻³	

VI.3 Experimental section for dipyrin based M'MOFs

VI.3.a Synthesis of Zn(dpm-4py)₂

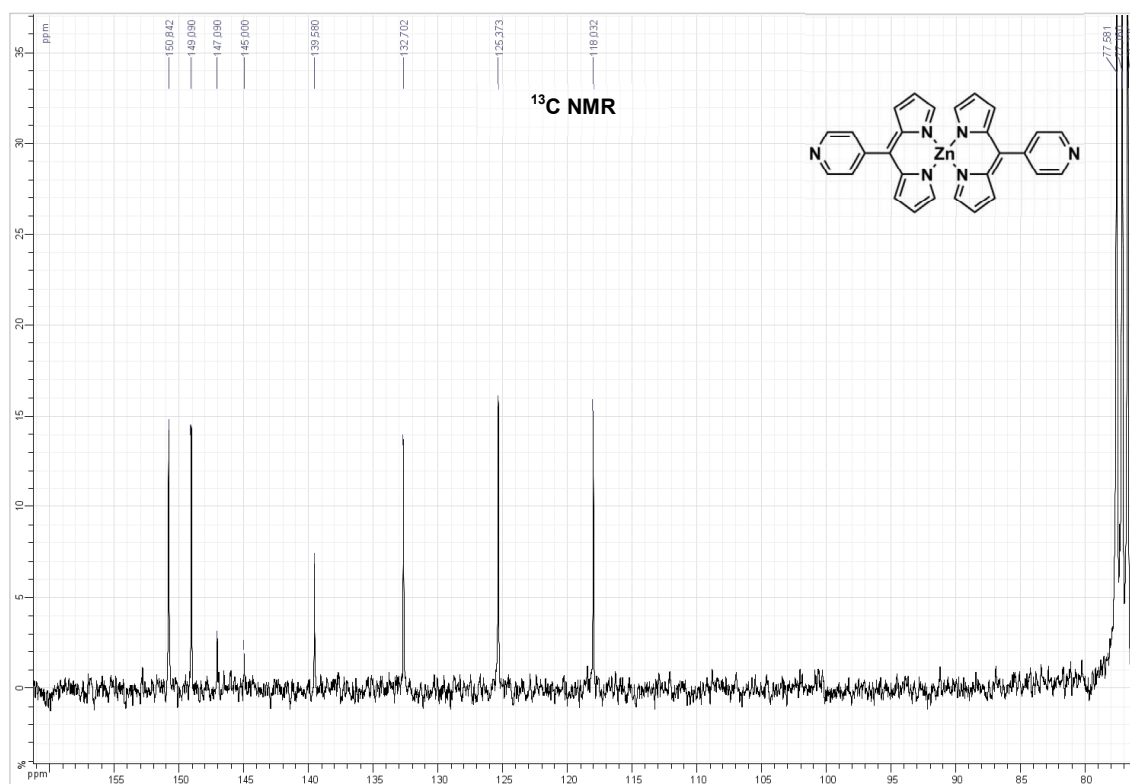
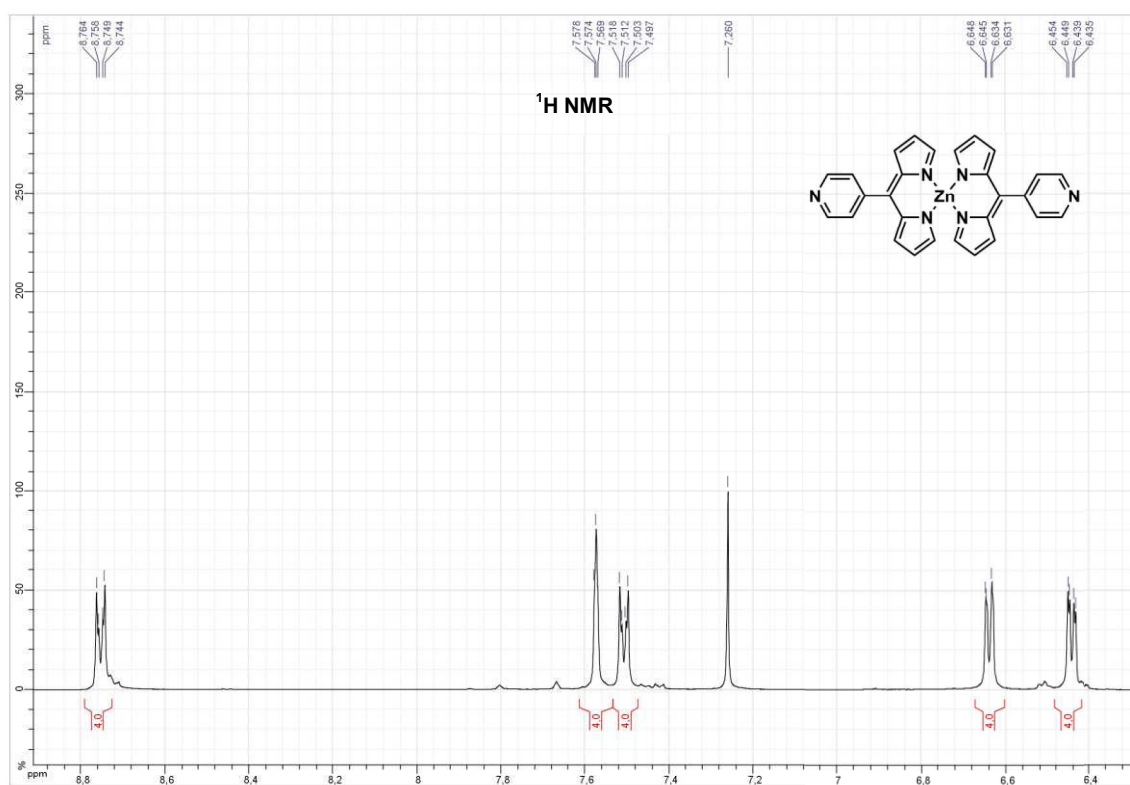
To a solution of **dpm-4py** (500 mg, 2.25 mmol) in CHCl₃ (60 mL), NEt₃ (1 mL) and a solution of ZnCl₂ (154 mg, 1.12 mmol) in MeOH (50 mL) were added. The mixture was stirred overnight at RT. The solution was then concentrated (5 mL) to afford an orange crystalline powder. Rinsing with Et₂O afforded **Zn(dpm-4py)₂** as an orange solid (513 mg, 90 %). Single crystals were obtained by *n*-pentane vapor diffusion into a solution of the complex in dioxane.

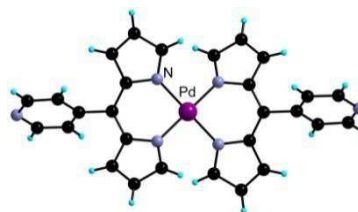
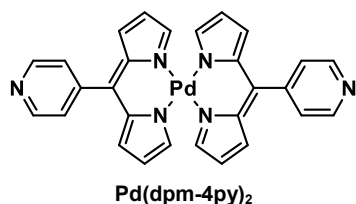
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 6.44 (dd, *J* = 1.3 and 4.2 Hz, 4H), 6.64 (dd, *J* = 0.9 and 4.2 Hz, 4H), 7.51 (dd, *J* = 1.5 and 4.4 Hz, 4H), 7.57-7.58 (m, 4H), 8.75 (dd, *J* = 1.5 and 4.4 Hz, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 118.0, 125.4, 132.7, 139.6, 145.0, 147.1, 149.1, 150.8.

Elemental analysis calcd (%) for C₂₈H₂₀N₆Zn: C 66.48, H 3.98, N 16.61; found: C 66.52, H 3.97, N 16.43.

Crystal data for Zn(dpm-4py)₂·(diox)_{0.5}: CCDC Number 952061

Empirical formula	C ₃₀ H ₂₄ N ₆ O Zn	
Formula weight	549.95	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 14.7677(4) Å	α = 90°.
	b = 8.5971(2) Å	β = 90.9300(10)°.
	c = 20.3458(5) Å	γ = 90°.
Volume	2582.75(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.987 mm ⁻¹	
F(000)	1136	
Crystal size	0.15 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.38 to 30.06°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -11 ≤ k ≤ 9, -28 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	80878	
Independent reflections	7538 [R(int) = 0.0317]	
Completeness to theta = 30.06°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9523 and 0.8661	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7538 / 0 / 343	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0956	
R indices (all data)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1071	
Largest diff. peak and hole	0.880 and -0.431 e.Å ⁻³	

NMR data for $\text{Zn}(\text{dpm-4py})_2$ 

VI.3.b Synthesis of Pd(dpm-4py)₂

A solution of Pd(OAc)₂ (19.5 mg, 0.11 mmol) in MeOH (10 mL) is added to a solution of **dpm-4py** (50 mg, 0.22 mmol) in CHCl₃. Following the addition of NEt₃ (1 mL), the solution was stirred at RT for 4 hours. After evaporation, addition of MeOH afforded **Pd(dpm-4py)₂** as a red crystalline precipitate (44.9 mg, 74%). Single crystals were obtained by slow diffusion of a MeOH solution of Pd(OAc)₂ in a DMF solution of **dpm-4py**.

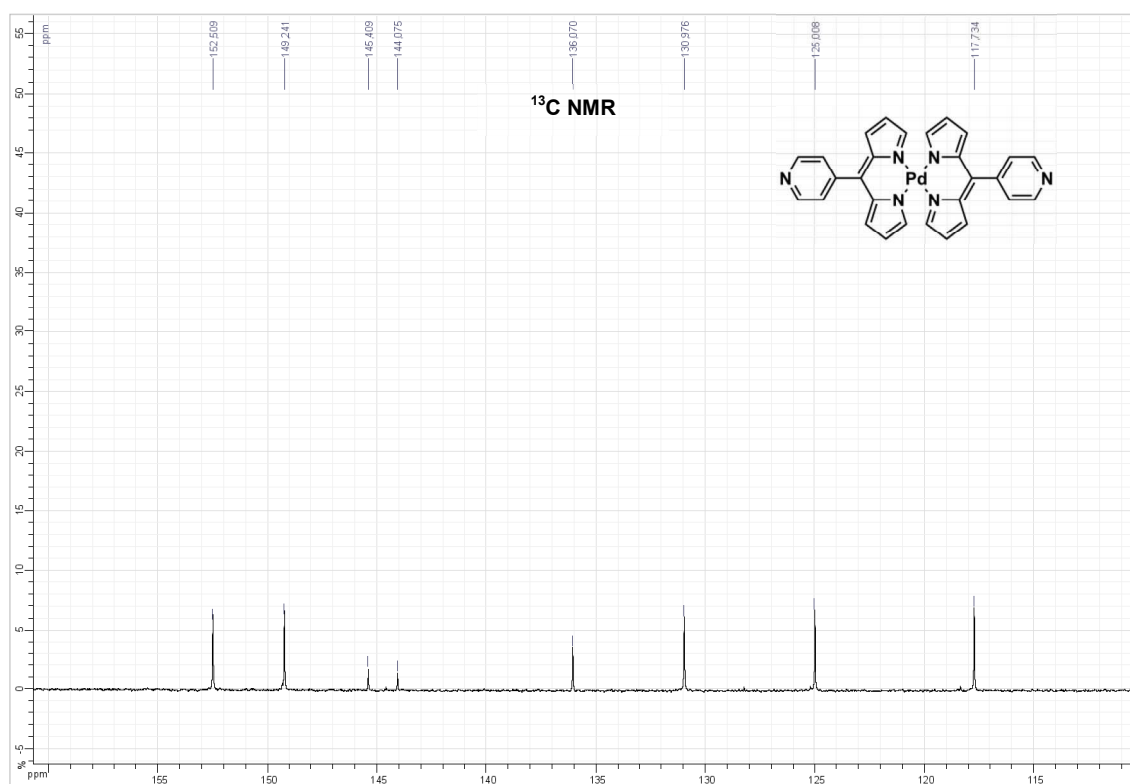
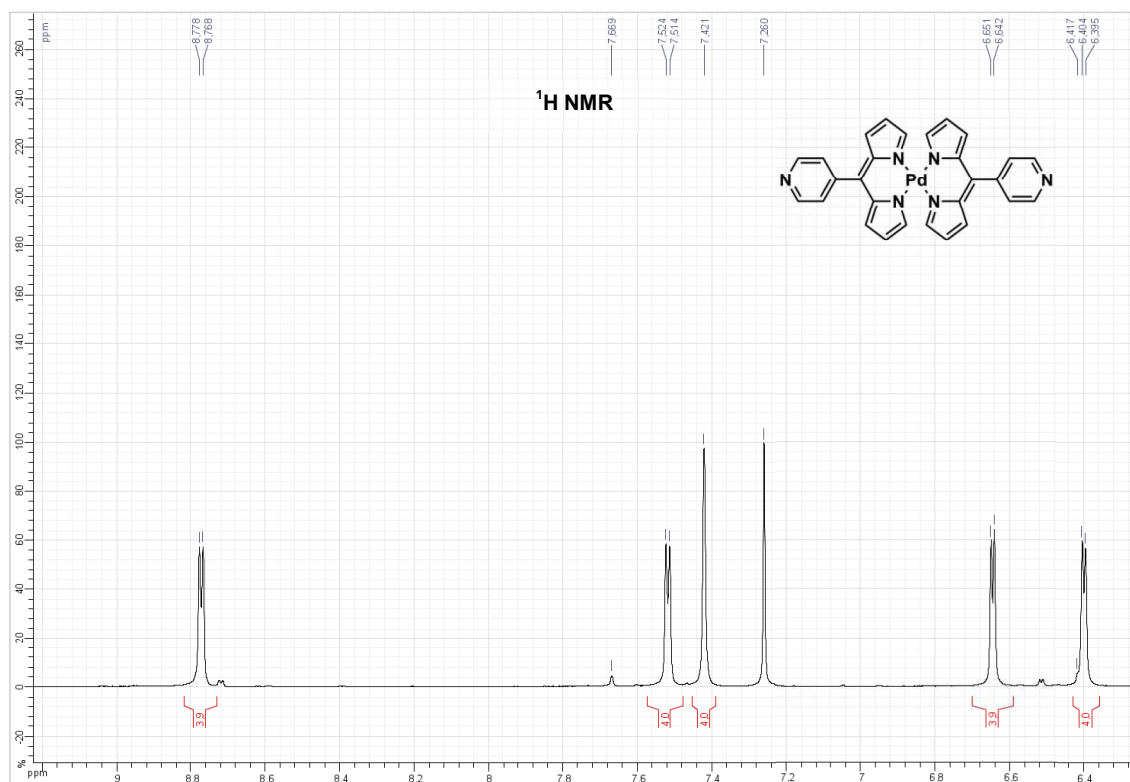
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 6.40 (d, J = 4.2 Hz, 4H), 6.65 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 7.42 (br s, 4H), 7.52 (d, J = 4.9 Hz, 4H), 8.77 (d, J = 5.0 Hz, 4H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 117.7, 125.0, 130.1, 136.1, 144.1, 145.4, 149.2, 152.5.

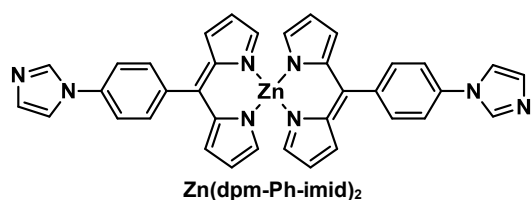
MS (MALDI) m/z: 547.04 [M+H] (calcd.547.09).

λ_{max}(CHCl₃)/nm (ε/mol⁻¹ L cm⁻¹): 311 (8200), 397 (12950), 485 (64400).

Crystal data for Pd(dpm-4py)₂: CCDC Number 952063

Empirical formula	C ₂₈ H ₂₀ N ₆ Pd	
Formula weight	546.90	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.6333(2) Å	α = 90°.
	b = 15.8070(3) Å	β = 97.9620(10)°.
	c = 16.6992(3) Å	γ = 90°.
Volume	2256.91(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.610 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.853 mm ⁻¹	
F(000)	1104	
Crystal size	0.06 x 0.06 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	2.38 to 30.11°.	
Index ranges	-12<=h<=12, -22<=k<=22, -19<=l<=22	
Reflections collected	60455	
Independent reflections	6391 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 30.11°	96.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9586 and 0.9506	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6391 / 0 / 319	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0590	
R indices (all data)	R1 = 0.0397, wR2 = 0.0685	
Largest diff. peak and hole	0.367 and -0.575 e.Å ⁻³	

NMR data for Pd(dpm-4py)₂

VI.3.c Synthesis of Zn(dpm-Ph-imid)₂

A solution of ZnCl₂ (47.6 mg, 0.35 mmol) in MeOH (25 mL) is added to a solution of **dpm-Ph-imid** (200 mg, 0.70 mmol) in CHCl₃ (25 mL). After addition of NEt₃ (0.8 mL), the solution was stirred at RT for 64h. Upon concentration of the solution (15 mL), an orange precipitate was formed which was filtered, washed with MeOH then dried to afford complex **Zn(dpm-Ph-imid)₂** (187 mg, 84%). Single crystals were obtained by Et₂O vapor diffusion into a solution of the complex in CHCl₃.

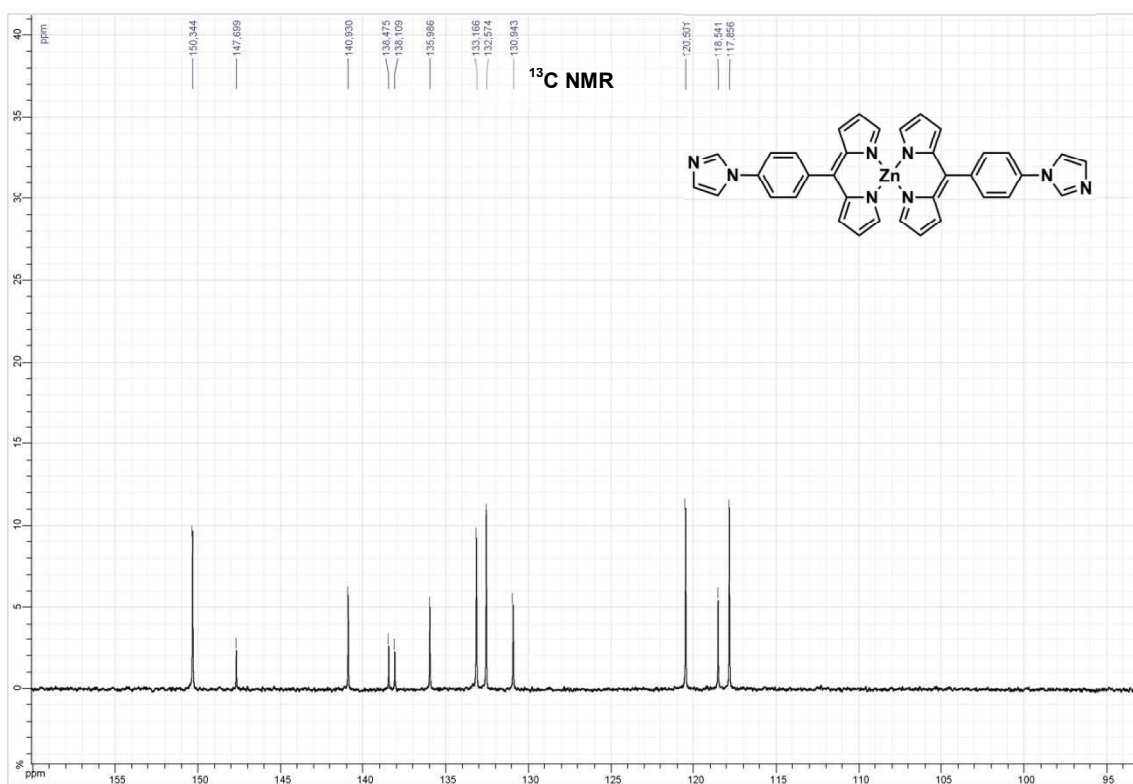
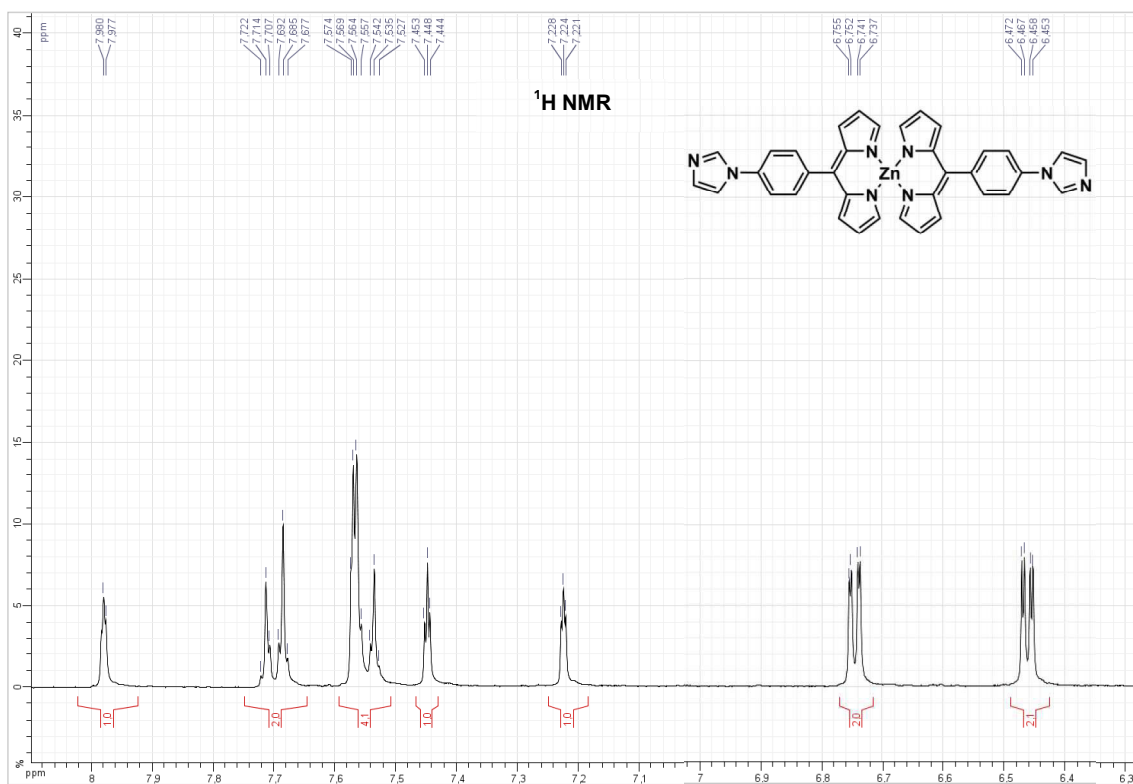
¹H NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 20 °C): δ = 6.46 (dd, *J* = 1.2 and 4.2 Hz, 4H), 6.75 (dd, *J* = 4.2 and 0.9 Hz, 4H), 7.22-7.23 (m, 2H), 7.44-7.45 (m, 2H), 7.54-7.58 (m, 8H), 7.68-7.72 (m, 4H), 8.00 (s, 2H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 117.8, 118.5, 120.5, 130.9, 132.6, 133.2, 136.0, 138.1, 138.5, 140.9, 147.7, 150.3.

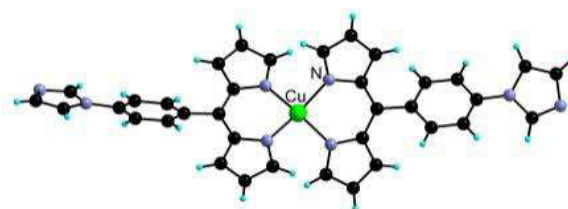
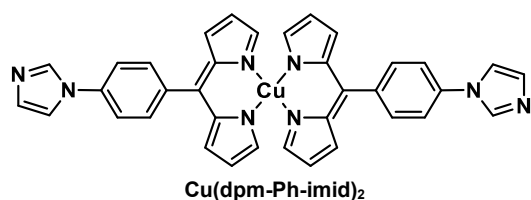
HRMS (ESI) *m/z*: 635.164 [*M+H*]⁺ (calcd. 635.164).

λ_{max} (CHCl₃)/nm (ϵ /mol⁻¹ L cm⁻¹): 342 (19200), 470 (72900), 487 (118000).

Crystal data for Zn(dpm-Ph-imid)₂·(Et₂O): CCDC Number 952066

Empirical formula	C76 H62 N16 O Zn2	
Formula weight	1346.22	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 18.0754(9) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.9756(3) Å	$\beta = 107.722(2)^\circ$.
	c = 20.8164(10) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	3216.9(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.390 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.807 mm ⁻¹	
F(000)	1396	
Crystal size	0.18 x 0.11 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.31 to 30.06°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -6 ≤ k ≤ 11, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	31971	
Independent reflections	9118 [R(int) = 0.0813]	
Completeness to theta = 30.06°	96.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9762 and 0.8684	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9118 / 0 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.134	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0823, wR2 = 0.2119	
R indices (all data)	R1 = 0.1376, wR2 = 0.2425	
Largest diff. peak and hole	0.758 and -0.598 e.Å ⁻³	

NMR data for Zn(dpm-Ph-imid)₂

VI.3.d Synthesis of $\text{Cu}(\text{dpm-Ph-imid})_2$ 

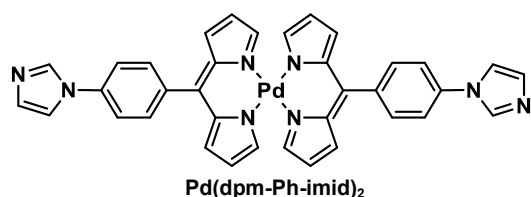
A solution of $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (31.7 mg, 0.17 mmol) in THF (30 mL) was added to a solution of **dpm-Ph-imid** (97 mg, 0.34 mmol) in THF (25 mL). The solution was stirred at RT for 2h and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , AcOEt, $R_f = 0.5$), washed with *n*-pentane then dried to afford complex $\text{Cu}(\text{dpm-Ph-imid})_2$ (187 mg, 84%) as a red solid. Single crystals were obtained by *n*-pentane vapor diffusion into a solution of the complex in CHCl_3 .

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 342 (61000), 468 (167000), 502 (8400).

Elemental analysis calcd (%) for $\text{C}_{75}\text{H}_{55}\text{Cl}_9\text{Cu}_2\text{N}_{16}$: C 55.38; H 3.41, N 13.78; found: C 55.59, H 3.83, N 14.09.

Crystal data for $\text{Cu}(\text{dpm-Ph-imid})_2 \cdot (\text{CHCl}_3)_{1.5}$: CCDC Number 894060

Empirical formula	C ₇₅ H ₅₅ Cl ₉ Cu ₂ N ₁₆	
Formula weight	1626.55	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 37.4262(12) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.9610(3) Å	$\beta = 130.2960(10)^\circ$.
	c = 28.2529(16) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7227.0(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.495 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.978 mm ⁻¹	
F(000)	3311	
Crystal size	0.12 x 0.10 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.43 to 27.51°.	
Index ranges	-38 ≤ h ≤ 48, -8 ≤ k ≤ 11, -36 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	21262	
Independent reflections	8279 [R(int) = 0.0320]	
Completeness to theta = 27.51°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9619 and 0.8916	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8279 / 0 / 487	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0618, wR2 = 0.1464	
R indices (all data)	R1 = 0.0835, wR2 = 0.1668	
Largest diff. peak and hole	1.477 and -1.485 e.Å ⁻³	

VI.3.e Synthesis of Pd(dpm-Ph-imid)₂

A solution of Pd(OAc)₂ (52 mg, 0.30 mmol) in MeOH (30 mL) is added to a solution of **dpm-Ph-imid** (199 mg, 0.70 mmol) in CHCl₃. After addition of NEt₃ (1.5 mL), the solution was stirred at RT overnight. After evaporation, addition of MeOH afforded a red crystalline precipitate, recovered by centrifugation and rinsed with Et₂O to afford **Pd(dpm-Ph-imid)₂** (142 mg, 70%). The product is only slightly soluble in CDCl₃, preventing ¹³C-NMR data collection. Single crystals were obtained by slow diffusion of a MeOH solution (1 mL) of Pd(OAc)₂ (2.6 mg, 0.015 mmol) into a CHCl₃ solution (1 mL) of **dpm-Ph-imid** (8.5 mg, 0.029 mmol).

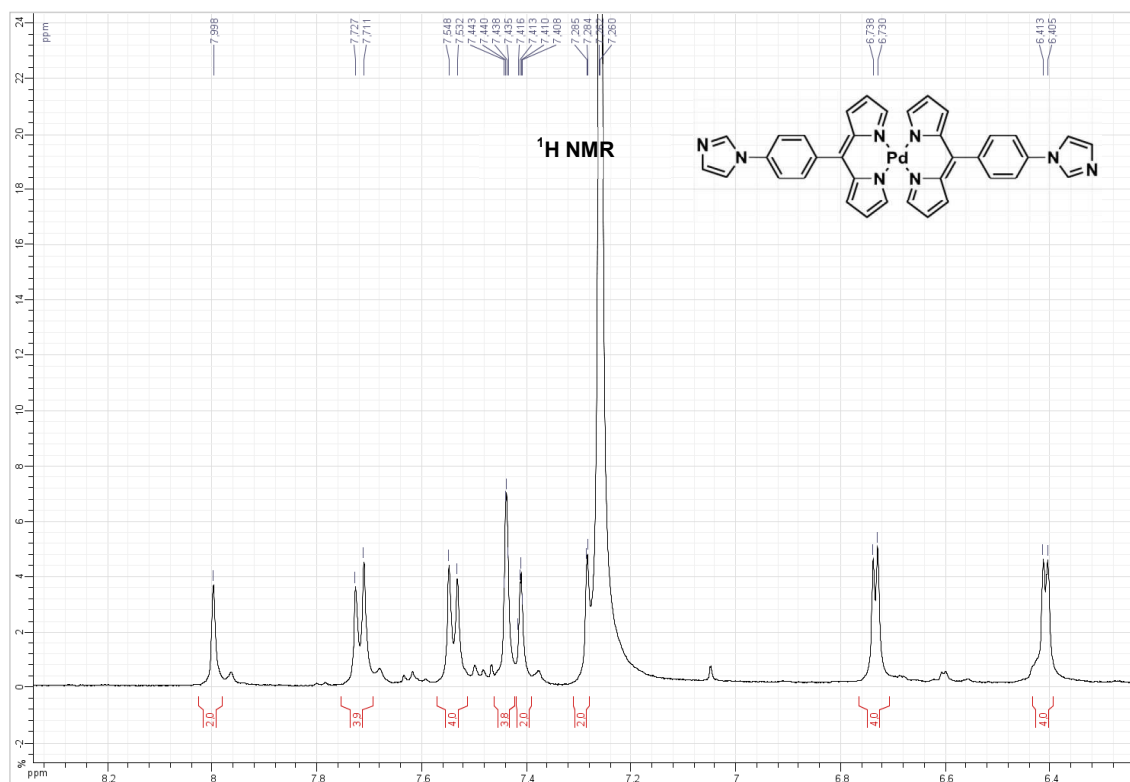
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 6.41 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 6.73 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 7.28-7.29 (m, 2H), 7.41-7.42 (m, 2H), 7.43-7.44 (m, 4H), 7.54 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 7.72 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.00 (s, 2H).

MS (MALDI) m/z: 677.14 [M+H] (calcd.677.14).

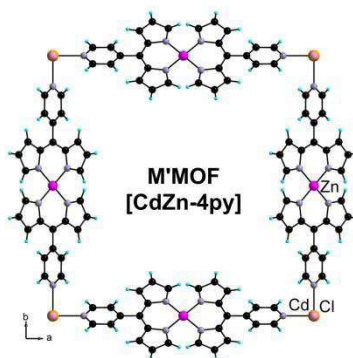
λ_{max}(CHCl₃)/nm (ε/mol⁻¹ L cm⁻¹): 345 (16600), 393 (14900), 484 (66600).

Crystal data for Pd(dpm-Ph-imid)₂: CCDC Number 952067

Empirical formula	C ₃₆ H ₂₆ N ₈ Pd	
Formula weight	677.05	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 12.0251(5) Å	α = 90°.
	b = 13.1586(5) Å	β = 94.580(2)°.
	c = 9.0323(4) Å	γ = 90°.
Volume	1424.65(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.578 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.694 mm ⁻¹	
F(000)	688	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.70 to 29.47°.	
Index ranges	-16<=h<=16, -15<=k<=11, -12<=l<=12	
Reflections collected	26423	
Independent reflections	3871 [R(int) = 0.0429]	
Completeness to theta = 29.47°	98.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9795 and 0.9338	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3871 / 0 / 242	
Goodness-of-fit on F ²	1.091	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.1124	
R indices (all data)	R1 = 0.0758, wR2 = 0.1468	
Largest diff. peak and hole	0.570 and -1.370 e.Å ⁻³	

NMR data for Pd(dpm-Ph-imid)₂

VI.3.f Synthesis of M'MOF [CdZn-4py]



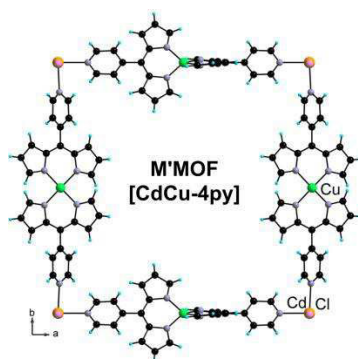
Sequential synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 61 \times 16$ mm), a DMF (2 mL) solution of **Zn(dpm-4py)₂** (22.1 mg, 0.044 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 1mL) buffer and then a MeOH (2 mL) solution of CdCl₂ (4 mg, 0.022 mmol) was added. After few days, 21.8 mg of orange crystals were obtained.

One-pot synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 61 \times 16$ mm), a DMF (1 mL) solution of **dpm-4py** (9.7 mg, 0.044 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 1mL) buffer and topped with a mixture of CdCl₂ (2 mg, 0.011 mmol) and Zn(OAc)₂ (4.1 mg, 0.022 mmol) in MeOH (2 mL). After few days, 4.1 mg of large single crystals were obtained.

Crystal data for [CdZn-4py] M'MOF: CCDC Number 952068

Empirical formula	C ₅₆ H ₄₀ Cd Cl ₂ N ₁₂ Zn ₂	
Formula weight	1195.04	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4/nnc	
Unit cell dimensions	a = 20.0126(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 20.0126(3) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 10.3775(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4156.23(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.955 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.922 mm ⁻¹	
F(000)	1204	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	2.04 to 28.32°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 26, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	58165	
Independent reflections	2600 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 28.32°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9134 and 0.9134	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2600 / 0 / 81	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0822	
R indices (all data)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0867	
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.335 e.Å ⁻³	

VI.3.g Synthesis of M'MOF [CdCu-4py].



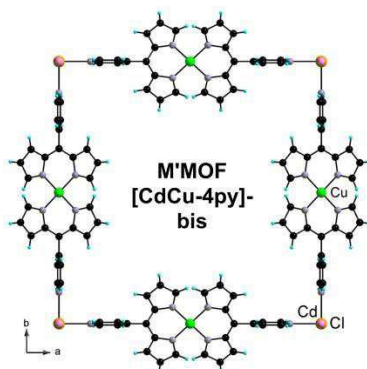
Sequential synthesis: A DMF (2 mL) solution of $\text{Cu}(\text{dpm-4py})_2$ (10 mg, 0.02 mmol) was mixed with a MeOH (2 mL) solution of CdCl_2 (10 mg, 0.05 mmol). Upon vapor diffusion of Et_2O , 7.1 mg of dark-red crystals were obtained.

One-pot synthesis: In a vial ($\varnothing \times h = 61 \times 16$ mm), a DMF (2 mL) solution of **dpm-4py** (19.4 mg, 0.088 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 1 mL) buffer layer before a mixture of CdCl_2 (4 mg, 0.022 mmol) and $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (8.8 mg, 0.044 mmol) in MeOH (4 mL) was added. After few days, 10.3 mg crystals were obtained.

Crystal data for [CdCu-4py] M'MOF: CCDC Number 952069

Empirical formula	C ₅₆ H ₄₀ Cd Cl ₂ Cu ₂ N ₁₂	
Formula weight	1191.38	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4(3)22	
Unit cell dimensions	a = 20.0626(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 20.0626(4) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 19.8105(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7973.9(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.992 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.893 mm ⁻¹	
F(000)	2400	
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.77 to 27.55°.	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -16 ≤ k ≤ 21, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	70723	
Independent reflections	9210 [R(int) = 0.0826]	
Completeness to theta = 27.55°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9160 and 0.8777	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9210 / 0 / 310	
Goodness-of-fit on F ²	0.998	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0460, wR ₂ = 0.1088	
R indices (all data)	R ₁ = 0.0665, wR ₂ = 0.1153	
Absolute structure parameter	0.03(2)	
Largest diff. peak and hole	1.094 and -0.635 e.Å ⁻³	

VI.3.h Synthesis of M'MOF [CdCu-4py]-bis



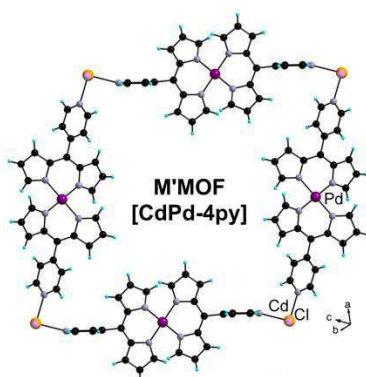
Sequential synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a CH_2Cl_2 (5 mL) solution of $\text{Cu}(\text{dpm-4py})_2$ (22 mg, 0.44 mmol) was layered a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1/1, 2 mL) buffer layer before a MeOH (2 mL) solution of CdCl_2 (4 mg, 0.022 mmol) was added. After few days, dark-red crystals of $[\text{CuCd-4py}]$ were obtained (7.3 mg, 18 %).

One-pot synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a CH_2Cl_2 (5 mL) solution of dpm-4py (19.4 mg, 0.088 mmol) was layered with a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1/1, 1 mL) buffer before a mixture of CdCl_2 (4 mg, 0.022 mmol) and $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (8.8 mg, 0.044 mmol) in MeOH (4 mL) was added. After 2 weeks single crystals obtained were filtered (23 mg, 56 %).

Crystal data for [CdCu-4py]-bis M'MOF: CCDC Number 952070

Empirical formula	C64 H56 Cd Cl18 Cu2 N12	
Formula weight	1870.79	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I-42m	
Unit cell dimensions	$a = 20.2165(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.2165(5)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 9.0878(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3714.25(18)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.673 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.548 mm ⁻¹	
F(000)	1872	
Crystal size	$0.15 \times 0.15 \times 0.15$ mm ³	
Theta range for data collection	2.01 to 30.07° .	
Index ranges	$-27 \leq h \leq 17$, $-28 \leq k \leq 28$, $-12 \leq l \leq 12$	
Reflections collected	21260	
Independent reflections	2833 [R(int) = 0.0224]	
Completeness to theta = 30.07°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8010 and 0.8010	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2833 / 0 / 121	
Goodness-of-fit on F ²	1.130	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0644$, $wR2 = 0.1782$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0664$, $wR2 = 0.1820$	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	2.982 and -1.947 e.Å ⁻³	

VI.3.i Synthesis of M'MOF [CdPd-4py]



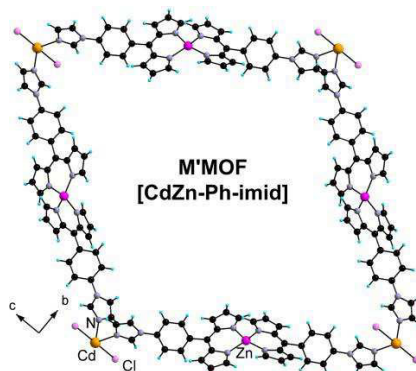
Sequential synthesis: In a vial ($\varnothing \times h = 61 \times 16$ mm), a CHCl_3 (2 mL) solution of $\text{Pd}(\text{dpm-4py})_2$ (8 mg, 0.015 mmol) was layered with a $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1, 1 mL) buffer. A MeOH (2 mL) solution of CdCl_2 (3 mg, 0.016 mmol) was layered on top. After few days, red crystals were obtained (8.0 mg, 57 %).

One-pot synthesis: In a vial ($\varnothing \times h = 61 \times 16$ mm), a CHCl_3 (3 mL) solution of dpm-4py (19.2 mg, 0.086 mmol) was first layered with a $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1, 1 mL) buffer before a MeOH (3 mL) solution of CdCl_2 (4 mg, 0.022 mmol) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (7.7 mg, 0.043 mmol) was added. After few days, crystals were obtained (4.5 mg, 12 %).

Crystal data for [CdPd-4py] M'MOF: CCDC Number 952071

Empirical formula	$\text{C}_{60} \text{H}_{44} \text{Cd} \text{Cl}_{14} \text{N}_{12} \text{Pd}_2$	
Formula weight	1754.57	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	$a = 9.0610(2)$ Å	$\alpha = 89.5150(10)^\circ$
	$b = 11.9362(2)$ Å	$\beta = 85.8570(10)^\circ$
	$c = 15.7702(3)$ Å	$\gamma = 79.4270(10)^\circ$
Volume	$1672.25(6)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.742 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.456 mm ⁻¹	
F(000)	866	
Crystal size	$0.15 \times 0.10 \times 0.03$ mm ³	
Theta range for data collection	1.29 to 29.39°	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 15, -22 \leq l \leq 22$	
Reflections collected	33517	
Independent reflections	8884 [R(int) = 0.0323]	
Completeness to theta = 29.39°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9576 and 0.8112	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8884 / 0 / 406	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0820	
R indices (all data)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0919	
Largest diff. peak and hole	1.116 and -1.095 e.Å ⁻³	

VI.3.j Synthesis of M'MOF [CdZn-Ph-imid]



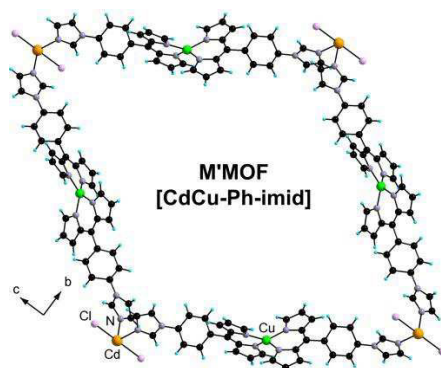
Sequential synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a DMF (4 mL) solution of $\text{Zn}(\text{dpm-Ph-imid})_2$ (20 mg, 0.03 mmol) was first layered with a DMF/MeOH (1/1, 3 mL) buffer before a MeOH (5 mL) solution of CdCl_2 (20 mg, 0.11 mmol) was added. After few days, 8.6 mg of orange crystals were obtained.

One-pot synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 61 \times 16$ mm), a DMF (1.5 mL) solution of dpm-Ph-imid (16.3 mg, 0.057 mmol) was first layered with a DMF/MeOH (1/1, 1 mL) buffer before a MeOH (2 mL) solution of CdCl_2 (2.6 mg, 0.014 mmol) and $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (6.2 mg, 0.028 mmol) was added. After few days, 10.6 mg of large orange crystals were obtained.

Crystal data for [CdZn-Ph-imid].DMF M'MOF: CCDC Number 952072

Empirical formula	C75 H59 Cd Cl2 N17 O Zn2	
Formula weight	1528.43	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	$a = 13.4833(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 31.8550(18)$ Å	$\beta = 95.092(2)^\circ$.
	$c = 19.4871(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$8336.9(8)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.218 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.937 mm ⁻¹	
F(000)	3112	
Crystal size	0.14 x 0.14 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.65 to 25.30°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -38 ≤ k ≤ 38, -17 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	67790	
Independent reflections	7550 [R(int) = 0.0534]	
Completeness to theta = 25.30°	97.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9635 and 0.8801	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7550 / 0 / 471	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0654, wR2 = 0.2016	
R indices (all data)	R1 = 0.0860, wR2 = 0.2149	
Largest diff. peak and hole	2.965 and -0.983 e.Å ⁻³	

VI.3.k Synthesis of M'MOF [CdCu-Ph-imid]

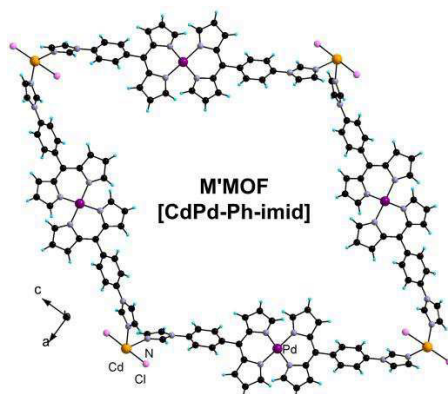


Synthesis of M'MOF [**CuCd-dpm-Ph-imid**]: In a test tube, a DMF (6 mL) solution of complex **Cu(dpm-Ph-imid)₂** (70 mg, 0.11 mmol) was layered with a MeOH (10 mL) of CdCl₂ (40 mg, 0.11 mmol) separated by a DMF/MeOH (1/1, 3 mL) buffer layer. After few days, large single-crystalline rods were obtained (60 mg, 30%). The same reaction in a one pot procedure gave also single crystals.
IR(ATR) v/cm⁻¹: 1649, 1540, 1534, 1403, 1372, 1331, 1240, 1205, 1186, 1176, 1055, 1039, 1018, 996, 892, 774, 733, 716, 645, 610.

Crystal data for [CdCu-imid] M'MOF: CCDC Number 894061

Empirical formula	C75 H59 Cd Cl2 Cu2 N17 O	
Formula weight	1524.77	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/m	
Unit cell dimensions	a = 14.5401(4) Å	α = 90°.
	b = 30.0895(11) Å	β = 97.7360(10)°.
	c = 19.4195(5) Å	γ = 90°.
Volume	8418.8(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.203 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.863 mm ⁻¹	
F(000)	3104	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	1.99 to 27.48°.	
Index ranges	-19<=h<=19, -40<=k<=40, -25<=l<=25	
Reflections collected	121879	
Independent reflections	9818 [R(int) = 0.0393]	
Completeness to theta = 27.48°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8464 and 0.8464	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9818 / 0 / 508	
Goodness-of-fit on F ²	1.108	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1340	
R indices (all data)	R1 = 0.0542, wR2 = 0.1377	
Largest diff. peak and hole	1.175 and -0.682 e.Å ⁻³	

VI.3.1 Synthesis of M'MOF [CdPd-Ph-imid]



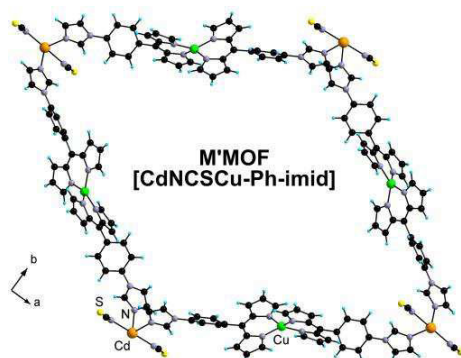
Sequential synthesis: In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a CHCl_3 (4 mL) solution of $\text{Pd}(\text{dpm-Ph-imid})_2$ (14.8 mg, 0.022 mmol) was mixed with a MeOH (4 mL) solution of CdCl_2 (2 mg, 0.11 mmol). After few days, 5.2 mg of red crystals were obtained.

One-pot synthesis: In a test tube, a CHCl_3 (3 mL) solution of dpm-Ph-imid (20 mg, 0.070 mmol) was first layered with a $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1/1, 4 mL) buffer before a MeOH (6 mL) solution of CdCl_2 (6.2 mg, 0.017 mmol) and $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (6.2 mg, 0.035 mmol) was added. After two weeks, 11.2 mg of red crystals were obtained.

Crystal data for [CdPd-Imid] M'MOF: CCDC Number 952073

Empirical formula	C73 H53 Cd Cl5 N16 Pd2	
Formula weight	1656.76	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pmn2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 30.0402(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 8.9013(3)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 13.5698(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3628.5(2)$ Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.516 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.018 mm ⁻¹	
F(000)	1656	
Crystal size	0.10 x 0.07 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.36 to 30.09°.	
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 35, -12 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	30173	
Independent reflections	9400 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 30.09°	96.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9604 and 0.9050	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9400 / 1 / 433	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0665, wR2 = 0.1747	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1839	
Absolute structure parameter	0.00	
Largest diff. peak and hole	3.104 and -1.922 e.Å ⁻³	

VI.3.m Synthesis of M'MOF [CdNCSCu-Ph-imid]



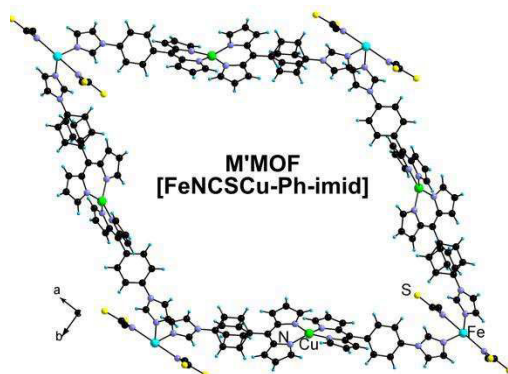
In a test tube, a DMF (8 mL) solution of complex **Cu(dpm-Ph-imid)₂** (34mg, 0.054 mmol) was layered with a MeOH (15 mL) of Cd(NCS)₂ (50 mg, 0.22 mmol) separated by a DMF/MeOH (1/1, 5 mL) buffer layer. After few days, large single-crystalline rods were obtained, 30% (60 mg).

IR(ATR) v/cm⁻¹: 2049, 1673, 1535, 1403, 1371, 1330, 1304, 1239, 1205, 1186, 1176, 1056, 1038, 1020, 995, 892, 774, 734, 716, 652, 611.

Crystal data for [CdNCSCu-Ph-imid] M'MOF: CCDC Number 894062

Empirical formula	C74 H52 Cd Cu2 N18 S2	
Formula weight	1496.94	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 23.1765(8) Å	α = 90°.
	b = 29.6240(9) Å	β = 121.9580(10)°.
	c = 14.4219(4) Å	γ = 90°.
Volume	8401.0(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.184 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.849 mm ⁻¹	
F(000)	3040	
Crystal size	0.25 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.24 to 30.07°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 32, -41 ≤ k ≤ 41, -20 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	88657	
Independent reflections	12288 [R(int) = 0.0371]	
Completeness to theta = 30.07°	99.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9352 and 0.8157	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12288 / 0 / 495	
Goodness-of-fit on F ²	1.075	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0351, wR2 = 0.1012	
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1059	
Largest diff. peak and hole	1.362 and -0.526 e.Å ⁻³	

VI.3.n Synthesis of [FeNCSCu-Ph-imid] M'MOF

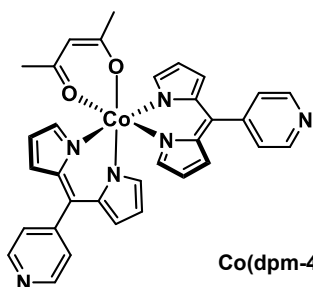
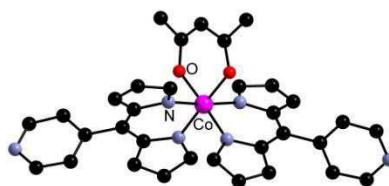


In a test tube, a DMF (5 mL) solution of complex **Cu(dpm-Ph-imid)₂** (40 mg, 0.062 mmol) was layered with a MeOH (10 mL) of Fe(NCS)₂ (6.8 mg, 0.014 mmol) separated by a DMF/MeOH (1/1, 2 mL) buffer layer. After few days, single-crystals were obtained (28 mg).

Crystal data for [FeNCSCu-ph-imid] M'MOF

Empirical formula	C ₇₄ H ₅₂ Cu ₂ Fe N ₁₈ S ₂	
Formula weight	1440.39	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.9717(10) Å	α = 90°.
	b = 29.1757(11) Å	β = 123.2680(10)°.
	c = 14.6070(12) Å	γ = 90°.
Volume	8185.4(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.169 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.789 mm ⁻¹	
F(000)	2952	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	2.12 to 30.06°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 32, -41 ≤ k ≤ 40, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	75814	
Independent reflections	11980 [R(int) = 0.0389]	
Completeness to theta = 30.06°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9396 and 0.9252	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11980 / 7 / 477	
Goodness-of-fit on F ²	1.046	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0847, wR2 = 0.2460	
R indices (all data)	R1 = 0.1067, wR2 = 0.2584	
Largest diff. peak and hole	2.729 and -1.365 e.Å ⁻³	

VI.4 Experimental section for "Zip-unzip-rezip"

VI.4.a Synthesis of $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})$  $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})$ 

A solution of **dpm-4py** (300 mg, 1.35 mmol) in CHCl_3 (75 mL) was added dropwise to a solution of $\text{Co}(\text{acac})_2$ (174 mg, 0.68 mmol) in MeOH (75 mL). The mixture was stirred overnight and the solvent was removed under vacuum. The residue was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) yielding complex **$\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})$** (255 mg, 0.43 mmol, 60%) as a red solid. Single crystals were obtained by *n*-pentane vapour diffusion into a THF solution of the complex.

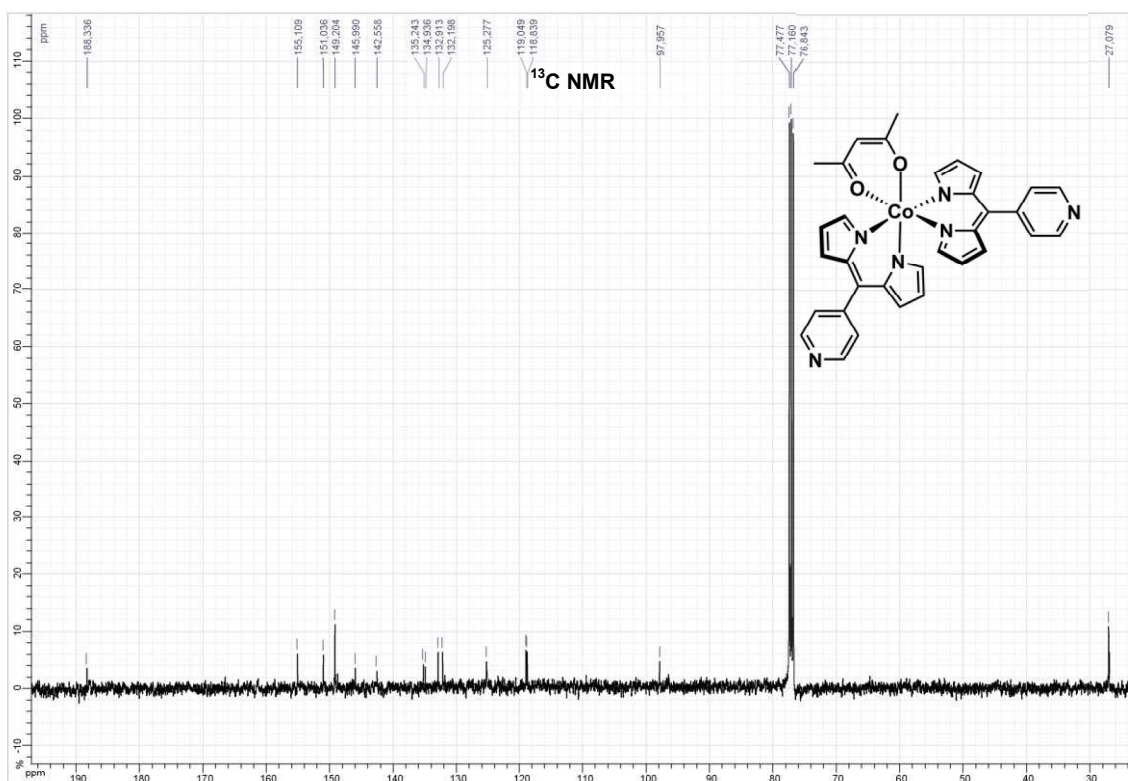
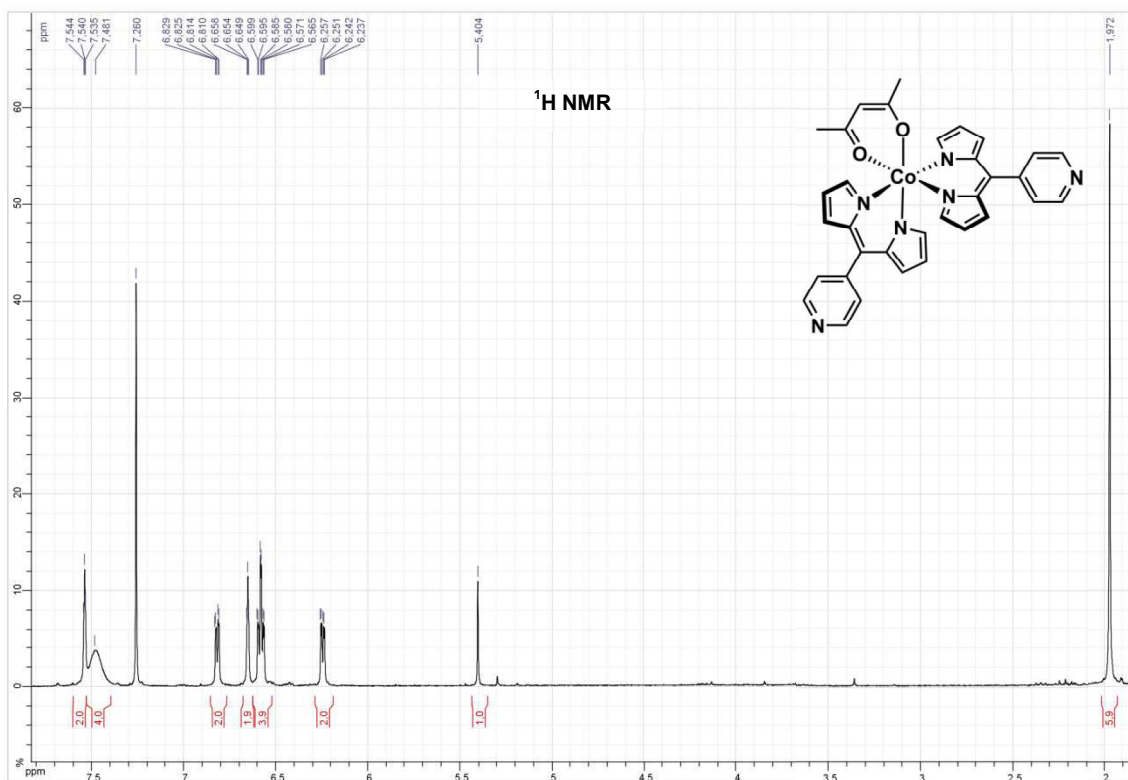
$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 299 (12200), 404 (9200), 488 (37600).

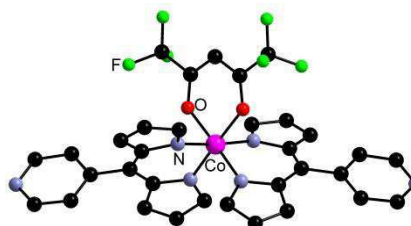
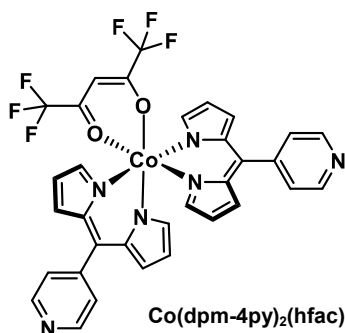
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 1.97 (s, 6H), 5.40 (s, 1H), 6.25 (dd, J = 1.5 and 4.4 Hz, 2H), 6.56-6.60 (m, 4H), 6.65-6.66 (m, 2H), 6.82 (dd, J = 1.2 and 4.4 Hz, 2H), 7.48 (br, 4H), 7.53-7.54 (m, 2H), 8.79 (br, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 27.1, 98.0, 118.8, 119.0, 125.3, 132.2, 132.9, 134.9, 135.2, 142.6, 146.0, 149.2, 151.0, 155.1, 188.3

HRMS (ESI) m/z : 599.162 [$M+H$] $^+$ (calcd. 599.160).

Crystal data for $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})\cdot\text{THF}$: CCDC Number 984813

Empirical formula	C37 H35 Co N6 O3	
Formula weight	670.64	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	$a = 13.2927(15)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.5956(16)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 17.1232(17)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$3322.2(6)$ Å 3	
Z	4	
Density (calculated)	1.341 Mg/m 3	
Absorption coefficient	0.563 mm $^{-1}$	
F(000)	1400	
Crystal size	0.26 x 0.13 x 0.12 mm 3	
Theta range for data collection	1.83 to 27.00°.	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-13 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	23046	
Independent reflections	6984 [R(int) = 0.0493]	
Completeness to theta = 27.00°	96.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9356 and 0.8675	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F 2	
Data / restraints / parameters	6984 / 0 / 426	
Goodness-of-fit on F 2	1.039	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0416, wR2 = 0.0991	
R indices (all data)	R1 = 0.0735, wR2 = 0.1147	
Absolute structure parameter	-0.030(16)	
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.566 e.Å $^{-3}$	

NMR data for $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{acac})$ 

VI.4.b Synthesis of $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{hfac})$ 

To a MeOH (75 mL) solution of $\text{Co}(\text{hfac})_2$ (320 mg, 0.68 mmol), a CHCl_3 (75 mL) solution of **dpm-4py** (300 mg, 1.35 mmol) was added dropwise. The mixture was stirred overnight and the solvent was removed under vacuum. Purification by column chromatography (SiO_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 95/5) afforded the compound (323 mg, 0.46 mmol, 67%) as a red solid. Single crystals were obtained by *n*-pentane vapour diffusion into a CHCl_3 solution of the complex.

$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 305 (12600), 384 (10100), 488 (41300).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 6.01 (s, 1H), 6.30 (dd, J = 1.5 and 4.4 Hz, 2H), 6.62 (dd, J = 1.5 and 4.3 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 4.1 Hz, 2H), 7.46 (s, 2H), 7.49 (s, 4H), 8.82 (s, 4H).

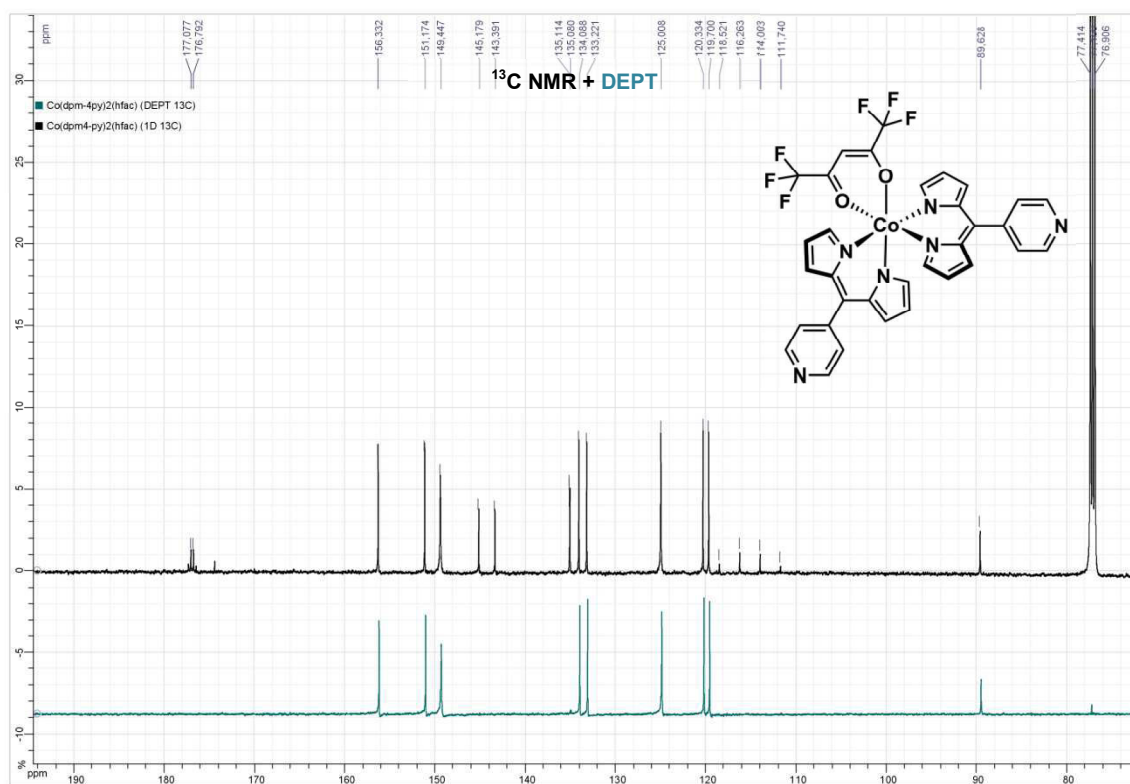
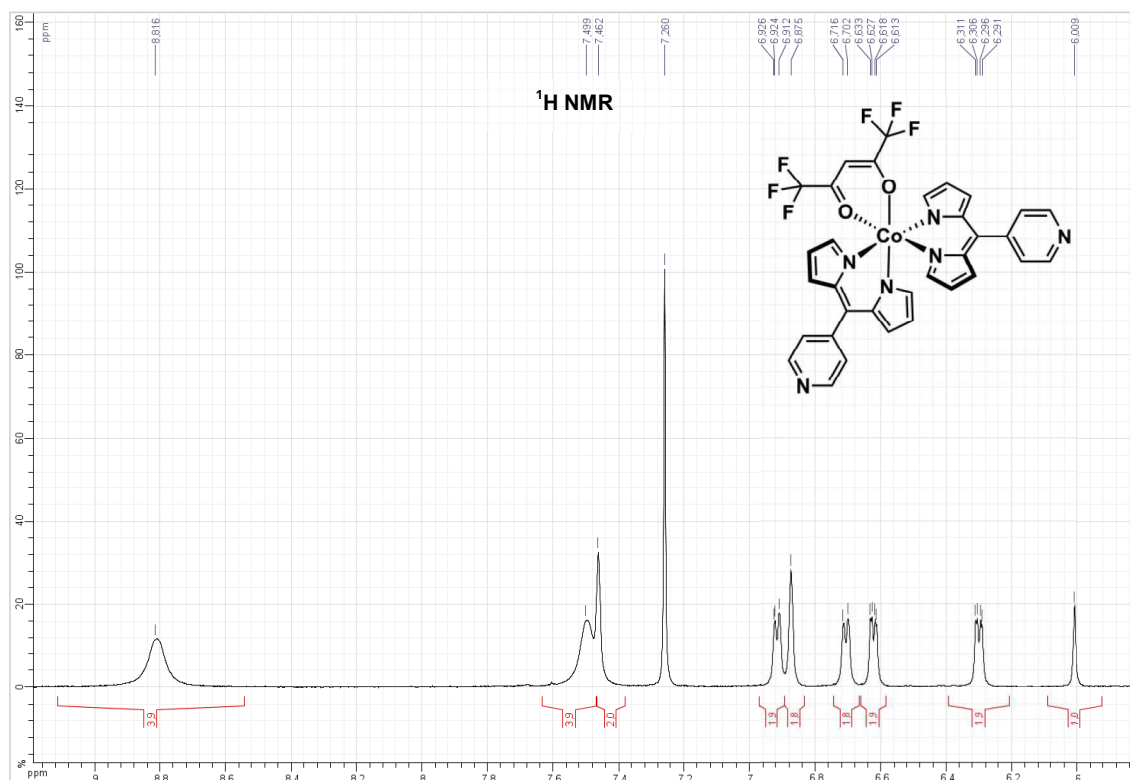
$^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 89.6, 111.7, 114.0, 116.3, 118.5, 119.7, 120.3, 125.0, 13.2, 134.1, 135.1, 135.1, 143.4, 145.2, 149.4, 151.2, 156.3, 177.0.

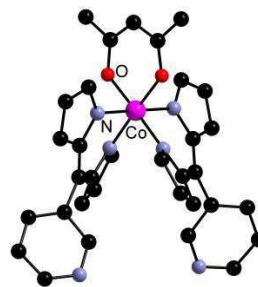
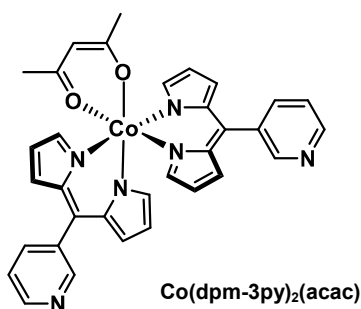
HRMS (ESI) m/z : 707.102 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (calcd. 707.103).

Crystal data for $\text{Co}(\text{dpm-4py})_2(\text{hfac})$: CCDC Number 984814

Empirical formula	C ₃₃ H ₂₁ Co F ₆ N ₆ O ₂	
Formula weight	706.49	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 13.3859(5) Å	α = 90°.
	b = 13.5080(5) Å	β = 96.215(2)°.
	c = 17.1308(7) Å	γ = 90°.
Volume	3079.3(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.524 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.636 mm ⁻¹	
F(000)	1432	
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	2.54 to 27.65°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	10207	
Independent reflections	3492 [R(int) = 0.0391]	
Completeness to theta = 27.65°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9750 and 0.8322	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3492 / 0 / 216	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0598, wR2 = 0.1441	
R indices (all data)	R1 = 0.0743, wR2 = 0.1569	
Largest diff. peak and hole	1.034 and -0.787 e.Å ⁻³	

NMR data for Co(dpm-4py)2(hfac)



VI.4.c Synthesis of $\text{Co}(\text{dpm-3py})_2(\text{acac})$ 

A solution of **dpm-3py** (265 mg, 1.20 mmol) in CHCl_3 (50 mL) was added dropwise to a solution of $\text{Co}(\text{acac})_2$ (154 mg, 0.60 mmol) in MeOH (50 mL). The red mixture was stirred at room temperature for 18h. After removal of the solvent under vacuum, the residue was purified by column chromatography (SiO_2 , $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ 99/1) to afford complex **$\text{Co}(\text{dpm-3py})_2(\text{acac})$** (170 mg, 0.28 mmol, 47%) as a red solid. Single crystals were obtained by Et_2O vapour diffusion into a CHCl_3 solution of the complex.

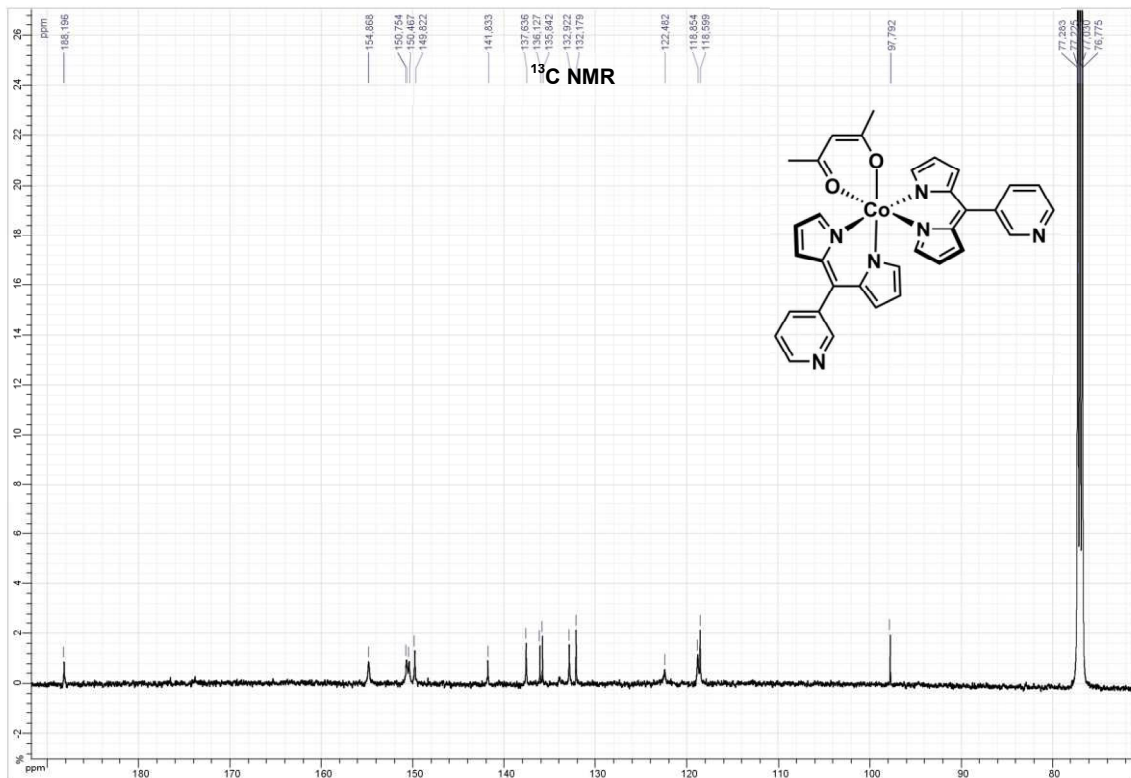
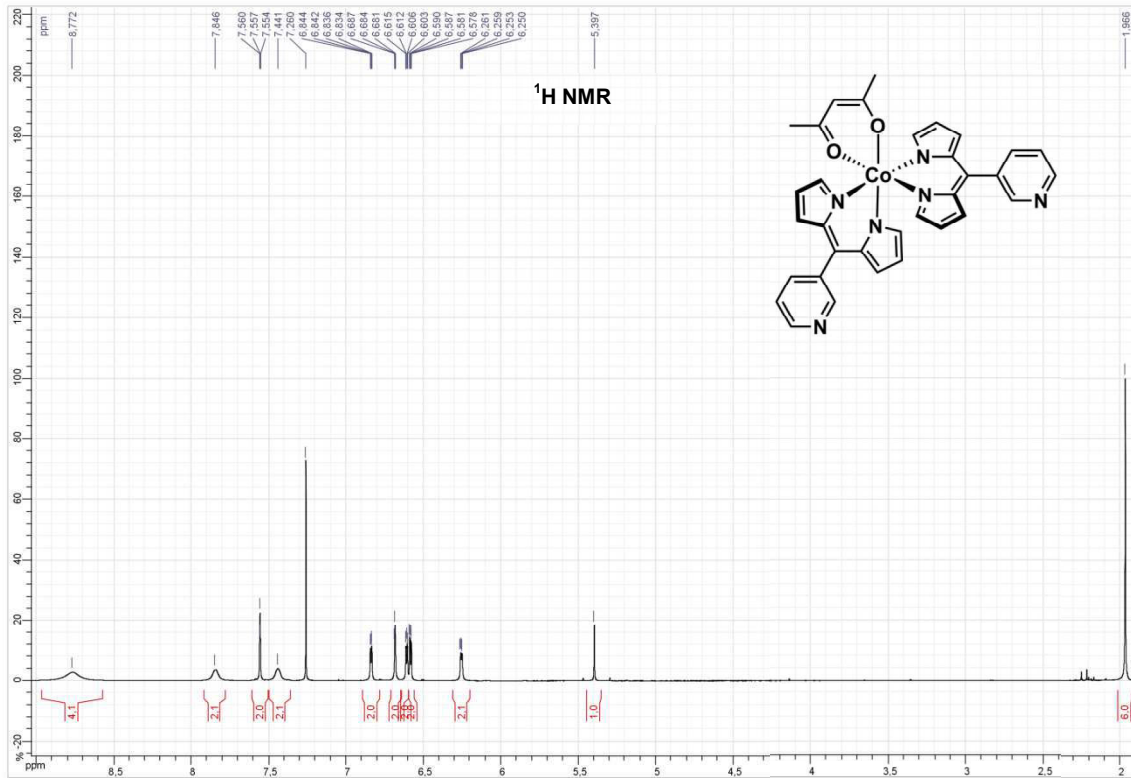
$\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$ ($\varepsilon/\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$): 302 (16700), 404 (9700), 488 (39000).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 1.97 (s, 1H), 5.40 (s, 1H), 6.26 (dd, J = 1.2 and 4.3 Hz, 2H), 6.58 (dd, J = 1.6 and 4.3 Hz, 2H), 6.61 (dd, J = 1.3 and 4.4 Hz, 2H), 6.68-6.69 (m, 2H), 6.84 (dd, J = 1.0 and 4.2 Hz, 2H), 7.44 (br s, 2H), 7.55 (t, J = 1.4 Hz), 7.85 (br s, 2H), 8.72 (br s, 4H). $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 26.8, 97.8, 118.6, 118.8, 122.5, 132.2, 132.9, 135.8, 136.1, 137.6, 141.8, 149.8, 150.4, 150.7, 154.8, 188.2.

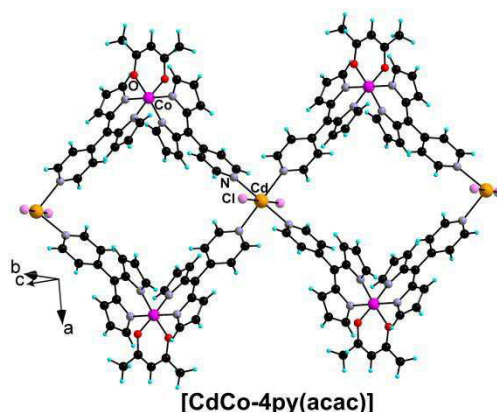
HRMS (ESI) m/z : 599.162 [$M+H$] $^+$ (calcd. 599.160).

Crystal data for $\text{Co}(\text{dpm-3py})_2(\text{acac})$: CCDC Number 984811

Empirical formula	C33 H27 Co N6 O2	
Formula weight	598.54	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	$a = 17.4918(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 10.4582(2)$ Å	$\beta = 97.1970(10)^\circ$.
	$c = 14.8252(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2690.65(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.478 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.682 mm ⁻¹	
F(000)	1240	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	2.27 to 29.58°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 24, -14 ≤ k ≤ 14, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	22018	
Independent reflections	3676 [R(int) = 0.0220]	
Completeness to theta = 29.58°	97.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9165 and 0.9046	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3676 / 0 / 192	
Goodness-of-fit on F ²	0.897	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0326, wR2 = 0.0866	
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0899	
Largest diff. peak and hole	0.498 and -0.387 e.Å ⁻³	

NMR data for Co(dpm-3py)₂(acac)

VI.4.d Synthesis of [CdCo-4py(acac)]

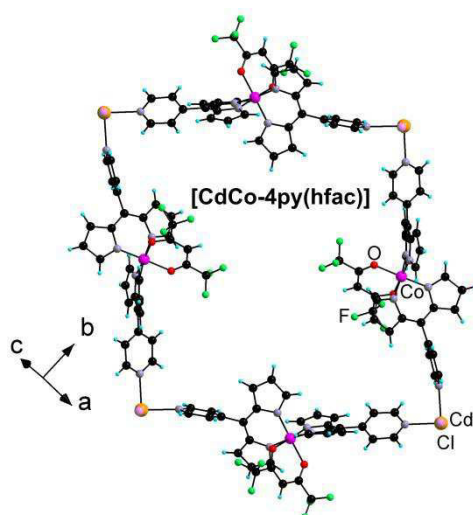


In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a DMF (1.5 mL) solution of **Co(dpm-4py)₂(acac)** (20 mg, 0.035 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 2 mL) buffer and then topped with a MeOH (2 mL) solution of CdCl₂ (4 mg, 0.022 mmol). After the mixing of the layers, upon vapour diffusion of Et₂O, single crystals were obtained (6.5 mg).

Crystal data for [CdCo-4py(acac)].DMF M' MOF: CCDC Number 984817

Empirical formula	C69 H61 Cd Cl2 Co2 N13 O5	
Formula weight	1453.47	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 21.3913(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 14.0119(3) Å	$\beta = 97.7030(10)^\circ$.
	c = 26.0194(7) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7728.5(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.249 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.818 mm ⁻¹	
F(000)	2968	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	1.58 to 30.07°.	
Index ranges	-29<=h<=30, -19<=k<=18, -36<=l<=36	
Reflections collected	87748	
Independent reflections	22479 [R(int) = 0.0659]	
Completeness to theta = 30.07°	99.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9919 and 0.9227	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	22479 / 0 / 814	
Goodness-of-fit on F ²	1.032	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1615	
R indices (all data)	R1 = 0.0980, wR2 = 0.1750	
Largest diff. peak and hole	1.702 and -1.965 e.Å ⁻³	

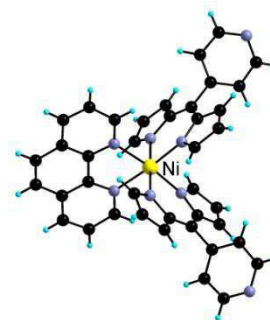
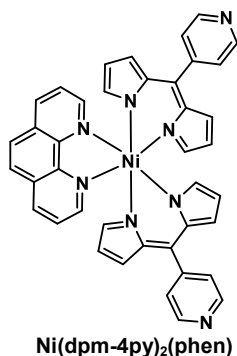
VI.4.e Synthesis of [CdCo-4py(hfac)]



In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a DMF (2 mL) solution of **Co (dpm-4py)₂(hfac)** (22.0 mg, 0.031 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 2 mL) buffer and then topped with a MeOH (4 mL) solution of CdCl₂ (4.2 mg, 0.02 mmol). Vapour diffusion of Et₂O on this mixture afforded red single crystals (13.8 mg).

Crystal data for [CdCo-4py(hfac)] M' MOF: CCDC Number 984818

Empirical formula	C ₆₆ H ₄₂ Cd Cl ₂ Co ₂ F ₁₂ N ₁₂ O ₄	
Formula weight	1596.28	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 23.1158(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 25.2786(8) Å	$\beta = 100.6850(10)^\circ$.
	c = 15.2033(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	8729.8(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.215 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.748 mm ⁻¹	
F(000)	3192	
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.21 to 27.58°	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 29, -32 ≤ k ≤ 32, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	60417	
Independent reflections	9862 [R(int) = 0.0382]	
Completeness to theta = 27.58°	97.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9707 and 0.8961	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9862 / 0 / 448	
Goodness-of-fit on F ²	1.129	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0402, wR2 = 0.1182	
R indices (all data)	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1231	
Largest diff. peak and hole	1.407 and -0.638 e.Å ⁻³	

VI.4.f Synthesis of Ni(dpm-4py)₂(phen)

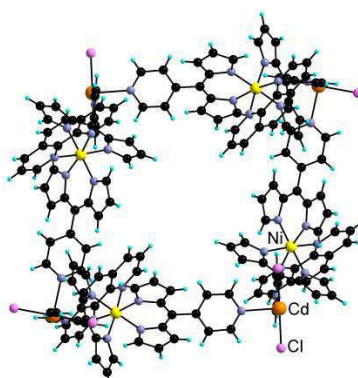
A solution of 1,10-phenanthroline monohydrate (38.4 mg, 0.19 mmol) in CHCl₃ (20 mL) was introduced in a suspension of the self-assembled [Ni(dpm-4py)₂] MOF (92.2 mg, 0.18 mmol) in CHCl₃ (20 mL). The solution becomes clear after few minutes and is stirred overnight and evaporated. MeOH is added (6 mL) followed by sonication giving a fine precipitate which is rinsed with ether (6 mL) to give an orange powder (112.6 mg, 0.166 mmol, 92%). Single crystals are obtained by vapor diffusion of pentane on a CHCl₃ solution of the product.

$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)/nm$ ($\epsilon/mol^{-1} L cm^{-1}$): 271 (46200), 463 (90100), 501(41000).

Crystal data for Ni(dpm-4py)₂(phen).CHCl₃

Empirical formula	C ₄₁ H ₂₉ Cl ₃ N ₈ Ni	
Formula weight	798.78	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4834(5) Å	$\alpha = 84.733(2)^\circ$
	b = 12.4258(7) Å	$\beta = 86.098(2)^\circ$
	c = 14.6535(9) Å	$\gamma = 71.663(2)^\circ$
Volume	1802.71(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.472 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.804 mm ⁻¹	
F(000)	820	
Crystal size	0.06 x 0.04 x 0.02 mm ³	
Theta range for data collection	1.40 to 29.47°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	29354	
Independent reflections	9682 [R(int) = 0.0460]	
Completeness to theta = 29.47°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	0.9841 and 0.9533	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9682 / 0 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1629	
R indices (all data)	R1 = 0.1193, wR2 = 0.1990	
Largest diff. peak and hole	1.096 and -1.054 e.Å ⁻³	

VI.4.g Synthesis of [CdNi-4py(phen)]

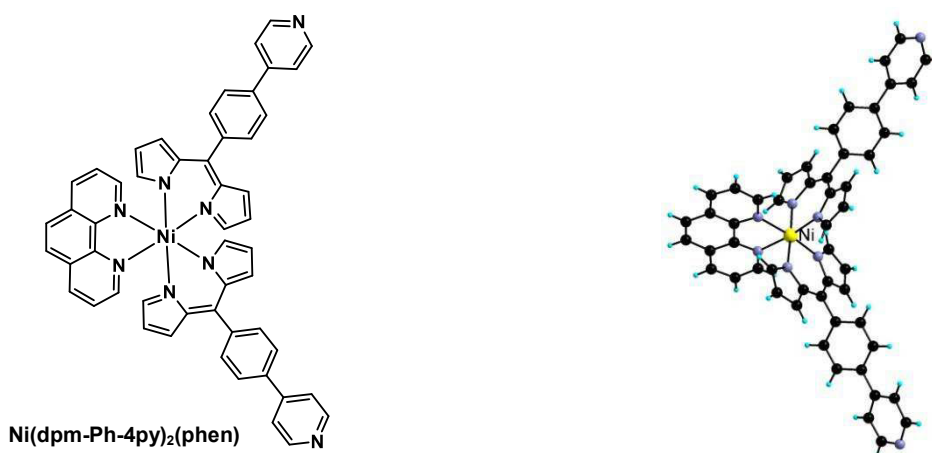


M'MOF [CdNi-4py(phen)]

In a vial ($\varnothing \times h = 65 \times 22$ mm), a DMF (1 mL) solution of **Ni(dpm-4py)₂(phen)** (3,4 mg, 0.005 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 1 mL) buffer. A MeOH (1 mL) solution of CdCl₂ (2 mg, 0.005 mmol) was layered on top. After few days, red crystals were obtained (2.1 mg, 49 %).

Crystal data for [CdNi-4py(phen)].(DMF)₂(H₂O) M'MOF

Empirical formula	C ₈₆ H ₇₂ Cd Cl ₂ N ₁₈ Ni ₂ O ₃	
Formula weight	1706.34	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2/n	
Unit cell dimensions	a = 22.2012(5) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 8.8143(2) Å	$\beta = 102.1960(10)^\circ$.
	c = 22.3347(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4271.99(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.803 mm ⁻¹	
F(000)	1752	
Crystal size	0.08 x 0.05 x 0.05 mm ³	
Theta range for data collection	1.46 to 30.31°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 31, -8 ≤ k ≤ 12, -31 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	98428	
Independent reflections	12552 [R(int) = 0.0590]	
Completeness to theta = 30.31°	97.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9609 and 0.9385	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12552 / 11 / 506	
Goodness-of-fit on F ²	1.061	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1685	
R indices (all data)	R1 = 0.0921, wR2 = 0.1930	
Largest diff. peak and hole	2.080 and -0.883 e.Å ⁻³	

VI.4.h Synthesis of Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen)

A solution of 1,10-phenanthroline monohydrate (30.6 mg, 0.15 mmol) in CHCl₃ (10 mL) was introduced in a suspension of the self-assembled [Ni(dpm-Ph-4py)₂] MOF (91.3 mg, 0.14 mmol) in CHCl₃ (10 mL). The solution become clear after few minutes and is stired overnight and then evaporated. MeOH is added (10 mL) followed by sonication affording a fine precipitate which is rinsed with ether (6 mL) to give an orange powder (24.4 mg, 0.135 mmol, 92%). Single crystals are obtained by vapor diffusion of pentane on a CHCl₃ solution of the product.

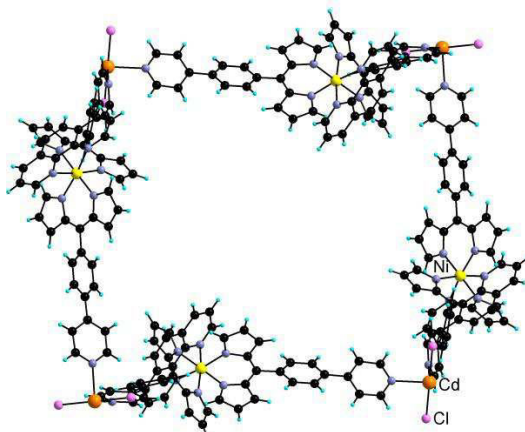
$\lambda_{max}(CH_2Cl_2)/nm$ ($\epsilon/mol^{-1} L cm^{-1}$): 269 (69000), 314(22500), 462 (78400), 500(35300).

Elemental analysis calcd (%) for C₅₄H₃₈Cl₆N₈Ni: C 60.60; H 3.58, N 10.33; found: C 60.53, H 3.61, N 10.33.

Crystal data for Ni(dpm-Ph-4py)₂(phen).(CHCl₃)₂

Empirical formula	C ₅₄ H ₃₈ Cl ₆ N ₈ Ni	
Formula weight	1070.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.1335(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.5421(4) Å	$\beta = 105.715(2)^\circ$.
	c = 29.7008(9) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	4862.7(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.462 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.776 mm ⁻¹	
F(000)	2192	
Crystal size	0.14 x 0.09 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.42 to 30.07°.	
Index ranges	-22<=h<=21, -11<=k<=14, -40<=l<=40	
Reflections collected	43373	
Independent reflections	7010 [R(int) = 0.0408]	
Completeness to theta = 30.07°	98.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9771 and 0.8991	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7010 / 0 / 312	
Goodness-of-fit on F ²	1.061	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0498, wR2 = 0.1109	
R indices (all data)	R1 = 0.0851, wR2 = 0.1292	
Largest diff. peak and hole	0.619 and -0.572 e.Å ⁻³	

VI.4.i Synthesis of [CdNi-Ph-4py(phen)]

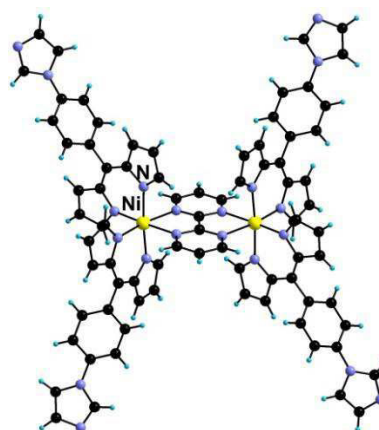
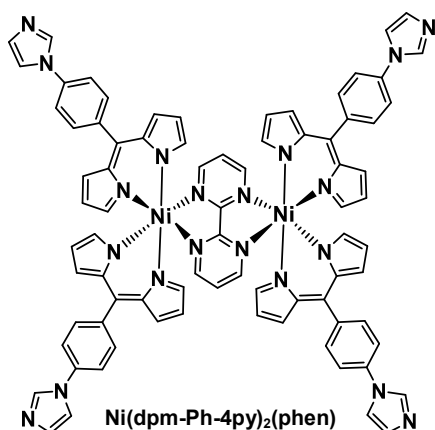


M'MOF [CdNi-4py(phen)]

In a test tube, a DMF (5 mL) solution of **Ni(dpm-4py)₂(phen)** (35 mg, 0.04 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 2mL) buffer. A MeOH (4 mL) solution of CdCl₂ (8 mg, 0.04 mmol) was layered on top. After few days, red crystals were obtained (29 mg, 62%).

Crystal data for [CdNi-Ph-4py(phen)].(DMF)₄(H₂O) M'MOF

Empirical formula	C122 H116 Cd Cl2 N22 Ni2 O7	
Formula weight	2303.09	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 32.6713(7) Å	α = 90°.
	b = 9.4472(2) Å	β = 107.4430(10)°.
	c = 38.4422(8) Å	γ = 90°.
Volume	11319.7(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.629 mm ⁻¹	
F(000)	4784	
Crystal size	0.08 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	1.31 to 29.08°.	
Index ranges	-46 ≤ h ≤ 46, -10 ≤ k ≤ 10, -54 ≤ l ≤ 54	
Reflections collected	254718	
Independent reflections	14635 [R(int) = 0.0684]	
Completeness to theta = 29.08°	96.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9514 and 0.9514	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14635 / 14 / 669	
Goodness-of-fit on F ²	1.084	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1800	
R indices (all data)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.1947	
Largest diff. peak and hole	2.282 and -0.975 e.Å ⁻³	

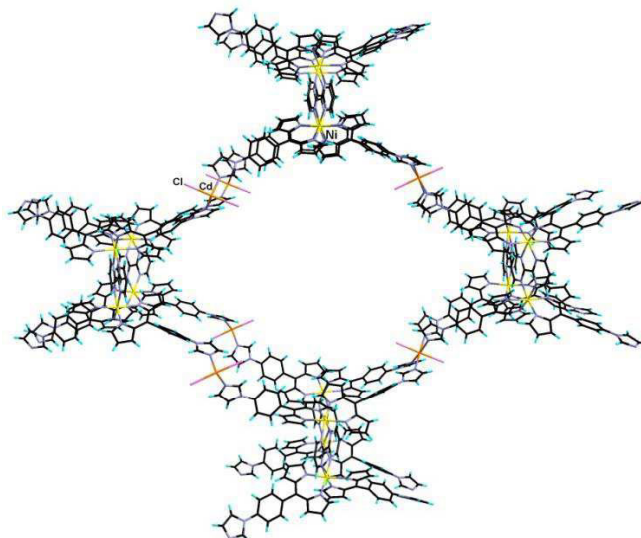
VI.4.j Synthesis of $\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym})$ 

A solution of 2,2-Bipyrimidine (13.1 mg, 0.08 mmol) in CHCl_3 (5 mL) is added to a suspension of the self-assembled $[\text{Ni}(\text{dpm-Ph-imid})_2]$ MOF (104.1 mg, 0.165 mmol) in CHCl_3 (25 mL). Few drops of triethylamine is added and the solution is stirred for four days and then filtered and evaporated. MeOH are added (10 mL). Upon sonication, a red suspension of the product is obtained. The solid is recovered by centrifugation and washed with ether (2x5 mL) leading to the desired product (60.0 mg, 0.135 mmol, 51%).

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$): 329 (30100), 464 (90000), 482 (77400).

Crystal data for $\text{Ni}_2(\text{dpm-Ph-imid})_4(\text{bi-pym}) \cdot (\text{CHCl}_3)_3$

Empirical formula	C83 H61 Cl9 N20 Ni2	
Formula weight	1774.99	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.0316(11) Å	$\alpha = 76.875(4)^\circ$
	b = 13.1577(11) Å	$\beta = 75.376(4)^\circ$
	c = 13.6126(11) Å	$\gamma = 63.567(3)^\circ$
Volume	2004.6(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.470 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.829 mm ⁻¹	
F(000)	908	
Crystal size	0.14 x 0.10 x 0.03 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 28.60°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -18 ≤ k ≤ 18, -12 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	36158	
Independent reflections	9881 [R(int) = 0.0582]	
Completeness to theta = 28.60°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent	
Max. and min. transmission	0.9755 and 0.8927	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9881 / 0 / 517	
Goodness-of-fit on F ²	1.072	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0898, wR2 = 0.2110	
R indices (all data)	R1 = 0.1669, wR2 = 0.2578	
Largest diff. peak and hole	1.650 and -1.165 e.Å ⁻³	

VI.4.k Synthesis of [CdNi₂-Ph-imid]]

In a vial ($\emptyset \times h = 65 \times 22$ mm), a DMF (20 mL) solution of **Ni₂(dpm-Ph-imid)₄(bi-pym)** (34 mg, 0.024 mmol) was layered with a DMF/MeOH (1/1, 5 mL) buffer. A MeOH (2 mL) solution of CdCl₂ (4 mg, 0.022 mmol) was layered on top. After few days, red crystals were obtained (20 mg).

Crystal data for : CCDC Number

Empirical formula	C ₉₅ H ₉₃ Cd Cl ₂ N ₂₅ Ni ₂ O ₅	
Formula weight	1965.66	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Im m 2	
Unit cell dimensions	a = 23.9011(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 34.6395(8) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 13.4553(3) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	11139.9(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.172 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.628 mm ⁻¹	
F(000)	4064	
Crystal size	0.10 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.74 to 30.13°.	
Index ranges	-33 ≤ h ≤ 33, -48 ≤ k ≤ 48, -16 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	133684	
Independent reflections	16239 [R(int) = 0.0571]	
Completeness to theta = 30.13°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9399 and 0.9399	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16239 / 1 / 652	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0383, wR2 = 0.0883	
R indices (all data)	R1 = 0.0516, wR2 = 0.0917	
Absolute structure parameter	0.033(9)	
Largest diff. peak and hole	0.454 and -0.580 e.Å ⁻³	

VI.5 Publications and communications

Publications

- A. Béziau, S. A. Baudron, D. Rasoloarison, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*. **2014**, *16*, 4973-4980.
- A. Béziau, S. A. Baudron, A. Fluck, M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14439–14448.
- A. Béziau, S. A. Baudron, G. Rogez, M. W. Hosseini, *CrystEngComm*. **2013**, *15*, 5980-5985.
- A. Béziau, S. A. Baudron, A. Guenet, M. W. Hosseini, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 3215-3223.
- A. Béziau, S. A. Baudron, D. Pogochev, A. Fluck, M. W. Hosseini, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10313-10315.
- A. Béziau, S. A. Baudron, M. W. Hosseini, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7227-7234.

Oral Communications

- | | |
|---------------|--|
| May 2014 | Oral communication at GECOM-CONCOORD 2014
<i>Coordination Chemistry and Organo-metallic congress, Lot, France</i> |
| November 2013 | Oral communication at JDC 2013 – PhD meeting day
<i>Chemistry Faculty, University of Strasbourg – Strasbourg, France</i> |
| November 2012 | Oral communication at JDC 2012 – PhD meeting day
<i>Chemistry Faculty, University of Strasbourg, Strasbourg, France</i> |

Poster Communications

- | | |
|----------------|---|
| June 2013 | Poster presentation at SUPERIOR symposium
<i>ISIS – Strasbourg, France</i> |
| November 2012 | Poster presentation at ERC 2012 – European Research Council symposium
<i>European council, Strasbourg, France</i> |
| September 2012 | Poster presentation at SupraChem 2012 - International symposium
<i>Collège doctoral, Strasbourg, France</i> |
| January 2012 | Poster presentation at JCC 2012, SFC – symposium
<i>IPCMS, Strasbourg, France</i> |

Réseaux de coordination hétérométalliques à base de dipyrrines

Résumé :

Les réseaux de coordination, ou Metal Organic Frameworks (**MOFs**), sont des architectures cristallines hybrides organiques-inorganiques qui présentent des propriétés découlant de leurs compositions et de leurs architectures. L'objectif de ce travail fut la synthèse contrôlée de nouveaux réseaux de coordination *homo*-(**MOFs**) et *hétérométalliques* (**M'MOFs**) à base de ligands dipyrrines (**dpms**).

Dans une première partie, une stratégie de synthèse basée sur l'auto-assemblage a permis l'obtention d'une nouvelle famille de réseaux constituée de MOFs luminescents [Cd^{II}(dpm)₂] et de MOFs [Ni^{II}(dpm)₂].

Dans une seconde partie, l'utilisation d'une stratégie séquentielle a permis de préparer des M'MOFs de type grille basés sur différents cations métalliques primaires (Cu^{II}, Pd^{II}, Zn^{II}) et différents nœuds métalliques secondaires (CdCl₂, Cd(NCS)₂, Fe(NCS)₂). Ces M'MOFs font partie des rares exemples d'architectures modulables conçues par une approche rationnelle et prédictible. De plus, il a été montré que ces composés pouvaient être synthétisés en une seule étape par une méthode avantageuse de synthèse "one pot".

Pour finir, une stratégie "zip-unzip-rezip" consistant à convertir des MOFs préalablement formés en M'MOFs hétérométalliques par l'emploi de ligands auxiliaires a été mise au point. Cette nouvelle voie permet d'incorporer aisément de la fonctionnalité dans des architectures.

Mots clés : Réseau de coordination, auto-assemblage, chimie de coordination, dipyrrine, MOF, M'MOF, tectonique moléculaire.

Abstract:

Coordination networks or Metal Organic Frameworks (**MOFs**) are hybrid organic-inorganic crystalline architectures displaying properties resulting from their composition and organization. The aim of this work was to synthesize, in a controlled manner, dipyrin based new homometallic (**MOFs**) and heterometallic (**M'MOF**) coordination networks.

In the first part, a strategy based on self-assembly leading to the formation of a new family of luminescent networks [Cd^{II}(dpm)₂] MOFs and [Ni^{II}(dpm)₂] MOFs is described.

In a second part, generation of grid-type M'MOFs based on different primary cations (Cu^{II}, Pd^{II}, Zn^{II}) and secondary metallic nodes (CdCl₂, Cd(NCS)₂, Fe(NCS)₂) by a sequential strategy is presented and discussed. These M'MOFs are among the rare examples of predesigned architectures displaying substantial modularity. Importantly, it has been also demonstrated that these architectures may be efficiently prepared by a "one pot" procedure.

Finally, a "zip-unzip-rezip" strategy consisting in the conversion of preformed MOFs into M'MOFs using auxiliary ligands was developed. This unprecedented approach allows the introduction of functionality within the architectures.

Keywords: Coordination networks, Metal Organic Framework, self-assembly, coordination chemistry, dipyrin, MOF, M'MOF, molecular tectonics.