

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

UMR 7140

THÈSE présentée par :

Romain CORSO

soutenue le : **28 septembre 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

Conception et étude des propriétés physico-chimiques de réseaux de coordination

THÈSE dirigée par :

Pr. HOSSEINI Mir Wais
Dr. JOUAITI Abdelaziz

Professeur, Université de Strasbourg
CNRS, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Pr. CADOT Emmanuel
Pr. LUNEAU Dominique

Professeur, Institut Lavoisier de Versailles
Professeur, Université Claude Bernard de Lyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. CRASSOUS Jeanne
Dr. LOUIS Benoît

Directeur de recherches, Institut des Sciences Chimique de Rennes
Directeur de recherches, ICPEES de Strasbourg

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	1
REMERCIEMENTS	5
INTRODUCTION GENERALE	7
I) LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE.....	9
1) <i>HISTORIQUE ET ORIGINE</i>	9
2) <i>LA TECTONIQUE MOLECULAIRE.....</i>	10
a) <i>Principe énergétique.....</i>	11
b) <i>Principe géométrique.....</i>	12
3) <i>LES TECTONS</i>	13
II) LES RESEAUX MOLECULAIRES	14
1) <i>LES POLYMERES DE COORDINATION</i>	14
2) <i>UTILISATION DES RESEAUX MOLECULAIRES POUR DIVERSES APPLICATIONS</i>	17
a) <i>Le stockage</i>	17
b) <i>La catalyse</i>	20
c) <i>Le transport</i>	21
e) <i>La détection</i>	28
III) LES POLYMERES DE COORDINATION CHIRAUX	28
1) <i>LA CHIRALITE</i>	29
2) <i>RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX A PARTIR DE BRIQUES DE CONSTRUCTION ACHIRALES.....</i>	30
a) <i>Dédoubléement spontané</i>	30
b) <i>Induction de chiralité</i>	31
c) <i>Modification post-synthétique chirale.....</i>	32
3) <i>RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX A PARTIR DE BRIQUES DE CONSTRUCTION CHIRALES</i>	33
b) <i>Chiralité Δ, Λ</i>	33
c) <i>Introduction d'un carbone asymétrique dans le ligand</i>	34
4) <i>LES RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX ET LEURS APPLICATIONS</i>	35
b) <i>La catalyse asymétrique</i>	36
c) <i>La séparation énantiomérique.....</i>	37
d) <i>La détection</i>	40
IV) INTRODUCTION AU PROJET DE THESE.....	41
CHAPITRE I : SYNTHÈSE DE POLYMERES DE COORDINATION POUR L'ADSORPTION ET LE STOCKAGE DE GAZ	47
I) INTRODUCTION.....	49
1) <i>LES RESEAUX DE COORDINATION POREUX</i>	49
2) <i>ETUDES DE POROSITE ET DE STOCKAGE DE GAZ</i>	52

a) Définition de l'adsorption	52
b) Détermination de la porosité : les isothermes d'adsorption.....	54
c) Détermination de la porosité : La surface spécifique.....	61
II) SYNTHÈSE DES LIGANDS ET DES RESEAUX DE COORDINATION.....	62
1) CHOIX ET SCHEMA DE SYNTHÈSE DES TECTONS OCTADENTATES	62
2) VOIES DE SYNTHÈSE DES LIGANDS	66
3) FORMATION DES RESEAUX DE COORDINATION ET DESCRIPTION STRUCTURALE	69
4) CARACTERISATION DES RESEAUX DE COORDINATION	73
III) ETUDE DE LA POROSITE DES ARCHITECTURES 28-37-CU ET MESURE DE STOCKAGE DE GAZ POUR 28 -CU ET 29-CU	76
1) ACTIVATION DES COMPOSES POREUX.....	76
2) MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES, DU STOCKAGE DE CO ₂ , N ₂ , CH ₄ ET DETERMINATION THEORIQUE DE LA SEPARATION N ₂ /CO ₂ POUR LES COMPOSES DE 28-CU OU 29-CU	78
3) MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES DE 30-37-CU	81
IV) CONCLUSION ET PERSPECTIVES	85

CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE RESEAUX MOLECULAIRES HOMOCHIRAUX ET POREUX POUR LA RECONNAISSANCE ET LA SEPARATION ENANTIOSELECTIVE..... 89

I) PROBLEMATIQUE.....	91
1) SYNTHÈSE ASYMETRIQUE	92
2) SEPARATION ENANTIOSELECTIVE.....	92
a) L'inclusion sélective.....	94
b) La reconnaissance sélective.....	94
II) CHOIX DES TECTONS ET DES MOLECULES A SEPARER.....	97
1) TECTONS CHIRAUX.....	97
2) MOLECULES CHIRALES A SEPARER	99
III) SEPARATION DU (L)- ET DU (D)-TRYPTOPHANE PAR 28-CU ET 29-CU	100
IV) RECONNAISSANCE/SEPARATION DE MOLECULES AMINEES OU DERIVEES D'AMIDE PAR 30-CU ET 31-CU	105
1) ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	105
2) ETUDES DE SEPARATION PAR RECONNAISSANCE CHIRALE.....	106
V) CONCLUSION ET PERSPECTIVES	111

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE TECTONS ET DE POLYMERES DE COORDINATION MONO- OU TRIDIMENSIONNELS115

I) INTRODUCTION.....	117
1) LES RESEAUX MOLECULAIRES A BASE DE METAUX ALCALINO-TERREUX.....	117
2) LES RESEAUX MOLECULAIRES A BASE DE ZIRCONIUM	120
II) CONCEPTION ET VOIES DE SYNTHÈSE DES LIGANDS ORGANIQUES	122

1) CHOIX DES FONCTIONNALISATIONS DES LIGANDS.....	123
2) VOIES DE SYNTHÈSE DES LIGANDS	124
III) FORMATION DES RESEAUX DE COORDINATION ET DESCRIPTION STRUCTURALE	127
1) RESEAU MOLECULAIRE OBTENU AVEC LE LIGAND 38 ET DU $\text{Cd}(\text{SCN})_2$	127
2) RESEAU OBTENU AVEC LE LIGAND 41 ET UN SEL DE $\text{Cu}(\text{II})$	130
3) RESEAUX OBTENUS AVEC LES LIGANDS 41 ET 42 ET DES SELS DE $\text{Ca}(\text{II})$ ET $\text{Mg}(\text{II})$	132
a) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand 41 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	132
b) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand 42 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	134
4) RESEAUX OBTENUS AVEC LE TECTON 45 ET DES SELS DE $\text{Zr}(\text{IV})$	137
5) RESEAUX OBTENUS AVEC LES LIGANDS 47 ET DES SELS DE $\text{Zr}(\text{IV})$	139
IV) CONCLUSION	140
 CONCLUSION GENERALE.....	 144
 PARTIE EXPERIMENTALE.....	 147
I) GENERAL METHODS.....	149
II) MOLECULES SYNTHESIZED.....	152
III) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS	157
IV) PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS	173
V) CRYSTALLIZATION METHODS AND CRYSTALLOGRAPHIC DATAS.....	175
1) SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION DATA	175
2) POWDER X-RAY DIFFRACTION DATA.....	188

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je tiens à remercier le Pr. Emmanuel Cadot, le Pr. Dominique Luneau, la Dr. Jeanne Crassous et le Dr. Benoît Louis qui me font l'honneur de juger mes travaux de thèse.

Je souhaite remercier le Pr. Mir Wais Hosseini de m'avoir accueilli au sein du laboratoire, pour son soutien, ses conseils et la confiance qu'il a placée en moi tout au long de ces années.

Aux Pr. Pierro Sozzani et Pr. Angiolina Comotti pour leur collaboration et leur accueil au sein de leur laboratoire. Au Dr. Donata Asnaghi pour les nombreuses mesures qu'elle a effectuées et les connaissances qu'elle m'a transmises.

A Aziz, pour ta franchise, ton aide précieuse, tes conseils nombreux, les longues discussions que l'on a pu avoir et pour ta bienveillance. Merci pour l'encadrement et la sympathie dont tu as fait preuve au cours de ces six années à me supporter.

A Nathalie pour les structures cristallines que tu as résolues, mais aussi pour ta bonne humeur et les pauses café.

A Julien, Damien, Bérangère et Elsa pour les moments passés ensemble au labo et en dehors. Aux anciens doctorants, petit, grand Nico, Cyril et Patrick pour votre bonne humeur et votre accueil lors de mon séjour au Japon.

A Audrey, Stéphane, Sylvie, Véronique, Valérie et Aurélie que j'ai eu plaisir à côtoyer tout au long de ces années.

Merci à mes amis. En premier, Guigui, Alex, Nico, Louloute, Marco, Justin, Benj, Erikakra, Jérémy, Max, Berthe, pour votre bonne humeur et toutes les occasions de franches rigolades que l'on a pu partager (Wacken lml). A Malus, Guillaume, Titi, Michou, Fischou, J-R, Paulo, Julien O., Aurélie, Bruno, Dark Munch, Justine, Prisca, Quentin, Jeff, Julien E., Laura, Jean-le-bon, Marco, Ago et à tout ceux que j'aurais pu oublier de citer.

Aux filles du 7^{ième}, Joy, Julie et Ani, pour les pauses café, les soirées blind test et karaoké et les apéros à l'O'brien's (merci le staff).

Enfin, je tiens à remercier ma famille. A mes parents, mon frère et ma sœur qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études et ma vie.

INTRODUCTION GENERALE

I) LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE.....	9
1) HISTORIQUE ET ORIGINE	9
2) LA TECTONIQUE MOLECULAIRE.....	10
a) Principe énergétique.....	11
b) Principe géométrique.....	12
3) LES TECTONS	13
II) LES RESEAUX MOLECULAIRES	14
1) LES POLYMERES DE COORDINATION	14
2) UTILISATION DES RESEAUX MOLECULAIRES POUR DIVERSES APPLICATIONS	17
a) Le stockage	17
b) La catalyse	20
c) Le transport	21
e) La détection	28
III) LES POLYMERES DE COORDINATION CHIRAUX	28
1) LA CHIRALITE	29
2) RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX A PARTIR DE BRIQUES DE CONSTRUCTION ACHIRALES.....	30
a) Dédoubléement spontané	30
b) Induction de chiralité	31
c) Modification post-synthétique chirale.....	32
3) RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX A PARTIR DE BRIQUES DE CONSTRUCTION CHIRALES	33
b) Chiralité Δ , Λ	33
c) Introduction d'un carbone asymétrique dans le ligand	34
4) LES RESEAUX MOLECULAIRES CHIRAUX ET LEURS APPLICATIONS	35
b) La catalyse asymétrique	36
c) La séparation énantiomérique.....	37
d) La détection	40
IV) INTRODUCTION AU PROJET DE THESE.....	41

Les premiers matériaux poreux dont la porosité a été exploitée par les chimistes sont les zéolithes. Ce sont des cristaux inorganiques de type aluminosilicate microporeux définis par leurs arrangements tridimensionnels tétraédriques de formule chimique $M_{b/a}(Si_{1-b}Al_bO_2)$ où M est le contre ion compensant la charge et où b peut varier de 0 à 1. D'autres hétéroatomes peuvent aussi mener à la formation de structures de type zéolithe, par exemple PO_4 ¹, SnO_4 ² ou GeO_4 .³

Depuis leur découverte, et la maîtrise de leur synthèse, ces matériaux trouvent des applications dans les domaines de la catalyse, la chimie fine, le craquage d'hydrocarbures, la séparation, la capture de gaz, le stockage, etc. Ces matériaux solides ont inspiré les scientifiques et poussé les chimistes à chercher de nouveaux matériaux poreux hautement organisés. Ils se sont alors tournés vers les matériaux moléculaires.

Une démarche permettant d'atteindre une grande fonctionnalisation, un contrôle de l'arrangement et des rendements de synthèse élevés, est fondée sur l'utilisation de l'autoassemblage moléculaire. Celle-ci est basée sur des interactions intermoléculaires non-covalentes et réversibles, permettant un meilleur contrôle de l'arrangement lors de la synthèse. Les principes, décrivant les interactions menant à la formation d'édifices moléculaires organisés ont été énoncés pour la première fois par Emil Fischer en 1894⁴ (Lauréat du prix Nobel de chimie en 1902). En exposant sa théorie sur le principe clé-serrure, la reconnaissance moléculaire et les interactions hôte/invité, Emil Fischer posait alors les bases qui ont mené à la chimie supramoléculaire.

I) LA CHIMIE SUPRAMOLECULAIRE

1) Historique et origine

En 1978, Jean-Marie Lehn (Lauréat du prix Nobel de chimie en 1987) a énoncé pour la première fois les concepts et les termes définissant la chimie supramoléculaire telle qu'elle est connue aujourd'hui. Il définit cette spécialité comme étant « la chimie au-delà de la molécule » s'intéressant à l'association intermoléculaire d'au moins deux espèces chimiques.

Il décrit également cette approche comme étant à l'interface entre différents domaines scientifiques tels que la physique, la biologie et la chimie et permettant l'ouverture vers de nombreuses applications industrielles.⁵

Cette branche de la chimie décrit les interactions présentes entre les molécules et explique la formation d'édifices poly-moléculaires *via* des processus de reconnaissance et d'assemblage. Les interactions mises en œuvre dans de tels processus sont, en contraste avec la liaison covalente, généralement réversible et de faible énergie ($<200 \text{ kJ.mol}^{-1}$)

La tectonique moléculaire⁶⁻⁹, une branche de la chimie supramoléculaire, traite de l'obtention d'édifices moléculaires de grandes tailles à l'état solide en se basant sur l'autoassemblage de molécules préprogrammées pour se reconnaître.

Les travaux, exposés dans la suite de ce manuscrit, porteront sur la formation d'architectures moléculaires à l'état solide, aussi appelées cristaux moléculaires ou réseaux moléculaires. Les ligands organiques ciblés ont ainsi été conçus pour mener à la formation de réseaux moléculaires poreux, certains d'entre eux ont été testés pour la séparation ou le stockage de gaz.

2) La Tectonique Moléculaire

Les bases de la tectonique moléculaire ont été posées au début des années 80.⁶ Le terme tectonique dérive du mot grec « ΤΕΚΤΟΝΙΚΟΣ » signifiant charpentier, faisant ainsi référence à la capacité du chimiste à concevoir et construire des architectures moléculaires à partir de briques de constructions, aussi appelées tectons.

Cette approche de la chimie a pris son essor au début des années 90 et se base sur le principe de reconnaissance moléculaire entre tectons possédant des sites d'interactions complémentaires aussi bien énergétiquement que géométriquement.⁷ L'itération du processus de reconnaissance mène à la formation d'architectures périodiques et infinies, aussi appelées réseaux moléculaires, qui peuvent être, mono-, bi- ou tri-dimensionnelles.

Il est possible de moduler la nature (dimensionnalité, topologie...) des édifices cristallins en influant sur les énergies d'interactions mises en œuvre entre les ligands et sur la géométrie de ceux-ci.

a) Principe énergétique

Les cristaux moléculaires sont par définition des architectures périodiques et infinies. Ils sont obtenus par l'autoassemblage de « briques de construction » spécialement conçues pour se reconnaître. Le processus de reconnaissance prenant place lors de la formation de tels édifices nécessite d'être réversible. Ainsi un état d'équilibre entre les intermédiaires peut être atteint si l'énergie fournie lors de la réaction est supérieure à la barrière d'activation (E_a), un mécanisme d'auto-réparation peut se mettre en place.⁸ Cette correction des erreurs au cours de la formation de réseaux moléculaires permet d'atteindre le produit de plus basse énergie (**Figure 1**).

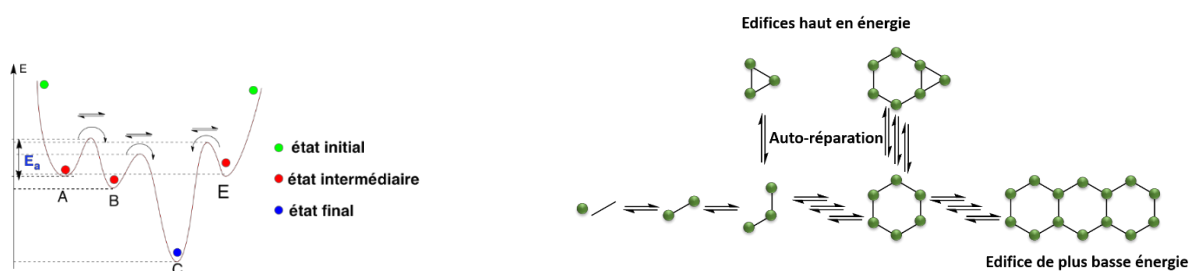


Figure 1: Représentation schématique des états énergétiques et des barrières de transition lors de la formation de réseaux moléculaires (à gauche), et du processus d'auto-réparation (à droite).

L'énergie des interactions mise en œuvre entre les tectons devant être suffisamment faible pour être réversible, le panel de liaisons utilisables comprend donc les interactions de van der Waals, les interactions π , les liaisons hydrogènes, les interactions électrostatiques et les liaisons de coordination (**Figure 2**).

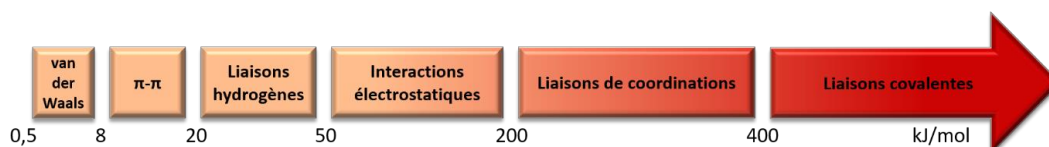


Figure 2: Représentation schématique des énergies de liaison dans l'ordre croissant et leur ordre de grandeur en kJ.mol^{-1} .

Les études menées lors de ces travaux de thèse porteront sur la formation de réseaux moléculaires obtenus par liaisons de coordination. Les polymères de coordination obtenus à partir de ce type de liaisons sont généralement utilisés pour diverses applications en raison de leur stabilité.

b) Principe géométrique

L'aspect géométrique des tectons joue également un rôle très important dans la conception de réseaux moléculaires. En effet, le nombre, l'orientation et la disposition des sites de reconnaissance contrôlent la dimensionnalité de l'architecture finale obtenue.

L'utilisation d'un tecton portant deux sites d'interaction divergents permet l'itération du motif de reconnaissance à l'infini et ainsi, mène à la formation d'un réseau moléculaire périodique mono dimensionnel (**Figure 3a**). L'augmentation du nombre de sites d'interaction peut permettre de fabriquer des réseaux moléculaires de plus grande dimensionnalité. Par exemple, l'association de tectons, possédant trois sites de reconnaissance, pourrait mener à un réseau bidimensionnel (**Figure 3b**). Il est également imaginable de former un réseau tridimensionnel en utilisant des ligands dont les sites de reconnaissance sont, par exemple, situés sur les sommets d'un octaèdre (**Figure 3c**).

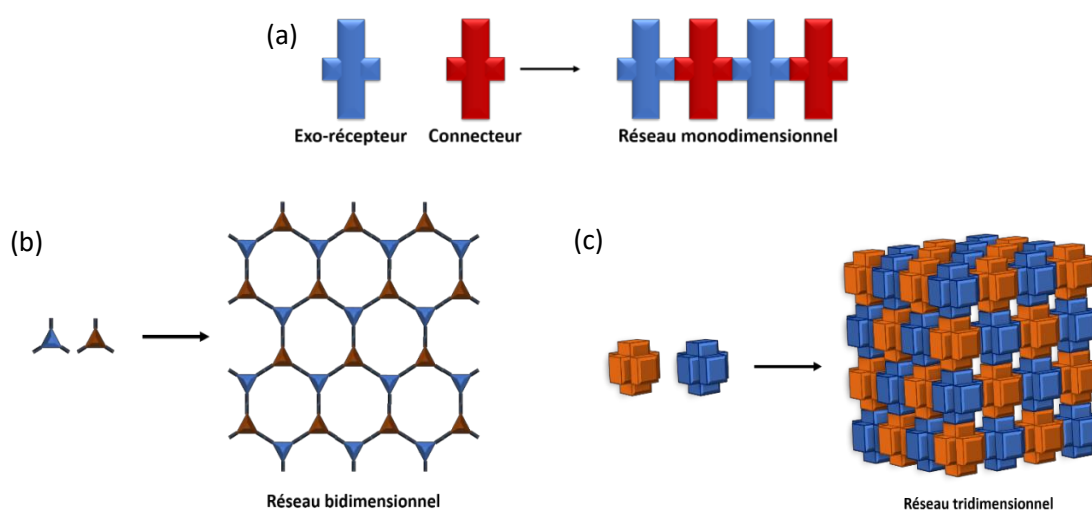


Figure 3: Représentation schématique de réseaux monodimensionnel (a), bidimensionnel (b) et tridimensionnel (c).

Dans les exemples précédents, les représentations schématiques des réseaux moléculaires ont toujours été réalisées avec des ligands ayant une géométrie identique. Il est parfaitement envisageable de faire réagir des tectons possédant des sites de reconnaissance différents.

3) Les tectons

Avec l'évolution rapide de la chimie de synthèse ces dernières années, il est maintenant possible de concevoir une infinité de tectons différents en modulant le type, le nombre ou l'orientation des sites de reconnaissance localisés sur ces derniers. La notion de denticité a ainsi été élaborée dans le but de décrire la disposition des sites de coordination présents sur un tecton. Celle-ci donne des indications sur la nature convergente ou divergente, ainsi que sur le nombre de sites de reconnaissance.

Ainsi, des tectons arborant un, deux ou trois sites de reconnaissance seront appelés, mono-, bi- ou tridentates. Il sera également possible de déterminer l'orientation de ces sites, par exemple, un ligand bidentate dont les sites de reconnaissance sont orientés de façon divergente sera dit bis-monodentate, un tecton comportant deux sites convergents sera, quant à lui, nommé bidentate ou chélate. D'autres exemples sont présentés sur la figure ci-dessous (**Figure 4**).

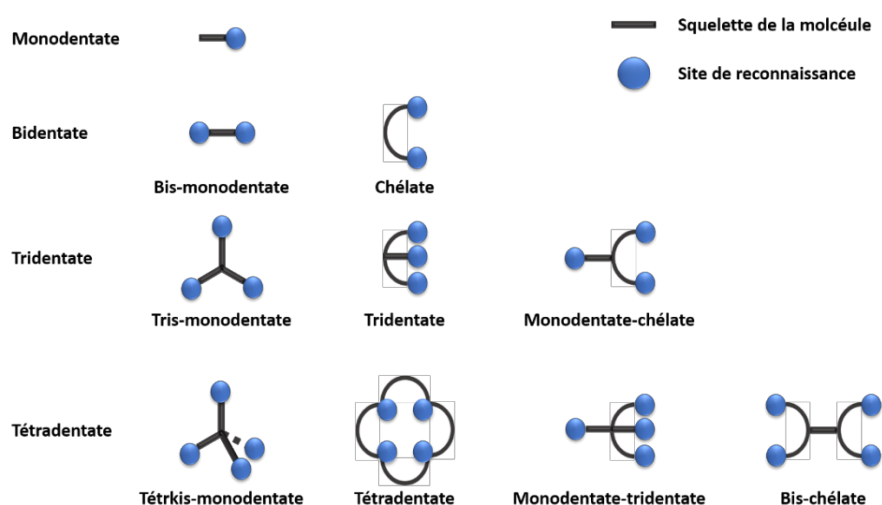


Figure 4: Représentation schématique de quelques tectons à denticité variée.

Les ligands utilisés dans ce travail seront de type bis-chélate et tetrakis-chélate.

II) LES RESEAUX MOLECULAIRES

A la fin des années 80, le désir de concevoir des matériaux moléculaires solides et usuels a conduit les chercheurs à explorer le domaine de l'ingénierie cristalline.^{10,11} Cet aspect de la chimie s'intéresse à trois sujets : 1) les interactions intermoléculaires, 2) les empilements qui découlent de ces interactions, 3) l'étude des propriétés des cristaux obtenus. Elle fait donc le lien entre de nombreux domaines, la chimie de synthèse, la chimie analytique, la chimie physique, la chimie structurale et la cristallographie.

Les premières architectures cristallines fabriquées l'ont été en utilisant la liaison hydrogène comme moyen de reconnaissance intermoléculaire. Malgré la diversité des réseaux pouvant être générés à l'aide de cette interaction faible¹¹⁻¹⁴, leurs applications restent limitées. Ceci pourrait être expliqué en partie par le manque de robustesse de ces architectures.

Ainsi, dans les années 90, une nouvelle méthode d'obtention des matériaux moléculaires cristallins a été développée. Celle-ci s'appuie sur la liaison de coordination et l'utilisation de centres métalliques en tant que nœuds de construction. Ce type d'architecture est appelé réseaux de coordination, polymères de coordination ou encore Metal-Organic Frameworks (MOFs).¹⁵

1) Les polymères de coordination

De manière analogue aux réseaux moléculaires formés par l'établissement de liaisons hydrogène, pour les réseaux de coordination, le métal est considéré comme une brique de construction à part entière. Ils peuvent ainsi être définis comme étant « tectons métalliques ». Les nombreuses orientations que peuvent adopter les sites de coordination au niveau des centres métalliques permettent d'obtenir une diversité de structures quasiment infinie. La

sphère de coordination des métaux de transition peut avoir différentes géométries, par exemple, tétraédrique, octaédrique, bipyramide à base triangulaire, etc. (**Figure 5**).

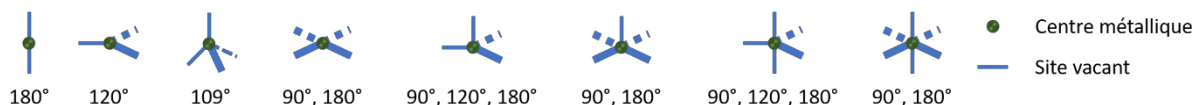


Figure 5: Représentation schématique des géométries que peut adopter la sphère de coordination d'un métal.

Les briques de construction constituées d'un cœur métallique peuvent aussi bien être mononucléaires que polynucléaires, dans ce cas on parle de clusters métalliques ou de « Secondary Building Units » (SBUs).^{16,17} Un exemple de SBU connu est celui de type « roue à aubes » (**Figure 6**). Ce SBU apparaîtra dans les travaux présentés dans ce manuscrit. C'est un nœud métallique constitué de deux ions métalliques liés l'un à l'autre par quatre ligands pontants.

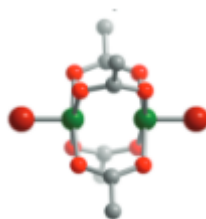


Figure 6: Représentation d'un SBU de type « roue à aubes ».

Les polymères de coordination peuvent être obtenus à partir de deux types de ligands différents, des ligands neutres¹⁸⁻²⁰ (dérivés cyanés, de pyridines...) ou bien des ligands chargés^{20,21} (dérivés d'acides carboxylique, imidazoles...).

En 1990, l'équipe du Pr. Robson a pour la première fois utilisé l'ingénierie cristalline pour concevoir des polymères de coordination.²² Ils ont, dans un premier temps, étudié l'autoassemblage du cyanure de zinc ($\text{Zn}(\text{CN})_2$) avec le sel ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN}_4)_4\text{BF}_4$) menant à la formation d'un réseau tridimensionnel de type diamant (**Figure 7a**). La deuxième structure cristalline décrite dans cette publication est un réseau tridimensionnel arborant une géométrie en diamant également (**Figure 7b**). Elle est obtenue à partir de sel de cuivre (I) et d'un ligand organique, le tétra-(cyanophényl)-méthane. Dans les deux cas, la géométrie des centres métalliques est de type tétraédrique.

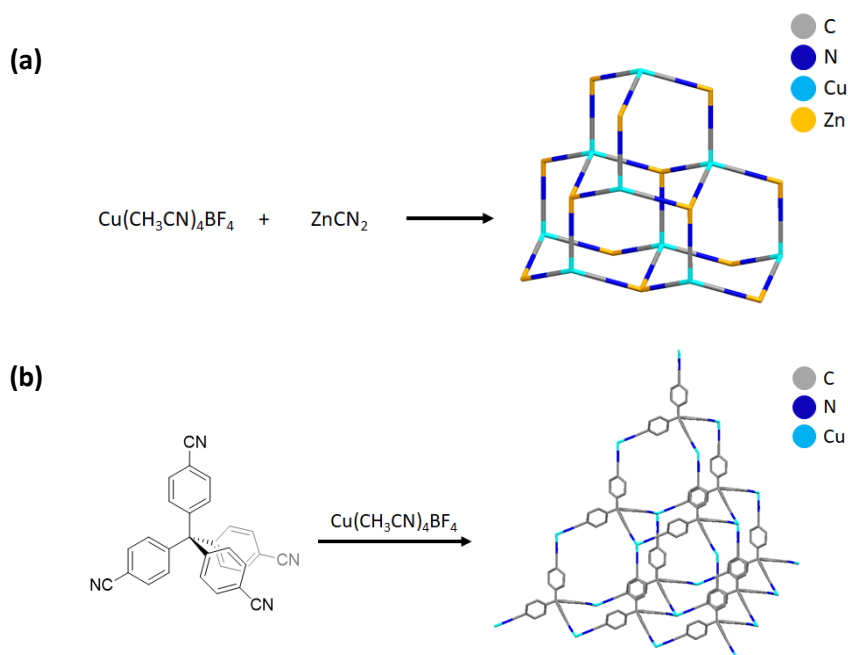


Figure 7: Structures cristallines obtenues par Robson & al. à partir de $\text{Zn}(\text{CN})_2$ et de $\text{Cu}(\text{I})$ (a) et à partir de tétra-(cyanophényl)-méthane et de $\text{Cu}(\text{I})$ (b).²²

Quelques années plus tard, en 1995, une architecture cristalline a été obtenue par l'équipe du Pr. Yaghi en combinant l'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique avec des sels métalliques de $\text{Co}(\text{II})$ ²³ (**Figure 8**). Pour la première fois, la dénomination « Metal Organic Framework » a été utilisée pour décrire une telle architecture. L'assemblage du dérivé d'acide carboxylique et du sel de cobalt mène à la formation d'un réseau 2-D. L'aspect tridimensionnel est apporté par les pyridines en position apicale, qui complètent la sphère de coordination du métal, en interaction entre elles par des interactions π (**Figure 8**).

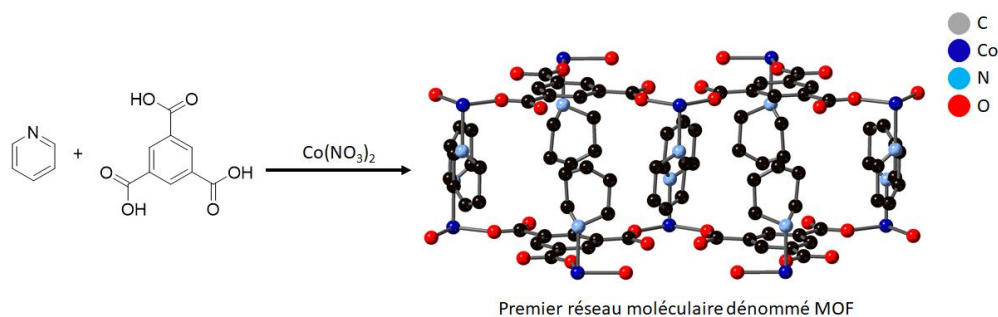


Figure 8: Réseau tridimensionnel obtenu par Pr. Yaghi & al.²³

Par la suite, en 1999, la même équipe a rapporté la formation d'un réseau tridimensionnel réalisé à partir de l'acide téréphthalique et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.²⁴ Cet édifice adopte une géométrie de forme cuboïde, dont les nœuds métalliques sont formés par des clusters de

zinc (**Figure 9**). Ceux-ci sont constitués de quatre atomes de zinc reliés entre eux par les fonctions carboxylates des ligands. La géométrie adoptée par le nœud métallique est de type octaédrique.²⁴ Cette architecture cristalline est nommée « MOF-5 », qui, encore aujourd'hui, est l'une des plus citées dans la littérature.

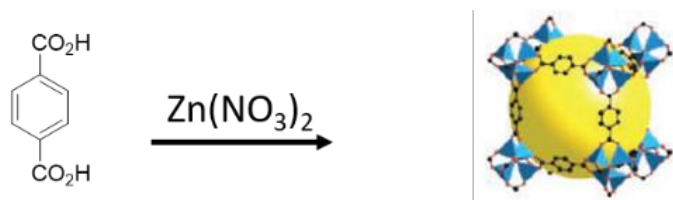


Figure 9: Portion de la structure de « MOF-5 » obtenue par l'équipe du Pr. Yaghi.²⁴

L'ajout de fonctions chimiques à la partie organique modifie les propriétés des réseaux moléculaires et, ainsi, permet à ces assemblages moléculaires d'être utilisés pour des applications variées telles que le stockage, la catalyse, le transport, la séparation ou encore la détection.

2) Utilisation des réseaux moléculaires pour diverses applications

Les exemples qui cités dans la suite de ce chapitre s'intéressent essentiellement aux applications utilisant des polymères de coordination poreux. En effet, d'autres propriétés des réseaux moléculaires peuvent être explorées, par exemple la luminescence²⁵⁻²⁷, le magnétisme²⁸, ou la conduction.^{29,30}

a) Le stockage

La porosité des cristaux moléculaires et la possibilité de stocker des molécules invitées qui résultent des interactions avec des composés hôtes, sont parmi les premières propriétés à être étudiées et utilisées.³¹ Une fois la porosité permanente des réseaux moléculaires prouvée, la possibilité de stocker des petites molécules, généralement CO₂, N₂, CH₄ ou encore H₂, à l'intérieur des cavités de telles architectures a été de nombreuses fois exploitée.³²⁻³⁷ Nous allons donner ci-dessous quelques exemples didactiques.

Un exemple de cette capacité à stocker des molécules de gaz par les réseaux moléculaires a été reporté dans la littérature par l'équipe du Pr. Kitagawa en 2000. Ils ont étudié le stockage de molécules de CH₄ par un réseau moléculaire de type cuboïde, formé par l'assemblage de la 4,4'-bipyridine et CuSiF₆.³⁸ Le réseau est constitué de grilles bidimensionnelles, formées par la 4,4'-bipyridine et les ions Cu(II), reliées entre elles par les contre ions SiF₆²⁻, qui complètent la sphère de coordination du cuivre, donnant ainsi l'aspect tridimensionnel au réseau (**Figure 10**). Afin de démontrer l'intérêt des réseaux moléculaires dans le domaine du stockage de CH₄, les études ont été réalisées de manière comparative entre le polymère de coordination obtenu et la zéolithe 5A connue pour être celle avec la plus grande capacité d'adsorption de CH₄. Les résultats obtenus montrent une capacité du polymère de coordination à stocker CH₄ quasiment deux fois plus importante que celle de la zéolithe 5A.

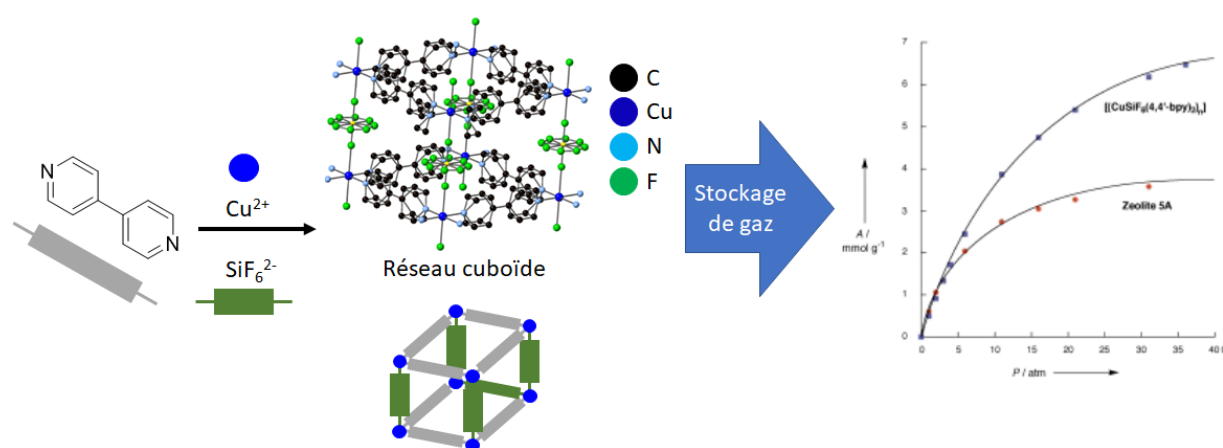


Figure 10: Représentation schématique du réseau 3-D obtenu par le Pr. Kitagawa & al., son utilisation et la comparaison avec la zéolithe 5A pour le stockage de CH₄.³⁸

En 2014, l'équipe du Pr. Long a synthétisé une série de réseaux moléculaires à base de 4,4'-dioxidobiphenyl-3,3'-dicarboxylate (dobpdc) et de sels métalliques variés (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni et Zn).³⁹ Une fois ces réseaux synthétisés, elle a étudié la capacité de chacun d'entre eux à stocker H₂. Les isothermes d'adsorption qu'ils ont obtenus montrent que l'adsorption de H₂ se fait en deux étapes. Le premier volume adsorbé correspond à l'adsorption d'une molécule de H₂ par centres métalliques M²⁺, prouvant ainsi l'interaction H₂/métal. Il correspond à l'adsorption rapide visible avant 0.1 bar. Le deuxième volume correspond au remplissage des cavités par H₂ et correspond à l'adsorption progressive visible entre 0.1 et 1.2 bar (**Figure 11**).

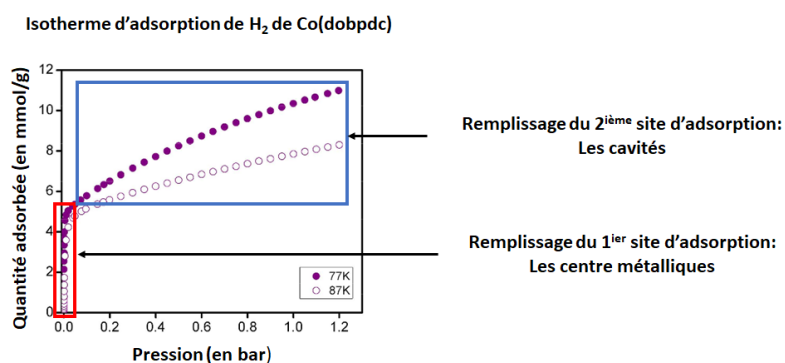


Figure 11: Isotherme d'adsorption de H₂ de Co(dobpdc) et la détermination de l'ordre de remplissage des sites d'adsorption.³⁹

Après les travaux effectués en 1999, qui ont mené le Professeur Yaghi et son équipe à obtenir MOF-5²⁴, ils ont, en 2002, étudié la capacité de MOF-5 et de ses dérivés à stocker des gaz tel que N₂, CO₂ et CH₄.⁴⁰ En faisant varier la taille de la partie organique et en ajoutant des groupements plus ou moins encombrants (**Figure 12**), il leur a été possible de déterminer l'espace vide présent dans chacun des réseaux moléculaires et de mesurer les isothermes d'adsorption de chacun des réseaux moléculaires et d'en déterminer la surface spécifique.

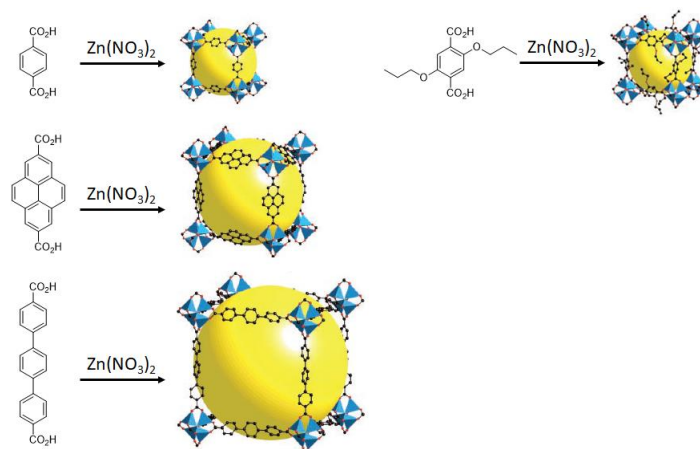


Figure 12: Représentation de la structure du MOF-5 et de certains de ses dérivés obtenus par l'équipe Yaghi et al.⁴⁰

Dans l'exemple précédent l'équipe du professeur Yaghi a cherché à étudier l'influence du ligand organique sur la capacité des réseaux moléculaire à adsorber des gaz et le volume libre présent dans chacun d'entre eux. Les travaux présentés dans le premier chapitre de ce manuscrit ont été réalisés pour étudier l'influence, non pas de la taille des ligands, mais celles des chaînes latérales, présentes sur les ligands organiques, sur l'adsorption de gaz.

Cette capacité à intégrer des molécules au sein des cavités des polymères de coordination peut être exploitée dans des domaines tels que la catalyse par exemple.

b) La catalyse

L'insertion de molécules invitées, dans un espace confiné, permet de rapprocher les molécules et de faciliter leurs réactions.⁴¹ La présence de sites de coordination vacants sur les nœuds métalliques leur permet d'agir en tant qu'acide de Lewis envers des molécules invitées.⁴² Cette capacité a été exploitée pour catalyser de nombreuses réactions chimiques, telles que la réaction de Friedel-Craft⁴³, la réaction de Diels-Alder⁴⁴ ou encore, la cyclo addition du CO₂.⁴⁵

Le premier exemple d'utilisation de réseaux moléculaires en tant que catalyseurs hétérogènes a été reporté par le Pr. Fujita & *al.* en 1994.⁴⁶ L'équipe a synthétisé un édifice cristallin bidimensionnel à partir de 4,4'-bipyridyne et de sel de cadmium (II), Cd(NO₃)₂. Ce réseau, de type grille bidimensionnelle, a été utilisé pour catalyser une réaction de cyanosilylation de fonctions aldéhydes (**Figure 13**). La taille des cavités du réseau étant adaptée à l'inclusion des réactifs dans l'architecture cristalline, cela permet le rapprochement des deux molécules et, ainsi, favorise la réaction menant à la formation de 2-(méthylsiloxy)phénylacétonitrile avec un rendement de 77%. L'effet catalytique du réseau moléculaire a été démontré en réalisant la même réaction en présence soit de Cd(NO₃)₂, soit de 4,4'-bipyridine. Dans les deux cas, le produit final n'a pas pu être obtenu. Cette observation confirme que le rapprochement des molécules au sein des cavités permet leur interaction.

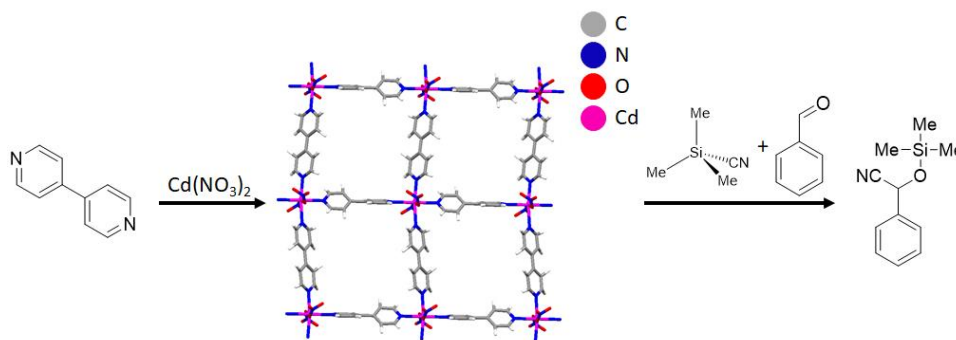


Figure 13: Schéma de synthèse et structure du réseau bidimensionnel obtenu par l'équipe du Pr. Fujita et son utilisation en tant que catalyseur dans la réaction de cyanosilylation du benzaldéhyde.⁴⁶

La capacité des réseaux moléculaires à stocker des molécules et catalyser des réactions peut être utilisée dans le domaine industriel pour diminuer la consommation d'énergies fossiles, ou valoriser les émissions de CO₂.⁴⁷

Par exemple, l'équipe du Pr. Sun a étudié la capacité de deux réseaux moléculaires, un au zinc, l'autre au cadmium, à stocker du CO₂ et à servir de catalyseur pour la formation de carbonates cycliques.⁴⁸ Les réseaux obtenus sont formés par l'assemblage d'acide 2,6-naphtalènedicarboxylique et de sels de Zn(II) ou Cd(II). Le stockage de CO₂ a été étudié en mesurant les isothermes d'adsorption de CO₂ à différentes températures. Des tests de cycloadditions ont ensuite été effectués en faisant réagir différents époxydes avec le catalyseur au zinc « chargé » en CO₂. Le réseau moléculaire au zinc permet de réaliser la réaction de cycloaddition sur les époxydes de petite taille avec des rendements élevés, compris entre 89 et 96% (**Figure 14**).

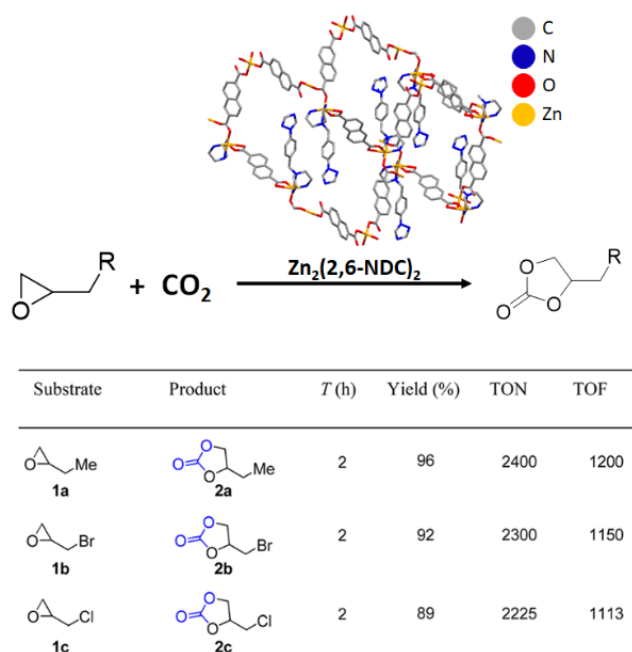


Figure 14: Voie de synthèse de la cycloaddition de CO₂ sur différents époxydes en utilisant un réseau moléculaire au zinc comme catalyseur et le tableau récapitulatif des rendements obtenus.⁴⁸

c) Le transport

La capacité des réseaux moléculaires à inclure des molécules invitées dans leur cavité peut être utilisée pour le transport de celle-ci. Pour cette application, il faut que les

interactions liant les molécules adsorbées et les cavités du réseau moléculaire soient de faible énergie, pour que ce polymère de coordination puisse relarguer ces molécules. La capacité des réseaux moléculaires à adsorber puis, relarguer des molécules, est explorée afin de pouvoir l'appliquer au domaine de la santé, dans le transport de médicaments au sein du corps humain^{49,50} par exemple. Nous donnerons ci-dessous quelques exemples.

Différents défis sont présents lors de l'utilisation des réseaux moléculaires pour l'encapsulation et le relargage de médicaments. Le premier, et non des moindres, est que les briques de construction du polymère de coordination, aussi bien le centre métallique que le ligand organique, doivent être non-toxiques. Réussir à stocker une grande quantité de principes actifs et arriver à contrôler le relargage de ceux-ci constitue le deuxième défi.

Par exemple, l'équipe du Pr. Férey a réalisé la synthèse de plusieurs réseaux moléculaires, MIL-88 et MIL-100 (**Figure 15**). Ils ont obtenu par l'association de composés non toxiques, l'acide fumarique pour MIL-88, l'acide trimésique pour MIL-100 et des ions métalliques Fe(III).⁴⁹ Ils ont ensuite étudié la capacité de chacun de ces composés à encapsuler puis relarguer des médicaments anticancéreux ou antiviraux (busulfan (Bu), azidothymidine triphosphate (AZT-TP), cidofovir (CDV) et doxorubicin (Doxo)). MIL-100 a été immergé dans une solution aqueuse de chacun de ces médicaments et a été capable d'adsorber jusqu'à 25, 21, 16 et 29% de sa masse respectivement en Bu, AZT-TP, CDV et Doxo. Ces valeurs sont nettement plus élevées que celles obtenues pour les nano-transporteurs actuellement utilisés (~1% de leur masse). Cette capacité du MIL-100 à adsorber de grandes quantités de principes actifs, en comparaison avec d'autres nano-transporteurs, peut être expliquée par la présence d'un groupement polaire (le métal) et d'un groupement apolaire (le ligand), permettant de meilleures interactions avec les molécules adsorbées. Le relargage des molécules invitées se fait par diffusion au travers du réseau moléculaire et non pas *via* la destruction de celui-ci. En effet, tous les principes actifs sont libérés après trois jours d'immersion en conditions physiologiques et seul 10% de MIL-100 se dégradent sur ce laps de temps.

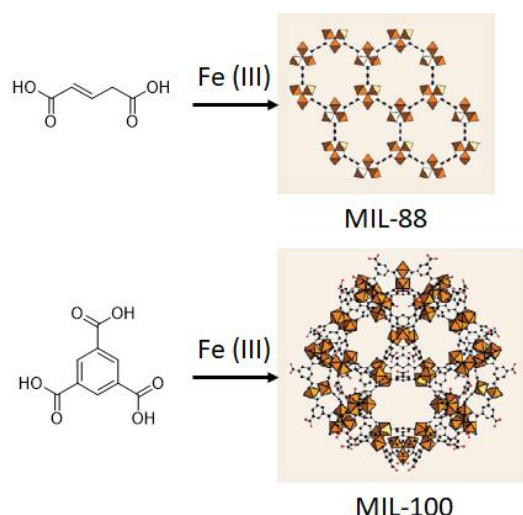


Figure 15: Voie de synthèse et représentation schématique des réseaux moléculaires MIL-88 et MIL-100 obtenus par le Pr. Férey & al.⁴⁹

En 2014, Pr. Tsung *et al.* ont utilisé le réseau moléculaire ZIF-8 (**Figure 16**) pour l'encapsulation de la fluorescéine.⁵¹ Différents tests ont été réalisés pour déterminer les types d'interactions présents entre le réseau moléculaire et la fluorescéine. L'un d'entre eux a été d'ajouter la fluorescéine pendant la formation du polymère de coordination (**Figure 16 a**), l'autre a été d'immerger le réseau moléculaire, après sa formation, dans une solution de fluorescéine (**Figure 16 b**). Afin de déterminer si la fluorescéine est adsorbée ou simplement déposée à la surface de ZIF-8, les composés obtenus selon les deux méthodes ont été immergés dans une solution contenant du polyvinylpyrrolidone (PVP), connu pour sa grande affinité pour la surface de ZIF-8. Dans le cas (a) aucune molécule de fluorescéine n'est relarguée montrant ainsi qu'elle se situe dans les pores de ZIF-8. Dans le cas (b), l'immersion dans une solution de PVP mène à la libération de molécules de fluorescéine dans la solution confirmant l'adsorption de celle-ci à la surface du réseau moléculaire. Ces expériences montrent que les cavités de ZIF-8 sont adaptées pour accueillir la fluorescéine mais que ses canaux ne permettent pas la diffusion de ces molécules, les interactions avec le réseau moléculaire sont donc de type stérique. Ainsi, le relargage de ces molécules a dû être réalisé en détruisant le composé cristallin en milieu acide.

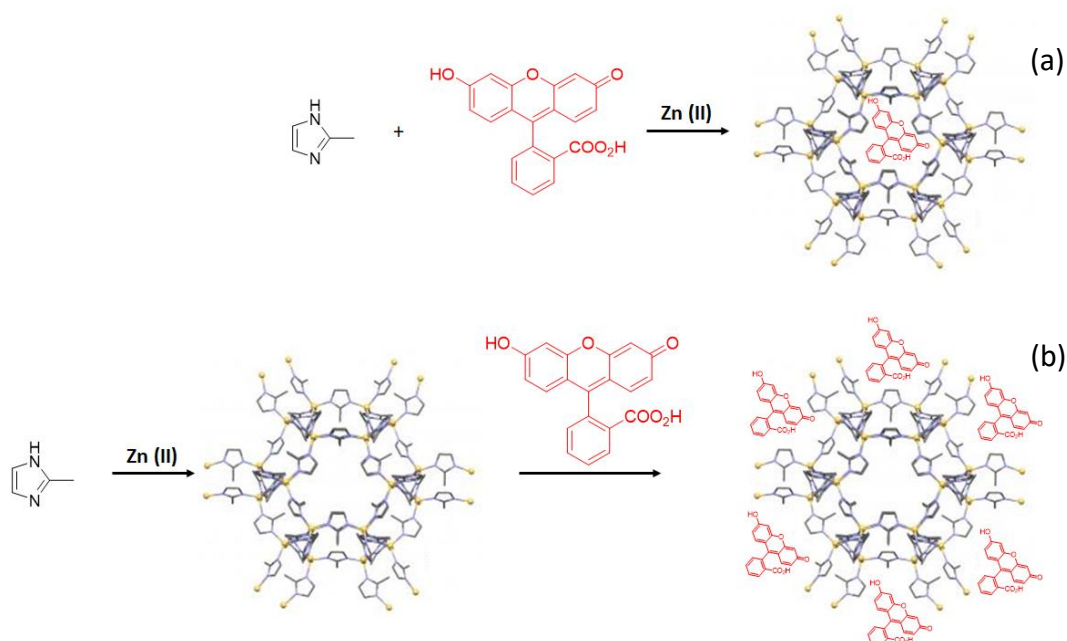


Figure 16: Représentation schématique des méthodes (a) et (b) de préparation de ZIF-8 et des interactions entre la fluorescéine et ZIF-8.⁵¹

Le groupe du Dr. Serre, en collaboration avec le groupe du Pr. Barea, ont évalué la possibilité d'utiliser des réseaux formés par l'assemblage de dérivés de pyrazole et de sels de zinc⁵² (**Figure 17**). Le choix du centre métallique et des ligands organiques a été judicieusement effectué de sorte que ni l'un, ni l'autre des composés ne soient toxiques pour l'homme. La première étape des travaux fut de déterminer la stabilité des différents édifices cristallins dans des conditions physiologiques. La deuxième fut d'encapsuler le principe actif des médicaments antitumoraux, la mitoxantrone et la RAPTA-C puis d'évaluer la capacité des différentes architectures cristallines à les relarguer. Une grande quantité de chacun des principes actifs a pu être encapsulés dans les réseaux moléculaires au zinc, 0,50 mmol/mmol pour la mitoxantrone et 0,55 mmol/mmol pour la RAPTA-C. Les dérivés de ZIF-8 dont le groupement X correspond à -H, -NH₂ et -NO₂ relarguent les principes actifs indépendamment de leur dégradation. Le dérivé aminé semble avoir des interactions plus fortes avec les médicaments et met plus de temps à les relarguer. La désorption des principes actifs, pour le composé portant un groupement alcool, est proportionnel à la dégradation du réseau moléculaire. Ces observations ont été effectuées en analysant la composition de la solution surnageante lors du relargage des principes actifs.

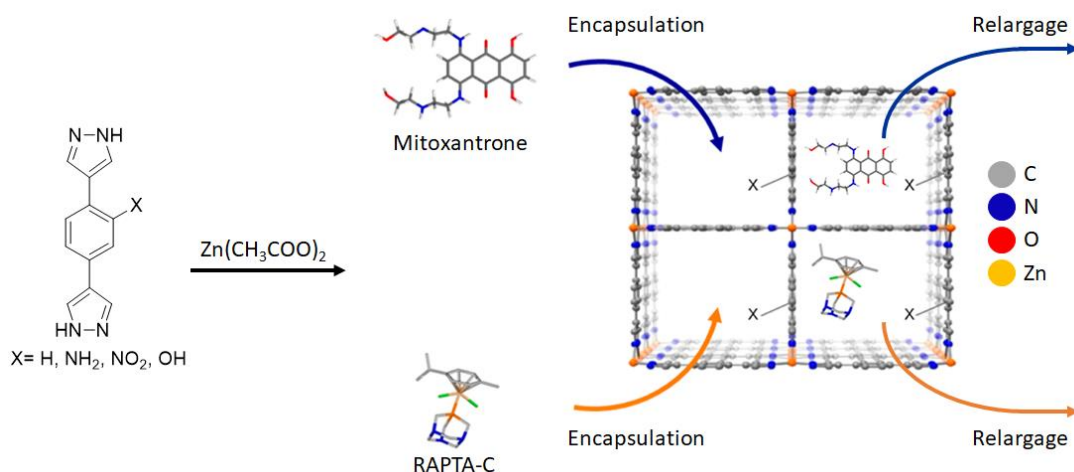


Figure 17: Schéma de synthèse du réseau 2-D au zinc obtenu à partir de dérivé de pyrazole et la représentation schématique de sa capacité à encapsuler et relarguer des médicaments antitumoraux.⁵²

d) La reconnaissance et la séparation

Si les cavités d'un réseau moléculaire sont capables de reconnaître préférentiellement une molécule par rapport à une autre, il est alors possible d'utiliser ce polymère de coordination pour les séparer. Cette séparation peut être due à différents phénomènes : 1) l'encombrement stérique qui empêche certaines molécules de pénétrer au sein des cavités du réseau, 2) l'énergie d'interaction hôte/invité aussi connue comme étant le facteur thermodynamique, ou 3) le facteur de diffusion, connu comme étant le facteur cinétique.⁵³

Cette capacité à reconnaître des molécules et ainsi, pouvoir les séparer, a été exploitée à de nombreuses reprises au cours des dernières années.^{54,55} Les réseaux moléculaires peuvent servir pour différents types de séparation. Il est possible de séparer des molécules organiques⁵⁶, des isomères de positions⁵⁷, des gaz⁵⁸, etc.

Par exemple, l'équipe du Pr. Kim a obtenu, en 2004, un réseau moléculaire tridimensionnel formé à partir d'acide formique et d'ions métalliques Mn(II).⁵⁹ Les cavités de ce réseau ont un diamètre de 5,5 Å. Les mesures de BET effectuées lors de ces travaux ont montré que le réseau moléculaire est capable d'adsorber des molécules d'H₂ et CO₂, mais que N₂, CH₄ et Ar ne peuvent pas être adsorbés (**Figure 18**). Ceci est dû à la taille des cavités, trop petites pour N₂, CH₄ et Ar dont les diamètres sont respectivement de 3,64, 3,4 et 3,8 Å alors

que H_2 et CO_2 ayant des diamètres respectivement de 2,8 et 3,3 Å sont capables de pénétrer les cavités du réseau. La reconnaissance se fait en fonction de l'encombrement stérique des molécules.

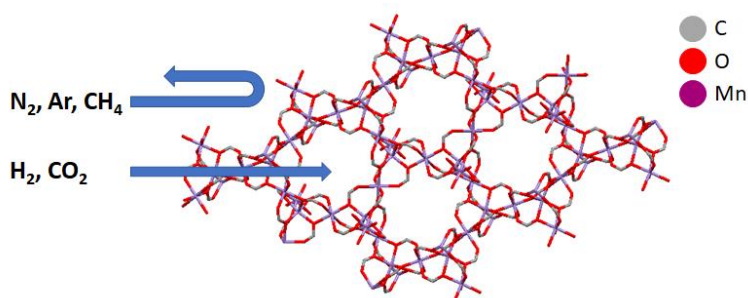


Figure 18: Représentation schématique de l'adsorption préférentielle de H_2 et CO_2 par rapport à N_2 , Ar et CH_4 .⁵⁹

Le Pr. Zawarotko a, quant à lui, présenté en 2016 un réseau tridimensionnel constitué de 4,4'-dipyrryldiacétylène et d'ions métalliques $CuSiF_6$, utilisé pour séparer C_2H_2 et C_2H_4 .⁶⁰ Dans un premier temps, ces études ont été théoriques, en se basant sur les isothermes d'adsorption de chacun des gaz. Dans un deuxième temps, des tests expérimentaux ont été réalisés en faisant circuler un flux de gaz, mélange de C_2H_2 et C_2H_4 dans des proportions 1/99, au travers d'une colonne contenant le réseau moléculaire précédemment décrit comme phase stationnaire (**Figure 19**). La composition du mélange après séparation est 99.998% en C_2H_4 . Cette séparation a lieu grâce à l'adsorption préférentielle de C_2H_2 par le réseau. En effet, les piliers SiF_6^{2-} ayant une nature légèrement basique, ils interagissent plus fortement avec C_2H_2 dont l'acidité est supérieure à celle de C_2H_4 .

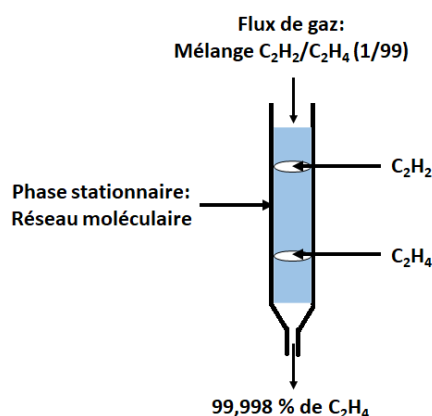


Figure 19: Représentation schématique de la séparation de C_2H_2 et C_2H_4 en utilisant un réseau moléculaire comme phase stationnaire.⁶⁰

L'équipe du Pr. Stoddart a décrit, en 2015, la séparation de dérivés de benzène par des réseaux moléculaires formés à partir de cyclodextrines et d'ions métalliques alcalino-terreux, le potassium ou le rubidium.⁶¹ Ces réseaux sont utilisés en tant que phase stationnaire pour séparer les isomères de position du xylène (**Figure 20**), de l'éthyle toluène et du cymène. Les expériences réalisées pour le xylène et l'éthyle toluène montrent une séparation totale des différents isomères alors que pour le cymène, les isomères *para*- et *meta*- ont des temps de rétention très proches menant à une séparation partielle. Cette séparation cinétique des isomères provient de la perméation plus ou moins rapide de chacun d'eux au travers du réseau moléculaire dû aux interactions de van der Waals présentes entre les molécules invitées et les parois.

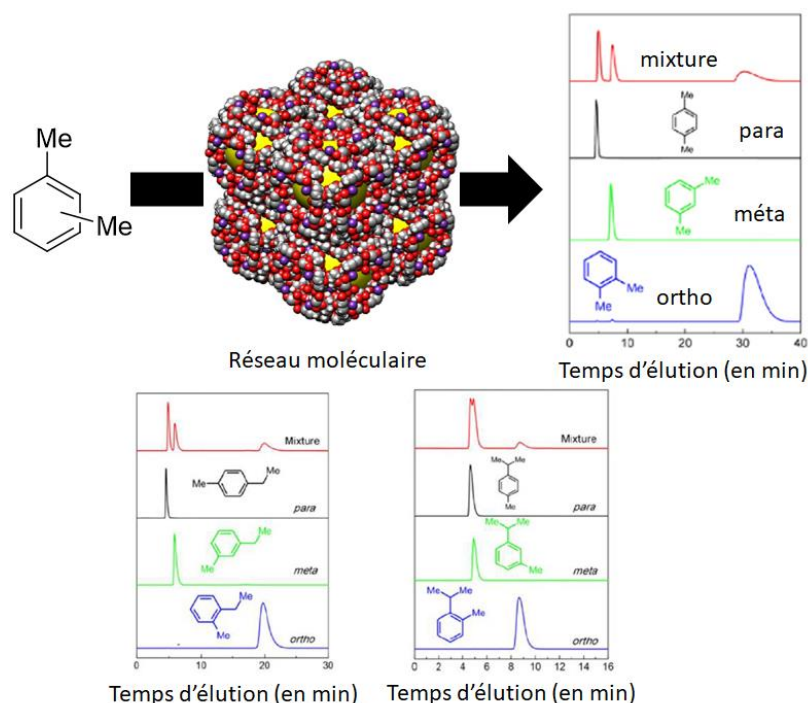


Figure 20: Représentation schématique de la séparation des isomères du xylène par le réseau moléculaire formé à partir de cyclodextrine et de potassium et les chromatogrammes obtenus pour l'éthyle toluène et le cymène réalisés par Stoddart & al.⁶¹

Les études de séparation décrites dans le chapitre II de ce manuscrit seront réalisées en s'appuyant sur la gêne stérique apportée par la présence de chaînes latérales sur les ligands organiques et sur les interactions de van der Waals pouvant prendre place entre les cavités et les molécules invitées.

e) La détection

La capacité des réseaux moléculaires à reconnaître des molécules peut être exploitée pour la détection.^{62,63} En effet, les propriétés physico-chimiques d'un réseau moléculaire peuvent varier en fonction de molécules adsorbées, de changements de pH, etc., il est alors possible d'utiliser le réseau moléculaire en tant que détecteur.

Par exemple, l'équipe du Pr. Zhou a réalisé, en 2013, la synthèse d'un réseau moléculaire à base d'acide tétrakis (4-carboxyphényl)-porphyrine et de sel de Zr (IV)⁶⁴ stable thermiquement ($>350\text{ }^{\circ}\text{C}$) et chimiquement, de pH = 0 à pH = 11. Ce composé peut être utilisé comme détecteur pour la variation de pH d'un milieu puisque sa bande d'émission de fluorescence varie avec le changement de pH. En effet, la fluorescence du réseau moléculaire à pH = 0 est inexistante et augmente jusqu'à atteindre un maximum pour pH = 10,2 (**Figure 21**). L'absence de fluorescence du réseau moléculaire à pH faible est due à la protonation des groupements pyrroles des porphyrines ce qui annihile la conjugaison des électrons π et inhibe la fluorescence.

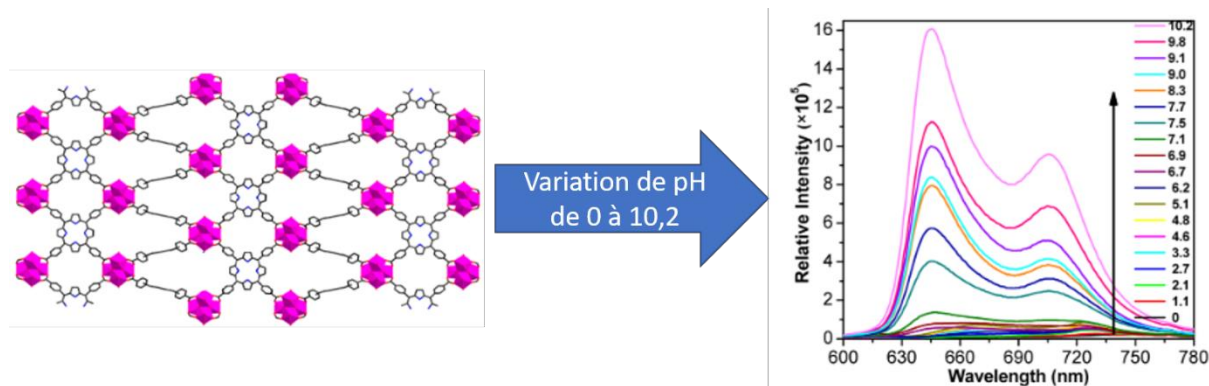


Figure 21: Représentation schématique de la variation de fluorescence du réseau moléculaire obtenu par Pr. Zhou & al. en fonction du pH.⁶⁴

III) LES POLYMERES DE COORDINATION CHIRAUX

La formation de polymères de coordination poreux et chiraux ainsi que leur utilisation pour des processus énantiosélectifs est actuellement un domaine de la chimie en pleine expansion.

3) La chiralité

Au début du 19^{ème} siècle, la capacité des molécules naturelles à dévier la lumière polarisée, tandis que les molécules obtenues de manière synthétique en étaient incapables, restait un mystère. Louis Pasteur mit en évidence en 1848⁶⁵, lors de ses études menées sur l'acide tartrique, la formation de deux types de cristaux quasiment identiques d'aspect (**Figure 22**), tous deux capables de dévier le plan de la lumière polarisée avec la même amplitude, mais en direction opposée. Il constata aussi qu'un mélange équimolaire de ces deux cristaux menait à la désactivation de cette propriété. Il postula que la géométrie tétraédrique ou hélicoïdale devait être à la base de l'activité optique de ces matériaux et établit ainsi les bases de la chiralité.

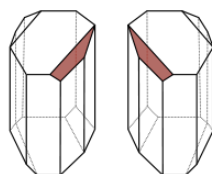


Figure 22: Représentation des cristaux de (L)- et (D)-acide tartrique.⁶⁵

Il faudra attendre 1966 et la publication des travaux des chercheurs Cahn, Ingold et Prelog pour que des principes définissant la chiralité de manière systématique soient établis.⁶⁶ La nomenclature adoptée pour décrire et nommer de manière différenciée deux énantiomères est nommée « règles de Cahn, Ingold et Prelog », aussi appelées « règles CIP ».

L'intégration de cette caractéristique aux polymères de coordination a depuis lors été explorée. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour mener à la formation de réseaux moléculaires chiraux.⁶⁷ Deux voies opposées sont viables pour l'obtention d'architectures cristallines moléculaires poreuses chirales :

- L'utilisation de briques de construction achirales
- La fabrication du réseau moléculaire à partir de tectons chiraux

4) Réseaux moléculaires chiraux à partir de briques de construction achirales

La génération d'édifices chiraux à partir de molécules achirales peut se réaliser de manière spontanée lors de l'assemblage des tectons ou nécessiter, soit des agents spectateurs favorisant la formation d'un énantiomère par rapport l'autre, soit une modification post-synthétique de l'architecture obtenue. Ces trois approches seront illustrées avec des exemples.

a) Dédoublément spontané

Les arrangements hélicoïdaux sont le parfait exemple d'obtention de réseaux moléculaires chiraux pouvant être réalisés à partir de briques de construction achirales. Malgré cela, la plupart du temps, les cristaux obtenus seront achiraux dû à l'empilement d'hélices de chiralité opposée au sein du cristal, on parle alors de « **racémate interne** ». On relève de très nombreux exemples dans la littérature.⁶⁸⁻⁷⁰

En 2018, l'équipe du professeur Guo a obtenu un réseau moléculaire hélicoïdal homochiral par résolution spontanée en utilisant un ligand achiral.⁷¹ En faisant diffuser lentement une solution d'éthanol dans laquelle était solubilisé le ligand en V (l'acide 3-aminobenzoïque) dans une solution aqueuse contenant le sel $\text{Ag}(\text{NO}_3)$, un polymère de coordination hélicoïdal a pu être obtenu avec une configuration absolue P (**Figure 23**).

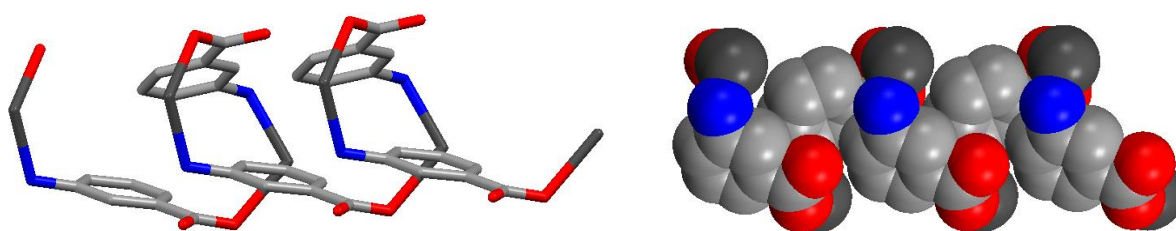


Figure 23: Portion de la structure du réseau moléculaire hélicoïdal de configuration absolue P obtenue par Guo & al.⁷¹

Généralement, le processus de dédoublement spontané ne peut pas être prédit et contrôlé, ce qui freine son utilisation pour obtenir des réseaux moléculaires homochiraux. De

surcroît, dans la majorité des cas, il conduit à la formation d'un mélange de cristaux abordant l'une et l'autre des chiralités, appelé « **racémates externes** ».

b) Induction de chiralité

La fabrication d'architectures cristallines homochirales peut être favorisée par l'utilisation d'agents auxiliaires optiquement purs, aussi appelés molécules « templates » et n'intervenant pas dans la construction de l'édifice. Leur nature peut être diverse et variée, allant de solvants à simples additifs spectateurs.

Le solvant de cristallisation peut jouer le rôle d'agent chiral ; par exemple, certains liquides ioniques ont été utilisés dans ce but. Leur forte interaction électrostatique en fait des candidats idéaux, celle-ci permet de structurer et de distribuer dans les trois directions de l'espace, l'asymétrie des ions les composant.

Cette technique a été utilisée par le Pr. Morris & *al.* pour fabriquer un réseau tridimensionnel homochiral à partir d'acide trimésique et de sels de nickel (II) en utilisant un liquide ionique composé de L-aspartate de 1-butyl-3-méthylimidazolidium⁷² (**Figure 24**). L'ion L-aspartate, permettant l'induction de la chiralité lors de la formation du réseau 3-D, n'est pas présent dans la structure finale ; cet ion est bien spectateur et ne sert que d'agent chiral. La géométrie du Ni (II) est octaédrique : quatre acides trimésiques sont liés au centre métallique et les positions apicales sont complétées par des molécules d'H₂O. Les quatre ligands organiques adoptent un angle de 120°. Pour confirmer que le liquide ionique influe sur la chiralité, des tests avec un liquide ionique composé de D-aspartate de 1-butyl-3-méthylimidazolidium a été effectué. Le réseau moléculaire obtenu est l'image miroir du précédent, prouvant ainsi que l'ion aspartate influe sur la structure du réseau obtenu.

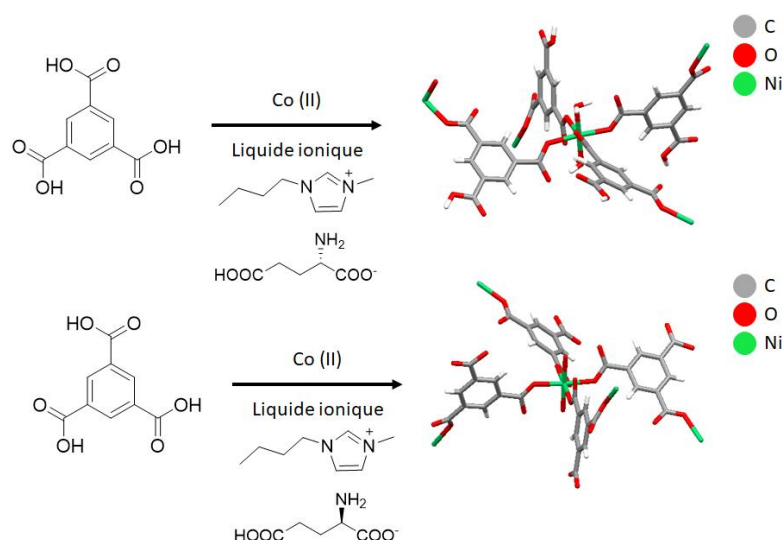


Figure 24: Réseau 3-D chiral obtenu à partir de briques de construction achirales par induction de chiralité à l'aide d'un liquide ionique.⁷²

c) Modification post-synthétique chirale

Il est possible d'optimiser la conception des ligands organiques qui, en plus de porter des sites de reconnaissance pour la formation de réseaux moléculaires, portent également des sites capables de réagir avec d'autres molécules. Si les réseaux moléculaires obtenus font preuve d'une grande stabilité, il est possible de former des polymères de coordination achiraux puis de faire réagir les sites réactifs de la partie organique avec un réactif chiral (généralement portant un carbone asymétrique). Ce type de modification est appelée modification post-synthétique.

Le groupe du Pr. Duan a pu obtenir deux réseaux homochiraux au zinc par cette méthode.⁷³ En combinant la 4,4'-bipyridine avec un dérivé de l'acide isophtalique portant une fonction éthyne et un sel de zinc (II) un réseau 2-D a été produit. Ensuite, *via* une réaction click entre le MOF et la (*L*)- ou la (*D*)-azidométhylpyrrolidine, il leur a été possible d'obtenir deux réseaux moléculaires 2-D homochiraux, énantiomères l'un de l'autre (**Figure 25**).

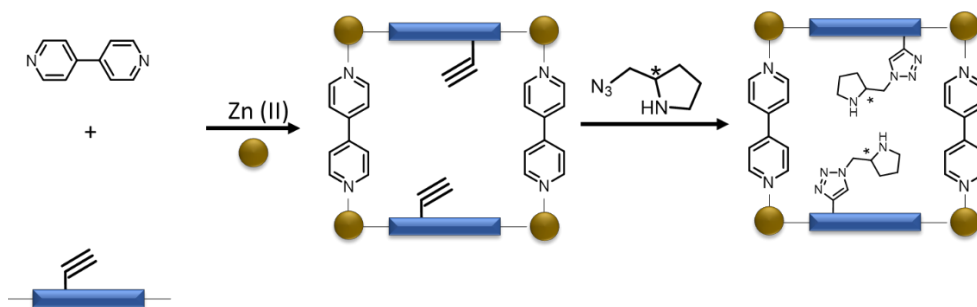


Figure 25: Représentation schématique du réseau moléculaire 2-D obtenu par l'assemblage de la 4,4'-bipyridine, le dérivé de l'acide isophtalique et un sel de zinc (II) et la transformation post-synthétique par réaction click menant à des réseaux 2-D homochiral.⁷³

5) Réseaux moléculaires chiraux à partir de briques de construction chirales

b) Chiralité Δ , Λ

En comparaison des méthodes exposées précédemment, l'utilisation de tectons chiraux permet d'obtenir plus facilement et de façon plus reproductible des réseaux optiquement purs. Pour ce faire, la chiralité peut être portée par la brique de construction organique ou organométallique ou par le centre métallique.⁷⁴

En 2015, le Dr. Xu (au laboratoire) a obtenu le premier réseau moléculaire homochiral basé sur un complexe d'iridium cyclométallé énantiomériquement pur.⁷⁵ Le métallatecton utilisé pour la formation du polymère de coordination est un complexe d'iridium (II) portant deux unités 2-phénylpyridine et une unité bipyridine sur laquelle se situent des sites de reconnaissance. Par assemblage de ce complexe métallique avec des sels de Cd(II), un réseau moléculaire monodimensionnel homochiral de type fil a été obtenu (**Figure 26**).

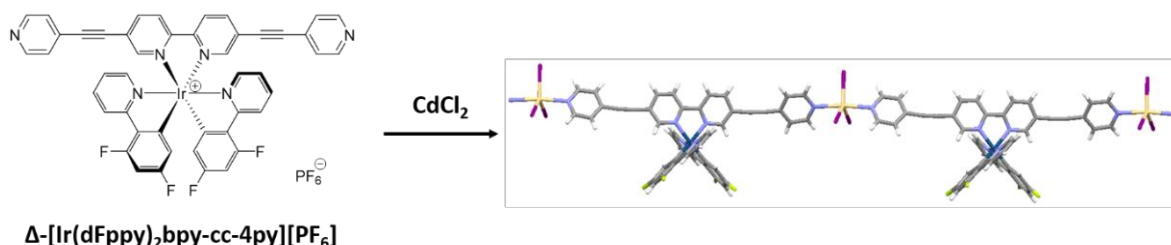


Figure 26: Schéma du ligand synthétisé par le Dr. Xu et portion de la structure cristalline obtenue par diffraction des rayons X après assemblage avec des sels de Cd(II).⁷⁵

c) Introduction d'un carbone asymétrique dans le ligand

Parmi les molécules organiques chirales, les acides aminés sont parmi les plus faciles à obtenir énantiomériquement purs, puisqu'ils ne se trouvent que sous la forme d'un seul de leur énantiomère à l'état naturel. Le groupe du professeur Huang a utilisé l'énantiomère *L* de la thioproline pour synthétiser trois réseaux de coordination hélicoïdaux homochiraux en l'associant à des sels de Ni(II), Zn(II) et Cd(II) (**Figure 27**).⁷⁶

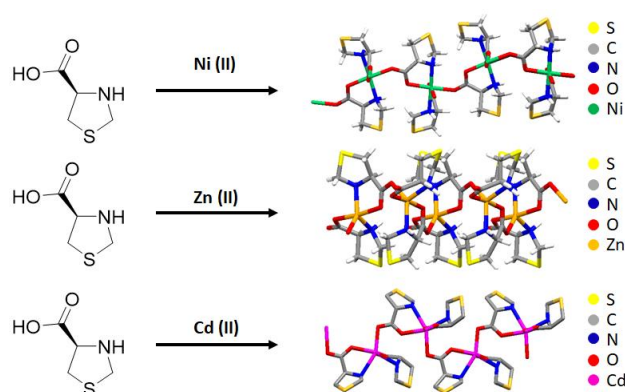


Figure 27: Portion de structures des réseaux moléculaires homochiraux obtenus à partir de (*L*)-thioproline.⁷⁶

En 2017, Pr. Jiang & *al.* ont obtenu un réseau tridimensionnel homochiral de type cuboïde déformé en associant un dérivé scalénique, un dérivé porphyrinique et un sel de Cd(II).⁷⁷ Les carbones asymétriques présents sur le dérivé salen sont tous deux de configuration absolue *R* (**Figure 28**). L'association de la porphyrine et du sel de Cd(II) mène à la formation d'un réseau moléculaire bidimensionnel de type grille. Les dérivés salen servent de pilier entre les grilles 2-D pour donner l'aspect tridimensionnel du polymère de coordination.

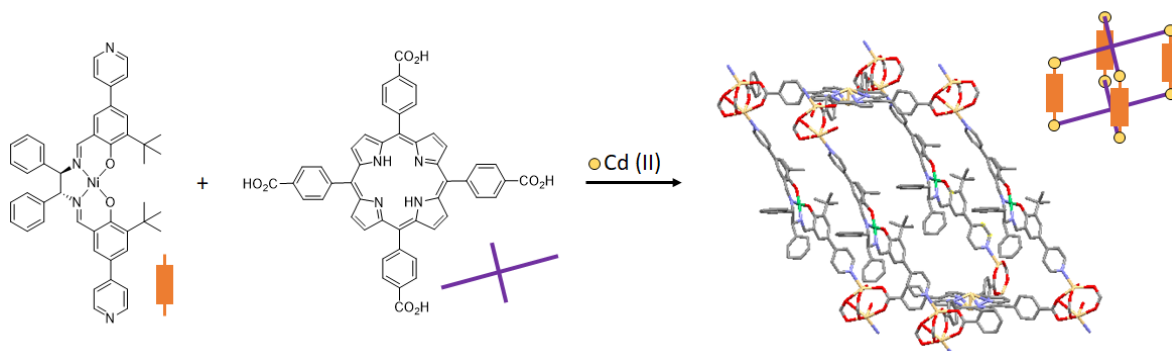


Figure 28: Portion de structure du réseau tridimensionnel homochiral obtenu par Pr. Jiang & *al.*⁷⁷

Un autre exemple a été réalisé au laboratoire par le Dr. Larpent en 2014. Il a synthétisé une série de ligands organiques chiraux énantiopurs⁷⁸ qui, par assemblage avec des sels de Hg(II), ont mené à la formation de plusieurs réseaux moléculaires monodimensionnels homochiraux de type *zigzag* (**Figure 29**).

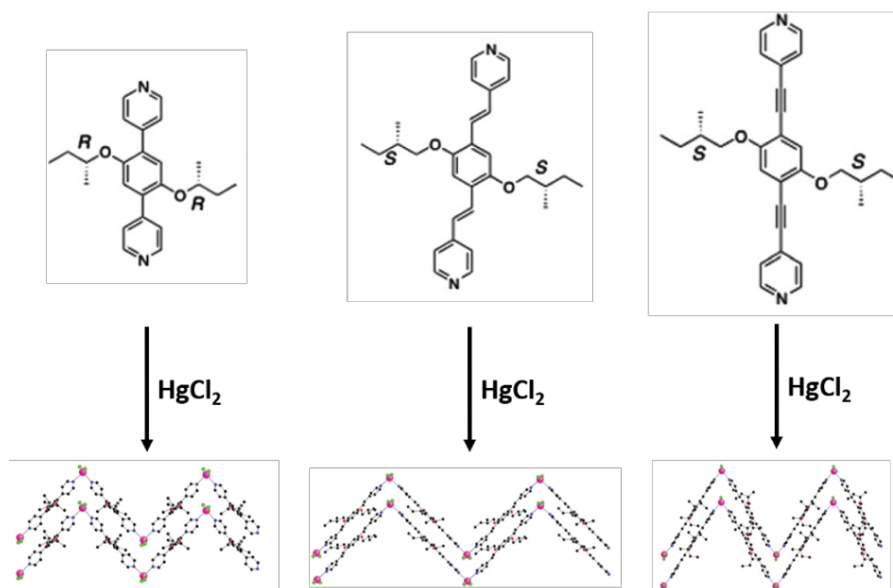


Figure 29: Schémas des ligands synthétisés par le Dr. Larpent et portions des structures obtenues par diffraction des rayons X après assemblage avec des sels de HgCl₂.⁷⁸

La chiralité portée par des réseaux moléculaires peut être exploitée au travers d'applications, par exemple pour la catalyse asymétrique^{79,80} ou la séparation énantiomérique.^{81,82}

6) Les réseaux moléculaires chiraux et leurs applications

Les polymères de coordinations chiraux présentés dans cette partie ont été obtenus uniquement par l'assemblage de ligands énantiomériquement purs et de sels métalliques.

b) La catalyse asymétrique

Pour pouvoir être utilisés en tant que catalyseurs hétérogènes, pour l'obtention de molécules optiquement pures, les réseaux moléculaires doivent répondre à certaines exigences. Tout d'abord, ils doivent être stables et leurs pores doivent être accessibles aux molécules invitées. Il faut également que le centre catalytique soit proche du centre induisant la chiralité. Une fois ces prérequis remplis, il est possible de catalyser des réactions au sein des matériaux cristallins poreux.⁸³

En 2006 le groupe du Pr. Hupp a mis au point un réseau tridimensionnel chiral formé à partir de l'acide biphenyl dicarboxylique, de sels de zinc (II) et d'un métallatecton de type salen au manganèse (**Figure 30**).⁸⁴ Ils l'ont ensuite utilisé en tant que catalyseur dans une réaction d'époxydation. Pour déterminer l'activité catalytique du réseau moléculaire, deux tests ont été réalisés. Tout d'abord, une expérience en utilisant le ligand libre en tant que catalyseur homogène, a mené à l'obtention de l'époxyde avec 88% d'excès énantiomérique. Ensuite, le réseau moléculaire, formé à partir de ce même ligand, a été utilisé en tant que catalyseur hétérogène pour la réaction d'époxydation. L'excès énantiomérique obtenu dans ces conditions est de 82% ce qui est inférieur au test avec un catalyseur homogène. L'intérêt d'utiliser ce réseau moléculaire pour la catalyse de cette réaction reste tout de même non négligeable. En effet, dans ces conditions, le catalyseur peut être facilement recyclé.

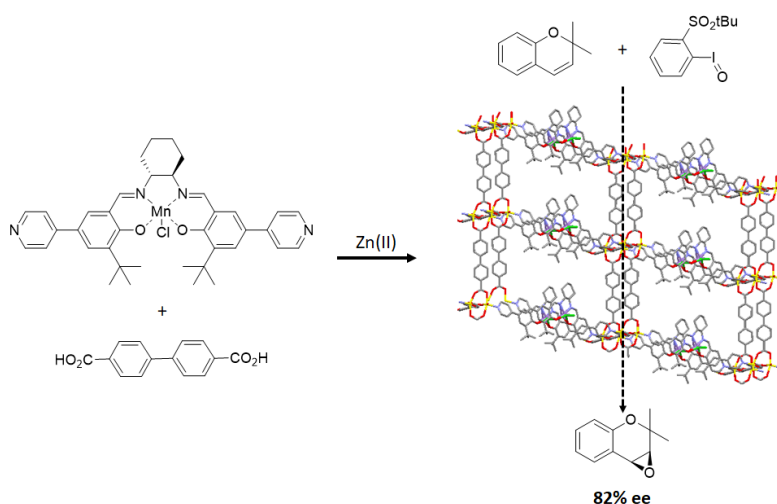


Figure 30: Voie de synthèse et structure du réseau 3-D chiral obtenu par Hupp & al. et la représentation schématique de son utilisation en tant que catalyseur chiral pour une réaction d'époxydation.⁸⁴

L'équipe du Pr. Lin a reporté l'utilisation d'un complexe métallique de rhodium chiral, en tant que ligand dans la formation d'un réseau moléculaire au zirconium.⁸⁵ Ce polymère de coordination a été utilisé en tant que catalyseur lors de la réaction de cyclisation énantiosélective d'énynes. Les différents tests effectués, en faisant varier la nature des substituants présents sur les énynes, ont mené à des rendements de réaction élevés et des excès énantiomériques compris entre 67 et 99% ee (**Figure 31**).

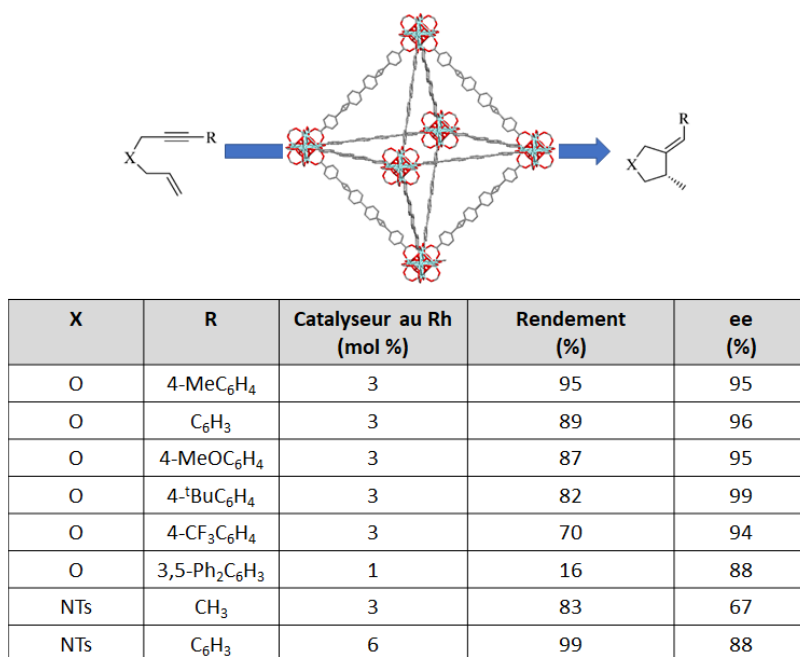


Figure 31: Représentation schématique de la réaction de cyclisation énantiosélective d'énynes par le réseau moléculaire homochiral synthétisé par le Pr. Lin & al.⁸⁵

c) La séparation énantiomérique

La discrimination de deux énantiomères se fait par l'interaction spécifique entre l'hôte et l'invité. Pour qu'il y ait séparation énantiomérique, il faut que le support ait un environnement asymétrique lui permettant d'interagir préférentiellement ou uniquement avec un des énantiomères à séparer *via* des interactions intermoléculaires. Elles peuvent être de type liaisons hydrogènes, interactions dipôle-dipôle, interactions π - π , interactions de van der Waals ou encore liaisons de coordination.⁸⁶

En 2000, l'équipe du Pr. Kim a présenté dans la littérature un réseau bidimensionnel obtenu en assemblant un dérivé de l'acide tartrique et un sel de zinc (II) (**Figure 32**).⁸⁷ En plus

d'être le premier polymère de coordination homochiral, il est également le premier à avoir été utilisé pour séparer des énantiomères. En effet, en immergeant l'énantiomère *L*- du réseau moléculaire dans un mélange racémique de Δ - et Λ -[Ru(2,2'-bipy)₃]Cl₂, il a été possible de séparer les deux énantiomères avec un excès énantiomérique de 66% en faveur de l'énantiomère Δ . Ces résultats ont été établis en effectuant des mesures de dichroïsme circulaire.

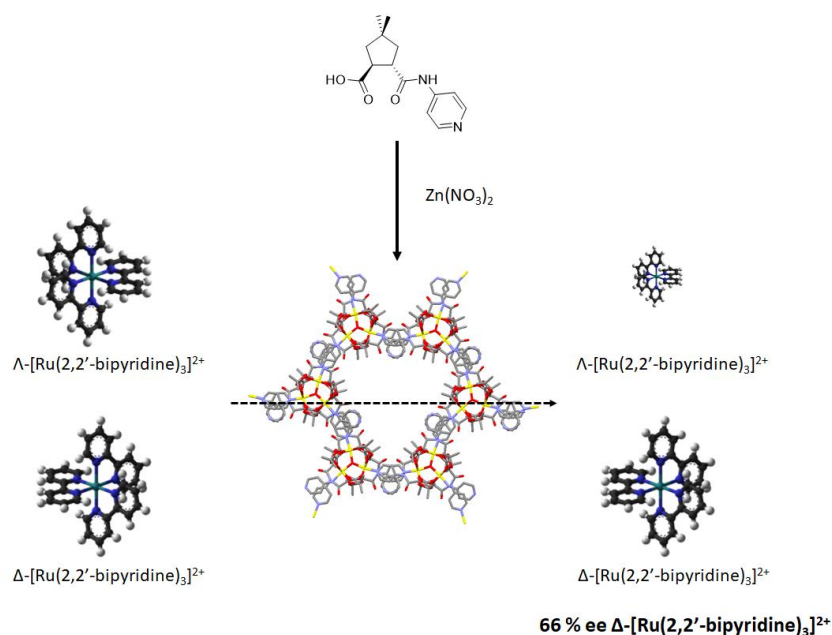


Figure 32: Voie de synthèse et structure du premier réseau moléculaire chiral obtenu à partir de ligands chiraux par l'équipe du Pr. Kim et la représentation schématique de son utilisation pour la séparation des énantiomères du [Ru(2,2'-bipy)₃]²⁺.⁸⁷

La séparation énantiomérique à l'aide de réseaux moléculaires homochiraux s'est depuis fortement développée et de nombreux exemples ont récemment été reportés dans la littérature.^{88–90}

En 2015, l'équipe du professeur Wang a obtenu un dérivé de ZIF-8 homochiral en utilisant (*D*)-histidine et des sels de Zn(II).⁹¹ Des tests de séparation de différents amino-acides, l'alanine et l'acide glutamique, ont été effectués. Pour ce faire, le réseau moléculaire a été immergé dans une solution racémique de l'un ou de l'autre amino-acide. Après adsorption, les composés ont été filtrés puis désorbés et une analyse par HPLC des molécules désorbées a été réalisée. Cette analyse montre que le réseau moléculaire chiral utilisé préfère les énantiomères (*L*)- de l'alanine et de l'acide glutamique menant à des excès énantiomériques,

respectivement, de 79 et 80 % ee (**Figure 33**). La reconnaissance se fait *via* les liaisons hydrogènes qui se forment entre les amino-acides et le groupement (*D*)-histidine formant le réseau moléculaire.

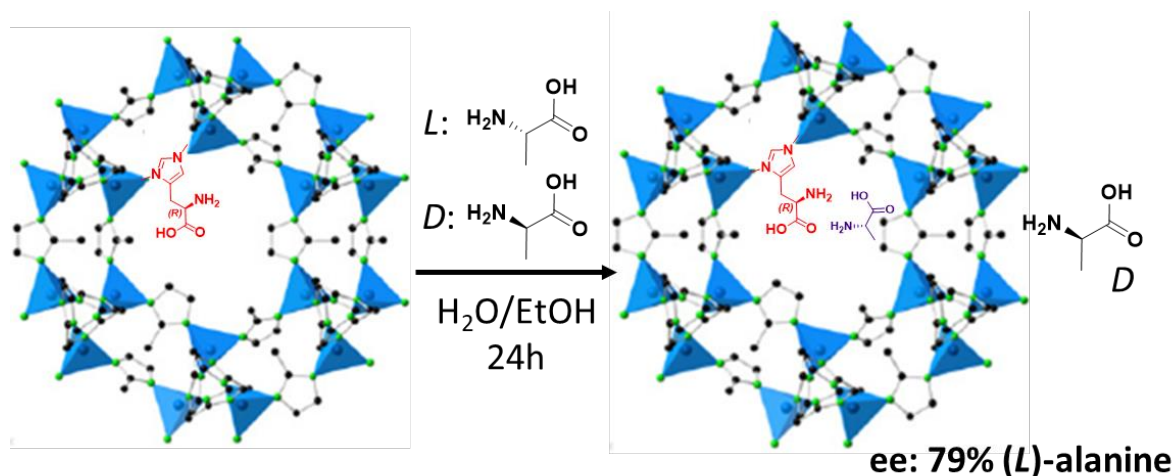


Figure 33: Représentation schématique de la reconnaissance des énantiomères (*L*) des amino-acides par les dérivés de ZIF-8 chiraux obtenus par Pr. Wang & al.⁹¹

En 2017, Pr. Rosseinsky & al. ont reporté l'obtention d'un réseau moléculaire 3-D (**Figure 34**) obtenu par l'assemblage d'un dérivé de la glycine et d'un sel métallique au cuivre et son utilisation pour la reconnaissance énantiomérique.⁹² Ces expériences ont été réalisées en immergeant le réseau moléculaire dans une solution contenant un mélange racémique de méthamphétamine ou d'éphédrine. Des analyses par chromatographie de la phase surnageante ont été effectuées au cours du temps pour déterminer le taux de reconnaissance du polymère de coordination pour chacun des énantiomères (**Figure 34**). L'adsorption de (-)-méthamphétamine et (-)-éphédrine est négligeable après, respectivement, 2 et 4 heures d'immersion. Par contre, 30% de (+)-méthamphétamine et 37% de (+)-éphédrine sont adsorbés. Les couples d'isomères hôte/invité formés avec (+)-méthamphétamine et (+)-éphédrine étant de plus stables que ceux formés avec les énantiomères (-), ceux-ci se forment majoritairement et (-)-méthamphétamine et (-)-éphédrine ne peuvent donc pas pénétrer les cavités du réseau moléculaire.

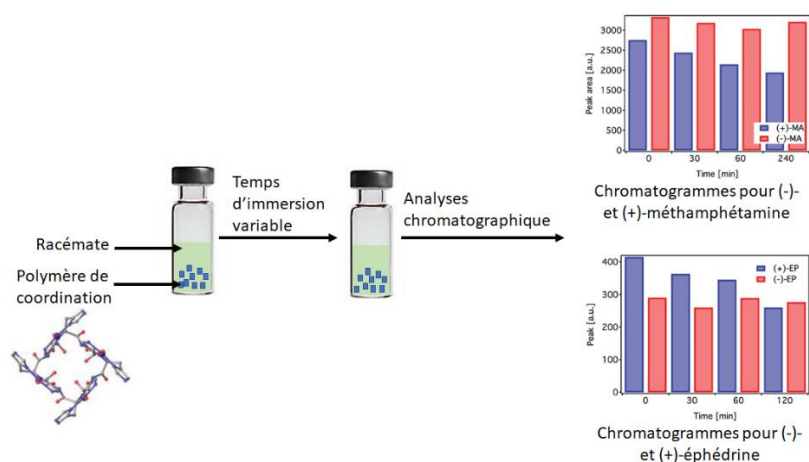


Figure 34: Représentation schématique de la méthode de séparation utilisée et les chromatogrammes obtenus montrant les adsorptions préférentielles des énantiomères (+) de la méthamphétamine et de l'éphédrine.⁹²

Les travaux rapportés dans la suite de ce manuscrit utiliseront une méthode séparative similaire à celle présentée ci-dessus.

d) La détection

Les polymères de coordination chiraux peuvent, de manière similaire aux réseaux de coordination achiraux, être utilisés en tant que détecteurs. La chiralité portée par des réseaux moléculaires peut leur offrir de la capacité à détecter de manière sélective des énantiomères.

Par exemple, l'équipe du Pr. Wenbin Lin a obtenu un réseau moléculaire à base d'un dérivé de 1,1'-bi-2-naphtol et de sels de cadmium.⁹³ Ce polymère de coordination chiral présente des propriétés de luminescence. Il a été possible de constater que l'adsorption de composés amino-alcools inhibe la luminescence de ce réseau moléculaire. Pour ce faire, le polymère de coordination a été immergé dans quatre solutions, contenant chacune un couple d'énantiomère d' amino-alcool différents, et la luminescence a été mesurée au cours de l'adsorption. La formation de liaisons hydrogène, entre les ligands du réseau moléculaire et les amino-alcools, inhibe la luminescence du polymère de coordination et permet ainsi la détection de ces molécules (**Figure 35**). Une deuxième expérience a mis en évidence la possibilité de détecter un énantiomère du (*R*)- et (*S*)-2-amino-3-méthylbutan-1-ol (AA). Leurs interactions avec le polymère de coordination étant différentes, leur adsorption n'influe pas

de manière identique sur la fluorescence du réseau moléculaire. La présence du groupement propyle amenant un encombrement stérique plus important, ces molécules, en plus de former des liaisons hydrogène avec un des ligands du réseau moléculaire, sont siège d'interactions de van der Waals avec un ligand adjacent. L'ajout de cette interaction permet une meilleure discrimination des énantiomères. Les tests effectués en immergeant le réseau moléculaire dans plusieurs solutions en faisant varier le ratio des énantiomères (*S*) : (*R*) a permis de déterminer que l'inhibition de la fluorescence est directement proportionnelle à l'excès énantiomérique (**Figure 35**).

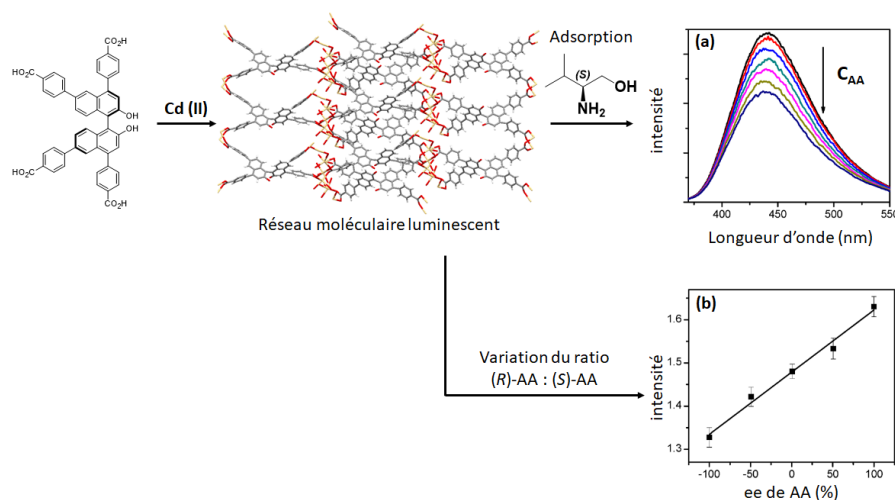


Figure 35: Portion de la structure cristalline du réseau moléculaire obtenu par Pr. Lin & al. et les spectres d'émission de fluorescence en fonction de la concentration en amino-alcool (a) et évolution de l'intensité d'émission de fluorescence en fonction de l'excès énantiomérique.⁹³

La dernière partie de cette introduction sera consacrée aux travaux présentés au travers de ce manuscrit.

IV) INTRODUCTION AU PROJET DE THESE

Les travaux de thèse sont basés sur la conception et la formation de polymères de coordination chiraux, leurs études physico-chimiques et leurs utilisations dans des procédés énantiosélectifs.

Les architectures décrites dans la suite de ce manuscrit ont été obtenues par l'assemblage de briques de construction organiques chirales avec différents sels métalliques,

cette méthode étant la plus efficace. Leur obtention sous la forme de monocristaux a permis, par diffraction des rayons X sur monocristaux, d'en déterminer la dimensionnalité, la géométrie ainsi que l'arrangement structural des ligands au sein des architectures cristallines.

La conception des ligands organiques est basée sur les travaux menés par les groupes des Pr. Champness et Pr. Schröder en 2006.⁹⁴ Ils ont obtenu des réseaux de coordination 3-D poreux, par l'association de ligands organiques polyphényliques comportant quatre sites de reconnaissance de type acide carboxylique, avec des sels de Cu(II). Ces réseaux, à base de tétramères de cuivre, apparaissent comme étant poreux, stables et ayant la capacité de stocker une grande quantité d'H₂ (**Figure 36**).

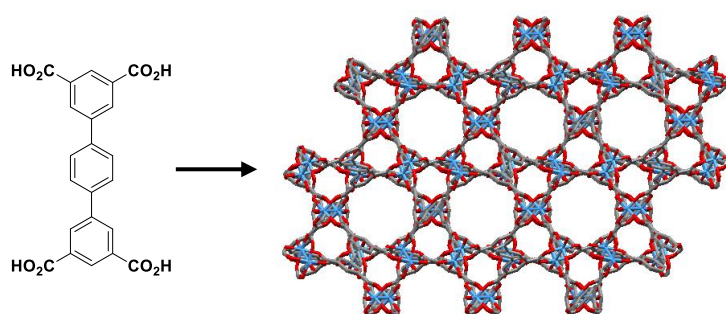


Figure 36: Portions des structures cristallines obtenues par Champness et Schröder et al.⁹⁴

Plus récemment, le groupe du Pr. Zhou a reporté une structure moléculaire similaire où le groupement phényl central est fonctionnalisé par des groupements de type éther.⁹⁵ Les études effectuées par cette équipe montrent la stabilité, aussi bien thermique que chimique, de ces édifices en fonction de la décoration du groupement phényl central (**Figure 37**). Les groupements latéraux introduits sont -OMe, -OEt, -OPr et OHex. Les résultats exposés dans la publication soulignent que la longueur des chaînes alkyls a un impact sur la stabilité des réseaux. En effet, plus les chaînes sont longues, plus les composés semblent résister à la dégradation occasionnée par l'humidité. Inversement, des chaînes courtes augmentent significativement la stabilité thermique des MOFs. Le réseau portant des chaînes hexyls se dégrade à partir de 300 °C, alors que dans le cas où le phényl central est fonctionnalisé par des groupements méthoxys le MOF est stable jusqu'à 355 °C.

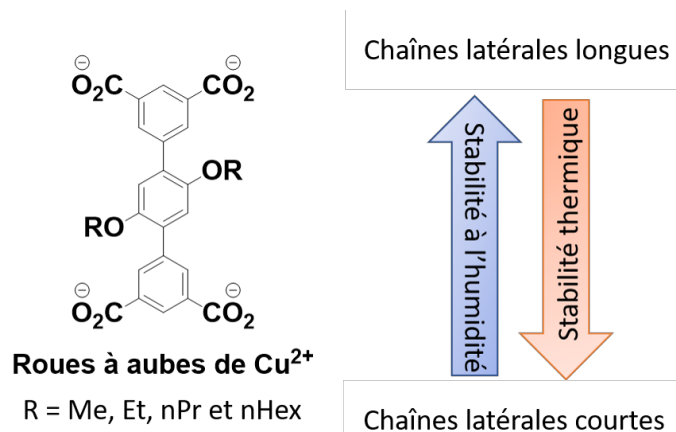


Figure 37: Ligands utilisés par Zhou et al.⁹⁵

En se basant sur ces travaux, des tectons, dont le squelette est similaire mais dont le phényle central porte des chaînes latérales chirales variées, ont été synthétisés. Afin de pouvoir réaliser des études physico-chimiques les plus complètes et cohérentes, la majorité des ligands chiraux présentés dans les prochains chapitres ont été synthétisés sous la forme de leurs deux énantiomères purs.

Le premier chapitre se concentre sur la formation des réseaux moléculaires au cuivre (II) et au zinc (II), l'étude de leur surface spécifique et de leur capacité à stocker du gaz. Ces expériences sont réalisées dans le but de déterminer l'effet que peut avoir la fonctionnalisation différente de ligands ayant la même ossature.

Le deuxième chapitre porte sur l'utilisation de ces mêmes architectures cristallines pour des tests de reconnaissance et de séparation énantiomériques. La reconnaissance a été effectuée en immergeant les MOFs chiraux dans une solution contenant l'un ou l'autre des énantiomères puis par analyse de la solution surnageante. La séparation a été réalisée par l'immersion des édifices cristallins dans un mélange racémique d'énantiomère. A nouveau, la solution surnageante a été analysée afin de déterminer l'efficacité de la séparation.

Les ligands, présentés dans le troisième chapitre, portent chacun deux groupements de type acide carboxylique en tant que site de coordination. Il y est décrit la formation de réseaux moléculaires à partir de ligands organiques chiraux ou non et de sels métalliques variés, tels que des sels de Mg(II) , Ca(II) ou Zr(IV) .

- 1 B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, M. Bjørgen, B. M. Weckhuysen and U. Olsbye, *J. Catal.*, 2009, **264**, 77–87.
- 2 X. Ouyang, S.-J. Hwang, D. Xie, T. Rea, S. I. Zones and A. Katz, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 3108–3119.
- 3 J.-L. Paillaud, B. Harbuzaru, J. Patarin and N. Bats, *Science*, 2004, **304**, 990–992.
- 4 E. Fischer, *Berichte Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 2985–2993.
- 5 J.-M. Lehn, *J. Incl. Phenom.*, 1988, **6**, 351–396.
- 6 N. N. Greenwood, *Chem. Soc. Rev.*, 1984, **13**, 353.
- 7 S. Mann, *Nature*, 1993, **365**, 499–505.
- 8 M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, 2005, **38**, 313–323.
- 9 P. Brunet, M. Simard and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 2737–2738.
- 10 G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 8342–8356.
- 11 C. B. Aakeroy and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 1993, **11**.
- 12 S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, 1994, **137**, 357–401.
- 13 K. Kondo, S. Ochiai, K. Takemoto, Y. Kai, N. Kasai and K. Yoshida, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **188**, 282–286.
- 14 O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 3747–3754.
- 15 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3001.
- 16 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 319–330.
- 17 M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 675–702.
- 18 R. Mondal, T. Basu, D. Sadhukhan, T. Chattopadhyay and M. kumar Bhunia, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 1095–1105.
- 19 T.-T. Luo, H.-L. Tsai, S.-L. Yang, Y.-H. Liu, R. D. Yadav, C.-C. Su, C.-H. Ueng, L.-G. Lin and K.-L. Lu, *Angew. Chem.*, 2005, **117**, 6217–6221.
- 20 K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 2008, **252**, 856–885.
- 21 S. L. James, *Chem. Soc. Rev.*, 2003, **32**, 276–288.
- 22 B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 1546–1554.
- 23 O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, **378**, 703–706.
- 24 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 25 M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1330–1352.
- 26 J. Heine and K. Müller-Buschbaum, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 9232–9242.
- 27 Y. Cui, Y. Yue, G. Qian and B. Chen, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1126–1162.
- 28 M. Kurmoo, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1353–1379.
- 29 I. Stassen, B. Bueken, H. Reinsch, J. F. M. Oudenhoven, D. Wouters, J. Hajek, V. Van Speybroeck, N. Stock, P. M. Vereecken, R. Van Schaijk, D. De Vos and R. Ameloot, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 5827–5832.
- 30 G. Wu, J. Huang, Y. Zang, J. He and G. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 1360–1363.
- 31 S. Kitagawa and R. Matsuda, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2490–2509.
- 32 A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440–10444.
- 33 H. R. Abid, H. Tian, H.-M. Ang, M. O. Tade, C. E. Buckley and S. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **187**, 415–420.
- 34 W. Yang, A. Greenaway, X. Lin, R. Matsuda, A. J. Blake, C. Wilson, W. Lewis, P. Hubberstey, S. Kitagawa, N. R. Champness and M. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14457–14469.
- 35 M. Zhang, B. Li, Y. Li, Q. Wang, W. Zhang, B. Chen, S. Li, Y. Pan, X. You and J. Bai, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7241–7244.
- 36 C. Song, Y. Ling, Y. Feng, W. Zhou, T. Yildirim and Y. He, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8508–8511.
- 37 M. Eddaoudi, *Science*, 2002, **295**, 469–472.
- 38 S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 2081–2084.
- 39 D. Gygi, E. D. Bloch, J. A. Mason, M. R. Hudson, M. I. Gonzalez, R. L. Siegelman, T. A. Darwish, W. L. Queen, C. M. Brown and J. R. Long, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 1128–1138.

- 40 M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2002, **295**, 469–472.
- 41 J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1450–1459.
- 42 A. Corma, H. García and F. X. Llabrés i Xamena, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606–4655.
- 43 P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D.-Y. Hong, Y.-K. Seo, J.-S. Chang, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki and G. Férey, *Chem Commun*, 2007, 2820–2822.
- 44 D. Feng, Z.-Y. Gu, Y.-P. Chen, J. Park, Z. Wei, Y. Sun, M. Bosch, S. Yuan and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17714–17717.
- 45 D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 17105–17110.
- 46 M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu and K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1151–1152.
- 47 D. P. Tabor, L. M. Roch, S. K. Saikin, C. Kreisbeck, D. Sheberla, J. H. Montoya, S. Dwaraknath, M. Aykol, C. Ortiz, H. Tribukait, C. Amador-Bedolla, C. J. Brabec, B. Maruyama, K. A. Persson and A. Aspuru-Guzik, *Nat. Rev. Mater.*, 2018, **3**, 5–20.
- 48 D. Zhao, X.-H. Liu, J.-H. Guo, H.-J. Xu, Y. Zhao, Y. Lu and W.-Y. Sun, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 2695–2704.
- 49 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur and R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172–178.
- 50 P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle and G. Férey, *Angew. Chem.*, 2006, **118**, 6120–6124.
- 51 J. Zhuang, C.-H. Kuo, L.-Y. Chou, D.-Y. Liu, E. Weerapana and C.-K. Tsung, *ACS Nano*, 2014, **8**, 2812–2819.
- 52 S. Rojas, F. J. Carmona, C. R. Maldonado, P. Horcajada, T. Hidalgo, C. Serre, J. A. R. Navarro and E. Barea, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 2650–2663.
- 53 J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1477–1504.
- 54 B. V. de Voorde, B. Bueken, J. Denayer and D. D. Vos, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5766–5788.
- 55 S. Qiu, M. Xue and G. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6116–6140.
- 56 R. D. Arrua, A. Peristyy, P. N. Nesterenko, A. Das, D. M. D’Alessandro and E. F. Hilder, *Analyst*, 2017, **142**, 517–524.
- 57 J. E. Warren, C. G. Perkins, K. E. Jelfs, P. Boldrin, P. A. Chater, G. J. Miller, T. D. Manning, M. E. Briggs, K. C. Stylianou, J. B. Claridge and M. J. Rosseinsky, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 4592–4596.
- 58 X. Zhao, Y. Wang, D.-S. Li, X. Bu and P. Feng, *Adv. Mater.*, 2018, **0**, 1705189.
- 59 D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim and K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 32–33.
- 60 X. Cui, K. Chen, H. Xing, Q. Yang, R. Krishna, Z. Bao, H. Wu, W. Zhou, X. Dong, Y. Han, B. Li, Q. Ren, M. J. Zaworotko and B. Chen, *Science*, 2016, **353**, 141–144.
- 61 J. M. Holcroft, K. J. Hartlieb, P. Z. Moghadam, J. G. Bell, G. Barin, D. P. Ferris, E. D. Bloch, M. M. Algaradah, M. S. Nassar, Y. Y. Botros, K. M. Thomas, J. R. Long, R. Q. Snurr and J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 5706–5719.
- 62 L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne and J. T. Hupp, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1105–1125.
- 63 Z. Hu, B. J. Deibert and J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5815–5840.
- 64 H.-L. Jiang, D. Feng, K. Wang, Z.-Y. Gu, Z. Wei, Y.-P. Chen and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 13934–13938.
- 65 L. (1822-1895) A. du texte Pasteur, *Oeuvres de Pasteur. Tome 1 / réunies par Pasteur Vallery-Radot,...*, Masson, Paris, 1922.
- 66 R. S. Cahn, C. Ingold and V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, **5**, 385–415.
- 67 R. E. Morris and X. Bu, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 353–361.
- 68 Q.-Y. Liu, Y.-L. Wang, N. Zhang, Y.-L. Jiang, J.-J. Wei and F. Luo, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 3717–3720.

- 69 X. Tan, J. Zhan, J. Zhang, L. Jiang, M. Pan and C.-Y. Su, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 63–66.
- 70 X.-L. Tong, T.-L. Hu, J.-P. Zhao, Y.-K. Wang, H. Zhang and X.-H. Bu, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8543–8545.
- 71 M.-X. Du, M.-S. Wang and G.-C. Guo, *Inorg. Chem. Commun.*, 2018, **92**, 22–26.
- 72 R. E. Morris, *Chem. Commun.*, 2009, 2990.
- 73 W. Zhu, C. He, P. Wu, X. Wu and C. Duan, *Dalton Trans.*, 2012, **41**, 3072.
- 74 Z.-H. Yan, D. Li and X.-B. Yin, *Sci. Bull.*, 2017, **62**, 1344–1354.
- 75 C. Xu, A. Guenet, N. Kyritsakas, J.-M. Planeix and M. W. Hosseini, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 10429–10439.
- 76 L. Dong, W. Chu, Q. Zhu and R. Huang, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 93–99.
- 77 J. Li, Y. Ren, C. Qi and H. Jiang, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 8223–8226.
- 78 P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Dalton Trans*, 2014, **43**, 166–172.
- 79 L. Ma, C. Abney and W. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1248–1256.
- 80 L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney and W. Lin, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 838–846.
- 81 Y. Peng, T. Gong, K. Zhang, X. Lin, Y. Liu, J. Jiang and Y. Cui, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4406.
- 82 M. Xue, B. Li, S. Qiu and B. Chen, *Mater. Today*, 2016, **19**, 503–515.
- 83 M. Yoon, R. Srirambalaji and K. Kim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1196–1231.
- 84 S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp and T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.*, 2006, **0**, 2563–2565.
- 85 T. Sawano, N. C. Thacker, Z. Lin, A. R. McIsaac and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 12241–12248.
- 86 N. M. Maier, P. Franco and W. Lindner, *J Chromatogr A*, 2001, 31.
- 87 J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature*, 2000, **404**, 982–986.
- 88 J. Guo, Y. Zhang, Y. Zhu, C. Long, M. Zhao, M. He, X. Zhang, J. Lv, B. Han and Z. Tang, *Angew. Chem.*, 2018, **130**, 6989–6993.
- 89 X. Han, J. Huang, C. Yuan, Y. Liu and Y. Cui, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 892–895.
- 90 S. Xie, C. Hu, L. Li, J. Zhang, N. Fu, B. Wang and L. Yuan, *Microchem. J.*, 2018, **139**, 487–491.
- 91 J. Zhao, H. Li, Y. Han, R. Li, X. Ding, X. Feng and B. Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12145–12148.
- 92 J. Navarro-Sánchez, A. I. Argente-García, Y. Moliner-Martínez, D. Roca-Sanjuán, D. Antypov, P. Campíns-Falcó, M. J. Rosseinsky and C. Martí-Gastaldo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 4294–4297.
- 93 M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9050–9053.
- 94 X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7358–7364.
- 95 T. A. Makal, X. Wang and H.-C. Zhou, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 4760–4768.

CHAPITRE I :
**Synthèse de polymères de coordination pour l'adsorption et le
stockage de gaz**

I) INTRODUCTION.....	49
1) LES RESEAUX DE COORDINATION POREUX	49
2) ETUDES DE POROSITE ET DE STOCKAGE DE GAZ	52
a) Définition de l'adsorption	52
b) Détermination de la porosité : les isothermes d'adsorption.....	54
c) Détermination de la porosité : La surface spécifique.....	61
II) SYNTHESE DES LIGANDS ET DES RESEAUX DE COORDINATION.....	62
1) CHOIX ET SCHEMA DE SYNTHESE DES TECTONS OCTADENTATES	62
2) VOIES DE SYNTHESE DES LIGANDS	66
3) FORMATION DES RESEAUX DE COORDINATION ET DESCRIPTION STRUCTURALE	69
4) CARACTERISATION DES RESEAUX DE COORDINATION	73
III) ETUDE DE LA POROSITE DES ARCHITECTURES 28-37-CU ET MESURE DE STOCKAGE DE GAZ POUR 28 -CU ET 29-CU	76
1) ACTIVATION DES COMPOSES POREUX.....	76
2) MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES, DU STOCKAGE DE CO ₂ , N ₂ , CH ₄ ET DETERMINATION THEORIQUE DE LA SEPARATION N ₂ /CO ₂ POUR LES COMPOSES DE 28-CU OU 29-CU	78
3) MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES DE 30-37-CU	81
IV) CONCLUSION ET PERSPECTIVES	85

I) INTRODUCTION

1) Les réseaux de coordination poreux

L'accumulation de gaz à effet de serre dans l'atmosphère menant au réchauffement climatique est un problème majeur de notre société. La recherche de nouveaux matériaux capables de stocker ou de valoriser ces gaz semble être une solution d'avenir. Bien qu'il soit utopique de penser que les réseaux moléculaires poreux soient la seule solution à ce problème, leur développement pourrait tout de même mener à des avancées capitales dans ce domaine.

L'un des intérêts majeurs des MOFs provient du fait de leur grande surface spécifique¹ qui en fait de bons candidats pour stocker des molécules au sein de leurs cavités. Des travaux ont déjà été réalisés en ce sens²⁻⁵, et ceux de Mueller & *al.* ont montré que cette importante capacité à stocker des molécules de gaz pouvait être utilisée dans le domaine industriel. Leurs études portaient sur la capacité de stockage de différents gaz (le xénon, le krypton, l'argon et le propane) dans des bombonnes remplies ou non de MOFs (**Figure 38**).⁶ Leurs résultats révèlent qu'il est possible de stocker l'équivalent de trois bombonnes de gaz de propane dans une seule remplie au préalable de MOF.

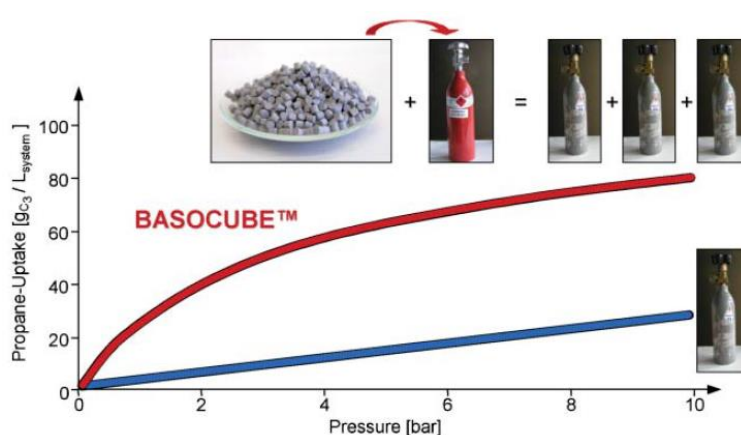


Figure 38: Comparaison du volume de propane stockable dans une bombonne de gaz remplie de MOF (rouge) ou non (bleu).⁶

Ces matériaux pourraient également être utilisés dans la séparation des gaz présents dans un mélange. Dans un premier temps, des études théoriques ont été publiées en comparant les isothermes d'adsorption de différents gaz à des températures variées. Leurs énergies d'interaction avec les parois ont ainsi pu être déterminées et des prédictions sur la séparation de mélanges équimolaires de gaz⁷⁻¹² ainsi que des études expérimentales de séparation¹³ ont été réalisées.

Par exemple, les travaux publiés par l'équipe du Pr. Kitagawa, en 2016, s'intéressent à l'aspect aussi bien théorique que pratique de la séparation d'un mélange CO₂/C₂H₂.¹³ Les résultats de leurs expériences ont permis de montrer une affinité particulière de leur réseau 1-D, pour CO₂ avec un ratio de 6,4 : 1. Des tests ont alors été réalisés pour confirmer ces hypothèses. Pour ce faire, une mesure d'adsorption d'un mélange de parité égale de gaz CO₂/C₂H₂ par le matériau poreux a alors été effectuée. Lors de l'étape de désorption, la composition du mélange, extraite du polymère de coordination, a été analysée par chromatographie en phase gazeuse. Ceci a permis de déterminer la composition finale du mélange à 85/15 de CO₂/C₂H₂, soit un ratio de 5,7 : 1, résultat proche de celui obtenu par une approche théorique.

De nombreux travaux ont rapporté l'obtention de matériaux moléculaires cristallins poreux et stables *via* l'autoassemblage de molécules organiques (tectons) comportant des groupements carboxylates et des sels métalliques maintenus ensemble par des liaisons de coordinations. De tels composés sont généralement obtenus lors de réactions menées en température et sous légère pression, dites « solvothermales »¹⁴, durant lesquelles les groupements acides carboxylique sont déprotonés *in situ*. Les réseaux moléculaires formés lors de telles synthèses comportent généralement des groupements carboxylates pontants, menant à la formation de nœuds métalliques polynucléaires de type M₂(COO)₄, qui augmentent la stabilité des réseaux de coordination ainsi formés. D'autres techniques de synthèse peuvent aussi être utilisées : la mécano synthèse, la synthèse micro-onde ou la diffusion lente.¹⁵⁻²⁰

En appliquant les principes de l'ingénierie cristalline, l'équipe du professeur Zawarotko a démontré qu'il est possible de faire varier la quantité de gaz stockée dans les cavités des polymères de coordination.²¹ En effet, en 2017, ils ont synthétisé différents dérivés de MOF-

505 en faisant varier le groupement connecteur présent entre les sites de reconnaissance (**Figure 39**). La capacité de chacun des réseaux moléculaires à stocker CH_4 a été évaluée en mesurant le volume adsorbé à 5 et 65 bar à 298K. A la lecture des résultats obtenus, on constate que la polarisation et la taille des cavités jouent un rôle important *vis-à-vis* des interactions hôte/invité. A 5 bar, NJU-Bai 41 et PCN-14 sont les réseaux capables d'adsorber la plus grande quantité de CH_4 , $73 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, ceci étant dû au fait que l'interaction adsorbant/adsorbé est la plus importante à basse pression. A pression élevée, NJU-Bai 43 est capable d'adsorber une quantité de $254 \text{ cm}^3.\text{cm}^{-3}$, la taille des cavités étant de plus grande importance dans ce cas.

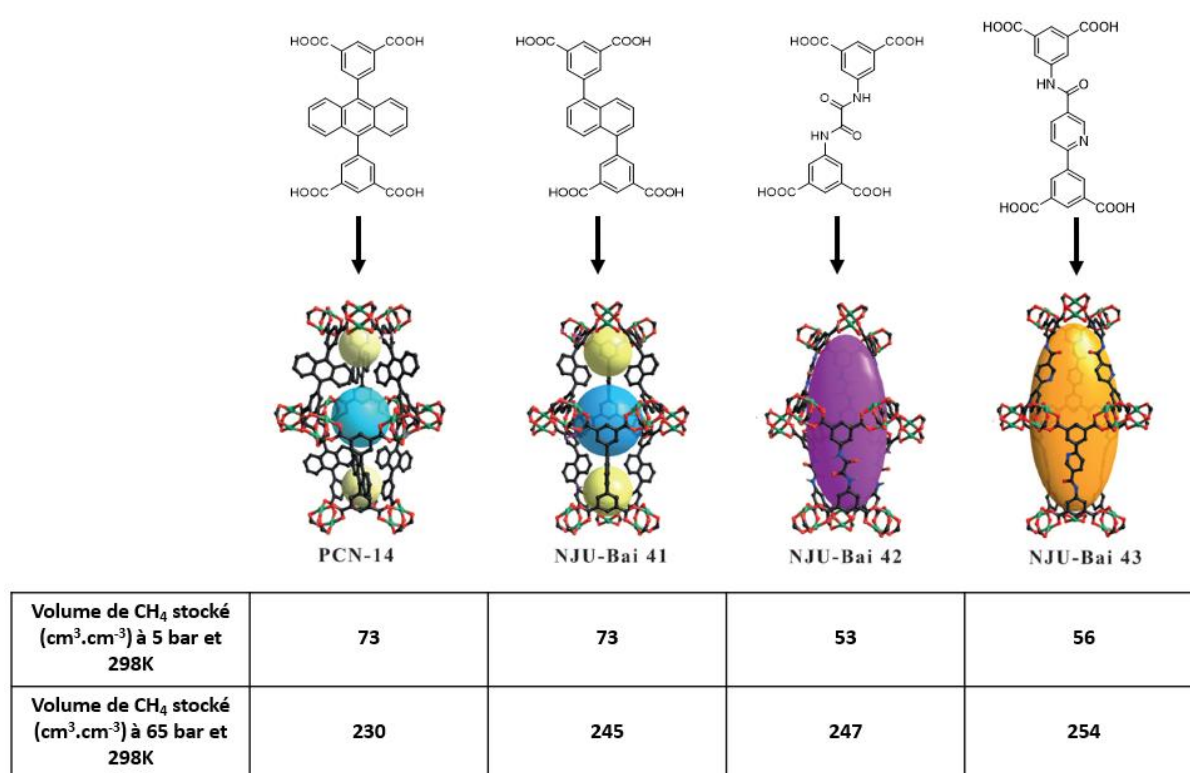


Figure 39: Schéma des molécules, portions des structures cristallines obtenues et tableau récapitulatif des volumes de CH_4 stockés à 5 et 65 bar à 298K.²¹

Les travaux présentés dans la suite de ce chapitre concernent des études s'intéressant à l'influence des chaînes latérales portées par les ligands organiques, sur la surface spécifique des réseaux moléculaires.

2) Etudes de porosité et de stockage de gaz

L'enjeu de ces travaux de thèse étant d'étudier l'influence des chaînes latérales, entre autres, sur le phénomène d'adsorption de molécules de gaz par les composés cristallins, cette partie portera sur la description de ce phénomène et les méthodes pour l'étudier.

a) Définition de l'adsorption

Le phénomène d'adhésion d'un atome ou d'une molécule depuis une phase gazeuse ou liquide à une surface se nomme l'**aD**sorption. Contrairement à l'**aB**sorption, durant laquelle le composé « pénètre » une phase liquide ou solide, dans le cas de l'**aD**sorption, la molécule interagit directement avec la surface et s'y dépose *via* des interactions pouvant aller de l'interaction de van der Waals à la liaison covalente (**Figure 40**). De manière à déterminer précisément le phénomène d'adsorption, certains termes doivent être définis.²² Ainsi :

- L'*adsorbant* ou *substrat* est le matériau sur lequel prendra place l'adsorption.
- L'*adsorbé* correspond aux substances avant adsorption.
- L'*adsorbat* est la molécule à l'état adsorbée.

Le phénomène d'adsorption répond à la notion d'énergie de surface intrinsèque à tous matériaux solides. Les forces mises en œuvre lors de l'adsorption d'une molécule peuvent aussi bien être attractives que répulsives en fonction de la polarité de la surface et de la substance adsorbée, en accord avec la loi de Coulomb. Une autre caractéristique de l'adsorption est sa proportionnalité à la pression en gaz/liquide exercée. En effet, plus la pression augmente plus la quantité adsorbée augmente. Ceci mène d'abord à la formation d'une monocouche d'adsorbats, puis à la formation de couches supplémentaires jusqu'au remplissage complet des pores du matériau.

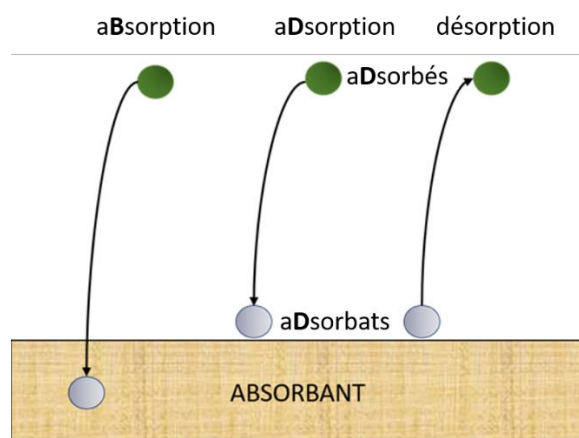


Figure 40: Schéma représentant les principes d'aBsorption, d'aDsorption et de désorption.

Le degré d'adsorption sur une surface peut être exprimé par le taux d'adsorption θ :

$$\theta = \frac{\text{nombre de sites d'adsorption occupés}}{\text{nombre de sites d'adsorption disponibles}}$$

Ce rapport est généralement exprimé sous forme d'un volume relatif de molécules adsorbées sous forme de monocouche :

$$\theta = V/V_{\infty}$$

avec V le volume adsorbé et V_{∞} correspondant au volume total d'une monocouche. On peut ainsi déduire la vitesse d'adsorption en étudiant le taux de couverture d'une monocouche en fonction du temps.

Les molécules ainsi adsorbées peuvent se lier à la surface de deux manières, la chimisorption ou la physisorption.²³

La chimisorption :

Lors du phénomène de chimisorption, les interactions présentes entre la surface et l'adsorbat sont de hautes énergies et relèvent de la formation d'une liaison chimique. En effet, les molécules adsorbées sont maintenues « accrochées » à la surface *via* des liaisons chimiques pouvant être de types covalentes, ioniques ou de coordination. Il est alors possible de déterminer l'enthalpie de chimisorption en fonction de l'élévation de température de l'échantillon si l'on connaît sa capacité calorifique. L'enthalpie de chimisorption est souvent

de l'ordre de grandeur de -200 KJ.mol^{-1} . Lors du phénomène de chimisorption, une molécule peut se dissocier de sorte que les électrons des fragments ainsi formés viennent compléter la couche de valence des atomes présents à la surface de la cavité. Ce phénomène est d'ailleurs nécessaire pour l'utilisation de surface en tant que catalyseur.

La physisorption :

Les interactions faibles de type van der Waals peuvent permettre la fixation de molécules sur une surface, cela s'appelle la physisorption. Les interactions sont de faibles énergies. Lors du phénomène dit d'« installation », les molécules adsorbées perdent leur énergie cinétique en rebondissant sur la surface de l'adsorbant. Cette énergie est absorbée sous forme de vibration avant d'être dissipée sous la forme d'agitation thermique. L'enthalpie de physisorption est beaucoup plus faible que celle de la chimisorption et est souvent de l'ordre de grandeur de -20 KJ.mol^{-1} . Cette faible énergie ne permet pas la rupture de liaisons chimiques et la nature chimique de l'élément adsorbé reste donc non-modifiée.

Cette faible énergie d'interaction avec le solide lors de la physisorption permet aux molécules de se trouver dans un puits de potentiel faible, le phénomène de désorption peut donc avoir lieu de manière spontanée et totale. Cette réversibilité est importante dans le cas des mesures de porosité, il est de ce fait possible de récupérer, en fin de mesure, l'adsorbant à son état initial. L'adsorption de gaz est donc une technique non-destructive.

b) Détermination de la porosité : les isothermes d'adsorption

En s'appuyant sur les caractéristiques de la physisorption décrites, il est possible de déterminer aussi la « porosité » des matériaux. Différentes informations peuvent être déduites de telles mesures : la taille, le volume et la distribution des cavités dans le solide.

Il est possible de classifier les matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores :

- Les matériaux dont la largeur des pores n'excède pas 2 nm sont dits **microporeux**.

- Les matériaux dont la largeur des pores est comprise entre 2 nm et 50 nm sont dits **mésoporeux**.
- Les matériaux dont la largeur des pores est supérieure à 50 nm sont dits **macroporeux**, ces matériaux se retrouvent en général sous la forme de mousse.

La distribution des pores permet, quant à elle, de visualiser la nature des différentes cavités présentes au sein de l'adsorbant.

La détermination de la porosité d'un matériau ne peut être réalisée qu'à la condition que ses pores aient été préalablement vidés de toutes les molécules de solvant qui pourraient s'y trouver. Pour ce faire, une étape dite d'« activation » doit être effectuée. Il s'agit de soumettre le composé, tout d'abord, à un échange de solvant en l'immergeant dans des solvants plus volatiles que ceux utilisés pour la cristallisation, puis à un vide poussé tout en le chauffant pour évacuer tous types de molécules adsorbées/absorbées. En amont et afin de ne pas dégrader le matériau à étudier, des tests de stabilité thermique tels que des analyses thermogravimétriques (ATG) ou de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) doivent être mis en œuvre.

Une fois cette phase accomplie, l'adsorption de gaz peut être réalisée. Dans un premier temps, pour déterminer le volume mort, correspondant au volume du porte échantillon moins le volume de l'échantillon en lui-même, une pression de gaz hélium est appliquée : il est considéré que l'adsorption d'hélium à la surface de l'échantillon à basse température est négligeable. Dans un deuxième temps, des pressions de différents gaz (généralement N₂ ou CO₂) sont appliquées. Ces mesures sont réalisées généralement à une température basse et constante, proche de la température d'ébullition du gaz étudié. La pression diminue jusqu'à atteindre un équilibre entre adsorbat et gaz restant. La loi de Boyle-Mariotte permet donc de quantifier la portion de gaz adsorbée pour chaque pression d'équilibre en faisant la différence entre la quantité de gaz insérée initialement et la quantité de gaz non adsorbée. L'isotherme d'adsorption est construit point-par-point par l'administration successive de quantités connues de gaz dans le porte-échantillon.

Une fois ces évaluations menées à terme, il est possible de représenter la quantité de gaz adsorbée (n) en fonction de la pression relative (P/P_0). Ce type de graphique est appelé isotherme d'adsorption. D'après la classification originale de 1940, nommée BET selon ses

créateurs Brunauer, Emmett et Teller, il existe cinq types d'isotherme (I-V) (**Figure 41**).²⁴ Un sixième type d'isotherme a depuis été ajouté mais reste rare (VI).

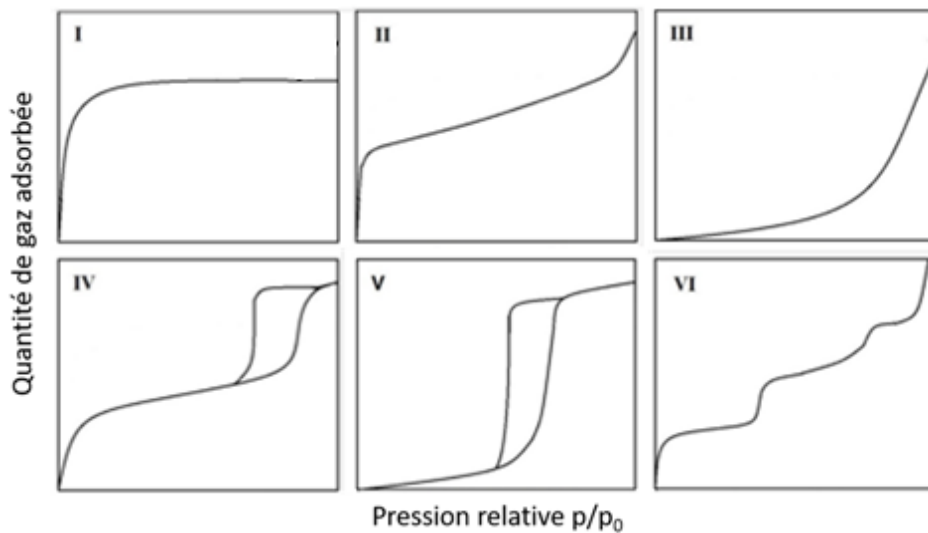


Figure 41: Différents types d'isothermes d'adsorption représentant $n=f(P/P_0)$.²³

Ces isothermes correspondent à un type de matériau particulier :

- Les isothermes de type I sont caractéristiques des matériaux microporeux
- Les isothermes de type II et de type III sont caractéristiques des matériaux macroporeux ayant, respectivement, des affinités avec le gaz adsorbé ou non.
- Les isothermes de type IV et de type V sont caractéristiques des matériaux mésoporeux ayant, respectivement, des affinités avec le gaz adsorbé ou non.
- Les isothermes de type VI sont caractéristiques des matériaux poreux dans lesquels les couches du gaz adsorbé se créent de manières successives.

Dans la suite de cette partie chacun des types d'isothermes sera décrit de manière théorique.

L'isotherme de Langmuir :

Les matériaux dont nous allons discuter étant des matériaux microporeux, nous nous intéresserons donc à l'isotherme de type I, appelé « isotherme de Langmuir », qui a été développé par Langmuir (lauréat du prix Nobel de chimie 1932) en 1918.²⁵ Il se base sur trois hypothèses (**Figure 42**):

- Seule une monocouche peut se former dans les cavités.
- La surface, à l'échelle atomique, est parfaitement plate et les sites d'adsorption sont tous équivalents.
- L'adsorption d'une molécule dans un site donné ne dépend pas de l'occupation des sites voisins.

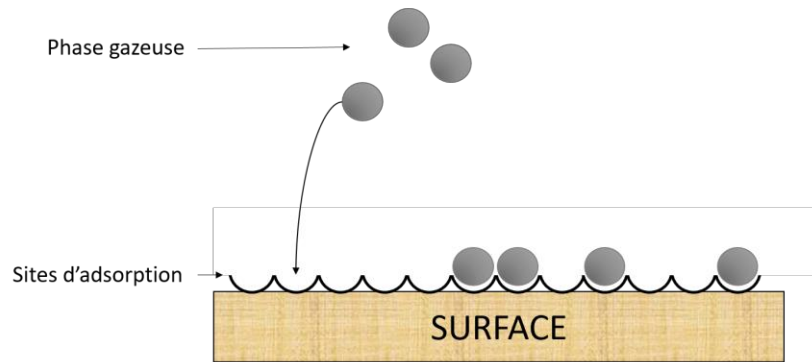
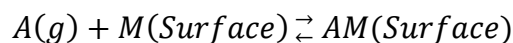


Figure 42: Schéma représentant l'adsorption en monocouche vue d'après le modèle de Langmuir.

L'isotherme de Langmuir est caractérisé par une forte adsorption à une pression relative faible suivi d'un plateau, souvent avant une valeur de pression relative de 0,1. La présence du plateau est due au remplissage complet des pores des matériaux microporeux à faible pression à cause de leur très faible taille. Si l'isotherme se conforme au modèle de Langmuir, l'équilibre dynamique peut s'exprimer selon :



avec A les molécules adsorbées et M correspondant au sites d'adsorption. Il est alors possible de déterminer la vitesse d'adsorption et celle de désorption en fonction du temps, de la pression partielle p, du nombre de sites vacants N, et de la constante de vitesse d'adsorption k_a et de désorption k_d d'après les équations :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a p N (1 - \theta) \quad \text{et} \quad \frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta$$

Une fois l'équilibre atteint, la vitesse d'adsorption étant égale à la vitesse de désorption il est possible d'isoler la valeur du taux de remplissage et d'obtenir l'équation :

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad \text{avec} \quad K = \frac{k_a}{k_d}$$

Effectuer des mesures d'adsorption de gaz à différentes températures permet d'obtenir des isothermes d'adsorption différents puisque K est dépendant de la température. En considérant K comme étant une constante d'équilibre, il est possible de déterminer l'enthalpie standard d'adsorption, ou énergie d'interaction, du gaz adsorbées avec les parois des cavités en appliquant la loi de Van't Hoff :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_\theta = \frac{\Delta_{ads}H}{RT^2}$$

En traçant le graphique représentant la pression divisée par le volume de gaz adsorbé (p/V) en fonction de la pression (p), une courbe linéaire doit être obtenue (**Figure 43**). La pente de cette droite correspond au rapport $1/V_\infty$. Il est donc possible de déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation de la monocouche (V_∞).

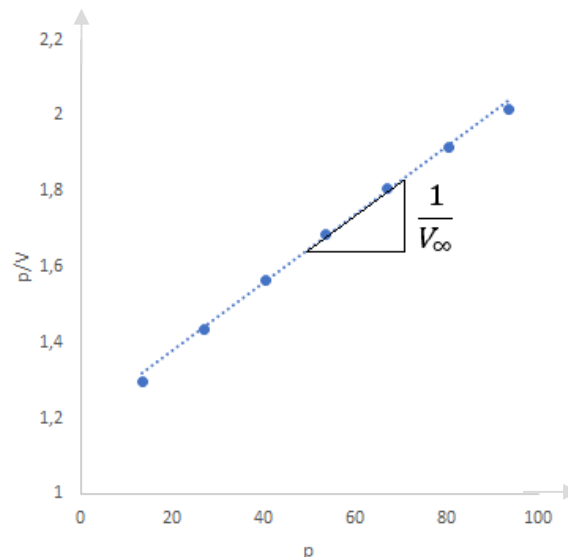


Figure 43: Diagramme, représentant la pression divisée par le volume en fonction de la pression, permettant de déterminer le volume de la monocouche formée, selon le modèle de Langmuir.

Alors que le modèle de Langmuir ne prend en compte la formation que d'une monocouche d'adsorbat, d'autres modèles ont été développés pour représenter la formation de multicouche lors de l'adsorption.

L'isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET) :

Des dérivés du modèle de Langmuir ont été développés afin d'expliquer les observations faites pour des systèmes réels. En effet, le modèle de Langmuir se voit être très restrictif du fait des trois hypothèses sur lesquelles il se base. Dans un premier temps, la surface des solides utilisés est rarement uniforme, il y a généralement des défauts. De plus, l'énergie d'adsorption de la première molécule est différente de celle de la dernière molécule. Lorsque différents sites d'adsorption, différenciables par leurs énergies d'adsorption, sont présents et que des interactions secondaires prennent place entre les molécules adsorbées, les suppositions sur l'équivalence et l'indépendance des sites d'adsorption deviennent caduques. Les premiers sites occupés devraient être ceux de plus basse énergie. Cette hypothèse peut être confirmée par l'augmentation de l'enthalpie d'adsorption au fur et à mesure que l'adsorption de molécules a lieu. De plus, si les molécules adsorbées ne sont pas inertes les unes envers les autres, la première couche adsorbée devient alors un substrat pour une adsorption supplémentaire, menant à la formation de multicouches comme représenté sur la **Figure 44**.

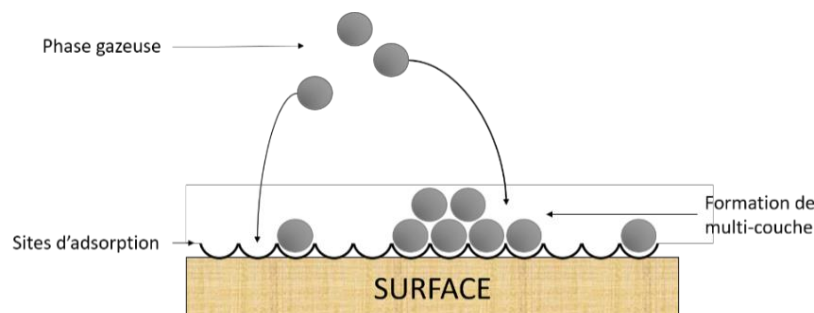


Figure 44: Schéma représentant l'adsorption vue d'après le modèle de BET.

Au lieu d'atteindre un plateau d'adsorption à haute pression, il est, dans ce cas, envisageable de voir l'isotherme croître indéfiniment. La description d'un tel phénomène est représentée par l'isotherme d'adsorption de type IV, proposé par Brunauer, Emmett et Teller, l'isotherme BET.²⁶

Il est aussi possible de déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche d'adsorbat en appliquant la formule :

$$\frac{V}{V_{mono}} = \frac{cz}{(1-z)\{1-(1-c)z\}} \quad \text{avec} \quad z = \frac{p}{p^*}$$

Dans cette équation, p^* représente la pression de vapeur appliquée sur une couche de molécules adsorbées autre que la première. V_{mono} correspond au volume de gaz formant une monocouche, c'est une constante donnée par l'équation :

$$c = e^{(\Delta_{\text{des}}H^0 - \Delta_{\text{vap}}H^0)/RT}$$

Les isothermes de BET ne sont pas applicables dans tous les domaines de pression. Ils sont en général utilisés pour décrire l'adsorption dans des domaines de pressions relatives, P/P_0 allant de 0.1 à 0.3. En dessous de cette valeur, le modèle de BET sous-estime l'importance de l'adsorption et au-delà de cette quantité, la méthode la surestime.

Les autres isothermes d'adsorption :

Comme exposé précédemment, les modèles dérivés du modèle de Langmuir s'appuient sur la non-équivalence des sites d'adsorption dont découle une augmentation de l'enthalpie d'adsorption. Différentes manières d'interpréter cette augmentation ont été proposées.

Selon le modèle de **Tempkin**, l'enthalpie varie de façon linéaire au fur et à mesure que la quantité de gaz adsorbée augmente. Le taux de remplissage s'exprime alors selon la formule :

$$\theta = c_1 \ln(c_2 p)$$

Les valeurs de c_1 et c_2 sont des constantes empiriques pour un couple adsorbant/adsorbant donné à une température T .

Une autre approche, exposée par **Freundlich**, correspond à l'isotherme de type II. Selon cette méthode le taux de couverture varie de manière logarithmique. Elle permet de prendre en compte l'interaction entre les molécules adsorbées sur la surface et exprime θ selon l'équation :

$$\theta = c_1 p^{1/c_2}$$

Les constantes c_1 et c_2 sont de même nature que dans la formule de **Tempkin**.

Les isothermes représentent des adsorptions idéales de gaz, ce qui est rarement rencontré lors de travaux expérimentaux. La plupart du temps, le processus d'adsorption conduit à un isotherme qui ne correspond à aucun de ceux présents dans la classification. Néanmoins, toutes les équations présentées précédemment peuvent être utilisées sur des domaines restreints de pression et permettent l'interprétation d'isothermes expérimentaux.

c) Détermination de la porosité : La surface spécifique

Le phénomène d'adsorption prend place dès l'application de faibles pressions de gaz. Comme le montre la première inflexion visible sur un isotherme d'adsorption, la première couche est remplie pour une pression absolue d'environ 0.05. Il est alors possible d'appliquer le modèle de calcul présenté par Langmuir pour établir la capacité d'adsorption d'une monocouche et ainsi déterminer la surface spécifique d'un matériau. L'augmentation linéaire visible ensuite, correspond au remplissage des couches supplémentaires. En se basant sur cette observation et sur le modèle de BET il est alors, à nouveau possible, de déterminer la surface spécifique (**Figure 45**).

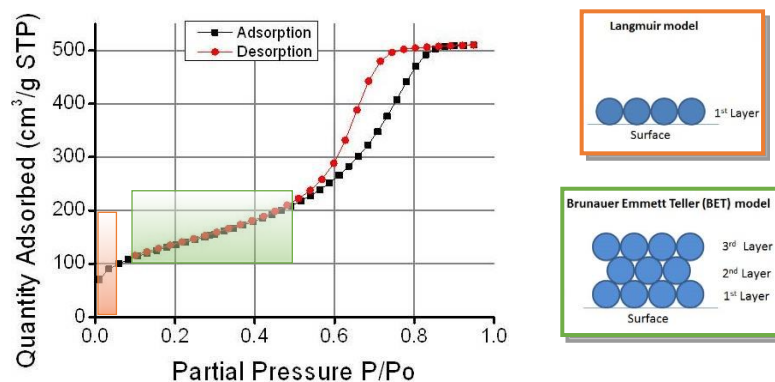


Figure 45: Comparaison du modèle d'adsorption de Langmuir et de BET.

La surface spécifique d'un matériau correspond au nombre de molécules nécessaires au remplissage d'une monocouche multiplié par la surface occupée par une molécule à une température donnée, divisé par la masse de l'échantillon :

$$\text{Surface spécifique} = \frac{q_m \sigma N_a}{m}$$

Où q_m est la capacité volumétrique d'une monocouche, σ la surface occupée par une molécule, N_a le nombre d'Avogadro et m la masse de l'échantillon.

La partie suivante traitera des choix et des voies de synthèse suivis pour l'obtention de ligands portant quatre groupements acides carboxyliques. Le squelette de ces molécules est constitué de trois phényles, le groupement phényle central porte différents groupements chimiques afin d'en étudier l'influence sur les propriétés physico-chimiques des MOFs obtenus. Bien que les molécules présentées après soient chirales, cette propriété ne sera exploitée que dans le chapitre suivant.

II) Synthèse des ligands et des réseaux de coordination

1) *Choix et schéma de synthèse des tectons octadentates*

Cette partie se focalise particulièrement sur la conception, en expliquant le choix des décorations portées par les ligands, puis sur la formation des tectons ciblés en présentant les voies de synthèse.

En se basant sur les travaux de Champness et Schröder²⁷ précédemment énoncés (introduction générale), des dérivés constitués du même squelette, formés de trois phényles portant quatre fonctions acides carboxyliques, décorés sur le phényle central par différentes chaînes carbonées, ont été synthétisés (**Figure 46**). La fonctionnalisation du groupement phényle central a été réalisée selon deux voies distinctes, soit par l'utilisation de fonctions éthers permettant le lien entre les chaînes latérales et le phényle central, soit à l'aide de fonctions amides.

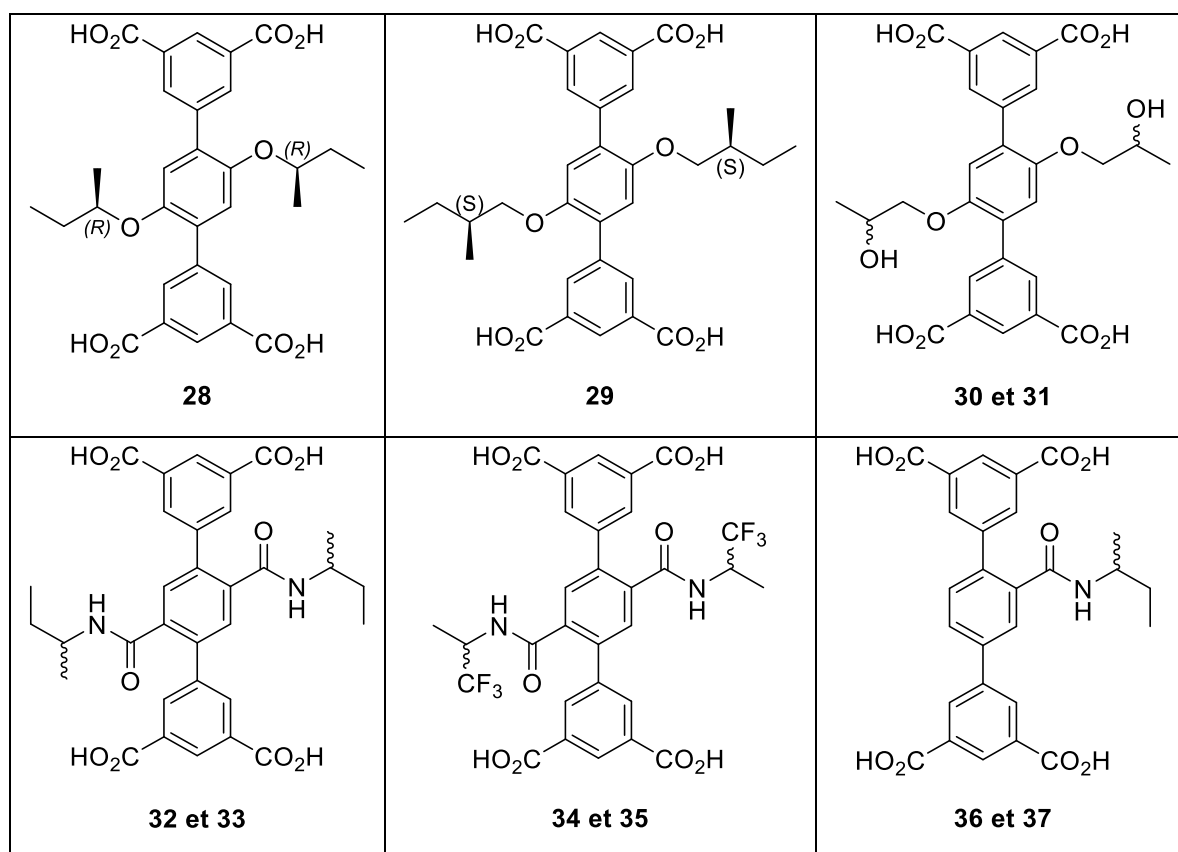


Figure 46: Représentations schématiques des ligands ciblés.

Afin d'obtenir les dérivés dont les chaînes latérales sont reliées par des ponts éthers, il a été décidé d'utiliser la 2,5-dibromohydroquinone (2,5-DBHQ). Elle permet d'introduire des groupements *via* une réaction de substitution nucléophile entre ses fonctions phénoliques et des substituants chiraux énantio-pures jouant le rôle d'électrophiles. De plus, la présence de deux atomes de brome permet l'insertion de fonctions coordinantes, ici, quatre fonctions acides carboxylique, *via* une réaction de couplage (**Figure 47**).

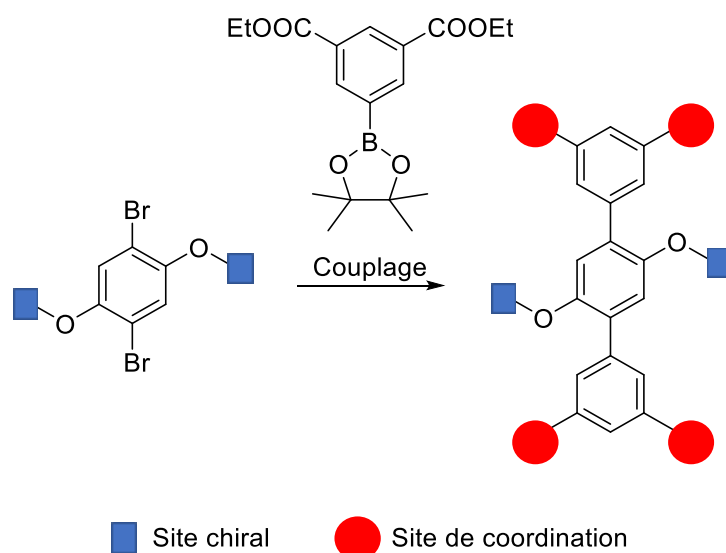


Figure 47: Schéma général de synthèse des ligands portant des fonctions éthers permettant d'introduire des groupements chiraux et quatre groupements coordinants.

La deuxième famille de composés a été synthétisée en utilisant comme produit de départ l'acide 2,5-dibromotéréphtalique (2,5-DBTA). Par activation des fonctions acides de l'acide 2,5-dibromotéréphtalique à l'aide de SOCl_2 , suivi d'une réaction d'addition-élimination, il a été possible d'obtenir des ligands portant sur le groupement phényle central des fonctions amides variées (**Figure 48**).

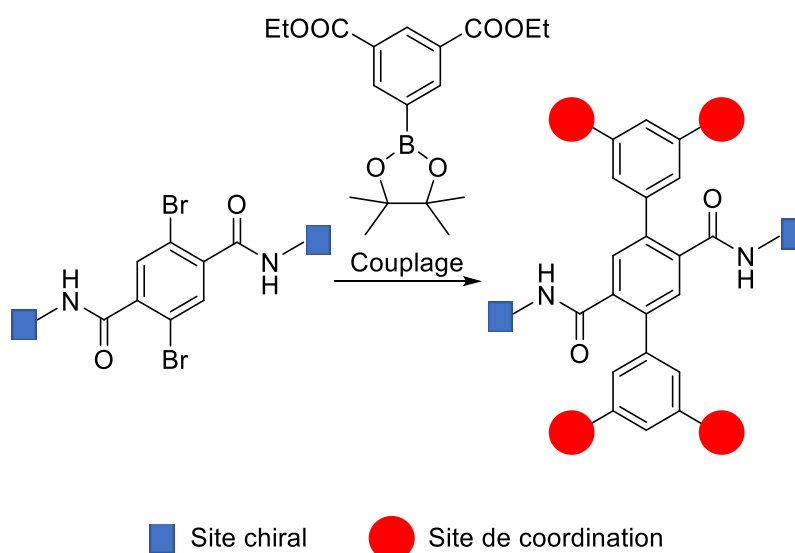


Figure 48: Schéma général de synthèse des ligands portant des fonctions amides permettant d'introduire des groupements chiraux et quatre groupements coordinants.

Les dérivés asymétriques, ne portant qu'une seule chaîne alkyl latérale, ont été obtenus, de la même façon que ceux présentés sur la **figure 48** mais en utilisant l'acide 2,5-dibromobenzoïque (2,5-DBBA).

Nous souhaitons étudier tous les dérivés de ces composés à l'état solide par diffraction des rayons X, ainsi pour en faciliter la cristallisation les chaînes latérales doivent être assez courtes pour n'apporter qu'un encombrement faible. En effet, la présence de chaînes trop longues pourrait empêcher la formation de matière cristalline due, par exemple, à la trop grande flexibilité ou la gêne stérique apportée.

Le but de ces travaux est de déterminer l'effet que peuvent avoir les chaînes latérales de cette famille de tectons sur la valeur de surface spécifique des réseaux moléculaires formés à partir de ceux-ci. Ainsi des chaînes alkyles de longueurs différentes et/ou comportant des groupements fonctionnels variés (de types alcools ou amides) ont été introduites afin d'en déterminer l'impact sur la valeur de la surface spécifique des réseaux de coordinations formés (**Figure 49**).

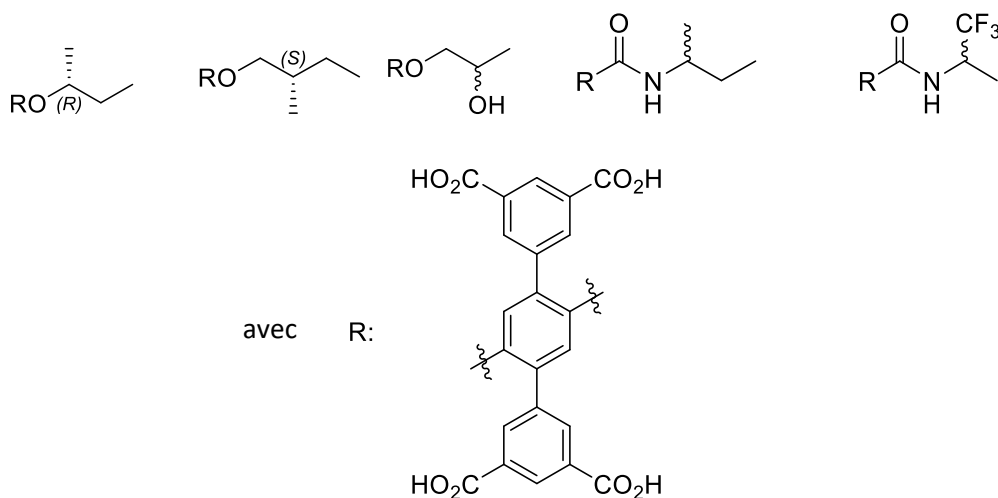


Figure 49: Chaînes latérales choisies afin d'étudier leurs effets sur la valeur de la surface spécifique des MOFs formés à partir de ces ligands.

Afin de réaliser la synthèse de ces différents ligands, des produits commerciaux énantiopures ont été utilisés : (S)-2-méthylbutan-1-ol, le (R)-butan-2-ol, le (R)- ou (S)-propan-1,2-diol, le (R)- ou le (S)-2-butylamine et le (R)- ou le (S)-3-trifluoroisopropylamine (**Figure 50**) qui serviront à former les dérivés dibromés nécessaires aux couplages présentés sur la figure 47 et 48.

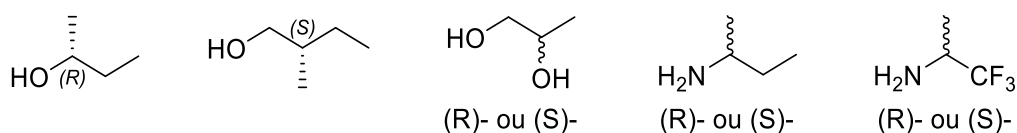


Figure 50: Synthons énantiopures commerciaux utilisés pour la synthèse des différents ligands organiques.

2) Voies de synthèse des ligands

Les travaux exposés dans ce manuscrit s'inscrivant directement dans la suite de ceux effectués par le Dr. Patrick Larpent au cours de la préparation de son doctorat, la synthèse des molécules organiques portant des chaînes alkyles chirales et les réseaux de coordination qui en découlent ont déjà été détaillés précédemment (thèse P. Larpent, soutenue le 20-12-2013 à l'Université de Strasbourg), mais dans un souci de clarté seront à nouveau décrits ici.

L'insertion de substituants chiraux sur 2,5-DBHQ nécessite une étape d'activation, *via* l'ajout de bons groupements partants aux alcools chiraux.²⁸ Pour ce faire, des groupements tosyl ont été choisis et les composés **1** et **2** ainsi obtenus, respectivement, avec des rendements de 79 et 95% (**Figure 51**). Dans le cas des dérivés portant deux fonctions alcool, la réaction a dû être réalisée à basse température pour éviter la tosylation de l'alcool secondaire menant au produit di-tosylé.²⁹ L'obtention de **3** et **4** s'est fait, respectivement, avec des rendements de 59 et 16% (**Figure 51**).

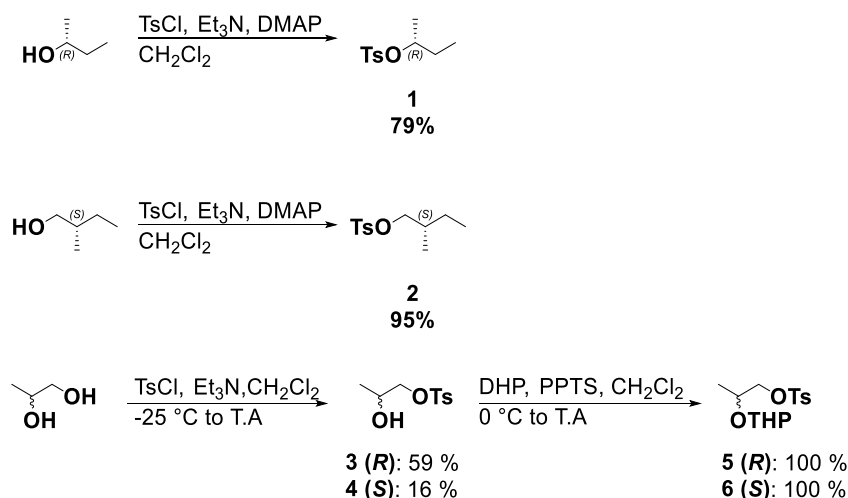


Figure 51: Voie de synthèse des alcools activés **1**, **2**, **3** et **4** et protégés **5** et **6**.

La réaction de substitution nucléophile peut alors être mise en œuvre entre le composé 2,5-DBHQ et les composés activés afin d'obtenir les molécules dibromés chirales **7** et **8**, respectivement avec des rendements de 85 et 86%. Malheureusement **9** et **10** n'ont pas pu être obtenus de cette manière. Une protection de l'alcool secondaire, à l'aide d'un groupement tétrahydropyrane, THP, a préalablement été nécessaire et mène aux produits **5** et **6** (**Figure 51**). La substitution des alcools tosylés par les alcools de 2,5-DBHQ a alors pu être mise en œuvre et la déprotection de l'alcool secondaire effectuée lors de la même étape, menant aux composés **9** et **10** avec des rendements respectifs de 60 et 56 %. Le couplage de Suzuki entre les molécules **7**, **8**, **9** ou **10** et l'ester boronique-3,5-diester pinacol mène à la formation des composés **18**, **19**, **20** et **21** avec des rendements, respectivement, de 88, 90, 49 et 57%. Enfin, l'obtention, des tétra-acides chiraux **28**, **29**, **30** et **31** se fait *via* une réaction de saponification des tétra-esters précédemment décrits avec des rendements respectifs de 96, 97, 93 et 90% (**Figure 52**) (voir partie expérimentale).

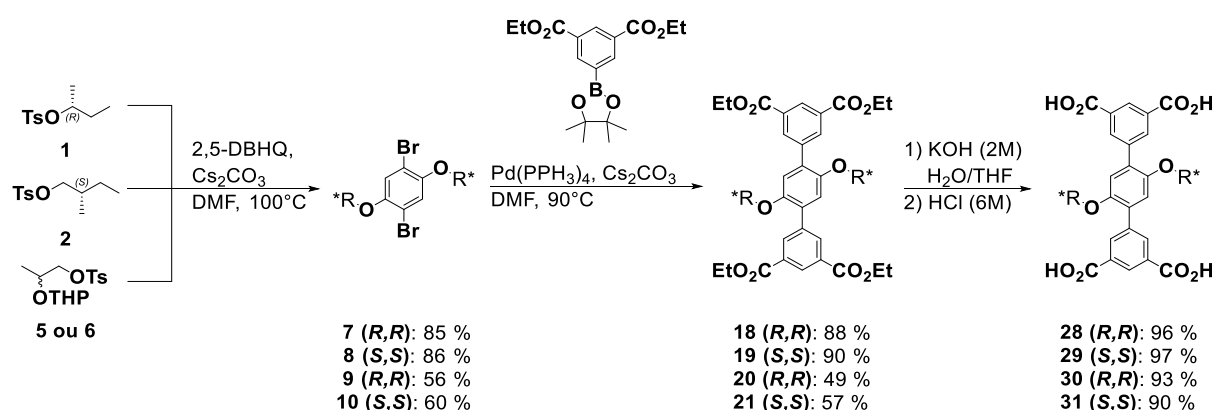


Figure 52: Voie de synthèse des dérivés alcooliques **28**, **29**, **30** et **31**.

Les tétra-acides portant deux fonctions amides chirales sur le groupement phényle central ont pu être obtenus en partant de l'acide 2,5-dibromotéréphtalique (commercial). Les dérivés mono-amides ont, quant à eux, été synthétisés à partir de l'acide 2,5-dibromobenzoïque (commercial). La formation des fonctions amides se fait en deux étapes, tout d'abord une étape d'activation de la fonction acide à l'aide de SOCl₂ (comme déjà décrits) suivi d'une substitution du chlore par les amines chirales voulues. Les composés **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, et **16** (**Figure 53**) ont ainsi pu être isolés. Une réaction de couplage de Suzuki de ces composés avec l'ester boronique-3,5-diester pinacol aboutit à la formation des tétra-ester **22**,

23, 24, 25, 26 et **27**. Enfin, une réaction de saponification permet d'obtenir les six tétra-acides correspondant **32, 33, 34, 35, 36** et **37** avec des rendements respectifs de 86, 90, 99, 63, 100 et 63% (**Figure 53**) (voir partie expérimentale).

Les molécules **28** et **29** sont deux molécules chirales distinctes alors que (**30, 31**), (**32, 33**), (**34, 35**) et (**36, 37**) sont à chaque fois des paires d'énantiomères.

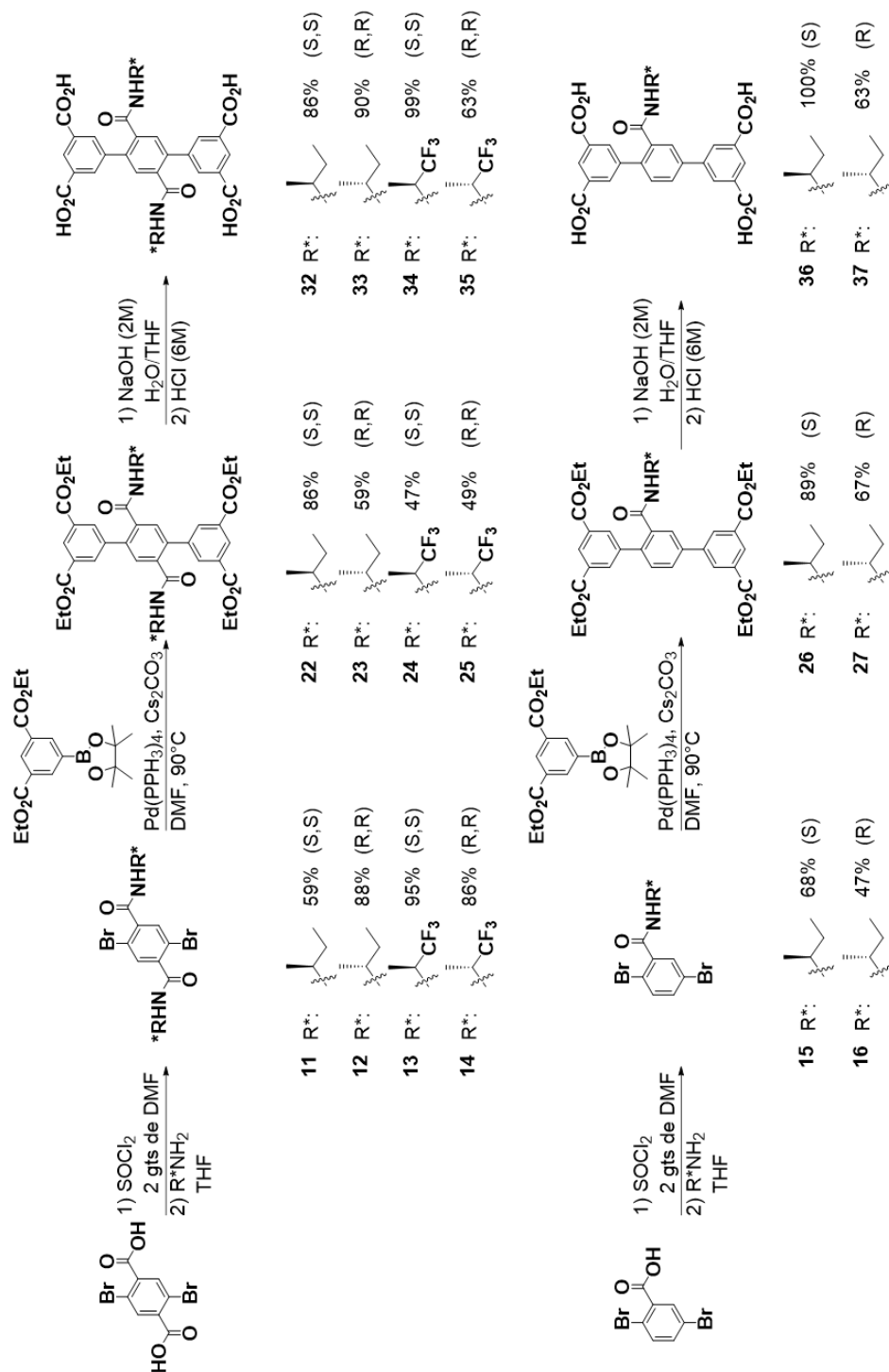


Figure 53: Voie de synthèse des dérivés d'amides **32-37**.

3) Formation des réseaux de coordination et description structurale

Dans un souci de clarté, toutes les structures présentées ci-après seront représentées en omettant les atomes d'hydrogènes. Il en sera de même pour les molécules de solvant retirées en utilisant la fonction squeeze du logiciel PLATON.³⁰

Dans la littérature, la synthèse de réseaux 3-D poreux, obtenus à base de dérivés organiques comportant quatre fonctions acides carboxylique et de sels métalliques de type M(II), a déjà été décrite^{4,27,31–33} notamment par l'équipe de Schröder. En se basant sur les conditions expérimentales décrites, il a été possible de synthétiser des composés de coordination 3-D (**28-Zn** et **29-Zn**), poreux et chiraux en combinant respectivement les ligands **28** et **29** en avec $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans le DMF à 100 °C pendant 24h.

Des analyses par diffraction des rayons X sur monocristaux ont permis de déterminer l'isostructuralité de ces réseaux avec NOTT101 décrit par Schröder *et al.*²⁷ Les deux réseaux cristallisent dans un système **rhomboédrique**, dans un groupe d'espace chiral **R3**. Dans les deux cas, la structure comprend, respectivement, les ligands **28** ou **29**, des ions Zn^{2+} et des molécules de solvant. Les molécules de solvant sont désordonnées et la fonction « squeeze » a été utilisée pour affiner la structure.

Pour les deux réseaux, les fonctions acides carboxylique des ligands octacoordinant **28** ou **29** sont déprotonées, leur permettant d'être pontantes entre deux ions Zn^{2+} , menant ainsi à la formation d'unités dimériques de type « roue à aubes », aussi appelées « paddle-wheel », avec une distance Zn-Zn de 2.98 Å. Les ions Zn(II) adoptent une géométrie pyramide à base carrée déformée avec des distances moyennes Zn-O de 2,12 Å pour **28-Zn** et de 2.06 Å pour **29-Zn**. Les angles Zn-O présents entre les groupements carboxylates et l'ion métallique sont compris entre 84,7° et 90.2°. La sphère de coordination autour de chaque métal est constituée de quatre atomes d'oxygène, appartenant à des groupements carboxylates, et une molécule d' H_2O (**Figure 54**).

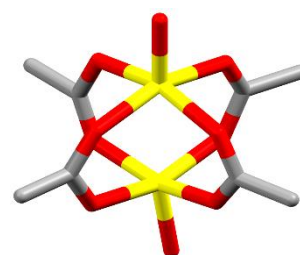


Figure 54: Noeud métallique de type "roue à aubes" de **28-Zn** et **29-Zn**.

La pureté de phase a été démontrée pour chacun des deux réseaux, **28-Zn** et **29-Zn** en comparant les diagrammes de diffraction des rayons X (DRXP) sur poudre simulés à partir des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal, et les diagrammes DRXP obtenus expérimentalement (**Figure 55**) (voir partie expérimentale).

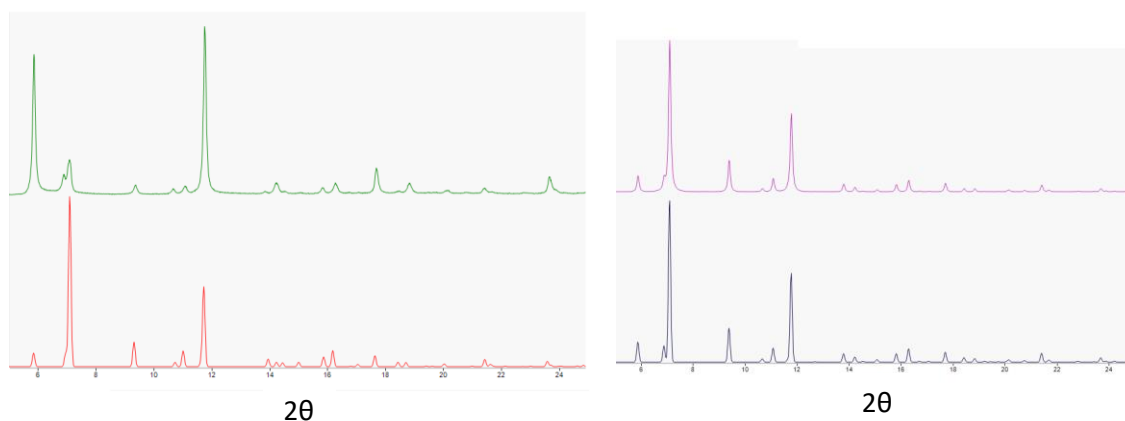


Figure 55: Comparaison des diagrammes de poudre simulés avec les diagrammes poudre obtenus expérimentalement pour **28-Zn** (à gauche) et **29-Zn** (à droite).

Au sein de l'architecture 3-D se trouvent deux types de cavités, de taille et de forme, différentes. Une large cavité ovoïde, d'un diamètre de 14 Å et d'une hauteur de 25 Å, et une plus petite, sphérique, d'un diamètre de 13 Å. La cavité ovoïde est formée de 6 ligands organiques et de 12 nœuds métalliques alors que la cavité sphérique est formée de 6 nœuds métalliques et de 12 ligands organiques (**Figure 56**).

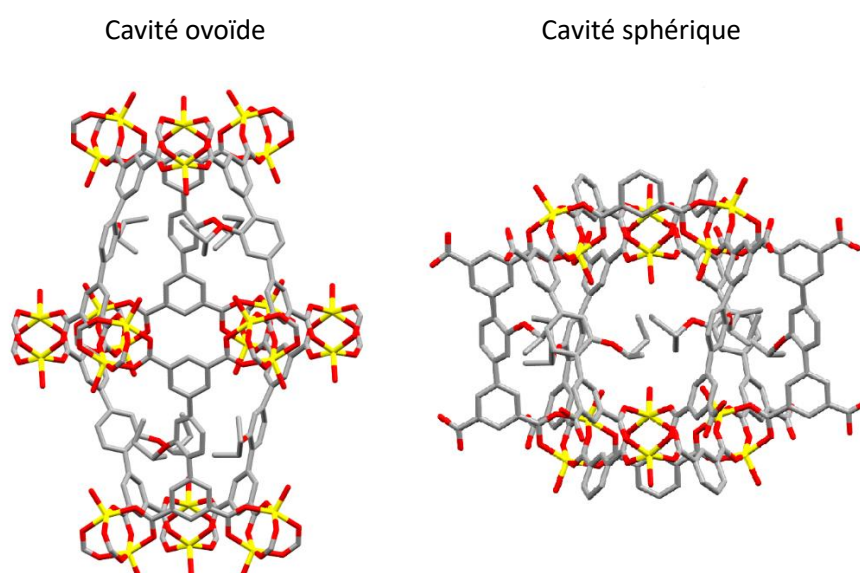
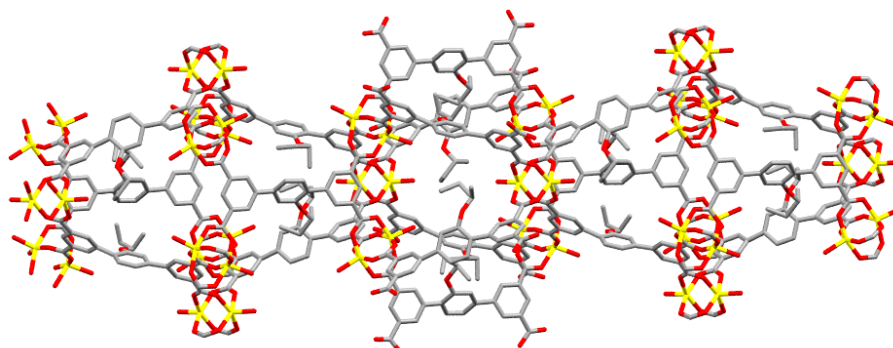


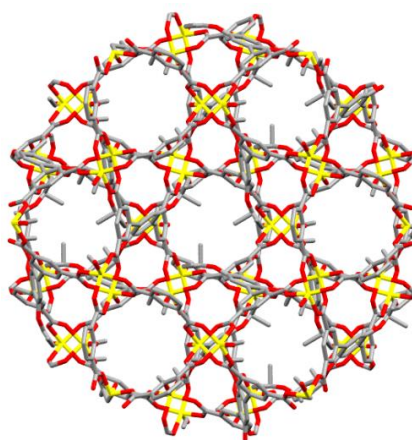
Figure 56: Portion de structure de **28-Zn** montrant les deux types de cavités présentes dans la structure obtenue par DRX sur monocristal.

La connexion périodique de ces deux types de cavités conduit à la formation de canaux mono-dimensionnels (**Figure 57**).



*Figure 57: Portion de structure de **28-Zn** montrant un canal monodimensionnel, présent au sein de la structure cristalline.*

Les canaux 1-D sont interconnectés à l'aide des fonctions carboxylates non engagés dans des liaisons de coordination sur les tectons de la cavité sphérique, conduisant ainsi à un réseau moléculaire tridimensionnel (**Figure 58**).



*Figure 58: Portion de la structure **28-Zn** montrant le caractère tridimensionnel du réseau de coordination formé.*

D'autres métaux de transition ont été utilisés et notamment Cu(II). La préparation de cristaux à base de ce métal a été réalisée en plaçant les ligands **28** ou **29** en présence de Cu(NO₃)₂ et de 3 gouttes d'une solution à 3,7% d'HCl dans le DMF à 85 °C pendant 24h (voir partie expérimentale). Malheureusement aucun monocristal n'a pu être obtenu. Nonobstant, la pureté de phase des réseaux moléculaire **28-Zn** et **29-Zn** ayant été démontrée (**Figure 55**), il a été possible d'effectuer la comparaison entre les diagrammes expérimentaux de DRXP des

dérivés au cuivre et de ceux au zinc (**28-Zn** et **29-Zn**) montrant que les architectures sont *iso-structurales* (**Figure 59**). Ces analyses permettent également de vérifier la pureté de phase des poudres cristallines synthétisées.

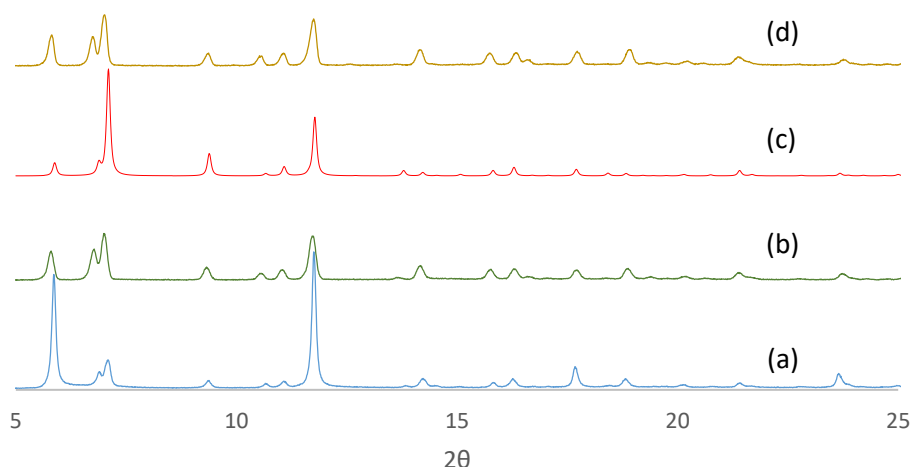


Figure 59: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre de (a) **28-Zn**, (b) **28-Cu** et (d) **29-Zn**, (e) **29-Cu**.

Des monocristaux au cuivre ont pu être obtenus à l'aide des ligands portant des chaînes latérales fonctionnalisées par des fonctions alcools, **30** ou **31**, ou amides, **32-37**. Pour ce faire, chacun des ligands a été solubilisé dans le DMF en présence de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et de trois gouttes d'HCl à 3,7%, puis les mélanges ont été chauffés à 85°C pendant 24h (conditions solvothermales). Trois monocristaux différents ont pu être obtenus dans ces conditions. La DRX sur monocristaux montrent l'isostructuralité des trois monocristaux obtenus. Les nœuds métalliques sont à nouveau de type « roue à aubes » (**Figure 60**). La distance Cu-Cu est de 2,65 Å et les distances Cu-O de 1,95 Å et les angles O-Cu-O sont compris entre 87,3° et 91,2°.

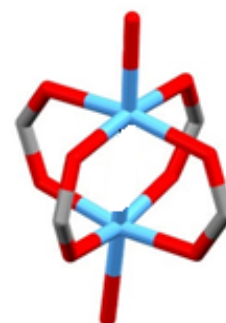


Figure 60: Nœuds métalliques des réseaux moléculaires au cuivre obtenus pour **31**, **32** et **36-Cu**.

On constate également la présence des deux types de cavités (**Figure 61**), la sphérique avec un rayon de 14 Å et l'ovoïde ayant une longueur de 26 Å et d'une largeur de 18 Å pour le ligand **31**.

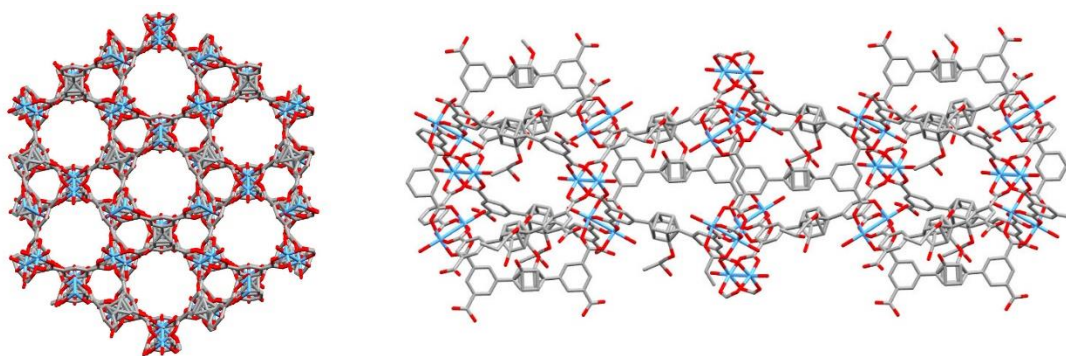


Figure 61: Portion de la structure de **31-Cu** montrant les deux types de cavité.

4) Caractérisation des réseaux de coordination

Pour exécuter des mesures de d'adsorption de gaz sur les différentes architectures cristallines synthétisées, de plus grandes quantités de composés sont nécessaires. Ces considérations ont conduit à réaliser les mesures d'adsorption de gaz sur des poudres cristallines et non des mono-cristaux. Dans le but de déterminer l'*iso*-structuralité et la pureté de phase de ces poudres, des analyses de DRXP ont été réalisées sur chacun des échantillons. Les résultats ont été comparés aux diagrammes simulés, obtenus à partir de la structure RX sur monocristal de **31-Cu** (Figure 62).

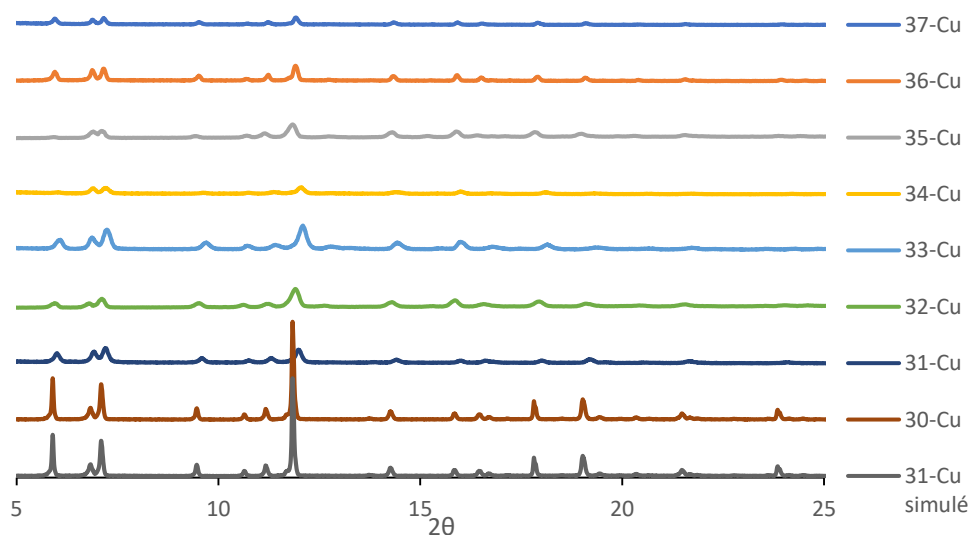
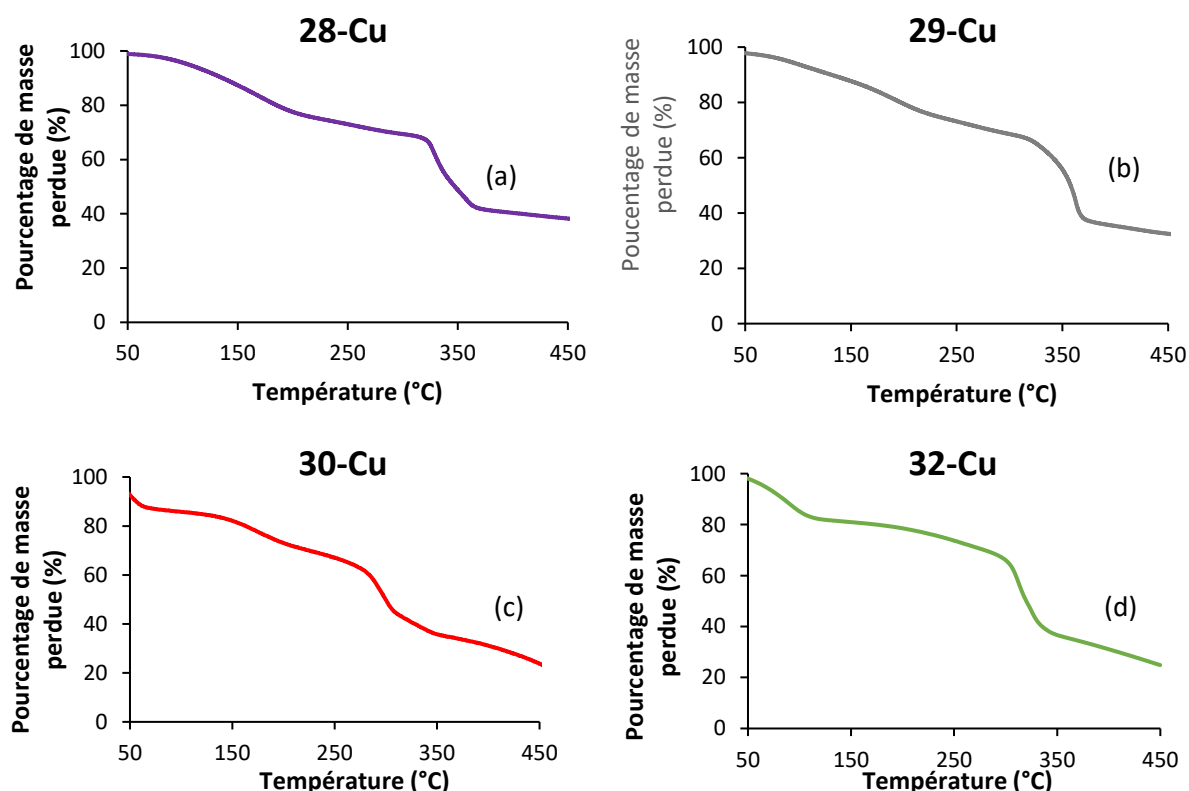


Figure 62: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des différents matériaux cristallins comparés au diagramme simulé pour **31-Cu**.

Une fois la pureté de phase démontrée, la stabilité thermique de **28-Cu**, **29-Cu**, **30-Cu**, **31-Cu**, **32-Cu**, **33-Cu**, **34-Cu**, **35-Cu**, **36-Cu** et **37-Cu** a été investiguée par des analyses thermogravimétriques (ATG). La plage de température étudiée est de 50 °C à 450 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min (**Figure 63**). Ces mesures sont nécessaires à la détermination du traitement thermique adéquat pour la phase d'activation des matériaux, dans l'optique d'effectuer les différents tests d'adsorption de gaz. Comme le montre la **figure 63**, tous les composés **30-37-Cu** présentent un même comportement, avec une perte de masse importante entre 50 °C et 300 °C, correspondant au départ des molécules de solvant de cristallisation présentes au sein des matériaux ainsi que des molécules d'eau qui complètent la sphère de coordination des atomes de cuivre. Une deuxième perte de masse se situe aux environs de 325 °C, correspondant à la dégradation des architectures cristallines et plus particulièrement, à la décomposition de la phase organique. Les diagrammes d'ATG de chaque paire d'énantiomères étant identiques, un seul diagramme pour chaque paire est présenté.



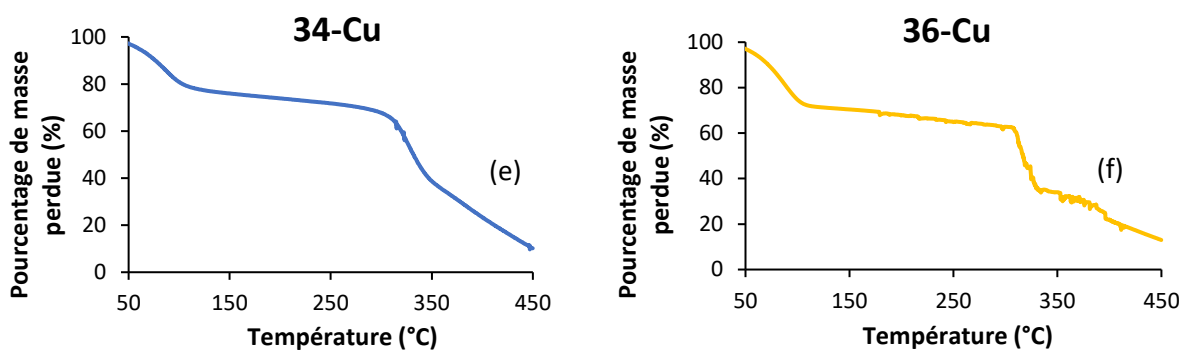
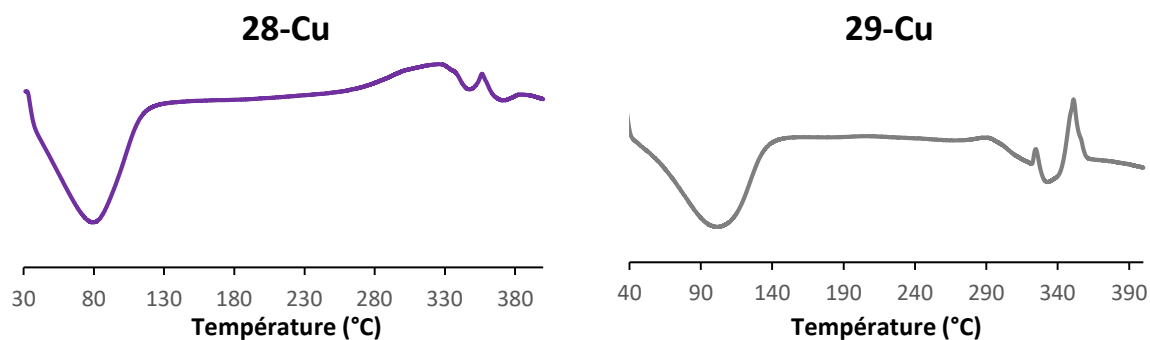


Figure 63: Diagrammes des analyses thermogravimétriques pour les composés **28-Cu** (a), **29-Cu** (b), **30-Cu** (c), **32-Cu** (d), **34-Cu** (e) et **36-Cu** (f).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour déterminer la stabilité et les éventuelles transitions de phase de **28-Cu**, **29-Cu**, **31-** et **32-Cu**, **32-** et **33-Cu**, **34-** et **35-Cu** et **36-** et **37-Cu**. A nouveau, les diagrammes obtenus pour chaque paire d'énantiomères étant identiques, le diagramme de DSC d'un seul des énantiomères sera présenté. Ces mesures ont été réalisées sur une gamme de température allant de 35 °C à 400 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min (**Figure 64**). Les courbes montrent clairement, la perte de molécules d'eau entre 35 °C et 100 °C. Une transition est enregistrée aux environs de 325 °C pour tous les exemples et correspond à la décomposition des MOFs.



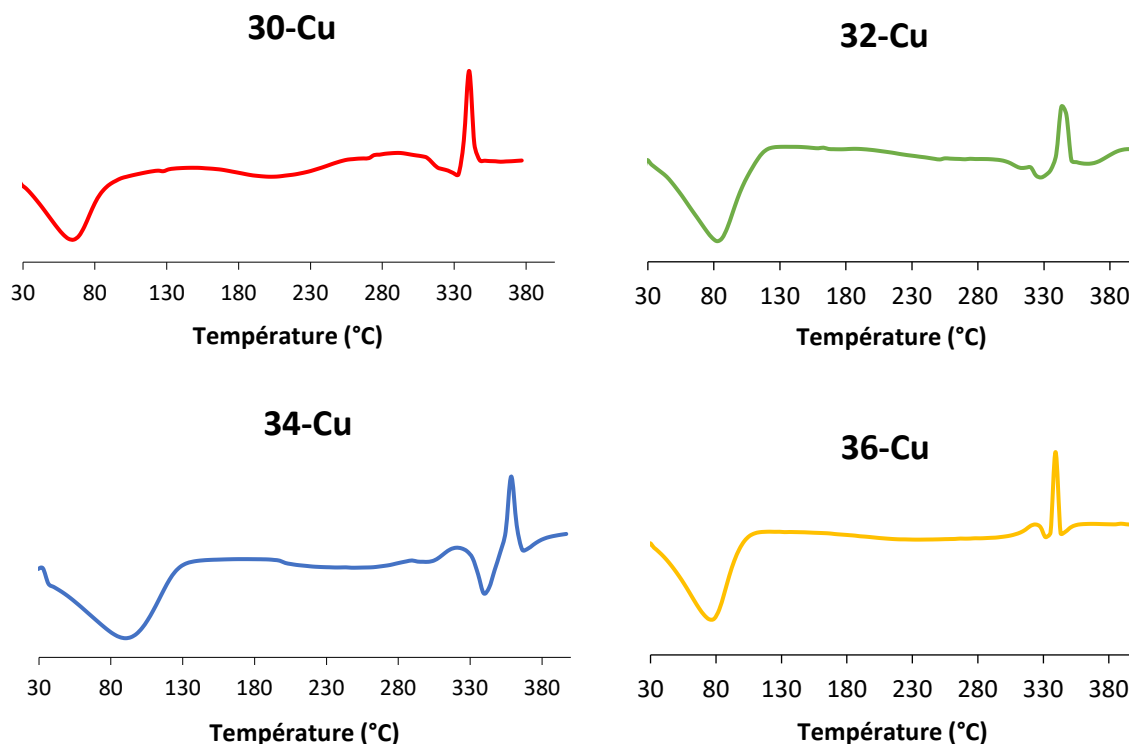


Figure 64: Diagrammes des analyses de calorimétrie différentielle à balayage pour les composés **28-37-Cu**.

III) ETUDE DE LA POROSITE DES ARCHITECTURES **28-37-Cu** ET MESURE DE STOCKAGE DE GAZ POUR **28 -Cu** et **29-Cu**

Cette partie porte sur l'étude de la capacité des composés **28-Cu** et **29-Cu** à adsorber et stocker différents gaz, tels que N_2 , CO_2 ou CH_4 .

1) Activation des composés poreux

La « porosité » des composées **28-Zn** et **29-Zn** a été calculée à l'aide du logiciel PLATON.³⁰ En utilisant une sphère de 1,2 Å, on a pu déterminer que l'espace disponible dans **28-Zn** et **29-Zn** sont respectivement de 6148 Å³ et 6280 Å³, soit respectivement 52%, et 53% de l'unité asymétrique. Pour confirmer ces valeurs de façon expérimentale, des analyses BET ont été menées. Afin de procéder à ces mesures, les cavités doivent être vidées des molécules

de solvant H₂O et DMF les encombrant ; on parle de phase d'activation. Elle consiste, tout d'abord, en une étape d'échange de solvant, par immersion des cristaux ou poudres cristallines dans CH₂Cl₂ avant de chauffer le composé sous un vide poussé. Malheureusement, les composés **28-Zn** et **29-Zn** semblent ne pas être stables dans CH₂Cl₂, comme le prouve la comparaison entre les diagrammes de DRXP avant et après l'immersion (**Figure 65**).

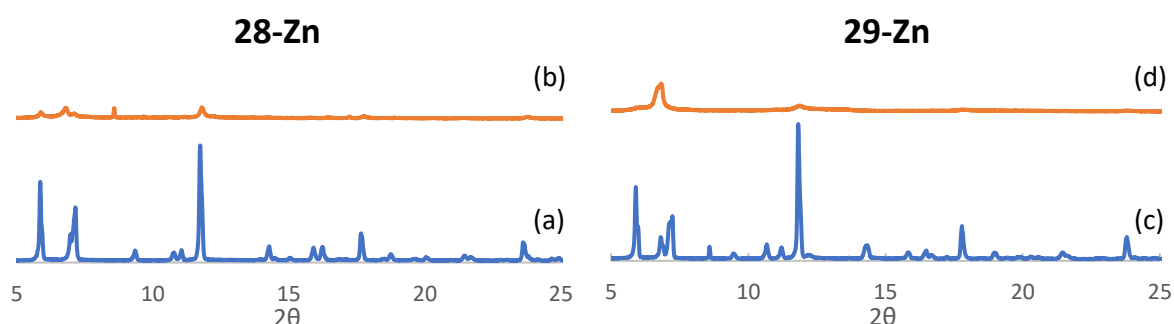


Figure 65: Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre de **28-Zn** après synthèse(a), **28-Zn** après immersion dans CH₂Cl₂ (b) pendant 24h, de **29-Zn** après synthèse (c) et **29-Zn** après immersion dans CH₂Cl₂ pendant 24h (d).

Nous nous sommes alors tournés vers les composés au cuivre **28-Cu** et **29-Cu**. L'activation de leurs cavités a été réalisée, tout d'abord, *via* une phase d'échange de solvant avec CH₂Cl₂ avant de chauffer les composés à 100 °C sous un vide poussé pendant 8 heures. Des analyses de DRXP sur les composés après activation ont été effectuées afin de prouver la non-dégradation des réseaux lors de cette étape (**Figure 66**).

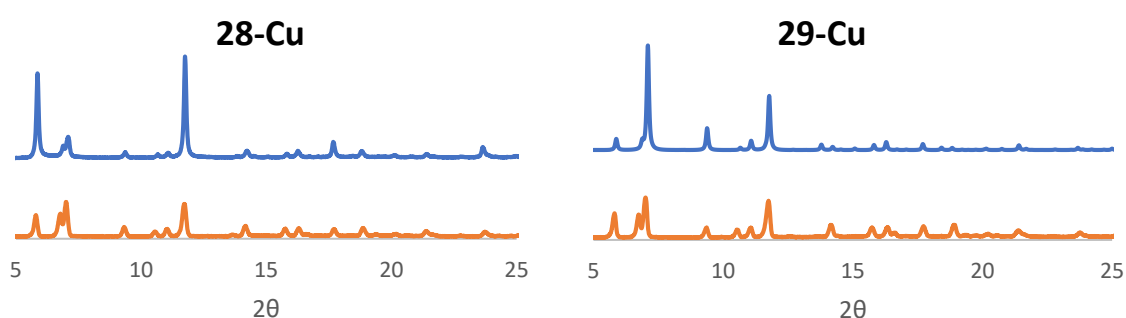


Figure 66: Diagramme de DRXP de **28-Cu** synthétisé (a), **28-Cu** activé (b) et **29-Cu** synthétisé (c), **29-Cu** activé(d).

2) Mesures des surfaces spécifiques, du stockage de CO₂, N₂, CH₄ et détermination théorique de la séparation N₂/CO₂ pour les composés de 28-Cu ou 29-Cu

Ces mesures de stockages ont été effectuées à l'université Bicocca de Milan en collaboration avec l'équipe du Pr. Comotti et Du Pr. Sozzani. Une fois la conservation de la cristallinité des matériaux après activation démontrée, il a été possible de faire des mesures de porosité par la méthode BET précédemment décrite. A ces fins, des mesures d'adsorption et de désorption de N₂ à 77 K ont été effectuées. Les courbes obtenues montrent une forte adsorption à basse pression, correspondant à des isothermes de type-I caractéristiques des matériaux microporeux. Ces mesures ont permis de déterminer des surfaces spécifiques BET de 930 m²/g et 954 m²/g respectivement pour **28-Cu** et **29-Cu**. Cette valeur de surface spécifique est deux fois moins importante que celle reportée par l'équipe du Pr. Schröder (2247 cm²/g)²⁷ mais ceci peut être expliqué par la présence des chaînes latérales venant encombrer les cavités. Les mesures d'adsorption de CO₂ à 195 K, effectuées sur le même appareil, ont également mis en évidence l'affinité des matériaux poreux **28-Cu** et **29-Cu** pour ce gaz. (**Figure 67**). Chacun des deux isothermes présentent un profil de Langmuir avec une valeur plateau de 243 cm³ (STP)/g.

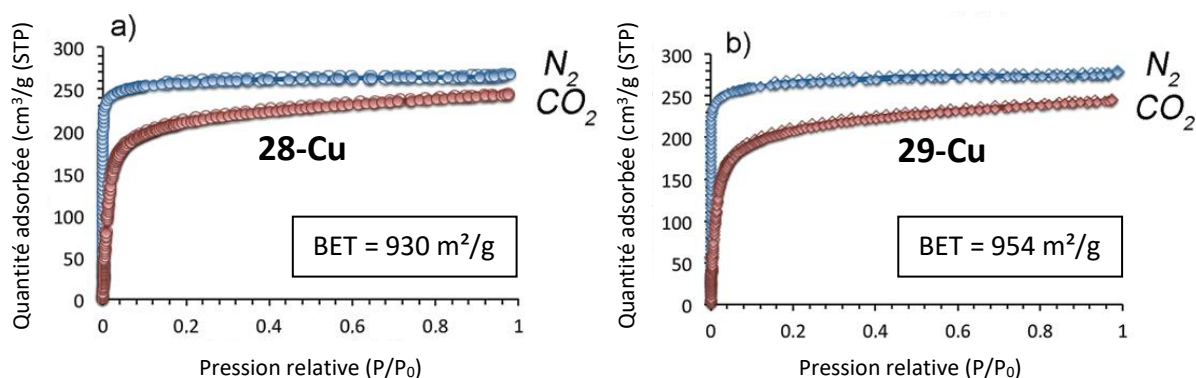


Figure 67: Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K et CO₂ à 195K pour **28-Cu** (a) et **29-Cu** (b).

Les surfaces spécifiques mesurées avec CO₂ à 195 K révèlent un volume occupé de 0,62 cm³/g (pour une densité de CO₂ (l) = 0,77 g.cm⁻³), correspondant aux volumes de pores estimés de 0,59 et 0,57 cm³/g, respectivement pour **28-Cu** et **29-Cu**, en considérant le remplissage des cavités par des sphères de 1,2 Å. Ces résultats indiquent un accès aisé aux cavités par diffusion de gaz et un taux de remplissage quasiment complet.

En considérant les propriétés de microporosité de ces matériaux, des mesures de stockage de N₂, de CO₂ et de CH₄ ont été entreprises. Les isothermes d'adsorption de N₂, de CO₂ et de CH₄ ont été mesurés jusqu'à 10 bar à 273 K et 298 K (**Figure 68**). Contrairement aux isothermes de Langmuir et comme communément adopté dans la littérature, ces mesures sont représentées en quantité adsorbées = $f(P)$ (et non $f(P/P_0)$). Ces études ont été réalisées à deux températures différentes afin de pouvoir déterminer les énergies d'interaction entre les molécules de gaz et les parois des cavités des MOFs.

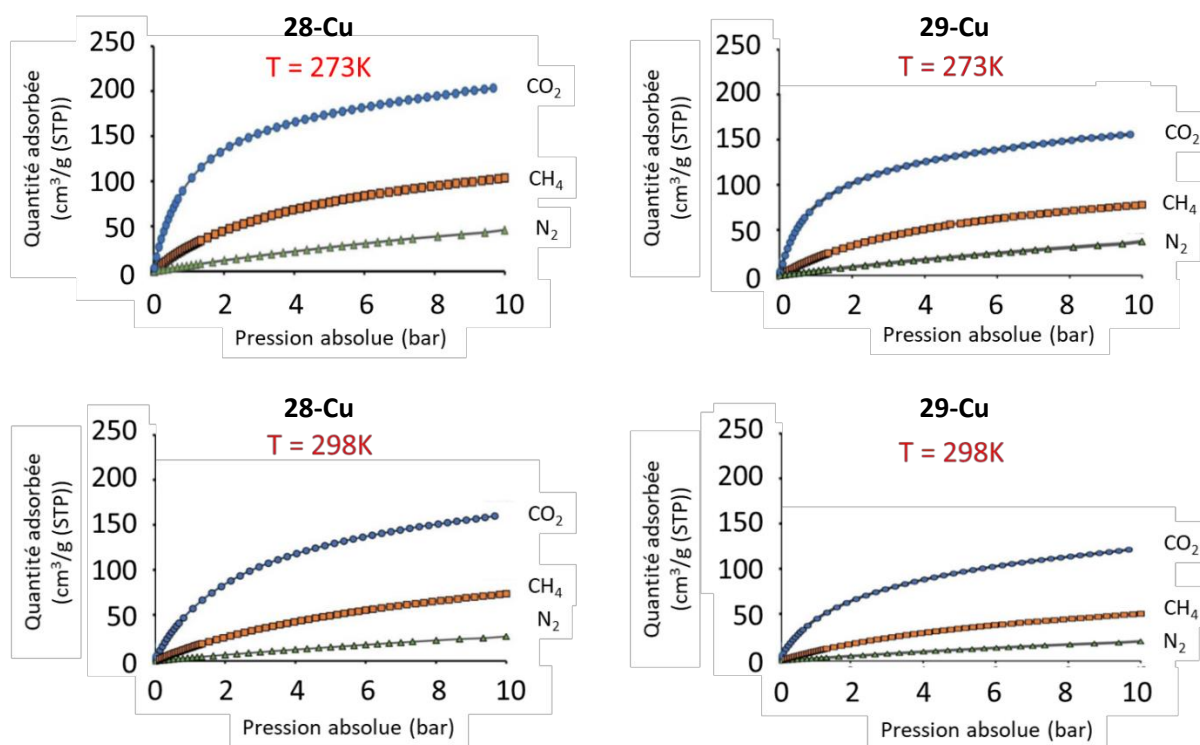


Figure 68: Isotherme d'absorption de N₂, CO₂ et CH₄, jusqu'à 10 bar, à 273 K et 298K pour **28-Cu** et pour **29-Cu**.

La lecture des graphiques exposés sur la **figure 68** indique que les diagrammes d'adsorption de CH₄ suivent un profil de type Langmuir et les quantités maximales de CH₄ adsorbées sont de 104 et 78 cm^3 (STP)/g à 273 K et de 77 et 52 cm^3 (STP)/g à 298 K respectivement pour **28-Cu** et **29-Cu**. Ces valeurs en comparaison avec celles présentées dans la littérature^{34,35} sont élevées, ceci pouvant être expliquer par les nombreuses interactions de van des Waals entre les chaînes latérales carbonées et CH₄. En appliquant l'équation de Van't Hoff aux résultats de ces mesures, il est possible de déterminer l'énergie d'interaction de CH₄ avec les cavités des MOFs (**Figure 32**). L'énergie d'interaction calculée a une de valeur de 18

kJ.mol^{-1} , valeur élevée pouvant de nouveau être expliquée par les multiples interactions de van der Waals entre les chaînes carbonées et le gaz.³⁶

Les isothermes d'absorption de CO_2 à 273 K et à température ambiante pour **28-Cu** et **29-Cu** sont aussi de type-I. Les quantités de matières absorbées sont de 203 et 155 cm^3 (STP)/g à 273 K et 165 et 122 cm^3 (STP)/g à 298 K respectivement pour **28-Cu** et **29-Cu**. Ces valeurs sont proches de celles rapportées dans la littérature.^{37,38} L'énergie d'interaction de CO_2 est de 27 kJ.mol^{-1} avec les deux réseaux moléculaires (**Figure 69**). Ces valeurs sont en adéquation avec celles que l'on peut trouver dans la littérature pour des MOFs sans site de coordination libre sur le centre métallique ou sans interaction spécifique avec les parois des cavités.³⁹

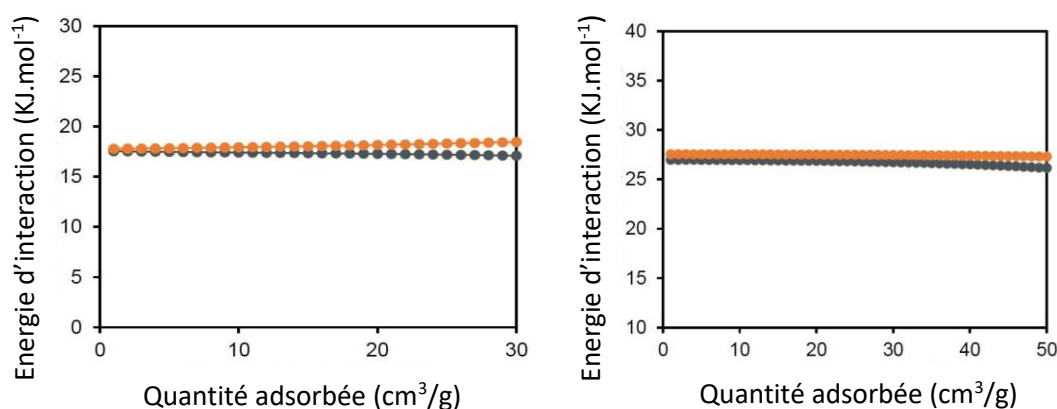


Figure 69: Energies d'interaction de CH_4 (à gauche) et avec CO_2 (à droite) avec **28-Cu** (orange) et **29-Cu** (gris) calculées à partir de l'équation de Van't Hoff.

A l'inverse, l'adsorption de N_2 , même à haute pression en présence des MOFs **28-Cu** ou **29-Cu**, est faible et directement proportionnelle à la pression appliquée. De ces mesures, on peut donc en déduire que N_2 a moins d'affinité que CO_2 avec les MOFs **28-Cu** et **29-Cu**. En se basant sur ces observations, et en utilisant la théorie de l'adsorption idéale en solution (IAST)⁴⁰, il est possible de définir théoriquement le ratio de sélectivité de **28-Cu** et **29-Cu** pour un mélange CO_2/N_2 . Le facteur de séparation est déterminé en utilisant l'équation écrite par Ruthven en 1984⁴¹ où n représente la quantité adsorbée de chacun des composants et X est la fraction molaire en CO_2 et N_2 dans la phase gazeuse à l'équilibre ($X_{\text{CO}_2} = 0.15$ et $X_{\text{N}_2} = 0.85$) :

$$S = \frac{\frac{n_{\text{CO}_2}}{X_{\text{CO}_2}}}{\frac{n_{\text{N}_2}}{X_{\text{N}_2}}}$$

Une fois le facteur de sélectivité établi, il est possible de tracer la courbe représentant ce ratio en fonction de la pression de mélange CO_2/N_2 appliquée (**Figure 70**). On constate à l'aide de ce graphique que la sélectivité de **28-Cu** et **29-Cu** pour le dioxyde de carbone par rapport au diazote reste constante quelle que soit la pression exercée. On peut également noter que la température influence la sélectivité. Plus la température est élevée, plus le facteur de sélectivité est faible. Ceci peut être observé en comparant les valeurs de sélectivité des diagrammes (a) et (b) de la **figure 70**.

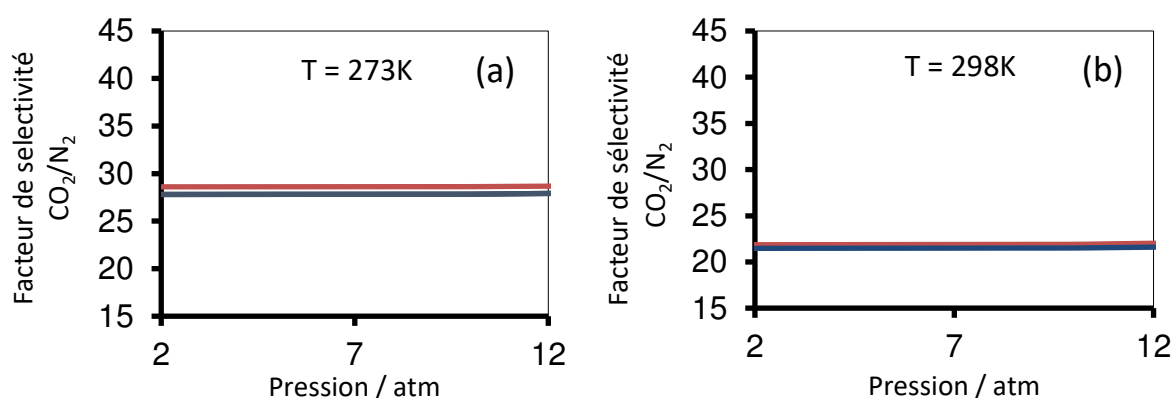


Figure 70: Sélectivité d'adsorption de CO_2/N_2 en fonction de la pression exercée pour **28-Cu** (rouge) et **29-Cu** (bleu) à 273 K (a) et pour **28-Cu** (rouge) et **39-Cu** (bleu) à 298 K (b).

3) Mesure des surfaces spécifiques de 30-37-Cu

Comme dans les cas de **28-Cu** et **29-Cu**, l'étape d'activation des réseaux moléculaires portant des hétéroatomes sur leurs chaînes latérales, par échange de solvant puis séchage à chaud sous vide, a été réalisée. Tous les MOFs se sont montrés stables dans les conditions utilisées comme le prouvent les diagrammes de diffractions des rayons X sur poudre (**Figure 71**).

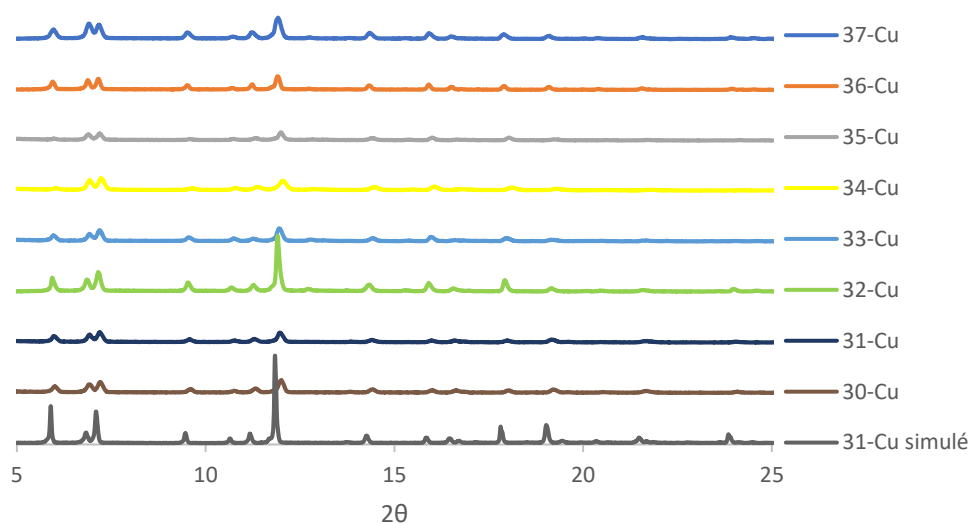


Figure 71: Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre après activation de **30-Cu**, **31-Cu**, **32-** et **33-Cu**, **34-** et **35-Cu**, **36-** et **37-Cu** comparés au digramme simulé de **31-Cu**.

Les mesures de BET ont ensuite pu être effectuées sur chacun des matériaux. Les adsorptions de N₂ et de CO₂ ont été testés et des valeurs de surfaces spécifiques définies. Les courbes obtenues pour chacun des composés montrent une forte absorption à basse pression, correspondant à des isothermes de type-I. Les mesures en présence de **30-Cu** ou **31-Cu** ont permis de déterminer des surfaces spécifiques BET de 580 m²/g et 630 m²/g respectivement pour **30-Cu** et **31-Cu**. La porosité de ces matériaux a également été démontrée par les isothermes d'absorption de CO₂ à 195 K (**Figure 72**). Chacun des deux isothermes présente un profil de Langmuir avec une valeur plateau de 155 cm³ (STP)/g pour N₂ et 148 cm³ (STP)/g pour CO₂.

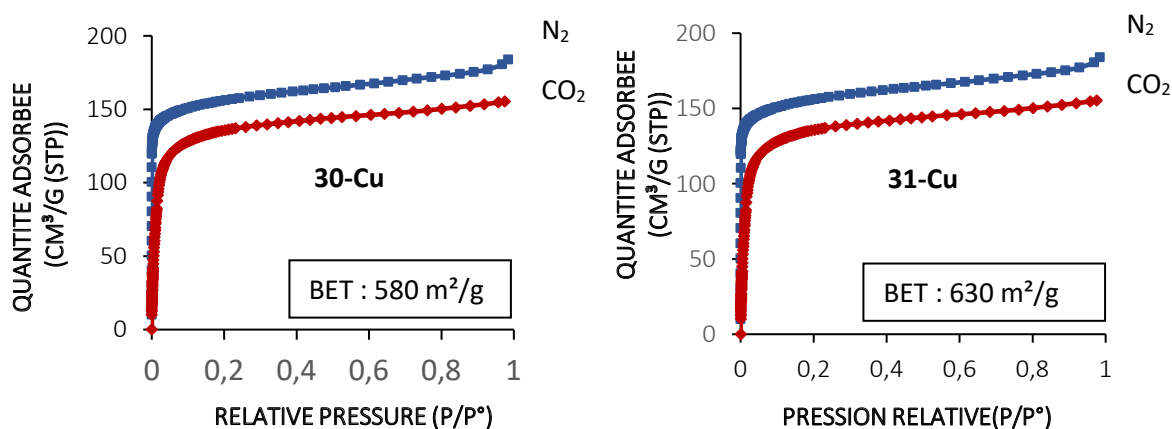


Figure 72: Isothermes d'adsorption de N₂ à 77 K (bleu) et de CO₂ à 195K (rouge) pour **30-Cu** (à gauche) et pour **31-Cu** (à droite).

Les analyses d'adsorption de N_2 sur les dérivés d'amides ont montré que ces composés n'ont pas d'affinité pour N_2 . Aucun isotherme n'a donc pu être tracé après ces mesures. Quant à l'adsorption de CO_2 à 195 K en présence de **32-Cu** et **33-Cu**, il a conduit à un isotherme de type I avec des valeurs plateaux respectivement de 136 et 144 cm^3 (STP)/g (**Figure 73**). Des surfaces spécifiques BET de 468 m^2/g et 493 m^2/g respectivement pour **32-Cu** et **33-Cu** ont ainsi pu être calculées.

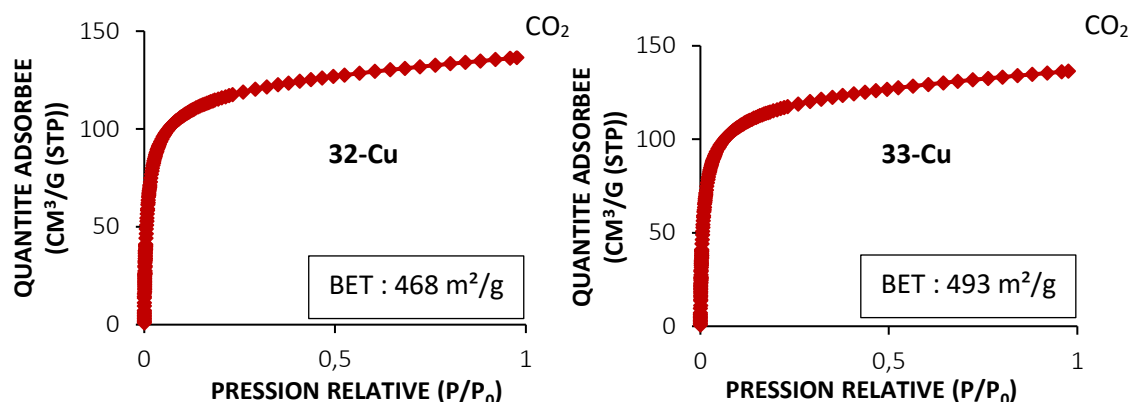


Figure 73: Isotherme d'adsorption de CO_2 à 195 K pour **32-Cu** (à gauche) et pour **33-Cu** (à droite).

Pour les dérivés fluorés **34-Cu** et **35-Cu**, les mesures d'adsorption de CO_2 à 195 K ont mené à des isothermes ayant des valeurs plateaux respectivement de 80 et 80 cm^3 (STP)/g (**Figure 74**). Les surfaces spécifiques BET des deux dérivés ont été calculées et sont de 260 m^2/g et 261 m^2/g respectivement pour **34-Cu** et **35-Cu**.

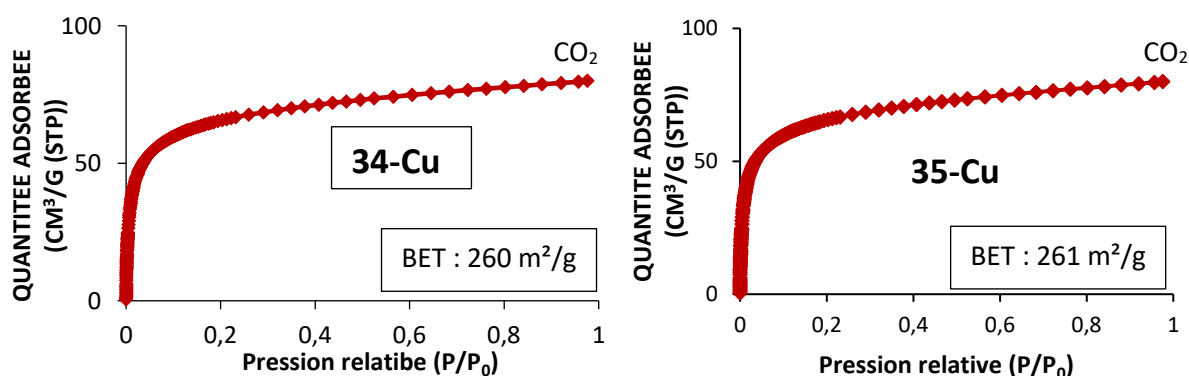


Figure 74: Isotherme d'adsorption de CO_2 à 195 K pour **34-Cu** (à gauche) et **35-Cu** (à droite).

Les valeurs plateaux pour l'adsorption de CO_2 par les composés **36-Cu** et **37-Cu** sont respectivement de 250 et de 405 cm^3 (STP)/g (**Figure 75**). Des surfaces spécifiques BET de 1593 m^2/g et 1031 m^2/g respectivement pour **36-Cu** et **37-Cu** ont ainsi été mesurées. La différence

de surface spécifique peut être due à une cristallinité plus importante d'un échantillon par rapport à l'autre.

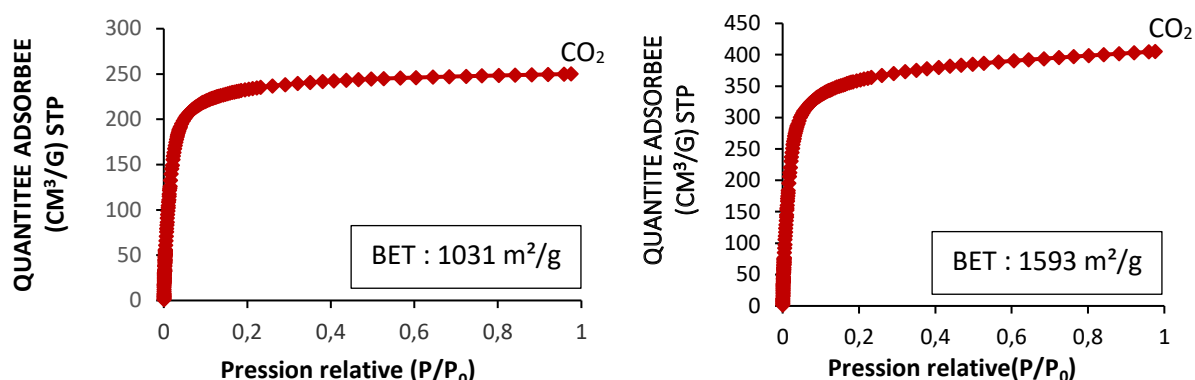


Figure 75: Isotherme d'adsorption de CO₂ à 195 K pour **36-Cu** (à gauche) et pour **37-Cu** (à droite).

Au travers des mesures d'adsorption de gaz, on observe que la fonctionnalisation, le nombre et la longueur des chaînes latérales influent sur les surfaces spécifiques des matériaux étudiés (**Tableau 1**).

	29-Cu	28-Cu	30-Cu	31-Cu	32-Cu	33-Cu	34-Cu	35-Cu	36-Cu	37-Cu
Surface PLATON (Å ³)	6148	6280	/	/	/	/	/	/	/	/
Surface spécifique (N ₂ , 77K) (m ² /g)	930	954	580	630	/	/	/	/	/	/
Surface spécifique (CO ₂ , 195K) (m ² /g)	/	/	/	/	468	493	260	261	1031	1593
Adsorption N ₂ (cm ³ (STP)/g)	250	250	155	155	/	/	/	/	/	/
Adsorption CO ₂ (cm ³ (STP)/g)	250	250	148	148	136	144	80	80	250	405
Energie d'interaction CH ₄ (kJ.mol ⁻¹)	18	18	/	/	/	/	/	/	/	/
Energie d'interaction CO ₂ (kJ.mol ⁻¹)	27	27	/	/	/	/	/	/	/	/

Tableau 1: Tableau récapitulatif des surfaces calculées, des surfaces spécifiques, des quantités de N₂ et de CO₂ adsorbée et des énergies d'interaction avec CH₄ et CO₂.

En comparant les résultats obtenus lors de ces travaux avec ceux reportés par les équipes de Schröder et Champness²⁷, on remarque que le nombre de fonctionnalisation, sur des molécules ayant un squelette de type tri-phényles tétra-acides, a une influence sur la valeur

de surface spécifique présentée par ces composés. Cette différence peut être due à la place prise par les chaînes latérales qui viennent encombrer les pores et en diminuent donc l'accessibilité pour les gaz adsorbés.

L'ajout de substituants portant des hétéroatomes, azotes, oxygènes ou fluores, semble avoir une influence plus importante. En effet, on peut constater, au vu des résultats obtenus, que plus le nombre d'hétéroatomes présents sur les chaînes latérales est élevé plus la surface spécifique diminue. Ceci peut être dû à l'arrangement entre les chaînes au sein des cavités. En effet, les fonctions ajoutées, alcools ou amides, sont capables de donner ou de recevoir des liaisons hydrogènes. De telles liaisons peuvent empêcher les interactions adsorbat/adsorbant et ainsi diminuer grandement la surface spécifique mesurée.

La dernière constatation à partir des données recueillies (**Tableau 1**) révèle que la présence de fonctions amides (**32-37-Cu**) dans les cavités annihile l'affinité des réseaux moléculaires pour le diazote. L'interaction entre le CO₂ et la surface des pores est toujours présente. L'affinité entre les cavités et CO₂ est due au moment quadripolaire de ce gaz. Les liaisons mises en jeu lors de l'adsorption ne sont plus seulement des liaisons de van der Waals mais aussi des liaisons électrostatiques plus fortes.

IV) CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux menés dans ce chapitre ont permis d'obtenir une famille de dix nouveaux ligands énantio-purs (6 types de tectons différents, dont 4 paires d'énantiomères). La réaction de ces ligands avec des ions métalliques tel que Zn(II) ou de Cu(II) a donné lieu à la formation de réseaux moléculaires tridimensionnels poreux.

Les architectures des composés de coordination comportant l'ion Zn(II) se sont montrées instables et n'ont donc pu être exploitées pour les mesures d'adsorption et de stockage de gaz.

Les architectures au Cu(II), sont quant à elles stables dans ces conditions et les mesures de porosité par analyses BET ont pu être effectuées. Ces études ont permis de déterminer l'influence des chaînes latérales, présentes sur les tectons, sur les valeurs de surface spécifique

des composés poreux. Il a ainsi été possible de constater que le nombre et la nature des substituants présents sur le phényl central influent de manière conséquente sur la valeur de la surface spécifique.

Un point intéressant à mentionner est l'affinité des matériaux avec les gaz adsorbés. En effet, il semblerait d'après les résultats obtenus, que la présence de fonctions amides (**32-37-Cu**) sur les chaînes latérales empêche les molécules de N_2 d'interagir avec les parois des pores. L'affinité pour CO_2 est toujours présente, ce qui peut être expliqué par le moment quadripolaire de ce gaz.

Des mesures de stockage de CH_4 par les composés **28-Cu** et **29-Cu** ainsi que des mesures théoriques de sélectivité d'un mélange N_2/CO_2 ont été réalisées. Il a ainsi été possible de montrer que les matériaux **28-Cu** et **29-Cu** ont une plus forte affinité pour CO_2 que pour N_2 .

Au regard des résultats obtenus, de nombreux travaux restent à faire sur ces composés. En effet, le stockage d'autres gaz pourrait être envisagé, tel que H_2 , C_2H_2 ou C_2H_4 par exemple. Il serait également intéressant, après les analyses théoriques, de tester de manière expérimentale la séparation de gaz en utilisant les matériaux poreux synthétisés.

- 1 O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydin and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 15016–15021.
- 2 N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2003, **300**, 1127–1129.
- 3 X. Li, F. Cheng, S. Zhang and J. Chen, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 542–547.
- 4 Y. Hu, S. Xiang, W. Zhang, Z. Zhang, L. Wang, J. Bai and B. Chen, *Chem. Commun.*, 2009, **0**, 7551–7553.
- 5 J. D. Evans, D. M. Huang, M. R. Hill, C. J. Sumby, D. S. Sholl, A. W. Thornton and C. J. Doonan, Molecular Design of Amorphous Porous Organic Cages for Enhanced Gas Storage, (accessed May 3, 2018).
- 6 U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 626–636.
- 7 J. Duan, M. Higuchi, R. Krishna, T. Kiyonaga, Y. Tsutsumi, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *Chem. Sci.*, 2013, **5**, 660–666.
- 8 C. Altintas and S. Keskin, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 52283–52295.
- 9 J. Ma, J. Guo, H. Wang, B. Li, T. Yang and B. Chen, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 7145–7150.
- 10 J. Liu, W. Wang, Z. Luo, B. Li and D. Yuan, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 10215–10219.
- 11 H.-M. Wen, B. Li, H. Wang, R. Krishna and B. Chen, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 1166–1169.
- 12 W. Fan, Y. Wang, Z. Xiao, Z. Huang, F. Dai, R. Wang and D. Sun, *Chin. Chem. Lett.*, 2018, **29**, 865–868.
- 13 M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3022–3030.
- 14 P. Norby, A. Nørslund Christensen and J. C. Hanson, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 1216–1221.
- 15 J. Y. Choi, J. Kim, S. H. Jhung and H. K. Chae, *Jong-San Chang*, 2006, vol. 27.
- 16 A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 3489–3498.
- 17 W.-J. Son, J. Kim, J. Kim and W.-S. Ahn, *Chem. Commun.*, 2008, **0**, 6336–6338.
- 18 Y. Yoo and H.-K. Jeong, *Chem. Commun.*, 2008, **0**, 2441–2443.
- 19 M. Klimakow, P. Klobes, A. F. Thünemann, K. Rademann and F. Emmerling, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5216–5221.
- 20 A. S. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyrtsakas and M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 1130–1140.
- 21 M. Zhang, W. Zhou, T. Pham, K. A. Forrest, W. Liu, Y. He, H. Wu, T. Yildirim, B. Chen, B. Space, Y. Pan, M. J. Zaworotko and J. Bai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 11426–11430.
- 22 J. Rouquerol, D. Avnir, W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing and K. K. unger, Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure & Appl. Chem.* 1994, 66, 8, 1739.
- 23 Chimie physique - Peter William Atkins, Julio De Paula.
- 24 S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1723–1732.
- 25 I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 1918, **40**, 1361–1403.
- 26 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 27 X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7358–7364.
- 28 P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyrtsakas and M. W. Hosseini, *Dalton Trans*, 2014, **43**, 166–172.
- 29 P. Huszthy, M. Oue, J. S. Bradshaw, C. Y. Zhu, T. Wang, N. K. Dalley, J. C. Curtis and R. M. Izatt, *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 5383–5394.
- 30 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7–13.
- 31 T. A. Makal, X. Wang and H.-C. Zhou, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 4760–4768.
- 32 Q. Zhang, J. Yu, J. Cai, R. Song, Y. Cui, Y. Yang, B. Chen and G. Qian, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 14455–14458.
- 33 C. Song, Y. Ling, Y. Feng, W. Zhou, T. Yildirim and Y. He, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 8508–8511.

- 34 X. Duan, Y. Zhou, R. Lv, B. Yu, H. Chen, Z. Ji, Y. Cui, Y. Yang and G. Qian, *J. Solid State Chem.*, 2018, **260**, 31–33.
- 35 X. Jia, N. Yuan, L. Wang, J. Yang and J. Li, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2018**, 1047–1052.
- 36 S. Gao, C. G. Morris, Z. Lu, Y. Yan, H. G. W. Godfrey, C. Murray, C. C. Tang, K. M. Thomas, S. Yang and M. Schröder, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 2331–2340.
- 37 M. He, Y. Wang, X. Gao, S. Li and Y. He, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 8983–8991.
- 38 O. Alduhaish, R.-B. Lin, H. Wang, B. Li, H. D. Arman, T.-L. Hu and B. Chen, *Cryst. Growth Des.*, , DOI:10.1021/acs.cgd.8b00506.
- 39 L. Chen, P. S. Reiss, S. Y. Chong, D. Holden, K. E. Jelfs, T. Hasell, M. A. Little, A. Kewley, M. E. Briggs, A. Stephenson, K. M. Thomas, J. A. Armstrong, J. Bell, J. Busto, R. Noel, J. Liu, D. M. Strachan, P. K. Thallapally and A. I. Cooper, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 954–960.
- 40 A. L. Myers and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, 1965, **11**, 121–127.
- 41 C. R. Clarkson and R. M. Bustin, *Int. J. Coal Geol.*, 2000, **42**, 241–271.

CHAPITRE II :

**Synthèse de réseaux moléculaires homochiraux et poreux pour la
reconnaissance et la séparation énantiosélective**

I) PROBLEMATIQUE.....	91
1) <i>SYNTHESE ASYMETRIQUE</i>	92
2) <i>SEPARATION ENANTIOSELECTIVE.....</i>	92
a) <i>L'inclusion sélective.....</i>	94
b) <i>La reconnaissance sélective.....</i>	94
II) CHOIX DES TECTONS ET DES MOLECULES A SEPARER.....	97
1) <i>TECTONS CHIRAUX.....</i>	97
2) <i>MOLECULES CHIRALES A SEPARER</i>	99
III) SEPARATION DU (L)- ET DU (D)-TRYPTOPHANE PAR 28-CU ET 29-CU	100
IV) RECONNAISSANCE/SEPARATION DE MOLECULES AMINEES OU DERIVEES D'AMIDE PAR 30-CU ET 31-CU	105
1) <i>ISOTHERMES D'ADSORPTION.....</i>	105
2) <i>ETUDES DE SEPARATION PAR RECONNAISSANCE CHIRALE.....</i>	106
V) CONCLUSION ET PERSPECTIVES	111

V) PROBLEMATIQUE

Les travaux décrits dans ce chapitre sont centrés sur l'utilisation des réseaux moléculaires chiraux, précédemment décrits, pour la séparation énantiomérique. Les composés chimiques, dont la séparation a été étudiée, sont des dérivés d'acides aminés, d'amines chirales, ou d'amides chiraux.

Les acides aminés aromatiques sont essentiels au corps humain, par exemple pour la biosynthèse de neurotransmetteurs, d'hormones ou de vitamines.^{1,2} L'acide aminé qui fait l'objet de nos études est le Tryptophane. C'est un précurseur à la formation de la sérotonine, (un neurotransmetteur), ou la mélatonine (une hormone centrale de la régulation des rythmes chronobiologique).³ Seul l'énantiomère *L* est capable de passer les barrières hémato-encéphaliques.^{4,5} Ces acides aminés ne peuvent pas être synthétisés par le corps humain, et ne sont apportés que par la nourriture ; leur intérêt pour le domaine pharmaceutique n'en est que décuplé.

Le choix de séparer des molécules aminées ou dérivés d'amide a été fait en considérant l'intérêt de telles molécules pour la synthèse de médicaments. En effet, ces fonctions chimiques sont souvent présentes en tant que synthons de départ ou d'intermédiaires dans la fabrication de nombreux médicaments, ceci étant dû à leur activité biologique majeure.⁶ En médecine, bien que, la majorité des molécules bioactives utilisées comme médicaments soient chirales, la plupart sont administrées sous forme de racémate (mélange équimolaire des deux énantiomères). Les récepteurs du corps humains ne peuvent reconnaître qu'un des deux énantiomères, en raison de la complémentarité hôte/invité nécessaire à cette interaction. Ces énantiomères, bien qu'ayant des propriétés physico-chimiques identiques, peuvent avoir des comportements différents du point de vue de la pharmacocinétique, la pharmacodynamique et/ou de leur toxicité.⁷ L'obtention des deux composés chimiques optiquement purs devient de ce fait nécessaire avant de les administrer aux personnes malades⁸, afin de n'utiliser que l'énantiomère actif.

Deux méthodes peuvent être mise en œuvre pour l'obtention de molécules chirales énantiopures, la synthèse covalente asymétrique multi-étape, ou la séparation énantiomérique.

1) Synthèse asymétrique

Parmi les méthodes développées pour obtenir des molécules optiquement pures, la catalyse homogène est la plus utilisée. Elle fait, en général, usage de complexes métalliques chiraux comme support de la réaction et permet la formation de molécules chirales à partir d'espèces achirales. Malgré son efficacité en matière de rendement et d'énantiosélectivité cette méthode reste peu utilisée dans le monde industriel, à cause du coût élevé des catalyseurs et la difficulté de les recycler.⁹

Une autre possibilité pour la synthèse énantiosélective permettant de surmonter le problème de récupération du catalyseur est de travailler non plus en phase homogène mais en phase hétérogène. Le catalyseur restant en suspension dans le milieu réactionnel, sa récupération peut facilement être réalisée. Les catalyseurs hétérogènes sont obtenus par greffage des complexes métalliques chiraux sur un support solide, généralement, par liaison covalente. Les polymères organiques, la silice mésoporeuse et les zéolithes sont les supports les plus utilisés.^{10,11} La limite de cette méthode provient de cette étape de greffage lors de laquelle il est difficile de contrôler précisément l'arrangement et la distribution des sites catalytiques au sein du support. Certains sites actifs ne sont pas accessibles par le réactif, ce qui diminue l'efficacité du processus en comparaison à la catalyse en phase homogène.¹²

2) Séparation énantiosélective

La voie séparative pour l'obtention de molécules énantio-pures à partir d'un mélange racémique, repose sur la reconnaissance spécifique d'un énantiomère donné.

Les méthodes classiques de séparation, utilisant des environnements achiraux, ne sont pas applicables. Des modifications des techniques usuelles, telles que la chromatographie liquide haute performance (HPLC), l'électrophorèse capillaire (EC), l'électrochromatographie, la chromatographie en phase gazeuse (GC), sont nécessaires pour pouvoir différencier de manière efficace les différents énantiomères.¹³

La séparation de deux énantiomères par un récepteur chiral peut être expliquée par la

différence d'énergie entre les deux diastéréoisomères « complexe-ligand » formés. Ainsi, pour qu'il y ait séparation énantiomérique, le sélecteur doit répondre au modèle d'interaction de type trois points, aussi nommé clef/serrure (**Figure 76**) décrit par Easson et Stedman en 1933.¹⁴

D'après ce modèle, si l'un des énantiomères peut avoir trois interactions avec le plan formé par le récepteur alors, peu importe comment son image miroir se place dans l'espace, celle-ci ne pourra pas avoir plus de deux sites d'interaction avec la surface.

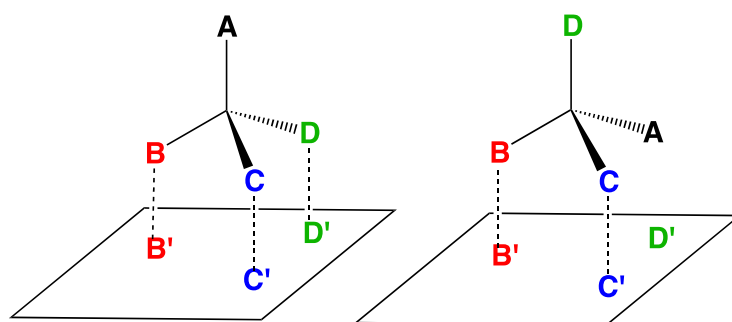


Figure 76: Représentation schématique de l'interaction à trois point, nécessaire à la séparation d'énantiomères.

Parmi les méthodes les plus utilisées pour la résolution chirale on retrouve principalement :

- La résolution par cristallisation¹⁵
- La chromatographie ou l'électrophorèse capillaire en utilisant des phases stationnaires chirales^{16,17}

De nombreuses phases stationnaires chirales ont été développées pour conférer à des méthodes analytiques la capacité à reconnaître et séparer des énantiomères. Par exemple, des dérivés de cyclodextrine sont régulièrement utilisés, aussi bien en EC¹⁸ qu'en HPLC¹⁹ ou en GC²⁰, en tant que phase stationnaire chirale par une action de greffage de ces composés chiraux à la silice ou aux gels nécessaires à ces techniques. Les méthodes chromatographiques ayant généralement des coûts de revient élevés et nécessitant un appareillage spécifique, leur utilisation se limite habituellement à l'échelle du laboratoire, le milieu de l'industrie leur préférant en général la résolution par cristallisation.²¹ De ce fait, la recherche de nouvelles techniques de séparation et de nouveaux sélecteurs chiraux a été développée ces dernières années. Dans ce but, l'utilisation de réseaux tridimensionnels poreux semble une solution

adéquate, due à leurs faibles coûts, leurs surfaces spécifiques élevées et leurs fonctionnalisations diverses et variées facilement accessibles.

Deux options sont offertes lors de l'utilisation de réseaux tridimensionnels pour la séparation.

a) L'inclusion sélective

Dans le premier cas, la séparation peut avoir lieu « one-pot » lors de la formation du MOF chiral : le tecton organique chiral énantiomériquement pur est mis en solution avec un sel métallique dans des conditions de cristallisation. Il est ensuite ajouté, à cette solution, un mélange racémique de deux énantiomères à séparer. Au cours de la formation de l'architecture cristalline, un des deux énantiomères interagira de manière préférentielle avec les cavités si des interactions spécifiques sont présentes dans les cavités du réseau ainsi formé.^{22,23} Ce phénomène est appelé « **inclusion sélective** » (Figure 77).

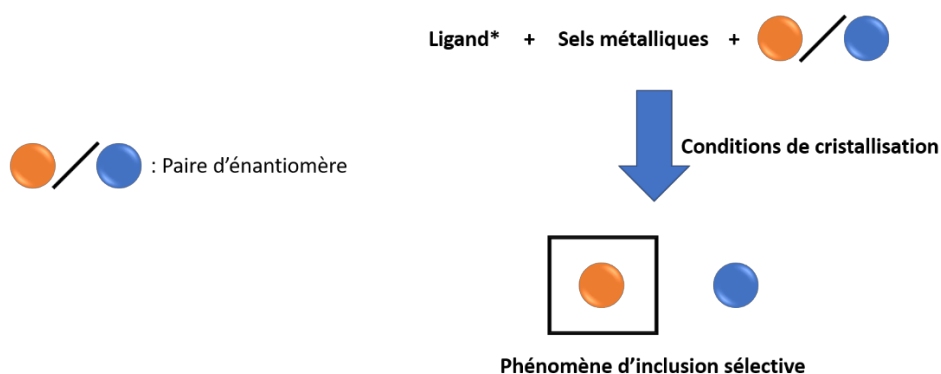


Figure 77: Représentation schématique du phénomène d'**inclusion sélective** permettant la séparation d'énantiomère.

b) La reconnaissance sélective

La seconde méthode de séparation sélective, dite de « **reconnaissance sélective** » implique de former dans un premier temps l'architecture cristalline chirale et poreuse, puis d'en activer les cavités. Cette activation consiste à retirer les molécules de solvant présentes à l'intérieur des pores formés dans le MOF par un traitement chimique puis un traitement

thermique. Une fois cette étape effectuée, il est alors possible de plonger le MOF activé dans une solution contenant un mélange racémique d'espèces à séparer. Les cavités présentant des sites chiraux pourront alors reconnaître qu'un seul des deux énantiomères, l'un sera adsorbé alors que l'autre restera en solution (**Figure 78**).

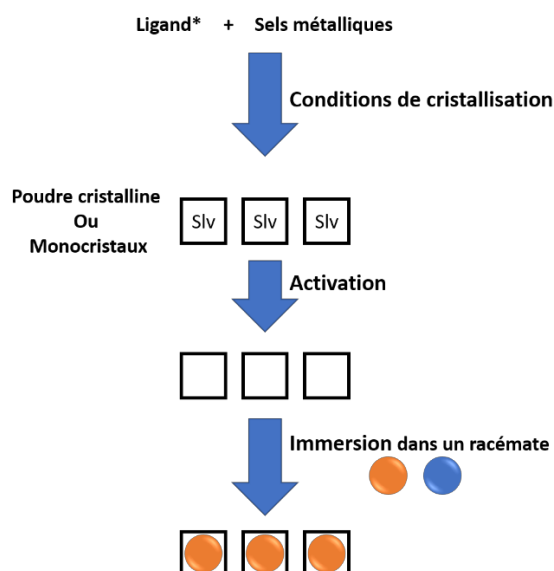


Figure 78: Représentation schématique de la séparation par *reconnaissance sélective*.

Par exemple, en 2014, l'équipe du professeur Cui a utilisé des réseaux moléculaires chiraux pour la séparation de petites molécules aminées chirales.²⁴ Le polymère de coordination chiral utilisé pour leurs expériences est formé d'un ligand organique chiral et de sels de manganèse (**Figure 79**). Cette équipe a étudié la capacité de ce réseau moléculaire à séparer les énantiomères de la 1-phényléthylamine en l'immergeant dans un mélange racémique des deux énantiomères. Après l'immersion et la filtration du composé cristallin, une étape de désorption des molécules invitées a été réalisée. L'analyse par chromatographie HPLC des molécules désorbées a permis de déterminer l'efficacité de la séparation. En faisant varier les conditions d'adsorption (changement de solvant ou de température), une séparation avec un excès énantiomérique de 91% ee a été obtenue pour le (*R*)-1-phényléthylamine. Les interactions mises en jeu lors cette séparation sont de type van der Waals.

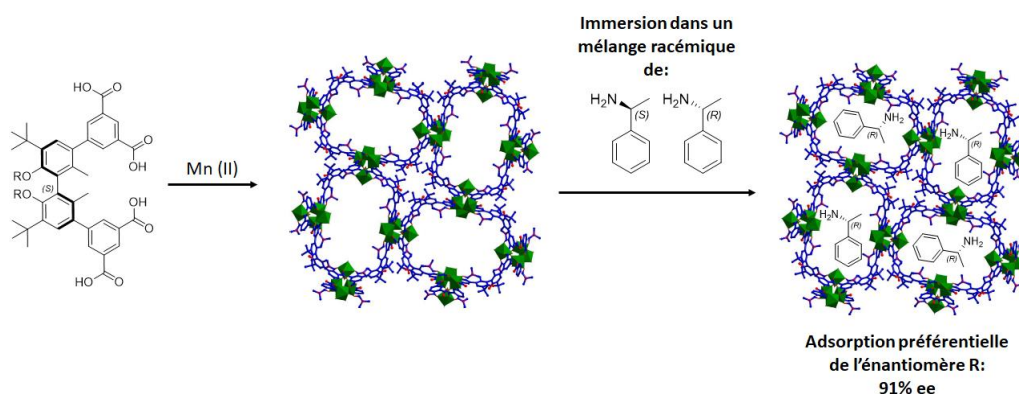


Figure 79: Voie de synthèse du réseau moléculaire chiral obtenu par l'équipe du Pr. Cui et la représentation schématique de l'adsorption préférentielle de (R)-1-phényléthylamine.²⁴

En 2016 le groupe du professeur Zhang a synthétisé un réseau moléculaire chiral à base de 1-(S)-1-(5-tétrazoly)éthylamine) et de sels de Cu(I) et (II).²⁵ Il a ensuite étudié la capacité de ce réseau moléculaire à séparer de petites molécules portant des fonctions alcools, telles que 2-butanol, 1-phénylpropanol et 1-phényléthanol. La séparation de chacun des couples d'énantiomères est réalisée en immergeant le réseau moléculaire chiral dans un mélange racémique (**Figure 80**). Une étape de désorption des réseaux moléculaires « chargés » a ensuite été mise en œuvre. Pour déterminer l'efficacité de la séparation, les molécules désorbées ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse chirale. Les expériences menées sur les paires d'énantiomères (R)- et (S)-1-phénylpropanol et (R)- et (S)-1-phényléthanol ont permis de les séparer avec, respectivement, des excès énantiomériques de 42 et 48% ee de l'énantiomère (R). Les interactions mises en jeu pour ces séparations sont de types interaction π , liaisons hydrogène et interaction de van der Waals (**Figure 80**).

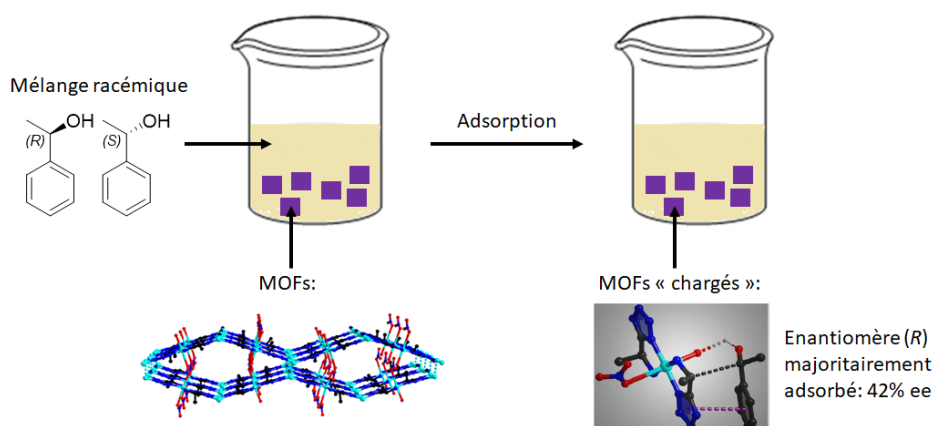


Figure 80: Représentation schématique de la méthode de séparation utilisée par le Pr. Zhang & al. et la représentation des interactions mises en œuvre entre le réseau moléculaire et l'énantiomère (R).²⁵

Les travaux de séparation de petites amines chirales, décrits dans la suite de ce chapitre, sont réalisés de manière similaire. L'analyse de la séparation est, quant à elle, effectuée par analyse chromatographique HPLC.

La prochaine partie traite du choix de la nature des chaînes chirales utilisées pour la synthèse des ligands organiques et des molécules chirales choisies pour les tests de séparation énantiomérique.

VI) CHOIX DES TECTONS ET DES MOLECULES A SEPARER

1) Tectons chiraux

L'emploi de ligands chiraux énantio-purs pour l'obtention de réseaux moléculaires chiraux fut la méthode utilisée pour la formation des MOFs chiraux pour les travaux présentés ci-dessous.

Les ligands utilisés pour ces travaux sont identiques à ceux présentés dans le précédent chapitre (**Figure 81**), il s'agit des ligands **28-37**.

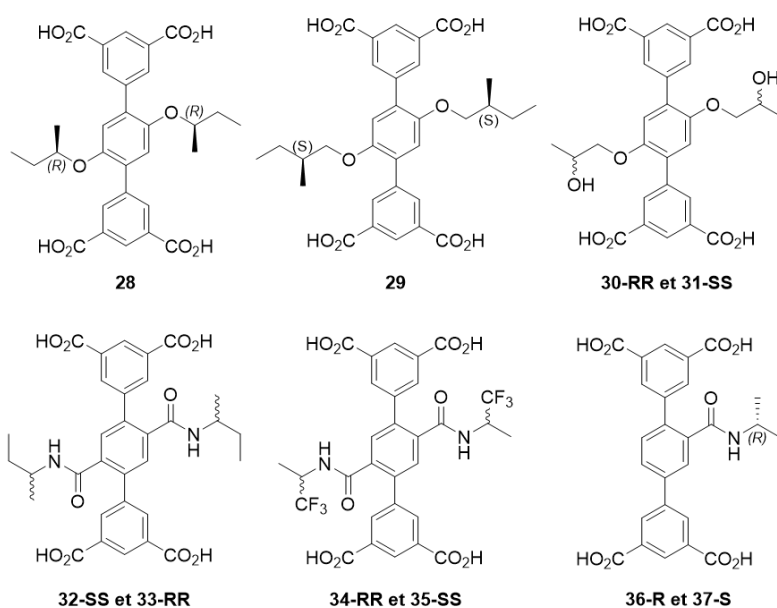


Figure 81: Structures des 28, 29 et des paires d'énantiomères utilisées pour la construction de MOFs chiraux.

Les substituants chiraux impliqués pour la synthèse des tectons chiraux **28-31** qui portent des fonctions éthers sont trois alcools chiraux commerciaux énantiomériquement purs ; il s'agit du (*S*)-2-méthylbutan-1-ol (**28**), du (*R*)-butan-2-ol (**29**) et du (*R*)- ou (*S*)-1,2-propandiol (**30** et **31**). Pour les dérivés portant des fonctions amides, les produits commerciaux utilisés pour leur synthèse sont les (*R*)- et (*S*)-*sec*-butylamine (**32**, **33** et **36**, **37**) et les (*R*)- et (*S*)-1,1,1-trifluoro-2-propylamine (**34** et **35**) (**Figure 82**).

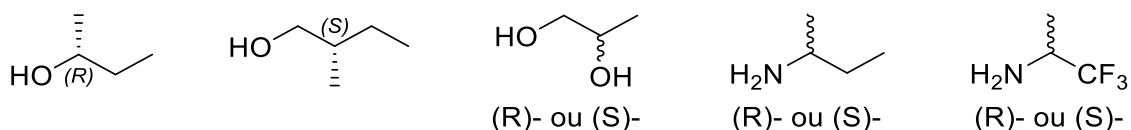


Figure 82: Substituants chiraux utilisés pour la synthèse des ligands 28-37.

Ces groupements ont été choisis pour la longueur de leurs chaînes mais aussi pour leurs fonctionnalisations. En effet, les différences entre le (*S*)-2-méthylbutan-1-ol et le (*R*)-butan-2-ol sont la longueur de la chaîne alkyl qu'ils portent, ainsi que l'emplacement du centre stéréogène par rapport à la fonction alcool. Dans le cadre de travaux portant sur l'étude de la séparation énantiomérique à l'aide de composés cristallins poreux chiraux, ces chaînes latérales devraient permettre de spécifier l'influence de la longueur des chaînes sur la reconnaissance chirale.

Les groupements diols ou amides ont la particularité d'être accepteur ou donneur de liaisons hydrogènes. Ces liaisons permettraient d'augmenter les interactions entre les chaînes latérales et les substituants à séparer et ainsi les forcer à se rapprocher du centre chiral porté par les ligands.

Enfin, les substituants portant des groupements fluorés, en plus d'avoir la possibilité de réaliser des liaisons hydrogènes, pourraient également former des liaisons halogène-halogène dans le cas où les molécules à séparer porteraient des fonctions halogénées tels que les anesthésiques.

Les structures RX, les analyses de pureté de phase des poudres cristallines par DRXP et la stabilité thermique des architectures cristallines ayant été discutées dans le chapitre précédent, ils ne seront pas présentés de nouveau ici.

2) Molécules chirales à séparer

Tout d'abord, il a été nécessaire de sélectionner les petites molécules qui feront l'objet de ces études de séparation par les MOFs chiraux. Les fonctions chimiques discriminantes portées par le phényl connecteur de **28-Cu** et **29-Cu** étant des chaînes alkyls chirales, la seule interaction mise en œuvre lors de la reconnaissance sera de type van der Waals. De ce fait, il faut se concentrer sur des molécules ayant un volume proche de celui des cavités : des molécules ayant un volume trop important ne pourraient pas pénétrer dans les canaux/cavités du réseau cristallin, inversement, des molécules ayant un volume trop petit pourraient ne pas être reconnues par les cavités dû au manque d'interaction.

Les molécules choisies ont été le (L)- et (D)- tryptophane (**Figure 83**) leurs dimensions stériques devant leur permettre d'être adsorbés dans les cavités des MOFs. La présence du groupement indole sur la molécule de tryptophane va permettre son interaction avec les cycles aromatiques des ligands par interactions π . Le tryptophane pourrait alors se lier aux fonctions éthers des ligands **28** et **29**, qui constituent les MOFs **28-Cu** et **29-Cu**, par la formation de liaisons hydrogène.

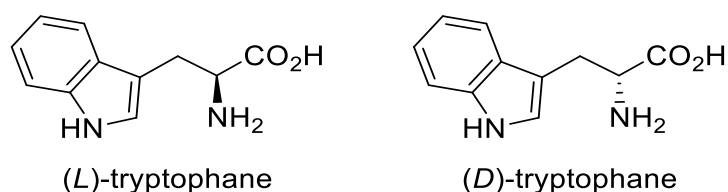


Figure 83: Structure du (L)- et du (D)-tryptophane, choisis comme petites molécules chirales à séparer.

Des tests de séparation ont été effectués avec les réseaux moléculaires **30-Cu** et **31-Cu**, leur chaînes latérales portant des fonctions alcools pouvant aussi bien donner qu'accepter des liaisons hydrogènes, les molécules à séparer choisies l'ont été en prenant cette caractéristique en compte. Les molécules testées ont été la *sec*-butylamine, l' α -methylbenzylamine et le N-*sec*-butylbenzamide (**Figure 84**). La *sec*-butylamine peut interagir avec les ligands **30** et **31**, qui constituent les réseaux moléculaires **30-Cu** et **31-Cu**, *via* des liaisons hydrogène. Les deux autres molécules choisies portent également un groupement phényl qui leur permettra d'interagir avec les ligands **30** et **31** *via* des interactions π . Ces molécules, en plus de leurs propriétés intéressantes pour le domaine pharmaceutique,

devraient avoir des dimensions stériques leur permettant de pénétrer au sein des cavités des MOFs.

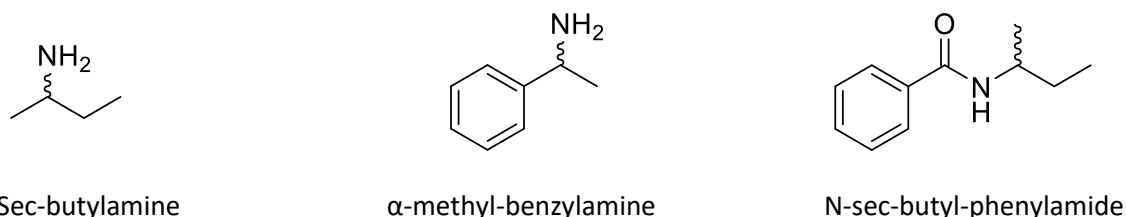
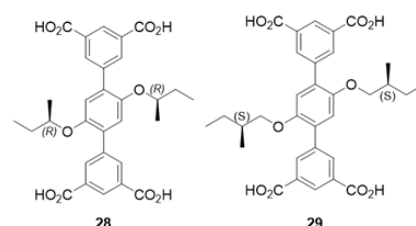


Figure 84: Structures des amines et des amides proposées pour la séparation énantiomérique par les MOFs chiraux **30-Cu** et **31-Cu**.

La partie suivante traite des tests de séparation effectués. Différentes méthodes d'analyses pour évaluer le taux de séparation seront décrites : le suivi cinétique par spectroscopie UV-Vis et la séparation par HPLC chirale.

VII)SEPARATION DU (L)- ET DU (D)-TRYPTOPHANE PAR 28-Cu ET 29-Cu

Dès lors que la porosité a été démontrée après la phase d'activation des composés **28-Cu** et **29-Cu** (Voir partie I) 1)), des tests de **reconnaissance chirale** ont pu être entrepris avec ces composés. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le groupe du Pr. Sozzani et Pr. Comotti à l'université Bicocca de Milan par Dr. D. Asnaghi.



La solubilité du (L)- et du (D)-tryptophane dans les solvants organiques étant trop faible, les tests d'adsorption ont dû être effectués en milieu aqueux, il a donc préalablement été nécessaire de déterminer la stabilité de **28-Cu** et **29-Cu** en milieu aqueux. Pour ce faire, **28-Cu** et **29-Cu** ont été immergés dans H₂O à température ambiante et sous agitation pendant 24h avant d'être filtrés et enfin analysés par diffraction des rayons X sur poudre. On peut constater, par comparaison des diagrammes obtenus avant et après immersion, que les édifices cristallins poreux conservent leur cristallinité et leur structure lors de l'immersion dans l'eau (**Figure 85**).

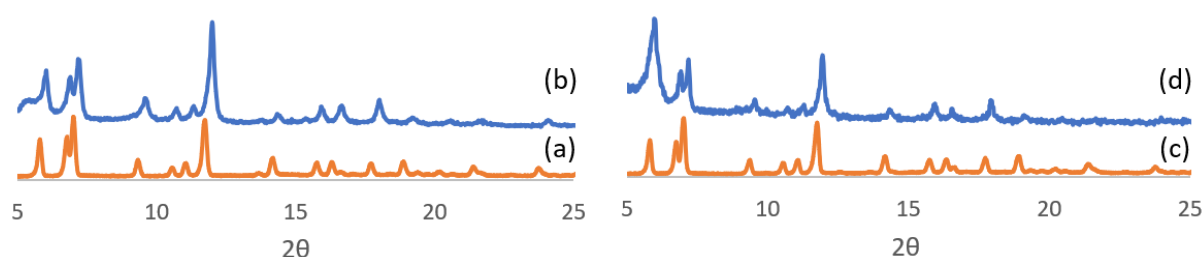


Figure 85: Diagramme PRXD de **28-Cu** synthétisé (a), **28-Cu** après 24h dans H_2O (b) et **29-Cu** synthétisé (c), **29-Cu** après 24h dans H_2O (d).

Après une étape d'échange de solvant en plongeant **28-Cu** et **29-Cu** dans du DCM (CH_2Cl_2), puis un chauffage à 100 °C sous un vide poussé pendant 8h afin d'activer les cavités de ces composés, les expériences d'adsorption ont pu être menées. Quatre tests ont été mis en œuvre, deux échantillons de chacun des MOFs ont été préparés, l'un immergé dans une solution aqueuse contenant du (*L*)-tryptophane et l'autre du (*D*)-tryptophane (voir partie expérimentale). Toutes les expériences ont été réalisées avec une concentration en (*L*)- ou (*D*)-tryptophane de $3,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Une étape de dilution est nécessaire avant les mesures de spectroscopie UV-Vis pour être dans une gamme d'absorbance mesurable (voir partie expérimentale). La concentration de la solution a été choisie de sorte que l'absorbance du tryptophane en solution soit aisément détectable par des mesures en spectroscopie UV-Vis. Des courbes d'étalonnage ont été tracées pour chacun des énantiomères de manière à pouvoir déterminer la concentration par des mesures d'absorption à longueur d'onde fixe (pour $\lambda = 280 \text{ nm}$) (**Figure 86**).

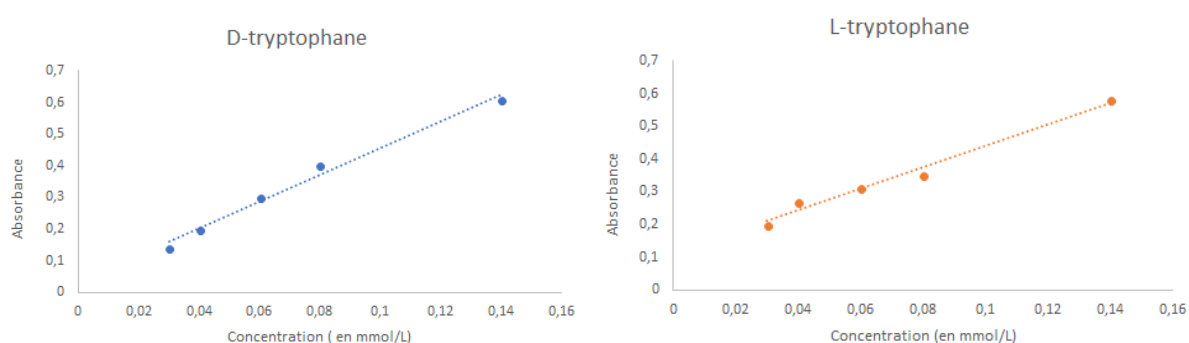


Figure 86: Courbes d'étalonnage représentant la concentration en (*D*)- (à gauche) ou (*L*)-tryptophane (à droite) en fonction de l'absorbance (à $\lambda = 280 \text{ nm}$).

Ainsi, il a été possible de suivre l'adsorption des molécules invitées au cours du temps et de déterminer la concentration en tryptophane en mesurant l'intensité de cette bande

d'absorption à 280 nm, la plus intense pour le tryptophane correspondant à une transition $\pi-\pi^*$ (**Figure 87**). On remarque que l'absorbance diminue au fur et à mesure que le tryptophane est adsorbé jusqu'à atteindre une valeur plateau, une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

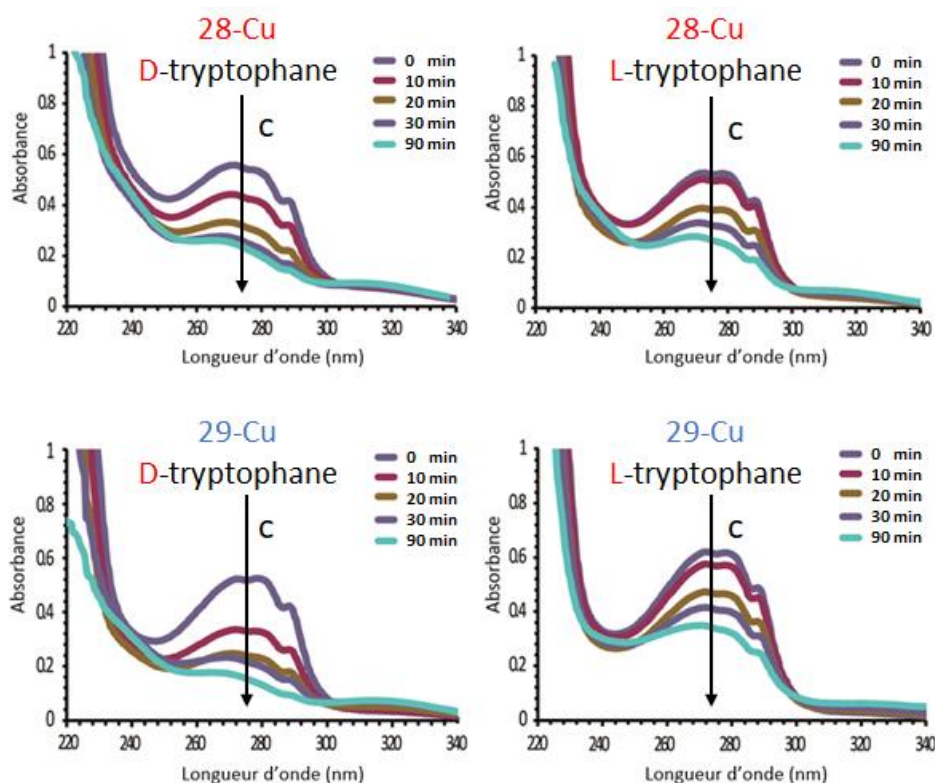


Figure 87: Suivis par spectroscopie UV-Vis de l'adsorption du (D)- ou du (L)-tryptophane en fonction du temps par **28-Cu** ou du **29-Cu**.

Au cours de cette expérience, les analyses ont été effectuées chacune sur une durée totale de 90 minutes. Une dernière mesure a été réalisée après 24h pour confirmer que l'équilibre avait bien été atteint. Les valeurs d'absorbance après 90 minutes et 24h étant identiques, il est possible de conclure que l'équilibre est atteint après 90 minutes d'immersion. La loi de Beer-Lambert étant applicable à chacune des mesures effectuées au cours de l'adsorption, les concentrations en (L)- ou en (D)-tryptophane en fonction du temps ont pu être calculées, en se référant aux courbes d'étalonnages et aux spectres obtenus au cours du temps, comme présenté dans le **tableau 2**.

Temps	28-Cu (D)- tryptophane	28-Cu (L)-tryptophane	29-Cu (D)- tryptophane	29-Cu (L)-tryptophane
0 minutes	120 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 0%	120 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 0%	120 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 0%	120 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 0%
10 minutes	81 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 32%	100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 17%	84 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 30%	111 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 7%
30 minutes	77 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 36%	91 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 24%	78 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 35%	100 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 17%
60 minutes	59 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 51%	84 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 30%	42 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 65%	96 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 20%
90 minutes	36 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 73%	56 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 53%	23 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 81%	74 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ 38%

Tableau 2: Tableau récapitulatif des variations de concentration et le pourcentage adsorbé de (D)- et (L)-tryptophane pour **28-Cu** et **29-Cu** en fonction du temps.

La figure 88 représente le pourcentage de (L)- ou (D)-tryptophane adsorbé en fonction du temps (**Figure 88**). On peut constater, au vu de ces graphiques, qu'une reconnaissance des deux énantiomères par les composés **28-Cu** et **29-Cu** a lieu.

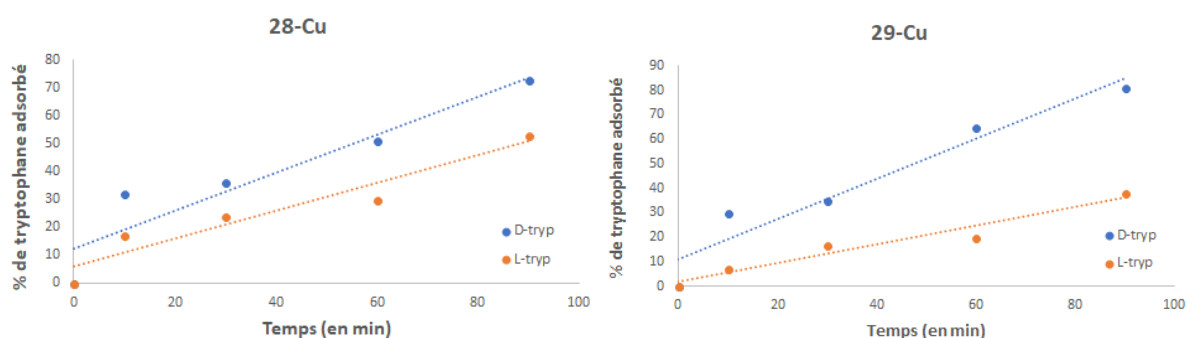


Figure 88: Graphique représentant la concentration en (L)- et (D)-tryptophane en fonction du temps pour **28-Cu** (a) et pour **29-Cu** (b).

A partir de ces concentrations, il a été possible de déterminer la reconnaissance énantiosélective en fonction du temps.

En se basant sur les spectres montrés sur la **figure 88**, on peut noter qu'après un faible temps d'immersion, une forte différence du taux d'adsorption des deux énantiomères peut

être observée pour chacun des deux MOFs. On peut en conclure que la reconnaissance énantiosélective est influencée par la cinétique. En effet, une fois l'équilibre atteint, la capacité des MOFs **28-Cu** et **29-Cu** à discriminer les énantiomères du tryptophane s'atténue. Aussi bien **28-Cu** que **29-Cu** adsorbent préférentiellement le (*D*)-tryptophane. En regardant les données présentées dans le **tableau 2**, on peut constater qu'après 60 minutes d'immersion, dans le cas de **28-Cu**, 51% du (*D*)-Tryptophane contre 30% du (*L*)-tryptophane sont adsorbés, correspondant à un ratio de 1,7 : 1. Cette reconnaissance de l'énantiomère (*D*) du tryptophane est plus importante en présence de **29-Cu**. Dans ce cas, si l'on compare les pourcentages de (*L*)- et (*D*)-tryptophane adsorbés après 60 minutes, 20% de (*L*) et 65% de (*D*) sont respectivement adsorbés, correspondant à un ratio 3,3 : 1.

La capacité à reconnaître les deux énantiomères du tryptophane dont fait preuve **29-Cu** en comparaison à **28-Cu**, peut être expliquée par la nature des chaînes latérales dans chacun des composés. La présence d'un carbone supplémentaire entre le centre stéréogène, outre le fait d'augmenter la longueur des chaînes et donc leur encombrement stérique, permet également de déplacer le carbone asymétrique vers le centre des cavités et ainsi d'en augmenter la force des interactions de van der Waals avec les molécules invitées.

Pour que la séparation soit efficace, il faut que le composé adsorbé par le matériau chiral puisse être récupéré de manière aisée. Pour ce faire, il faudrait que la simple immersion du MOFs « chargé en composé chiral » permette le relargage de l'adsorbat. En effet, si la récupération nécessite la destruction du composé hôte, la rentabilité de la séparation est bien moins élevée. Ainsi, des études ont été réalisées, dans un premier temps en appliquant les conditions d'adsorption précédemment exposées, puis en filtrant les composés **28-Cu** et **29-Cu** et enfin en immergeant ces MOFs « chargés » sous agitation dans l'eau pendant 24h. La désorption a été suivie par spectroscopie UV-Vis comme décrit plus haut. Après 24h, seules des quantités minimales de Tryptophane, comprises entre 2,5 et 4,9%, ont été relarguées par les architectures poreuses (**Figure 89**). Ces valeurs indiquent de fortes interactions entre les molécules de tryptophane et les cavités des MOFs utilisés, qui rendent le relargage difficile par ces entités.

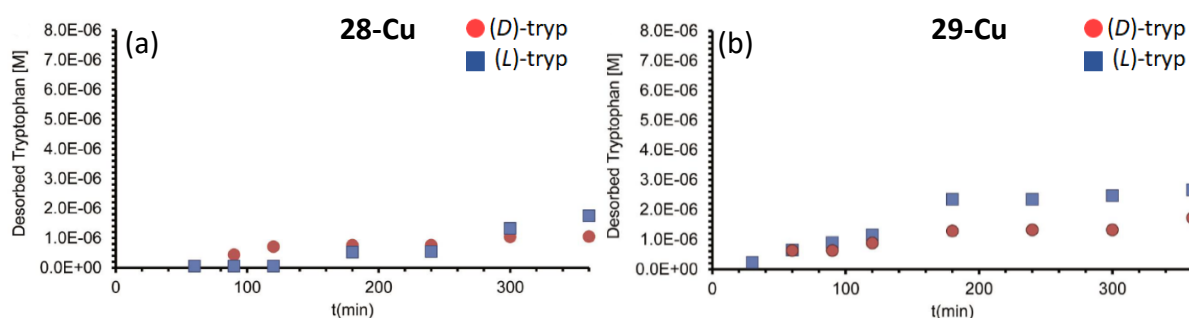
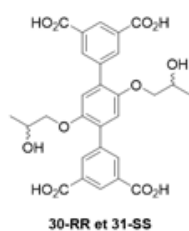


Figure 89: Quantité de matière de (D)- et (L)-tryptophane désorbée en fonction du temps pour **28-Cu** (a) et **29-Cu** (b).

D'après les résultats exposés dans cette partie, on peut constater que la longueur des chaînes latérales et l'emplacement du groupement stéréogène jouent un rôle lors de la reconnaissance chirale. Ceci pourrait être dû aux interactions de van der Waals plus nombreuses avec des chaînes plus longues. La séparation des (L)- et (D)-tryptophane semblant se faire de manière cinétique, il serait intéressant d'utiliser les réseaux moléculaires **28-Cu** et **29-Cu** en tant que phase stationnaire pour la séparation par chromatographie pour déterminer si une séparation totale des deux énantiomères est réalisable.

VIII) RECONNAISSANCE/SEPARATION DE MOLECULES AMINEES OU DERIVEES D'AMIDE PAR **30-Cu** et **31-Cu**



Les travaux présentés dans la partie suivante se concentrent sur l'utilisation de **30-Cu** et **31-Cu** pour la séparation de petites molécules aminées ou dérivées d'amides. Les tests de séparation sont réalisés en immergeant les composés **30-Cu** et **31-Cu** dans des solutions racémiques de chacun des composés à séparer par la méthode de **séparation sélective**. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec le groupe du Pr. Sozzani et Pr. Comotti à l'université Bicocca de Milan.

1) Isothermes d'adsorption

Avant d'effectuer des essais de séparation des deux énantiomères, par les MOFs **30-Cu** et **31-Cu**, de la *sec*-butylamine (voir paragraphe 1), des tests pour prouver l'adsorption de ces molécules ont été effectués. Grâce à la relative volatilité de ces composés, il est possible d'effectuer ces mesures à l'état gazeux et de tracer les isothermes d'adsorption correspondant. Ces mesures d'adsorption ne pouvant pas être mises en œuvre à l'aide de l'appareillage automatisé classiquement utilisé pour les autres expériences de stockage de gaz, il a fallu avoir recours à un dispositif activé manuellement (voir partie expérimentale) ; cette méthode est connue sous le nom de méthode par charge cumulative.

Les isothermes d'adsorption des deux énantiomères de la *sec*-butylamine pour **30-Cu** et **31-Cu** à 273 K ont pu être ainsi mesurés (**Figure 90**). Les isothermes d'adsorption obtenus sont, dans les quatre cas, de type I et permettent de confirmer l'adsorption de la *sec*-butylamine sur **30-Cu** et **31-Cu** ainsi que la stabilité des architectures poreuses dans les conditions étudiées.

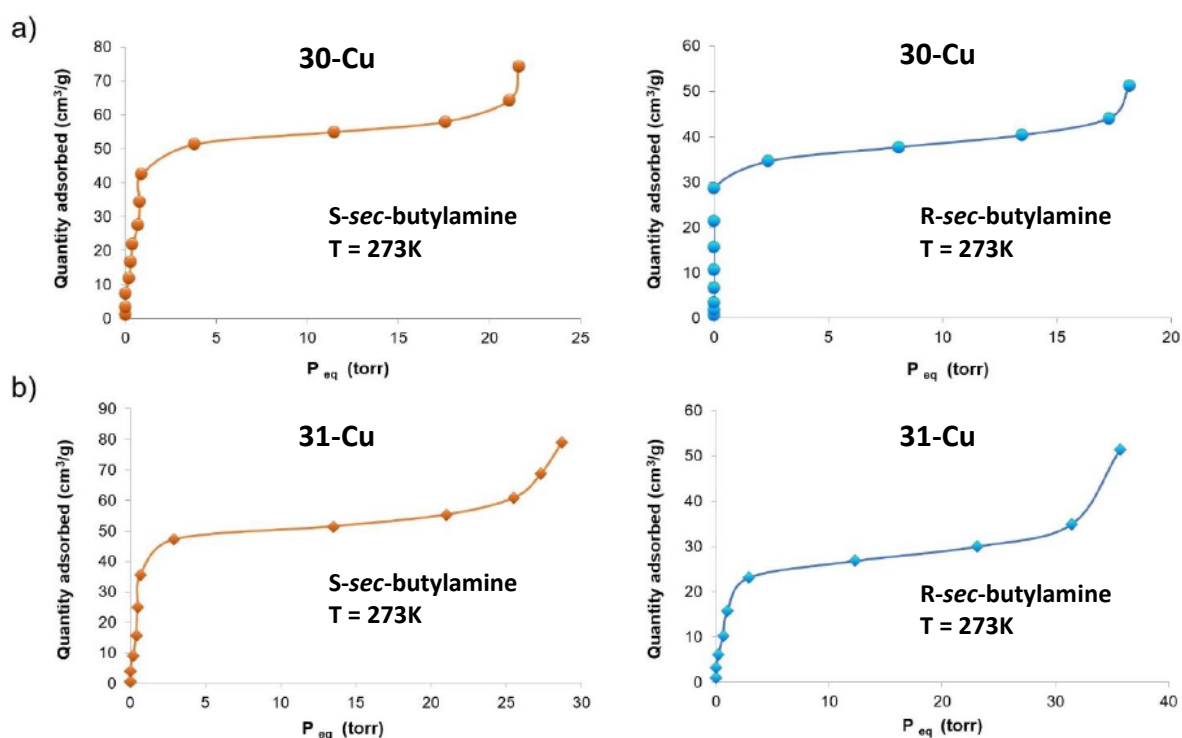


Figure 90: Isotherme d'adsorption à 273 K de *S*-*sec*-butylamine (orange) et de la *R*-*sec*-butylamine (bleu) par **30-Cu** (a) et **31-Cu** (b).

2) Etudes de séparation par reconnaissance chirale

Les tests menés pour la séparation de molécules aminées ou dérivées d'amides ont été effectués par immersion des composés **30-Cu** ou **31-Cu** dans un mélange racémique des espèces à séparer (séparation sélective). Les poudres cristallines ont ensuite été filtrées et une analyse par chromatographie des molécules adsorbées a été réalisée.

Les énantiomères de la *sec*-butylamine, n'ayant pas de groupement chromophore, elles n'absorbent pas dans le domaine UV-Vis. Une étape de benzylation préalable à leur analyse par chromatographie HPLC a donc été nécessaire (voir partie expérimentale).

Différents tests de séparation par HPLC ont été également effectués afin d'établir les conditions d'élution idéales à la séparation des (*R*)-butylamine et (*S*)-butylamine benzoylées. Les résultats de ces essais ont montré que ces deux composés sont parfaitement séparables en utilisant un mélange de solvant hexane/isopropanol (90 : 10 v/v) en tant qu'éluant avec un débit de 1 mL/min à température ambiante. Afin de déterminer l'ordre de sortie des composés lors de la séparation, l'élution du dérivé benzoylé (*S*) seul a été réalisée. Par comparaison avec les temps d'élution observés lors de la séparation du mélange des deux énantiomères, il a été possible de déterminer que le composé ayant le temps de rétention le plus faible est l'énantiomère (*R*) ; l'énantiomère (*S*) est quant à lui retenu une minute de plus.

Les expériences de séparation énantiomérique ont alors été réalisées en immergeant **30-Cu** ou **31-Cu** dans une solution racémique de *sec*-butylamine d'une concentration de $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le THF (**Figure 91**) (voir partie expérimentale). Après 2h, **30-Cu** et **31-Cu** ont été filtrés. Afin d'extraire les molécules « invitées » des composés **30-Cu** et **31-Cu** « chargés », ceux-ci ont été immergés dans le THF (**Figure 91**) (voir partie expérimentale). L'analyse par RMN ^1H de la solution d'extraction a révélé que l'extraction des molécules invitées n'avait pas été possible (**Figure 91**). Après adsorption **30-Cu** et **31-Cu** ont alors été dissous dans un mélange d'acide trifluoroacétique deutéré (TFA) et $\text{d}^6\text{-DMSO}$. Dans ces conditions, l'architecture cristalline est détruite ce qui permet par une analyse par RMN ^1H de vérifier que l'adsorption a bien eu lieu dans **31-Cu** (**Figure 91**).

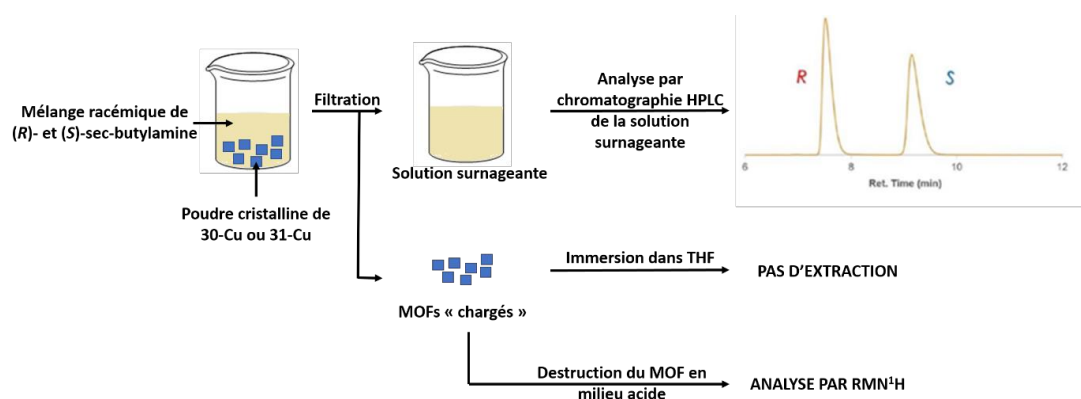


Figure 91: Représentation schématique des expériences menées pour la séparation des énantiomères de la sec-butylamine et les analyses pour en déterminer l'efficacité.

La spectre RMN¹H réalisé après destruction du réseau moléculaire (voir partie expérimentale) montre que la sec-butylamine a bien été adsorbée par le composé **31-Cu**.

La réaction de benzoylation des amines non-adsorbées a été réalisée en faisant réagir la solution avec du chlorure de benzoyle en présence d'Et₃N.

La séparation des dérivés benzoylés par HPLC a mis en évidence la faible reconnaissance énantiosélective de chacun des deux MOFs pour la sec-butylamine. Les chromatogrammes obtenus ont permis de calculer la quantité de matière de chacune des amines benzoylées et ainsi de déterminer l'excès énantiomérique de chacun des énantiomères présenté dans le tableau **Figure 92**.

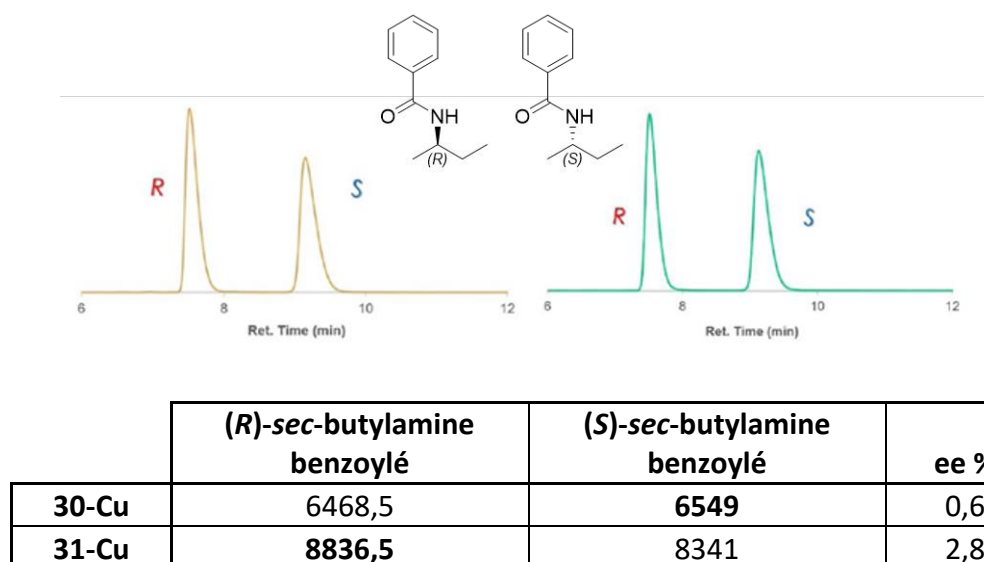
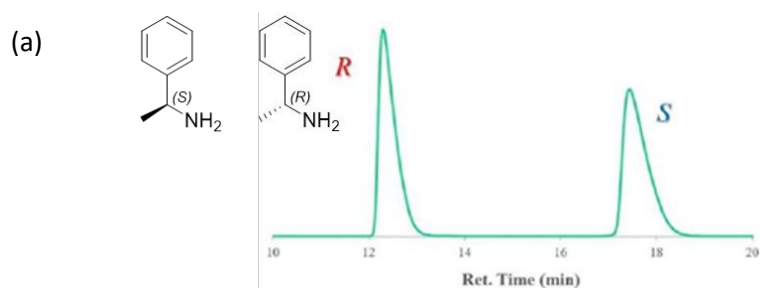


Figure 92: Chromatogrammes HPLC de la séparation de la sec-butylamine par **30-Cu** (orange) et **RR-31-Cu** (bleu) après réaction de benzoylation. Tableau récapitulatif des aires sous les pics et des excès énantiomériques calculés.

La valeur d'excès énantiomérique obtenue pour la séparation des énantiomères de la *sec*-butylamine par **30-Cu** est de 0,6 % ee ce qui est trop faible pour pouvoir réellement parler de préférence pour l'un ou l'autre des énantiomères. L'énantiomère **31-Cu**, semble quant à lui avoir un peu « plus d'affinité » avec la (*S*)-butylamine avec un excès énantiomérique de l'ordre de 3% ee ce qui reste tout de même très faible.

Les faibles valeurs de cette séparation énantiosélective pourraient s'expliquer par la petite taille des substituants à séparer. Ainsi, le simple facteur stérique ne serait pas suffisant pour différencier les deux composés. Pour cette raison, il a été fait le choix pour les composés à séparer de se tourner vers des molécules présentant un volume plus important et portant des groupements aromatiques en utilisant **31-Cu**. Dans un premier temps nous n'étudierons pas l'activité du composé **30-Cu**.

Les essais de séparation de α -méthylbenzylamine ($c = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et de la *N-sec*-butyl benzamide ($c = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ont été réalisés dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment pour la *sec*-butylamine (**Figure 91**) (voir partie expérimentale). Une nouvelle fois, les analyses par HPLC, des solutions après adsorption, montrent des excès énantiomériques négligeables (**Figure 93**) d'à peine 0,8% ee pour l'énantiomère (*S*)- de l' α -méthylbenzylamine et aucune reconnaissance des énantiomères de la *N-sec*-butyl benzamide.



	R- α -méthylbenzylamine	S- α -méthylbenzylamine	ee %
31-Cu	19325	19624	0,8

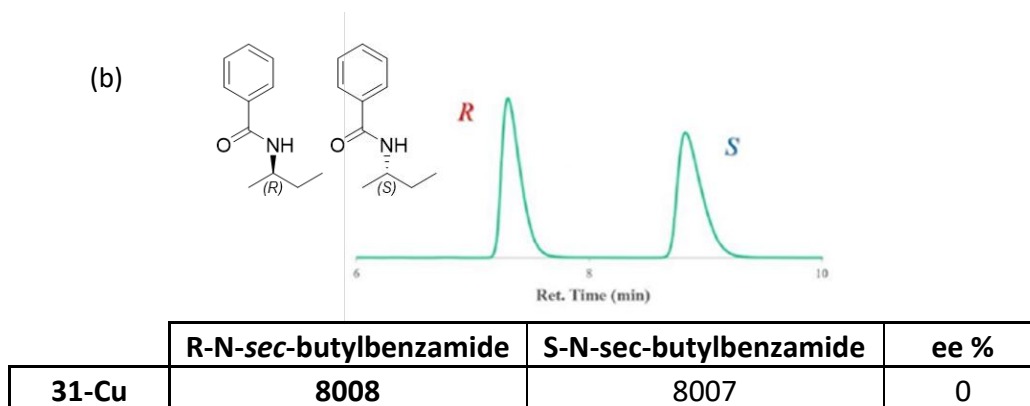


Figure 93: Chromatogrammes HPLC de la séparation de l' α -methylbenzylamine (a) et de la N-sec-butylbenzamide (b) par RR-Cu-MOF. Tableaux récapitulatifs des airs sous les pics et des excès énantiomérique calculés.

Une si faible séparation peut être due à la non-adsorption des substituants. En effet, l'utilisation d'un solvant faiblement polaire tel que le THF pour l'étape d'immersion, peut diminuer les interactions des molécules avec les cavités. Afin de comprendre les faibles valeurs obtenues, l'adsorption de α -methylbenzylamine par **31-Cu** a de nouveau été effectuée, mais cette fois, en suivant le processus par spectroscopie UV-Vis en se basant sur la bande d'absorption à 260 nm, la plus intense pour α -methylbenzylamine, correspondant à une transition π - π^* (**Figure 94**). Comme le montre ce suivi cinétique, réalisé sur une durée de 24 heures, la quantité d' α -methylbenzylamine adsorbée est faible. En effet, seulement 15% de l'amine sont adsorbés, ce qui peut expliquer ce faible taux de séparation.

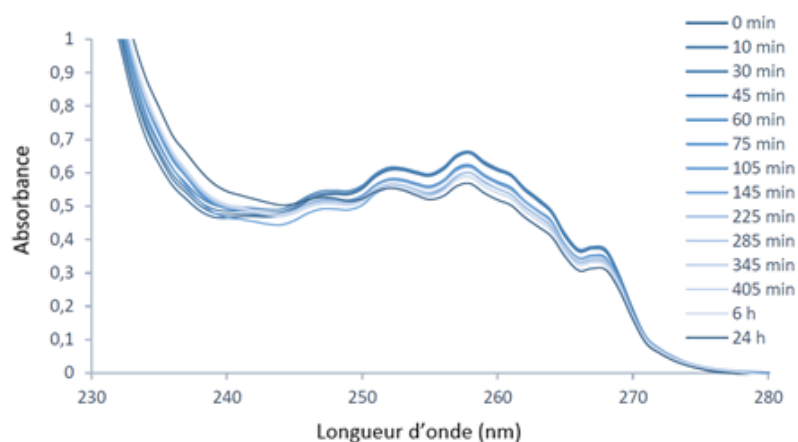


Figure 94: Suivi cinétique d'adsorption de α -methylbenzylamine sur **31-Cu** par mesure de spectroscopie UV-Vis ($\lambda = 260$ nm) à $t = t.a.$

L'augmentation de la polarité du solvant peut être une solution pour augmenter le taux d'adsorption et ainsi améliorer la sélectivité du MOF à l'égard de l' α -methylbenzylamine. Malheureusement les composés **30-Cu** et **31-Cu** ne sont stables ni dans H₂O, ni dans MeOH.

IX) CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux menés dans ce chapitre ont permis d'étudier les propriétés physico-chimiques de quelques réseaux moléculaires chiraux et poreux parmi les dix synthétisés et la possibilité d'employer quatre d'entre eux pour de la reconnaissance/séparation d'énantiomères.

Dans un premier temps, les tétra-acides portant des chaînes latérales alkyles, **28-Cu** et **29-Cu**, ont été utilisés dans des tests de reconnaissance des deux énantiomères du tryptophane. Le suivi cinétique de l'adsorption par spectroscopie UV-Vis a mis au jour la sélectivité de chacun des deux MOFs pour le (*L*)- et le (*D*)-tryptophane et a permis de mettre en évidence que **28-Cu** et **29-Cu** ont une affinité plus élevée pour le (*D*)-tryptophane. Dans le cas de **29-Cu** cette affinité est encore plus grande et peut atteindre un ratio d'adsorption de 3,3 : 1 après un court laps de temps.

Par la suite, des essais ont été réalisés, avec les MOFs **30-Cu** et **31-Cu** pour séparer des molécules aminées ou dérivées d'amides. Les tests d'adsorption, suivit par HPLC après un protocole précis, de la *sec*-butylamines par **30-Cu** ont conduit à une séparation négligeable des deux énantiomères. Cependant, **31-Cu** préfère très légèrement la (*S*)-*sec*-butylamine avec un excès énantiomérique de 3% ee.

Les expériences de séparation avec l' α -methylbenzylamine et de la *N-sec*-butyl benzamide, suivies par HPLC avec un protocole particulier, ont de nouveau révélé des valeurs d'excès énantiomériques faibles. Les raisons pouvant expliquer de tels résultats sont, i) l'utilisation d'un solvant faiblement polaire ce qui diminuerait ainsi la capacité des molécules à pénétrer dans les cavités, ii) la présence de cycles aromatiques, par définition peu flexibles, ce qui peut perturber la pénétration des molécules invitées dans les cavités.

L'utilisation de ces réseaux moléculaires pour la séparation pourrait être plus efficace en les utilisant en tant que phase stationnaire. En effet, les données récoltées indiquent que la séparation est d'ordre cinétique, et que plus le temps d'immersion est court, plus le ratio de reconnaissance est élevé.

Ces travaux concernant la séparation énantiomérique à l'aide de matériaux chiraux et poreux ne sont qu'un début ; un approfondissement conséquent doit être effectué. Pour continuer en ce sens, deux projets sont envisageables : 1) changer de molécules à séparer ; des dérivés chiraux d'amines, d'alcool ou d'amines allyliques pourraient être de parfaits candidats pour ce type d'expérience, 2) changer la nature des MOFs utilisés.

- 1 S. C. Daubner, T. Le and S. Wang, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2011, **508**, 1–12.
- 2 T. Fukuwatari and K. Shibata, *Int. J. Tryptophan Res.*, 2013, **6s1**, IJTR.S11588.
- 3 Slominski Andrzej, Semak Igor, Pisarchik Alexander, Sweatman Trevor, Szczesniewski Andre and Wortsman Jacobo, *FEBS Lett.*, 2002, **511**, 102–106.
- 4 W. M. Pardridge and W. H. Oldendorf, *Biochim. Biophys. Acta*, 1975, **401**, 128–136.
- 5 W. H. Oldendorf, *Exp. Eye Res.*, 1977, **25**, 177–190.
- 6 M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Keßeler, R. Stürmer and T. Zelinski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 788–824.
- 7 L. A. Nguyen, H. He and C. Pham-Huy, *Int. J. Biomed. Sci. IJBS*, 2006, **2**, 85–100.
- 8 S. C. STINSON, *Chem. Eng. News Arch.*, 2001, **79**, 79–97.
- 9 H.-U. Blaser, G. Hoge, B. Pugin and F. Spindler, in *Handbook of Green Chemistry*, American Cancer Society, 2010, pp. 153–203.
- 10 M. Heitbaum, F. Glorius and I. Escher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 4732–4762.
- 11 C. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman and J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156–181.
- 12 P. McMorn and G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2004, **33**, 108.
- 13 T. J. Ward and K. D. Ward, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 626–635.
- 14 L. H. Easson and E. Stedman, *Biochem. J.*, 1933, **27**, 1257–1266.
- 15 K. Kodama, H. Kanai, Y. Shimomura and T. Hirose, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **2018**, 1726–1729.
- 16 V. A. Davankov, *J. Chromatogr. A*, 1994, **666**, 55–76.
- 17 Y. Zhao, G. Woo, S. Thomas, D. Semin and P. Sandra, *J. Chromatogr. A*, 2003, **1003**, 157–166.
- 18 T. Sohajda, E. Varga, R. Iványi, I. Fejős, L. Szente, B. Noszál and S. Béni, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2010, **53**, 1258–1266.
- 19 Z. Zhang, M. Wu, R. Wu, J. Dong, J. Ou and H. Zou, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 3616–3622.
- 20 K. Huang, X. Zhang and D. W. Armstrong, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 5261–5273.
- 21 M. Steensma, N. J. M. Kuipers, A. B. D. Haan and G. Kwant, *Chirality*, 2006, **18**, 314–328.
- 22 K. Yannakopoulou, D. Mentzafos, I. M. Mavridis and K. Dandika, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1996, **35**, 2480–2482.
- 23 H.-Y. Li, G.-K. Jia, F. Zeng, S.-S. Tang and G.-C. Ou, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.*, 2018, **644**, 449–453.
- 24 Y. Peng, T. Gong, K. Zhang, X. Lin, Y. Liu, J. Jiang and Y. Cui, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 4406.
- 25 J. Liu, F. Wang, Q.-R. Ding and J. Zhang, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 12520–12522.

CHAPITRE III :

Synthèse de tectons et de polymères de coordination mono- ou tridimensionnels

I) INTRODUCTION.....	117
1) LES RESEAUX MOLECULAIRES A BASE DE METAUX ALCALINO-TERREUX.....	117
2) LES RESEAUX MOLECULAIRES A BASE DE ZIRCONIUM	120
II) CONCEPTION ET VOIES DE SYNTHESE DES LIGANDS ORGANIQUES	122
1) CHOIX DES FONCTIONNALISATIONS DES LIGANDS.....	123
2) VOIES DE SYNTHESE DES LIGANDS	124
III) FORMATION DES RESEAUX DE COORDINATION ET DESCRIPTION STRUCTURALE	127
1) RESEAU MOLECULAIRE OBTENU AVEC LE LIGAND 38 ET DU $\text{Cd}(\text{SCN})_2$	127
2) RESEAU OBTENU AVEC LE LIGAND 41 ET UN SEL DE $\text{Cu}(\text{II})$	130
3) RESEAUX OBTENUS AVEC LES LIGANDS 41 ET 42 ET DES SELS DE $\text{Ca}(\text{II})$ ET $\text{Mg}(\text{II})$	132
a) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand 41 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	132
b) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand 42 et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	134
4) RESEAUX OBTENUS AVEC LE TECTON 45 ET DES SELS DE $\text{Zr}(\text{IV})$	137
5) RESEAUX OBTENUS AVEC LES LIGANDS 47 ET DES SELS DE $\text{Zr}(\text{IV})$	139
IV) CONCLUSION	140

I) INTRODUCTION

Ce troisième chapitre est centré sur la formation de réseaux moléculaires à partir de ligands bis-chélates et de sels métalliques variés. Les ions métalliques utilisés sont Cd(II), Cu(II), Mg(II), Ca(II) et Zr(IV).

1) Les réseaux moléculaires à base de métaux alcalino-terreux

Les polymères de coordination formés à partir de sels de calcium et de magnésium sont peu étudiés, ceci étant dû au manque de prédictibilité des réseaux obtenus à partir de ces sels, lié à leur acidité, leur grand rayon atomique et leur capacité à avoir un nombre de coordinations variées.^{1,2} Ces réseaux moléculaires constitués de métaux alcalino-terreux restent malgré tout très attractifs grâce à leur faible coût et à leur biocompatibilité. Des réseaux moléculaires au magnésium ont été utilisés pour des applications telles que le stockage^{3,4} et la catalyse⁵, le transport⁶ ou la détection.⁷

L'un des premiers exemples de réseau moléculaire formé à partir de nœuds métalliques au Mg a été décrit par l'équipe du Pr. Long en 2005.⁸ Ils ont obtenu un polymère de coordination par assemblage d'un ligand organique portant deux groupements acides carboxylique (acide 2,6-naphtalènedicarboxylique) et du sel métallique $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (**Figure 95**). Un changement de la structure cristalline a été observé lors de l'activation sous vide de ce composé, mais une immersion dans le diéthylformamide (solvant de cristallisation) permet de retrouver la structure initiale. Fondé sur ces observations, cette équipe a étudié la capacité de ce polymère de coordination à adsorber des molécules de gaz en effectuant des mesures de BET et elle a ainsi pu en déterminer une surface spécifique de $190 \text{ m}^2/\text{g}$. Elle a ensuite exploré la capacité de ce réseau moléculaire à adsorber préférentiellement O_2 et H_2 par rapport à N_2 et CO (**Figure 95**).

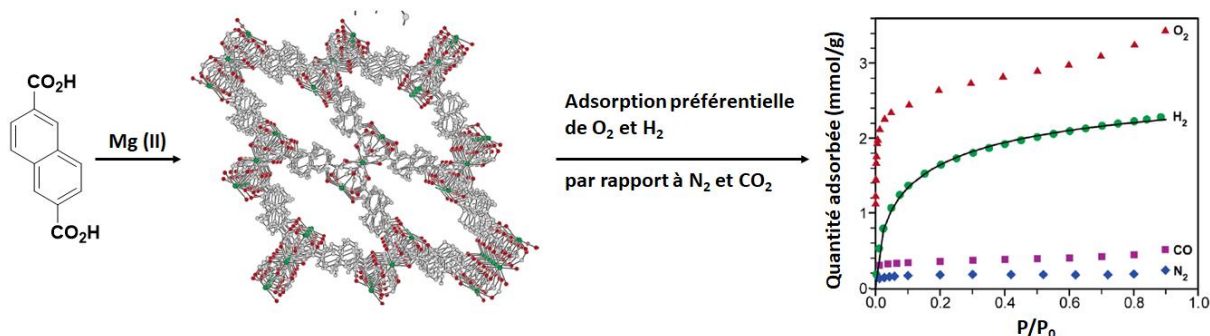


Figure 95: Voie de synthèse du réseau moléculaire au magnésium et les isothermes d'adsorption de O₂, H₂, N₂ et CO montrant le préférence pour O₂ et H₂ réalisé par Pr. Long & al.⁸

Seul un nombre restreint de réseaux moléculaires chiraux au magnésium a été reporté, jusqu'à présent, dans la littérature.⁹⁻¹¹

L'équipe du Pr. Banerjee a synthétisé en 2010 deux polymères de coordination homochiraux à base de magnésium (**Figure 96**).⁹ Ces réseaux moléculaires sont formés par l'association de ligands organiques achiraux avec des sels de Mg(II) par résolution spontanée. La porosité constante de ces réseaux moléculaires a été étudiée par des mesures d'adsorption de gaz. Une fois cette propriété prouvée, ils se sont attelés à démontrer la capacité de ces réseaux moléculaires à adsorber préférentiellement CO₂ et H₂ par rapport à N₂ ; les isothermes d'adsorption de chacun de ces gaz ont donc été mesurés (**Figure 96**).

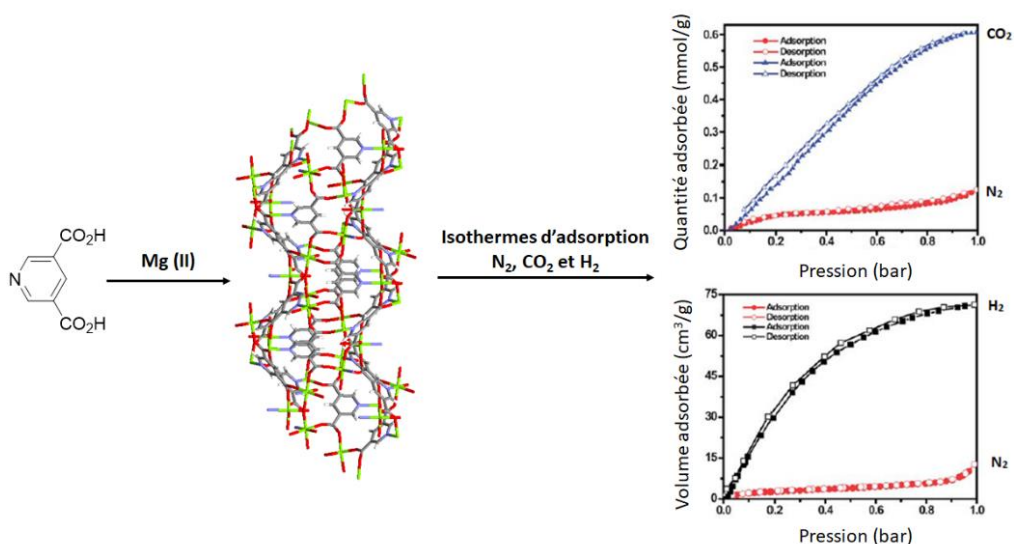


Figure 96: Voie de synthèse d'un réseau moléculaire homochiral synthétisé par Pr. Banerjee & al. et ses isothermes d'adsorption de N₂, CO₂ et H₂ montrant les adsorptions préférentielles de CO₂ et H₂.⁹

Les exemples de réseaux moléculaires à base de Ca(II) sont plus rares que ceux à base de magnésium.^{12–15} Le premier réseau moléculaire obtenu en utilisant des sels de Ca(II), l'a été par le groupe du Pr. Elsegood en 1999.¹⁶ Peu d'applications pour ces polymères de coordination ont été reportées dans la littérature, seuls quelques exemples de transport^{17–19}, de catalyse²⁰ ou de stockage^{21,22} ont été décrits.

En 2013, l'équipe du Pr. Serre a étudié l'utilisation d'un MOF au calcium dans le transport de NO et son relargage *via* la biodégradation du réseau moléculaire.¹⁹ Le ligand organique utilisé pour la formation du polymère de coordination a également été choisi en tenant compte de sa biocompatibilité, ainsi un dérivé de l'azobenzène a été utilisé. L'isotherme d'adsorption de NO a été réalisé. L'absence d'un plateau lors de l'adsorption de NO sur un intervalle de pression de 0 à 1 bar indique que celle-ci n'est pas complète (**Figure 97**). Cette observation peut être confirmée en comparant la quantité de NO adsorbée (0.8 mmol.g⁻¹) et le nombre théorique d'ion Ca²⁺ dont la sphère de coordination n'est pas complète (4.6 mmol.g⁻¹). Il serait peut-être possible d'augmenter la quantité de NO adsorbé en augmentant la pression lors de l'adsorption. Bien que la quantité de NO adsorbé dans le MOF, soit inférieure à celle reportée pour des MOF à base de Ni ou de Co²³ par exemple, ce composé présente un avantage majeur de par sa nature non-toxique et sa capacité à relargué NO, au cours du temps, à une concentration biologiquement tolérable (**Figure 97**).

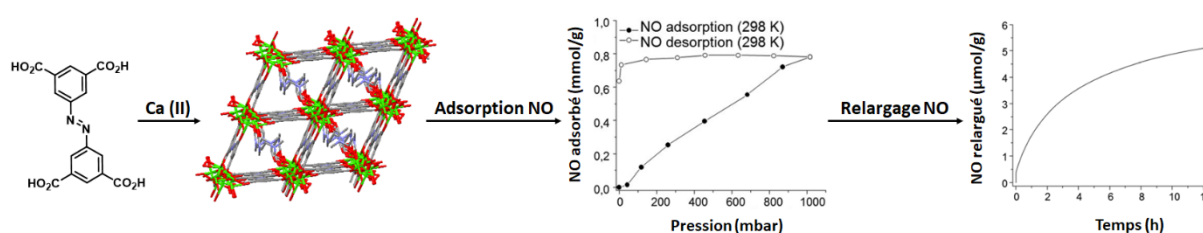


Figure 97: Voie de synthèse du réseau moléculaire au Ca obtenu par le Pr. Serre & al., l'isotherme d'adsorption de NO et la quantité de NO relargué en fonction du temps dans des conditions physiologiques.¹⁹

2) Les réseaux moléculaires à base de zirconium

Les réseaux moléculaires sont généralement construits à partir d'ions métalliques cationiques bivalents. L'utilisation d'ions métalliques de plus haute valence pour la formation de réseaux moléculaires restent encore assez peu explorée. Etant donnée leur plus grande densité de charge ces ions métalliques peuvent facilement former des hydroxydes ou des oxydes métalliques, rendant ainsi le processus de cristallisation plus compliqué à contrôler. Malgré cet inconvénient, les réseaux formés d'ions métalliques de haute valence sont intéressants pour leur grandes stabilités thermiques et chimiques.²⁴

Cette partie se concentrera essentiellement sur les réseaux moléculaires constitués de nœuds métalliques au zirconium. La robustesse des réseaux moléculaires est généralement due à leur partie inorganique et à la force des liaisons présente entre le centre métallique et les composés organiques. La majorité des MOFs thermiquement stables se dégrade entre 350 et 400 °C alors que les polymères de coordination à base de zirconium sont, en général, stables au-delà de 500 °C.^{25,26} Une autre différence majeure entre les réseaux moléculaires constitués d'ions métallique bivalents et les polymères de coordination au zirconium se situe au niveau de leur stabilité chimique. En effet, la plupart des MOFs se dégradent rapidement en étant exposés à l'humidité ambiante ou en milieu aqueux.²⁷ Cette différence provient de la capacité du zirconium à se lier à un plus grand nombre de ligands empêchant la coordination de molécules d'H₂O sur le centre métallique et augmentant ainsi leur résistance aux conditions aqueuses.²⁸

Cette grande robustesse permet ainsi d'utiliser ces réseaux moléculaires pour de nombreuses applications, telles que la catalyse²⁹⁻³³, le stockage^{25,34}, la séparation^{35,36} ou dans le domaine de la santé.^{37,38} Leur résistance chimique permet également d'être aisément fonctionnalisés lors de modifications post-synthétiques³⁹⁻⁴¹ permettant ainsi de leur conférer de nouvelles propriétés.

Le premier exemple de polymère de coordination fabriqué à l'aide de nœuds métalliques au zirconium a été publié par le Pr. Lillerud en 2008 (**Figure 98**).⁴² Ce polymère de coordination a été obtenu par assemblage d'acide téréphtalique et de sels de Zr(IV). Le réseau

moléculaire obtenu est constitué de cluster de Zr de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, dont les ions Zr(IV) forment un octaèdre. Chaque face triangulaire de cet octaèdre est coiffée d'atomes d'oxygène de type $\mu_3\text{-O}$ et $\mu_3\text{-OH}$. Les atomes de zirconium sont pontés les uns aux autres par les groupements carboxylates de ligands organiques. Les clusters métalliques sont chacun liés à douze autres clusters menant à la formation d'un réseau moléculaire.

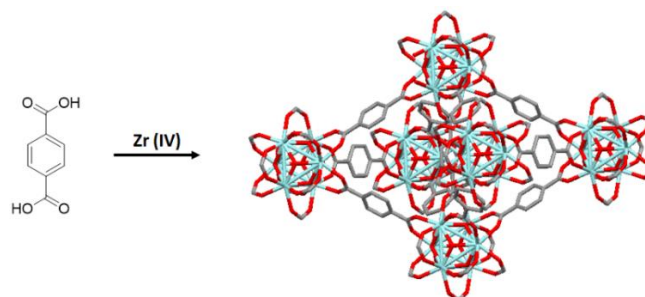


Figure 98: Portion de la structure cristalline construite par assemblage de l'acide téréphthalique et d'ion Zr (IV) obtenue par le Pr. Lillerud & al.⁴²

Un exemple d'utilisation d'un réseau moléculaire au zirconium a été décrit par le groupe du Pr. Bradshaw. A l'aide de modifications post-synthétiques il leur a été possible d'obtenir un réseau moléculaire stable sur une plage de pH allant de 1 à 12.⁴³ Cette propriété est rare pour les polymères de coordination à base d'ion Zr^{4+} , ils sont généralement très résistants aux conditions acides mais pas aux conditions basiques. En partant du dérivé UiO-66- NH_2 et en le faisant réagir avec du 1-méthylindole (ind), il leur a été possible d'obtenir le dérivé UiO-66- $\text{N}=\text{N-ind}_{1h}$. Cette résistance aux conditions aussi bien acides que basiques leur a permis de mesurer la fluorescence de ce réseau à différents pH (**Figure 99**). Les spectres de fluorescence reportés dans la publication permettent d'observer une augmentation de la bande de fluorescence du réseau moléculaire à 430 nm lors de l'élévation du pH ; il serait alors possible d'utiliser un tel réseau pour la détection de variation de pH.

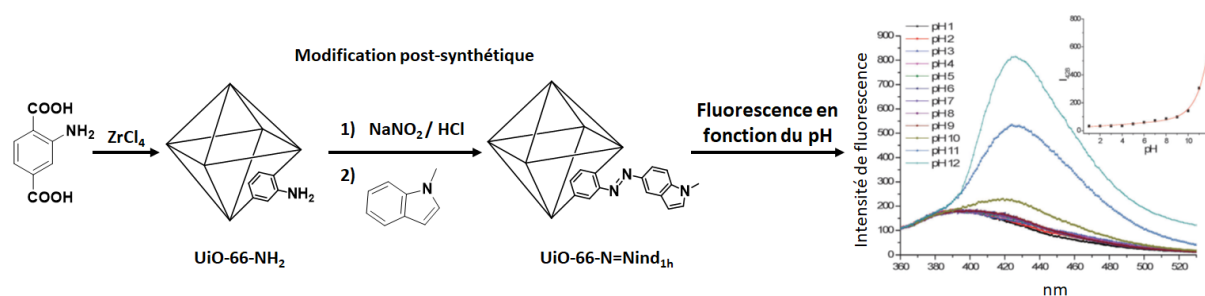


Figure 99: Schéma représentant la modification post-synthétique du réseau UiO-66- NH_2 en UiO-66- $\text{N}=\text{Nind}_{1h}$ et ses propriétés de fluorescence en fonction du pH.⁴³

Les travaux présentés dans ce chapitre décrivent la formation de réseaux moléculaires au magnésium ou au calcium par association avec des tectons organiques chiraux ou non. Il sera étudié l'influence de la longueur des chaînes latérales de ces ligands sur les structures obtenues. Des réseaux moléculaires à base de zirconium, de cuivre ou de cadmium sont également décrits.

II) CONCEPTION ET VOIES DE SYNTHESE DES LIGANDS ORGANIQUES

Les ligands exposés dans cette partie portent tous deux fonctions acides carboxyliques positionnées de manière divergente afin de permettre la formation de réseaux moléculaires (**Figure 100**). Il sera expliqué dans la suite de cette partie comment ces ligands organiques ont été conçus ainsi que les voies de synthèses menant à leur formation.

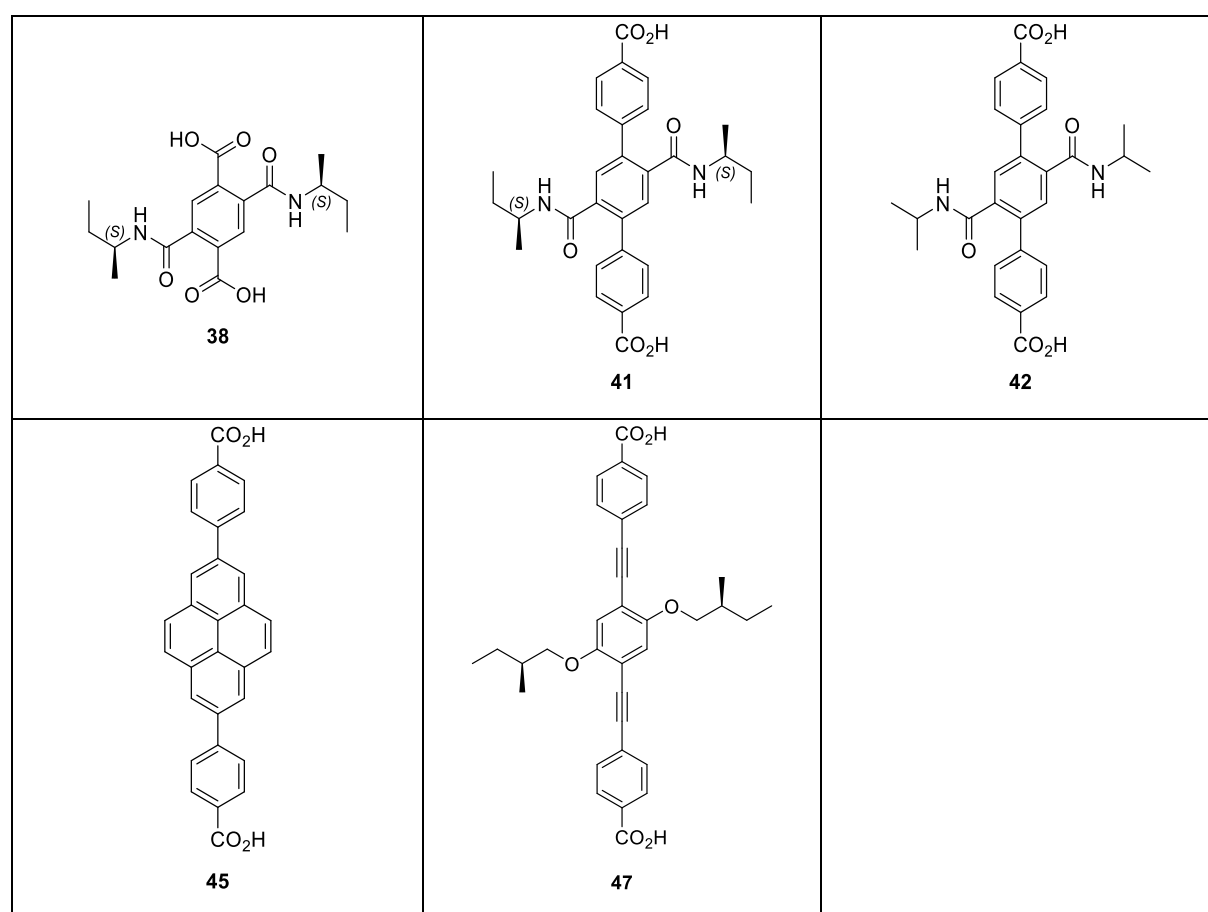


Figure 100: Représentations schématiques des ligands ciblés

1) Choix des fonctionnalisations des ligands

Dans ce chapitre, quatre types de ligands, différents les uns des autres par la longueur de leur squelette, sont décrits et utilisés pour la formation de réseaux de coordination :

- Le premier ligand étudié est un dérivé de l'acide téréphtalique. Il est constitué d'un groupement phényl portant deux groupements acides carboxyliques (**Figure 101**). Les positions 2 et 5 du groupement phényl seront fonctionnalisés par des fonctions amides chirales.

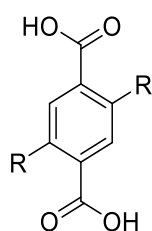


Figure 101: Représentation schématique du squelette du composé dérivé de l'acide téréphtalique.

- Deux autres ligands, synthétisés pour ces travaux, sont constitués d'un squelette formé de trois groupements phényl (**Figure 102**). Le groupement phényl central sert de support à la fonctionnalisation de ces ligands sur ses positions 2 et 5. Les sites de coordination seront portés par les groupements phényl terminaux.

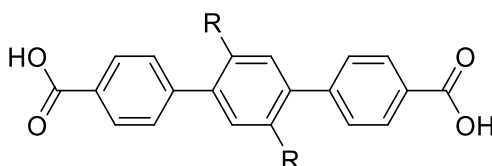


Figure 102: Représentation schématique du squelette des composés formé de trois groupements phényles.

- Le troisième ligand présenté dans ce chapitre est constitué de deux groupements phényles et d'un groupement pyrène (**Figure 103**). Les groupements phényles sont liés au pyrène utilisant ses positions 2 et 7.

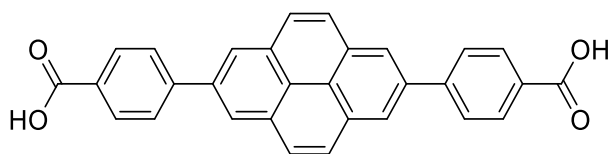


Figure 103: Représentation schématique du squelette du ligand portant un groupement pyrène.

- Le dernier composé est formé de trois groupements phényles, chacun espacé par un groupement éthyne (Figure 104). Comme pour les ligands précédemment décrits, le groupement phényle central est fonctionnalisé sur ses positions 2 et 5 et les groupements phényles terminaux portent les groupements acides carboxyliques permettant la coordination.

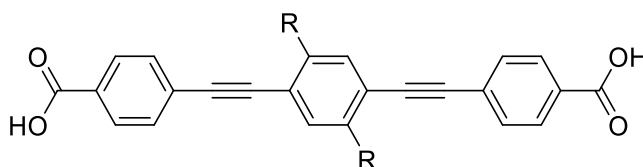


Figure 104: Représentation schématique du squelette du composé formé de trois groupements phényles et deux groupements éthyne.

Afin de pouvoir étudier ces composés à l'état solide par diffraction des rayons X, les chaînes latérales ont été choisies pour n'apporter qu'un encombrement faible. La présence de chaînes trop longues pourrait empêcher la formation de matière cristalline due, par exemple, à la trop grande flexibilité ou à la gêne stérique apportée.

La suite de cette partie décrit avec précision les voies de synthèse utilisées pour la formation des différents tectons.

2) Voies de synthèse des ligands

Le dérivé de l'acide téréphtalique a pu être obtenu en une étape de synthèse. Le dianhydride pyromélique et la (*S*)-*sec*-butylamine ont été mis en solution dans le THF menant à la formation du produit **38** avec un rendement de 45% (Figure 105).

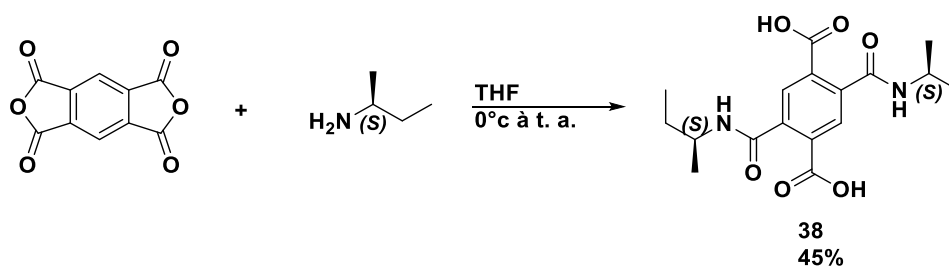


Figure 105: Voie de synthèse du dérivé de l'acide téréphthalique **38**.

Les molécules dont le squelette est formé de trois groupements phényles ont été obtenues selon la même méthode que celle décrite dans le chapitre 1. Les composés dibromés **13** et **17** ont été utilisés lors d'une réaction de couplage de Suzuki avec l'ester boronique-4-éthylester pinacol pour mener à la formation des molécules **39** et **40** avec des rendements respectifs de 88 et 70% (**Figure 106**). Enfin, une réaction de saponification a permis d'obtenir les diacides **41** et **42** avec des rendements, respectivement, de 81 et 70% (**Figure 106**).

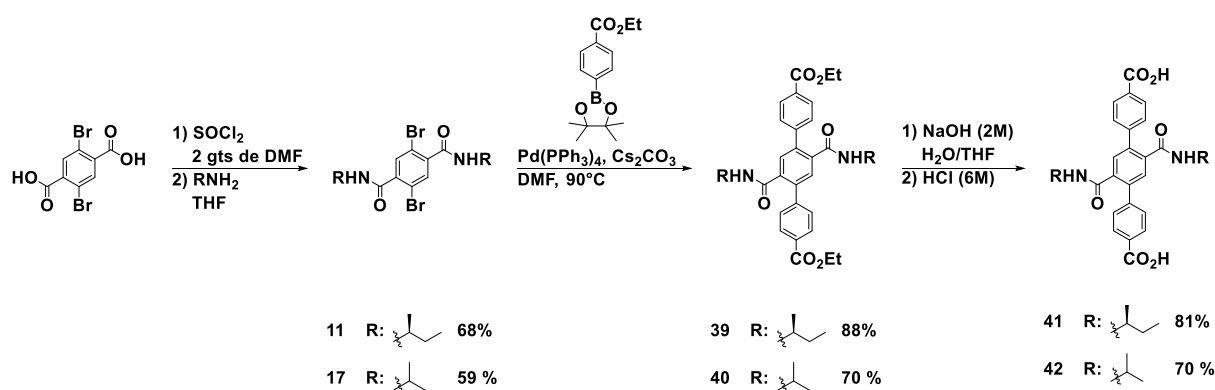


Figure 106: Voie synthèse des composés **41** et **42**.

Afin d'obtenir le dérivé pyrène portant deux acides carboxylique, une étape préalable de fonctionnalisation du pyrène par des esters boroniques a été nécessaire. Pour ce faire, une réaction de boration catalysée par un complexe d'iridium est effectuée sur le pyrène et mène à la formation du composé **43** avec un rendement de 87%. Une réaction de couplage de Suzuki entre le composé **43** et le 4-bromobenzoate d'éthyl a conduit à la formation du composé **44** avec un rendement de 24%. Enfin une réaction de saponification a permis d'obtenir le composé **45** de manière quantitative (**Figure 107**).

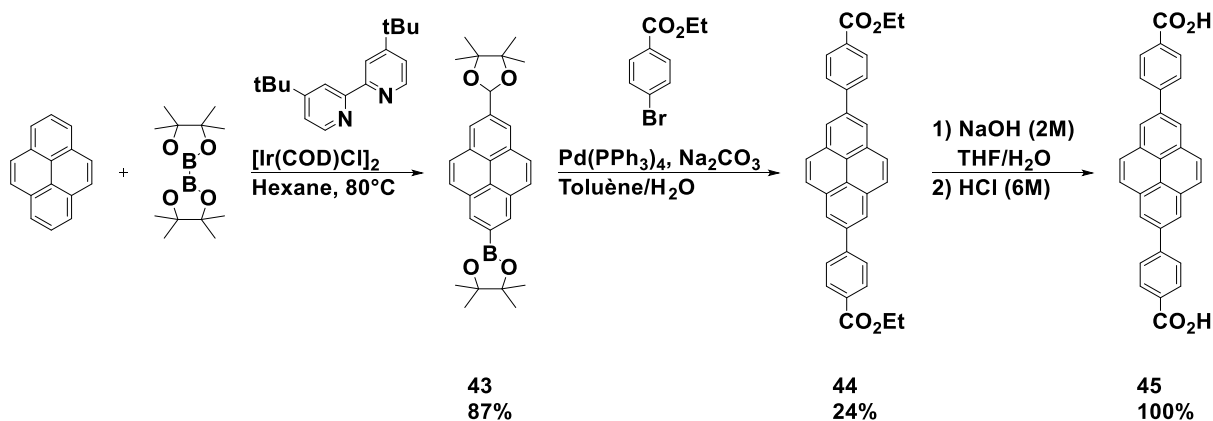


Figure 107: Voie de synthèse du composé **45**.

La molécule composée de trois groupement phényles chacun séparé par des fonctions ethynyls a pu être obtenue en partant de l'acide 2,5-dibromotéréphtalique. L'intermédiaire dibromé **8** a été obtenu en utilisant le même procédé que celui exposé dans le chapitre 1. Le composé **8** a été engagé dans une réaction de couplage de Sonogashira avec le 4-éthynylbenzoate d'éthyle pour mener à la formation du composé **46** avec un rendement de 35 % (Figure 108). Une réaction de saponification a ensuite été réalisée sur ces composés pour obtenir **47** avec un rendement de 73% (Figure 108).

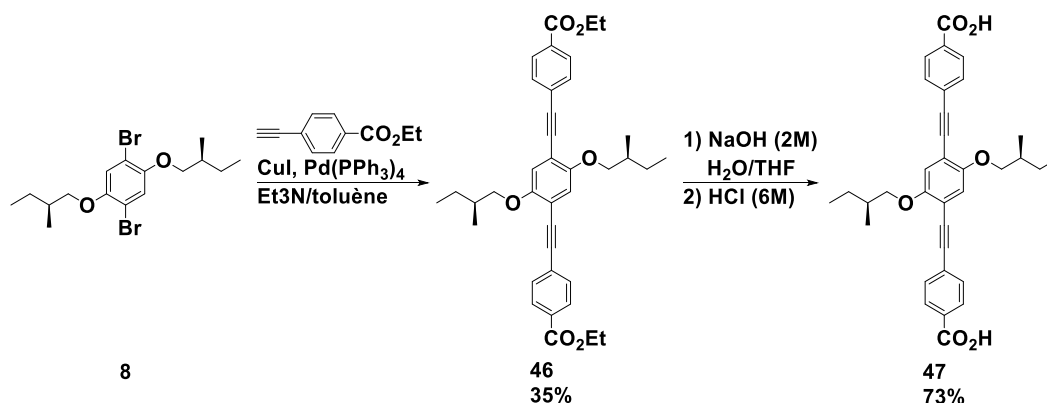


Figure 108: Voie de synthèse des composés **47**.

Une fois ces molécules obtenues, des tests de cristallisation avec différents sels métalliques ont été effectués. La prochaine partie traite des réseaux moléculaires obtenus à partir de chacun des cinq ligands présentés ci-dessus.

III) FORMATION DES RESEAUX DE COORDINATION ET DESCRIPTION STRUCTURALE

Cette partie présente les méthodes ayant permis d'obtenir des polymères de coordination avec les ligands **38**, **41**, **42**, **45** et **47** associés à différents sels métalliques, par exemple, des sels de cadmium, de cuivre ou de zirconium et de la description de ceux-ci. Les premiers tests de cristallisation à avoir été entrepris et ayant menés à la formation de réseaux moléculaires sont : l'association du ligand **38** avec un sel de Cd(II) et l'association du ligand **41** avec un sel de Cu(II). Ce sont les premières structures décrites dans cette partie.

1) Réseau moléculaire obtenu avec le ligand **38** et du $\text{Cd}(\text{SCN})_2$

La technique de diffusion lente a été utilisée pour l'obtention d'un réseau de coordination. Cette méthode consiste à solubiliser le tecton organique dans quelques millilitres de solvant. Cette solution est placée dans un tube fin, puis une solution, contenant les sels métalliques choisis, est délicatement déposée au-dessus⁴⁴ (**Figure 109**). Pour que cette méthode puisse être mise en œuvre, il faut que le solvant dans lequel est solubilisé le ligand et le solvant contenant les sels métalliques soient miscibles. Pour ralentir la diffusion, il est possible de placer entre les deux phases une petite couche d'un mélange de solvant ne contenant ni ligands, ni sels métalliques ; on parle de solution tampon (**Figure 109**).

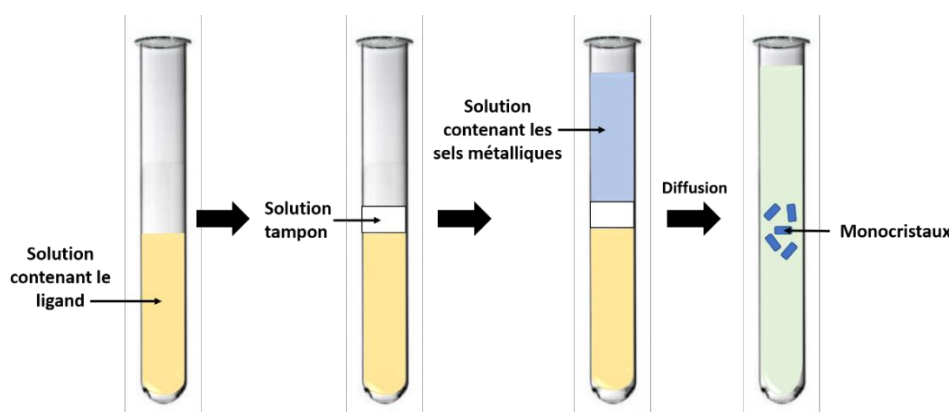
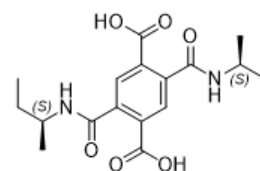
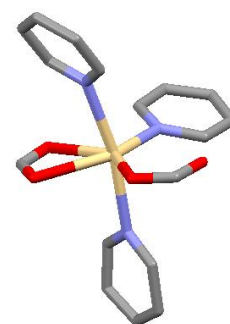


Figure 109: Représentation schématique de la méthode de cristallisation par diffusion lente.

En se basant sur des travaux déjà réalisés au laboratoire⁴⁵, il a été possible d'obtenir des monocristaux en dissolvant le ligand **38** dans de la pyridine et en faisant diffuser lentement une solution de sels de cadmium, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, solubilisés dans du méthanol. Les monocristaux, incolores, ont pu être analysés par diffraction des rayons X et leur structures déterminées.

Le réseau moléculaire, de formule $\text{C}_{70}\text{H}_{20}\text{Cd}_2\text{N}_5\text{O}_{10}$, obtenu est un réseau de coordination 1-D qui cristallise dans un système **triclinique**, dans un groupe d'espace **P1**, que l'on nommera **38-Cd**. Il est constitué du ligand **38**, d'ions métalliques Cd^{2+} , de molécules de pyridines et de méthanol issus des solvants.

La sphère de coordination du métal (**Figure 110**) est constituée d'une fonction carboxylate chélatante et d'une fonction acide carboxylique mono-coordinant appartenant à deux tectons **38** différents. Elle est complétée par trois molécules de pyridines menant ainsi à la formation d'une unité monomérique adoptant la géométrie octaédrique déformée. Les distances Cd-O entre le centre métallique et les oxygènes de la fonction carboxylate chélatante, sont de 2,44 Å et 2,55 Å alors que la liaison Cd-O formée entre l'ion $\text{Cd}(\text{II})$ et la fonction carboxylate mono-coordinant est de 2,23 Å. La longueur des liaisons Cd-N formées entre les pyridines des positions apicales et le centre métallique est de 2,46 Å, alors que celle entre le cadmium et la troisième pyridine est de 2,29 Å. La déformation de l'octaèdre résulte de l'angle de la fonction chélatante, O-Cd-O, de 52,2°.



*Figure 110: Noeud métallique du réseaux moléculaire **38-Cd**.*

Ce motif se répète au sein de la structure, le ligand **38** est complètement déprotoné. Dans le motif, il y alternance d'un ligand chélatant et d'un ligand ne coordinant l'ion métallique Cd^{2+} que par l'un des atomes d'oxygène de chacun de ses groupements carboxylate (**Figure 111**).

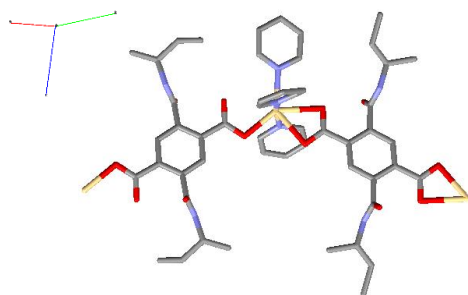


Figure 111: Portion de structure montrant les deux types de ligand **38** présents dans la structure.

La répétition de ce motif mène à la formation d'un réseau moléculaire 1-D de type zigzag (**Figure 112**).

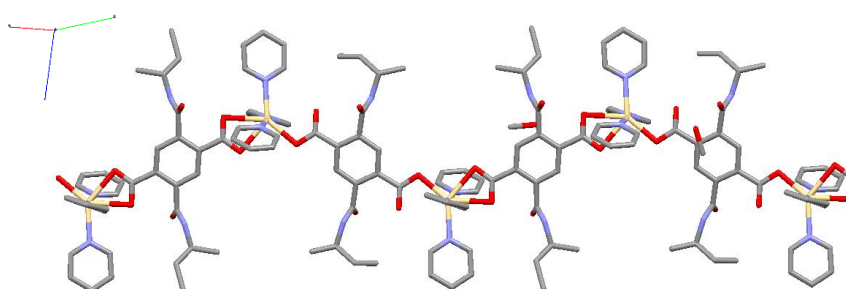


Figure 112: Portion de la structure cristalline montrant le réseau monodimensionnel.

L'empilement entre les fils 1-D (**Figure 113b**) est dû à deux interactions, tout d'abord, des interactions π - π entre des pyridines avec une distance de 3,84 Å. La deuxième interaction est de type liaison hydrogène. En effet, des molécules de méthanol lient par liaisons hydrogène les fonctions amides des chaînes latérales les unes aux autres. L'atome d'azote d'une des fonctions amides partage son hydrogène avec une molécule de méthanol en créant une liaison NH-O d'une longueur de 2,98 Å. Cette même molécule de méthanol, partage son hydrogène avec l'oxygène d'un amide voisin *via* une liaison OH-O ($d = 2,68$ Å) (**Figure 113a**).

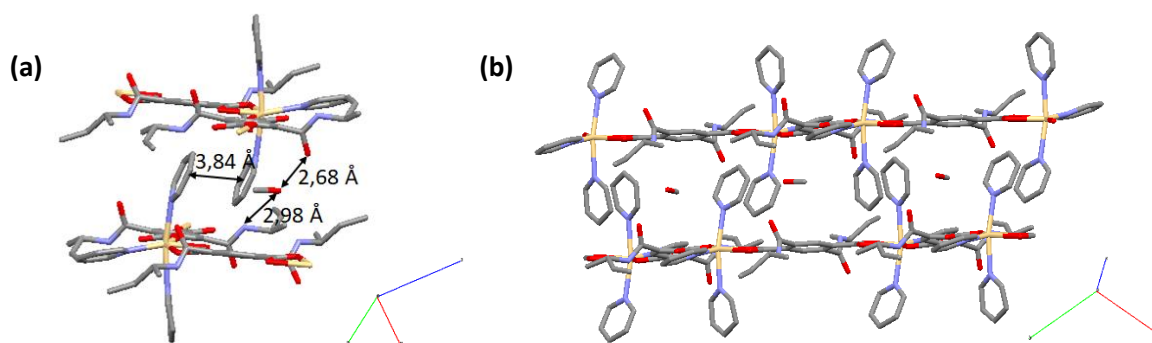
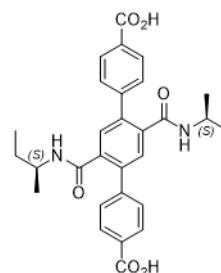


Figure 113: Portion de structure montrant les liaisons H et les interactions permettant l'empilement des réseaux monodimensionnels (a) et l'empilement qui en découle (b).

2) Réseau obtenu avec le ligand **41** et un sel de Cu(II)



Il a été possible d'obtenir un réseau moléculaire 1-D en associant le ligand **41** avec un sel métallique de Cu(II), Cu(SCN)₂. Le composé **41** a été mis en solution dans la pyridine puis une solution de sel de cuivre dans le méthanol a lentement diffusé au travers de cette solution menant à la formation de monocristaux bleus. Ces monocristaux ont pu être analysés par DRX et la structure du polymère de coordination résolue.

Le réseau moléculaire, de formule C₂₅H₂₀CuN₂O₆, est constitué du ligand **41**, de sel de Cu(II) et de molécules de pyridines provenant du solvant. Le polymère de coordination est monodimensionnel et cristallise dans un système **monoclinique**, dans un système cristallin **C2**, que l'on nommera **41-Cu**.

Le nœud métallique (**Figure 114**) est constitué de deux fonctions carboxylate chélatantes provenant de deux tectons **41** différents. La sphère de coordination du cuivre est complétée par deux molécules de pyridine. La géométrie adoptée par le sel de Cu(II) est de type octaédrique fortement déformé. Cette déformation est due aux angles O-Cu-O de 51,8° imposés par la chélation des groupements carboxylate. Les distances Cu-O sont de 1,92 et 2,76 Å et les distances Cu-N sont 1,98 et 2,01 Å.

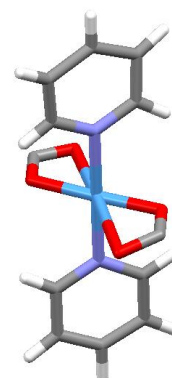


Figure 114: Nœud métallique de la structure **42-Cu**.

Le fil monodimensionnel est formé par l'interconnexion des nœuds métalliques par les ligands di-coordinants avec la distance Cu-Cu la plus courte de 19,43 Å (**Figure 115**).

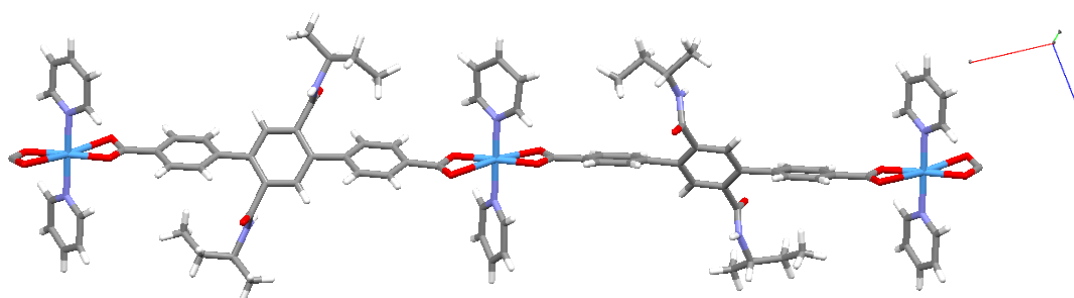


Figure 115: Portion de structure montrant le fil monodimensionnel obtenu par l'assemblage du ligand **42** et de sels de Cu(II).

L'empilement entre les différents brins est dû à la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes latérales du ligands **41**. Les fonctions amides de deux ligands adjacents se lient en formant une liaison hydrogène NH-O d'une longueur de 2,31 Å (**Figure 116**).

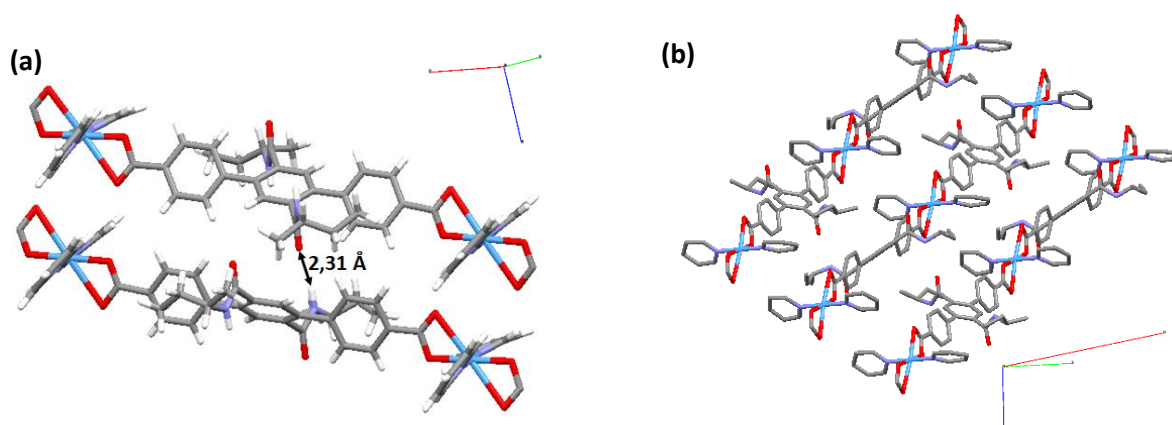


Figure 116: Portion de la structure **42-Cu** montrant les liaisons hydrogène permettant l'empilement des réseaux monodimensionnels (a) et l'empilement qui en découle (b).

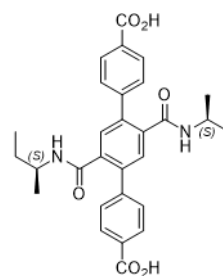
Les travaux des chapitres précédents et la littérature reportent de nombreuses structures réalisées en conditions solvothermales, au cuivre dont les nœuds métalliques sont constitués de dimères de cuivre.^{46–51} Dans les conditions douces⁴⁵, les nœuds métalliques obtenus sont des monomères de cuivre, comme le confirme la structure cristalline du polymère de coordination **41-Cu** obtenue dans les mêmes conditions. La comparaison de ces résultats permet de supposer que les conditions mises en œuvre, pour la formation de réseaux moléculaires à base de cuivre, influent sur la nucléarité du nœud métallique. Dans des conditions dures, en température et sous pression, les nœuds métalliques formés seraient polynucléaires, alors qu'en conditions douces, à température ambiante, les nœuds métalliques seraient des monomères.

Les réseaux exposés dans la partie suivante ont été obtenus en utilisant des sels de métaux alcalino-terreux $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. La méthode pour les obtenir ainsi que leurs structures, déterminées par diffraction des rayons X, seront discutées.

3) Réseaux obtenus avec les ligands **41** et **42** et des sels de $\text{Ca}(\text{II})$ et $\text{Mg}(\text{II})$

a) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand **41** et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Un réseau moléculaire à base de calcium a été obtenu par solubilisation du ligand **41** et de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dans DMF dans un pilulier fermé. La solution a été chauffée à 100 °C pendant 48 heures. Puis par filtration, les monocristaux incolores ont pu être isolés. Leurs structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux.



Le réseau moléculaire, de formule $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{CaN}_2\text{O}_8$, incolore obtenu en associant le tecton **41** avec $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ est un polymère de coordination tridimensionnel qui cristallise dans un système **orthorhombique**, dans un groupe d'espace chiral **$P2_12_12_1$** , que l'on nommera **41-Ca**. Il est constitué du ligand **41**, d'ions métalliques Ca^{2+} et de molécules d' H_2O issues du solvant.

La sphère de coordination du $\text{Ca}(\text{II})$ est complétée par huit atomes d'oxygène menant à une géométrie de type dodécaèdre (**Figure 117**) connue pour l'atome de calcium.¹ Les distances Ca-O, entre les centres métalliques et les fonctions carboxylate, sont comprises entre 2,33 Å et 2,57 Å alors que les distances Ca-O entre l'ion calcium et les molécules d' H_2O sont de 2,39 et 2,42 Å. Ces distances sont comprises dans la gamme des distances Ca-O pour ce type de nœud.¹

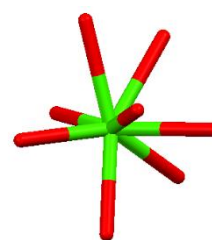


Figure 117: Sphère de coordination du calcium de géométrie dodécaédrique.

Deux des fonctions carboxylate présentes autour de l'ion $\text{Ca}(\text{II})$ sont chélatantes avec des angles O-Ca-O de 50,6° et 51,6°. Dans la structure **41-Ca**, les ions $\text{Ca}(\text{II})$ sont interconnectés par des groupements carboxylate, formant ainsi un motif Ca-COO pouvant être considéré

comme un *zigzag* selon l'axe *a* (**Figure 118**). Ces *zigzags* monodimensionnels peuvent être vu comme des SBUs (voir Introduction générale) reliées entre elles par les anions **41**²⁻.

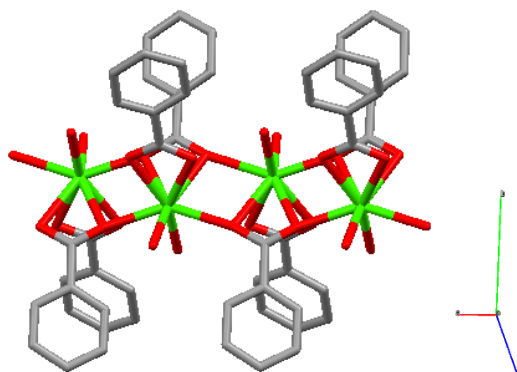


Figure 118: Portion de structure de **41-Ca** montrant le zigzag Ca-COO.

En regardant selon l'axe *a*, on constate que le réseau moléculaire **41-Ca** est constitué d'une grille 2-D montrant des canaux 1-D (**Figure 119a**). L'aspect tridimensionnel est apporté par l'axe en *zigzag* précédemment décrit (**Figure 119b**).

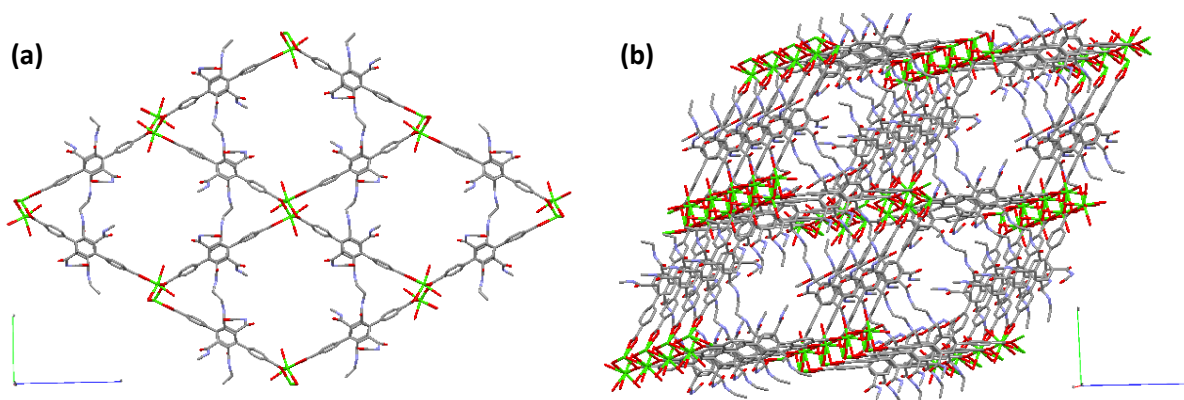


Figure 119: Portion de structure de **42-Ca** montrant la grille 2-D (a), et l'empilement 3-D obtenu grâce aux SBUs (b).

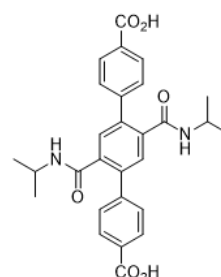
Un réseau moléculaire, nommé **41-Mg** de formule $C_{28}H_{34}MgN_2O_8$, a également pu être obtenu en assemblant le ligand **41** avec $Mg(NO_3)_2$, dans des conditions solvothermales dans DMF. Les monocristaux incolores ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux et leur structure résolue. Il a ainsi été possible de déterminer que **41-Ca** et **41-Mg** sont *iso*-structuraux.

Le volume disponible pour chacun des réseaux moléculaires a été calculé à l'aide du logiciel PLATON. Les réseaux de coordination **41-Ca** et **41-Mg** ont respectivement un volume

disponible de 2095 et 2026 Å³, ce qui correspond, dans les deux cas, à approximativement 44% du volume de l'unité asymétrique. Théoriquement ces polymères de coordination sont donc poreux. La confirmation de leur porosité *via* des mesures de BET pourrait être intéressante, puisque, généralement, les réseaux moléculaires obtenus à partir de calcium ne sont pas poreux.¹⁹

b) Réseaux moléculaires obtenus à partir du ligand **42** et Ca(NO₃)₂ ou Mg(NO₃)₂

L'association du tecton **42** et de Ca(NO₃)₂ en conditions solvothermales dans DMF a mené à la formation de monocristaux incolores. Leurs structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux.



Le polymère de coordination **42-Ca**, de formule C₆₅H₇₁Ca₂N₇O₁₆, qui découle de l'assemblage du composé **42** et du sel de Ca(II), est tridimensionnel et cristallise dans un système **triclinique**, dans un groupe d'espace **P-1**. Il est constitué du ligand **42**, d'ions métalliques Ca²⁺ et de molécules de DMF.

La géométrie adoptée par les ions Ca²⁺ est de type octaédrique (**Figure 120**) et sa sphère de coordination est complétée par six atomes d'oxygène. Deux types de sphères de coordination autour d'ion Ca²⁺ sont présents au sein de la structure. Un ion Ca²⁺ est entouré de quatre atomes d'oxygène provenant de groupements carboxylate et de deux molécules de DMF (**Figure 121**). La sphère de coordination du deuxième ion Ca²⁺ est complétée par les atomes d'oxygène de quatre

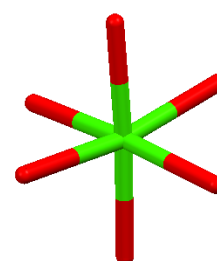


Figure 120: Sphère de coordination des ion Ca²⁺ de géométrie octaédrique

groupements carboxylate, d'une molécule de DMF et le dernier provient d'une molécule d'H₂O (**Figure 121**). Les longueurs de liaison Ca-O, formées entre l'ion métallique et les oxygène des fonctions carboxylate, sont comprises entre 2,27 et 2,32 Å, alors que pour les liaisons Ca-O, présentes entre les atomes d'oxygène des molécules de DMF et l'ion Ca²⁺ la distance interatomique est de 2,35 et 2,40 Å. La longueur de la liaison Ca-O reliant la molécule d'H₂O au centre métallique est de 2,30 Å. Les angles O-Ca-O sont compris entre 86,2° et 94,8°.

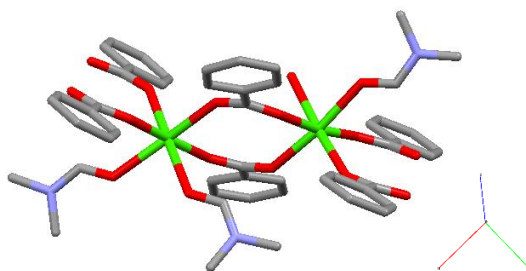


Figure 121: Portion de la structure de **42-Ca** montrant les deux types d'ion Ca^{2+} .

Dans la structure **42-Ca**, les deux types d'ion Ca^{2+} sont reliés l'un à l'autre par des groupements carboxylate COO^- . Cet arrangement sous forme de fil monodimensionnel (**Figure 122**) peut être considéré comme des briques de construction secondaire (SBUs) à part entière reliées entre elles par les anions **42²⁻**.

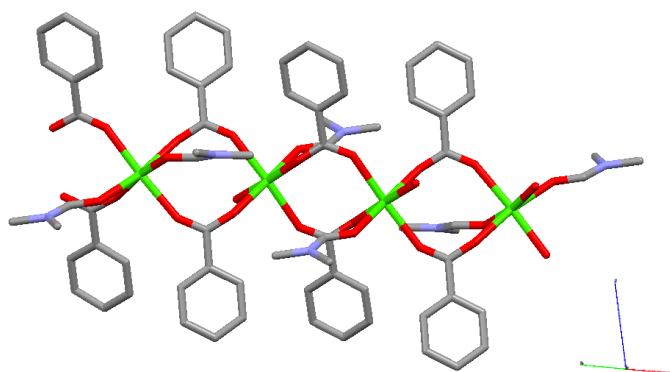


Figure 122: Portion de structure de **42-Ca** montrant le fil monodimensionnel formé par l'enchaînement différents ions Ca^{2+} .

Le réseau est constitué des grilles 2-D (**Figure 123a**) reliées entre elles par les SBUs précédemment décrites donnant l'aspect tridimensionnel à la structure (**Figure 123b**).

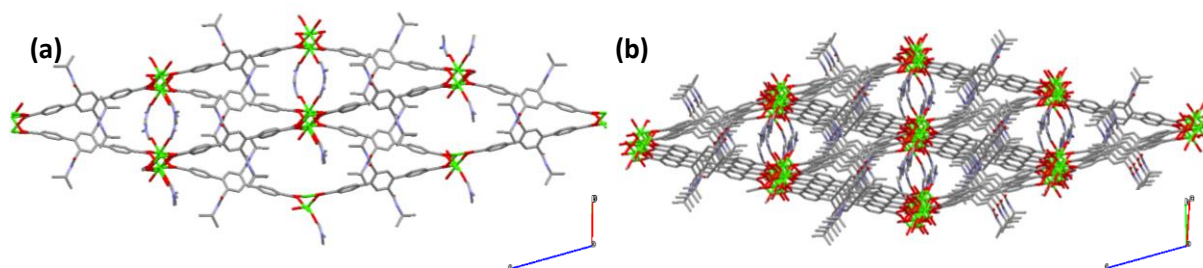


Figure 123: Portions de la structure **42-Ca** montrant une grille bidimensionnelle (a) et une vision du réseau 3D.

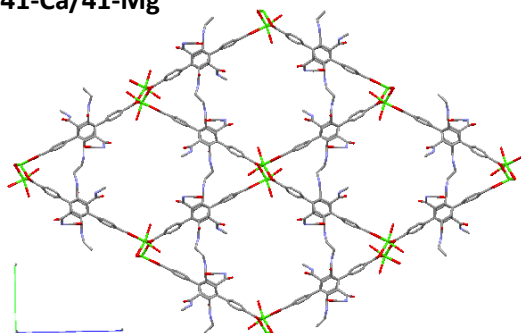
On peut remarquer la présence de liaisons hydrogène entre les chaînes latérales des différents ligands reliant l'hydrogène porté par l'azote d'une fonction amide à l'oxygène d'une fonction amide d'un ligand voisin. Ces liaisons NH-O ont une distance de 2,94 Å.

Il a été possible d'obtenir des monocristaux incolores en assemblant le ligand **42** avec un sel de Mg(II), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, désigné par **42-Mg**. La structure a pu être résolue par diffraction des rayons X sur monocristal et il a ainsi été possible de déterminer l'*iso*-structuralité de **42-Ca** et **42-Mg**.

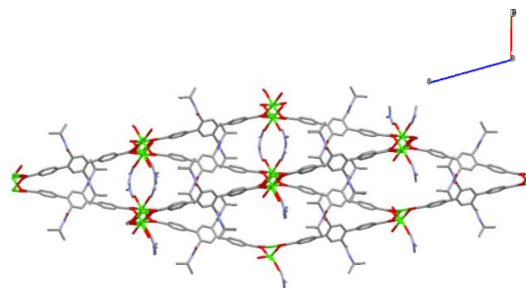
Le volume disponible pour chacun des deux réseaux moléculaires a été calculé en utilisant le logiciel PLATON.⁵² Les volumes disponibles pour **42-Mg** et **42-Ca** sont respectivement de 167 et 165 Å³ correspondant, dans les deux cas, approximativement à 5% du volume de l'unité asymétrique.

Bien que les polymères de coordination **41-Ca/41-Mg** et **42-Ca/42-Mg** aient été obtenus dans les mêmes conditions de cristallisation, on peut noter une nette différence structurale (**Figure 124**).

41-Ca/41-Mg



42-Ca/42-Mg



*Figure 124: Portions des structures de **41-Ca** et **41-Mg** (à gauche) et de **42-Ca** et **42-Mg** (à droite).*

Comme cela a été décrit dans l'introduction, le calcium et le magnésium peuvent arborer des sphères de coordination variées. Ces composés en sont le parfait exemple, puisque la sphère de coordination des centres métalliques de **41-Ca** et **41-Mg** est complétée par 8 atomes d'oxygène (**Figure 125a**) alors que les ions métalliques dans les composés **42-Ca** et **42-Mg** sont entourés de 6 atomes d'oxygène (**Figure 125b**).



Figure 125: Portions des structures cristallines de **41-Ca/41-Mg** (a) et **42-Ca/42-Mg** montrant la sphère de coordination des ions métalliques.

Il est aussi à noter que, contrairement à **42-Ca** et **42-Mg**, les chaînes latérales, des tectons **42**, dans **41-Ca** et **41-Mg**, n'interagissent pas entre elles par liaisons hydrogène. Cette différence peut être due à l'encombrement stérique apporté par le carbone supplémentaire présent sur les chaînes du ligand **41**.

Cette différence structurale a des conséquences importantes sur le volume disponible dans les réseaux moléculaires. Les polymères de coordination **41-Ca** et **41-Mg** sont, d'après les calculs effectués avec PLATON, poreux alors que **42-Ca** et **42-Mg** ne le sont pas.

4) Réseaux obtenus avec le tecton **45** et des sels de Zr(IV)

Un réseau moléculaire 3-D incolore, **45-Zr**, a été obtenu par l'assemblage du ligand **45** avec ZrCl_4 en présence d'acide acétique en tant que modulateur. La cristallisation a été réalisée dans le DMF en conditions solvothermales. Les monocristaux incolores obtenus ont pu être analysés par diffraction des rayons X et leurs structures résolues. Le réseau moléculaire obtenu avec le tecton **45** cristallise dans un système **cubique**, dans un groupe d'espace ***Fd-3m***. Le réseau est constitué des tectons **45** et d'ion métallique Zr^{4+} .

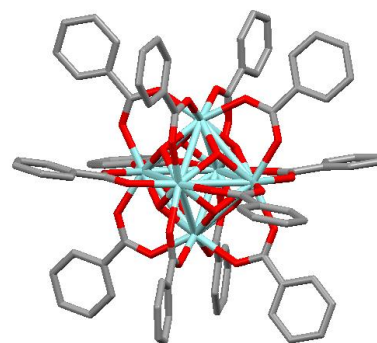
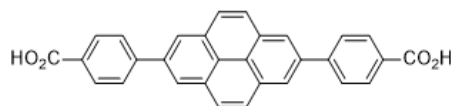


Figure 126: Portion de structure de **45-Zr** montrant le cluster de Zr présent dans la structure.

Les nœuds métalliques, pouvant être considérés comme une SBU, sont des clusters de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (**Figure 126**). Les atomes de zirconium forment un octaèdre dont les faces triangulaires sont coiffées par un atome d'oxygène tridentate $\mu_3\text{-O}$, avec une distance Zr-O de 2,14 Å.

Chacun des sommets de l'octaèdre, formé par les atomes de zirconium, est relié par des groupements carboxylate pontants avec des liaisons Zr-O de 2,21 Å.

Chaque SBU est relié à douze autres SBUs *via* les ligands **45** (Figure 127) sous leur forme déprotoné.

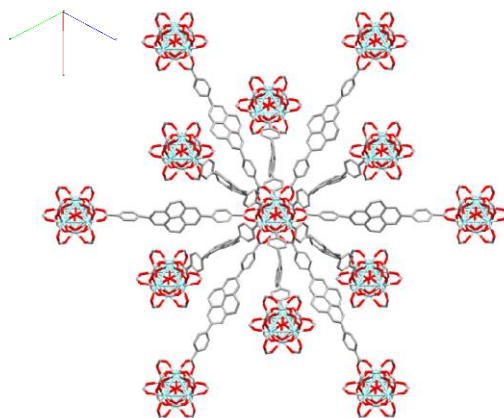


Figure 127: Portion de la structure de **45-Zr** montrant le lien entre chaque SBU.

La répétition de ce motif dans les trois directions de l'espace mène à la formation d'un réseau moléculaire tridimensionnel de type dodécaèdre. Le réseau **45-Zr** est interpénétré (Figure 128).

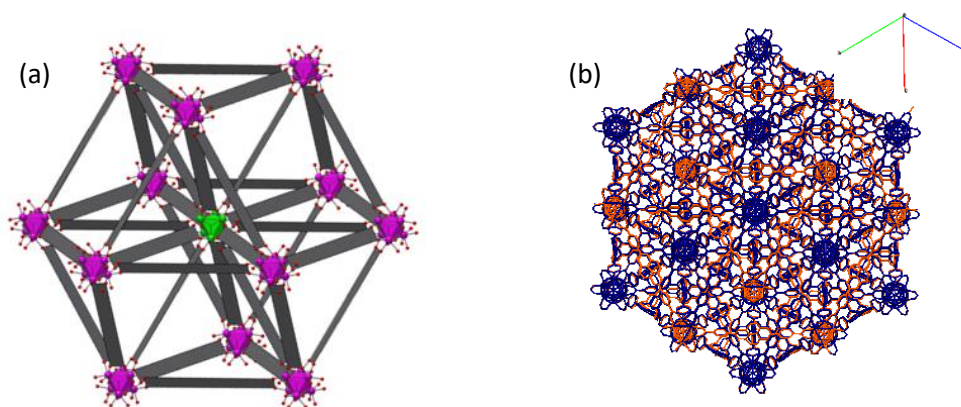
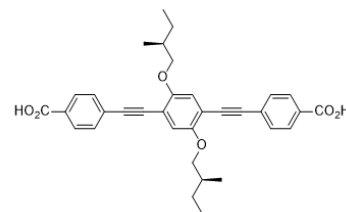


Figure 128: Portion de la structure de **45-Zr** montrant sa géométrie dodécaédrique (a) et l'interpénétration (b).

L'utilisation du logiciel PLATON a permis de déterminer théoriquement le volume disponible présent dans ces structures. L'espace vide présent dans **45-Zr** est de 35775 Å³ correspondant à 63 % de l'unité asymétrique.

5) Réseaux obtenus avec les ligands **47** et des sels de Zr(IV)

Un polymère de coordination 3-D incolore, **47-Zr**, a été obtenu par l'assemblage du ligand **47** avec ZrCl_4 en présence d'acide acétique en tant que modulateur dans des conditions de cristallisation solvothermales dans DMF. Les monocristaux incolores ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal et leurs structures résolues. Les polymères de coordination obtenus cristallisent dans un système **cubique**, dans un groupe d'espace **F4₁32**. Le réseau moléculaire est constitué du tecton **47** et d'ion métallique Zr^{4+} .



Les chaînes latérales du ligand **47** étant désordonnées au sein de la structure, celles-ci n'ont pas pu être résolues et n'apparaîtront donc pas dans les schémas de structure suivants.

Comme pour le réseau **45-Zr**, les nœuds métalliques sont des clusters de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Les atomes de zirconium forment un octaèdre dont les faces triangulaires sont coiffées par un atome d'oxygène tridentate $\mu_3\text{-O}$, avec une distance Zr-O de 2,14 Å. Les sommets de l'octaèdre, formé par les atomes de zirconium, sont reliés par des groupements carboxylate pontants avec des liaisons Zr-O de 2,30 Å (**Figure 129**).

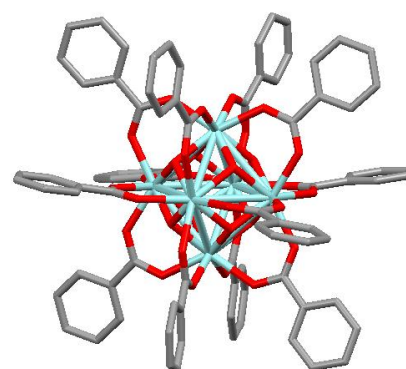


Figure 129: Portion de structure de **47-Zr** montrant le cluster de zirconium.

Chaque SBU est relié à douze autres SBUs *via* les ligands **47** (**Figure 130**) sous leur forme déprotonée.

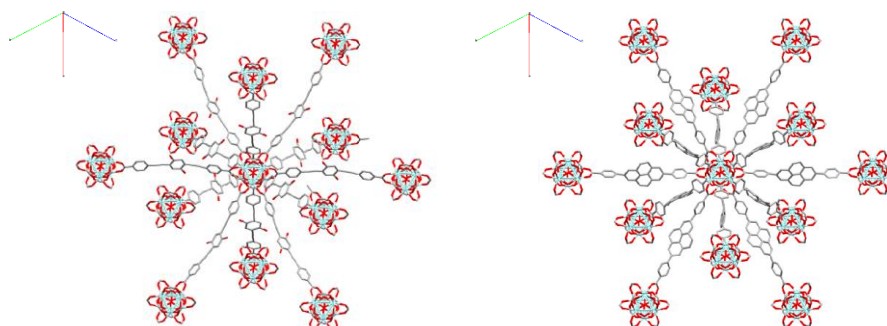


Figure 130: Portion de la structure de **47-Zr** (à gauche) montrant le lien entre chaque SBUs et comparaison avec **45-Zr** (à droite).

La répétition de ce motif mène à la formation d'un réseau tridimensionnel de type dodécaèdre. Le polymère de coordination **47-Zr** est, comme **45-Zr**, interpénétré (**Figure 131**).

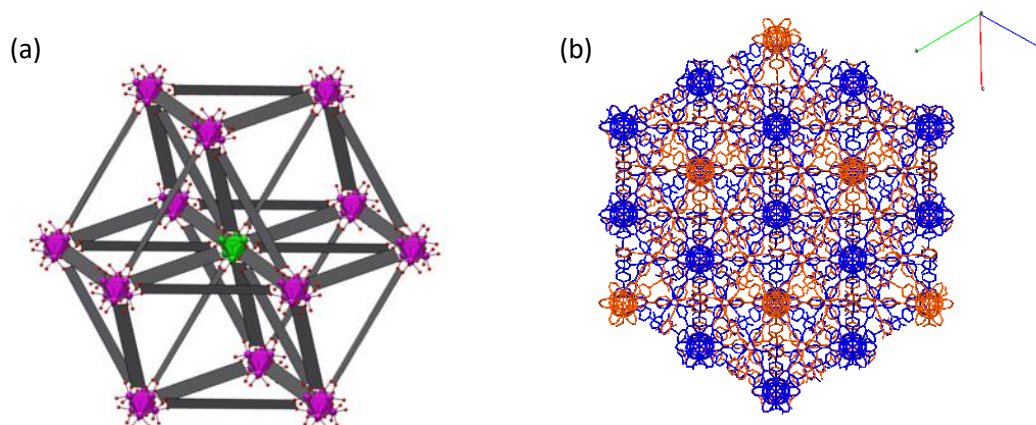


Figure 131: Portion de la structure de **47-Zr** montrant sa géométrie dodécaédrique (a) et l'interpénétration (b).

L'utilisation du logiciel PLATON a permis de déterminer théoriquement le volume disponible présent dans cette structure. L'espace vide présent dans **47-Zr** est de 42272 Å³ correspondant à 61% de l'unité asymétrique.

Les réseaux **45-Zr** et **47-Zr** cristallisent tous les deux dans des systèmes cristallins cubiques mais ne sont pas *iso*-structuraux. Les deux polymères de coordination sont semblables mais la présence de chaînes latérales chirales sur le tecton **47** mène à la formation d'une structure cristallisant dans un groupe d'espace chiral.

IV) CONCLUSION

Les travaux dans ce chapitre décrivent la conception et la synthèse de cinq nouveaux ligands organiques, trois d'entre eux sont chiraux et deux ne le sont pas. Leurs assemblages avec différents sels métalliques ont permis la formation de huit nouvelles structures cristallines

Les réseaux obtenus **41-Ca/41-Mg** et **42-Ca/42-Mg** sont nettement différents les uns des autres. La différence provenant de la présence d'un carbone supplémentaire sur la chaîne latérale des tectons, on peut en conclure que la gêne stérique apportée par celui-ci fait varier l'architecture de l'assemblage obtenu. Alors que les réseaux **42-Ca** et **42-Mg** ne semblent pas

poreux d'après le logiciel PLATON, les réseaux **41-Ca** et **41-Mg** semble l'être avec 44% du volume de leur unité asymétrique disponible. Des études expérimentales réalisées par des mesures de BET pourraient ainsi être intéressantes.

Des monocristaux ont pu être obtenus pour les assemblages de ligands **45** et **47** avec des sels de zirconium (IV). Leurs structures ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristaux. Bien que ces réseaux moléculaires soient interpénétrés, ils ont malgré tout une « porosité potentielle », respectivement, de 63% et 61% du volume de l'unité asymétrique disponible. L'étude de leur stabilité et de leur porosité par BET reste à effectuer.

- 1 A. K. Katz, J. P. Glusker, S. A. Beebe and C. W. Bock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 5752–5763.
- 2 A. M. Plonka, D. Banerjee and J. B. Parise, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 2460–2467.
- 3 Z. Bao, L. Yu, Q. Ren, X. Lu and S. Deng, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **353**, 549–556.
- 4 R. L. Siegelman, T. M. McDonald, M. I. Gonzalez, J. D. Martell, P. J. Milner, J. A. Mason, A. H. Berger, A. S. Bhowm and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 10526–10538.
- 5 S. Gadipelli, J. Ford, W. Zhou, H. Wu, T. J. Udovic and T. Yildirim, *Chem. – Eur. J.*, **17**, 6043–6047.
- 6 L. Cooper, T. Hidalgo, M. Gorman, T. Lozano-Fernández, R. Simón-Vázquez, C. Olivier, N. Guillou, C. Serre, C. Martineau, F. Taulelle, D. Damasceno-Borges, G. Maurin, Á. González-Fernández, P. Horcajada and T. Devic, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 5848–5851.
- 7 Z.-F. Wu, B. Tan, M.-L. Feng, A.-J. Lan and X.-Y. Huang, *J Mater Chem A*, 2014, **2**, 6426–6431.
- 8 M. Dincă and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9376–9377.
- 9 A. Mallick, S. Saha, P. Pachfule, S. Roy and R. Banerjee, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 9073.
- 10 K. C. Kam, K. L. M. Young and A. K. Cheetham, *Cryst. Growth Des.*, 2007, **7**, 1522–1532.
- 11 J. Zhang, S. Chen, H. Valle, M. Wong, C. Austria, M. Cruz and X. Bu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14168–14169.
- 12 S. Du, C. Ji, X. Xin, M. Zhuang, X. Yu, J. Lu, Y. Lu and D. Sun, *J. Mol. Struct.*, 2017, **1130**, 565–572.
- 13 C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, J. E. Warren, D. S. Wragg and R. E. Morris, *Solid State Sci.*, 2007, **9**, 455–458.
- 14 S. R. Marri, N. Chauhan, R. K. Tiwari, J. Kumar and J. N. Behera, *Inorganica Chim. Acta*, 2018, **478**, 8–14.
- 15 M. K. Kim, K.-L. Bae and K. M. Ok, *Cryst. Growth Des.*, 2011, **11**, 930–932.
- 16 S. H. Dale and M. R. J. Elsegood, *Acta Crystallogr. C*, 2003, **59**, m540–m542.
- 17 L.-Q. Wei, J.-Y. Lu, Q.-Q. Li, Y. Zhou, L.-L. Tang and F.-Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 2017, **78**, 43–47.
- 18 W. Gao, G. Wang, Y.-Z. Fan, S. Peng, C.-X. Chen, P. Zhang, L. Mao, Y. Xiong, X.-F. Mei, J.-J. Jiang and C.-Y. Su, *Inorg. Chem. Commun.*, 2018, **94**, 1–4.
- 19 S. R. Miller, E. Alvarez, L. Fradcourt, T. Devic, S. Wuttke, P. S. Wheatley, N. Steunou, C. Bonhomme, C. Gervais, D. Laurencin, R. E. Morris, A. Vimont, M. Daturi, P. Horcajada and C. Serre, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 7773–7775.
- 20 A. E. Platero Prats, V. A. de la Peña-O’Shea, M. Iglesias, N. Snejko, Á. Monge and E. Gutiérrez-Puebla, *ChemCatChem*, **2**, 147–149.
- 21 C.-T. Yeh, W.-C. Lin, S.-H. Lo, C.-C. Kao, C.-H. Lin and C.-C. Yang, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 1219–1222.
- 22 D. Banerjee, Z. Zhang, A. M. Plonka, J. Li and J. B. Parise, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 2162–2165.
- 23 A. C. McKinlay, B. Xiao, D. S. Wragg, P. S. Wheatley, I. L. Megson and R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10440–10444.
- 24 T. Devic and C. Serre, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 6097–6115.
- 25 H. R. Abid, H. Tian, H.-M. Ang, M. O. Tade, C. E. Buckley and S. Wang, *Chem. Eng. J.*, 2012, **187**, 415–420.
- 26 M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6632–6640.
- 27 J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler, K. L. Killops, M. A. Browe and J. J. Mahle, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 11922.
- 28 J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15834–15842.
- 29 F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock and D. E. De Vos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11465–11468.
- 30 D. Feng, Z.-Y. Gu, J.-R. Li, H.-L. Jiang, Z. Wei and H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10307–10310.
- 31 D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu and Z. Li, *Chem. – Eur. J.*, **19**, 14279–14285.
- 32 K. D. Nguyen, C. Kutzscher, F. Drache, I. Senkovska and S. Kaskel, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 1483–1489.

- 33 A. Shaabani, R. Mohammadian, S. E. Hooshmand, A. Hashemzadeh and M. M. Amini, *ChemistrySelect*, **2**, 11906–11911.
- 34 H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute, M. Tyagi, P. Chen, T. Yildirim and W. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, **135**, 10525–10532.
- 35 Z. S. Moghaddam, M. Kaykhaii, M. Khajeh and A. R. Oveisi, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **2018**, **194**, 76–82.
- 36 R. Shi, D. Lv, Y. Chen, H. Wu, B. Liu, Q. Xia and Z. Li, *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, **207**, 262–268.
- 37 X. Meng, B. Gui, D. Yuan, M. Zeller and C. Wang, *Sci. Adv.*, **2016**, **2**, e1600480.
- 38 Y. Zou, W. Zhang, H. Zhou, C. Fu, L. Tan, Z. Huang, X. Ren, J. Ren, X. Chen and X. Meng, *Chin. Chem. Lett.*, , DOI:10.1016/j.cclet.2018.06.016.
- 39 S. J. Garibay and S. M. Cohen, *Chem. Commun.*, **2010**, **46**, 7700–7702.
- 40 L. Garzón-Tovar, S. Rodríguez-Hermida, I. Imaz and D. Maspoch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**, 897–903.
- 41 M. Kandiah, S. Usseglio, S. Svelle, U. Olsbye, K. P. Lillerud and M. Tilset, *J. Mater. Chem.*, **2010**, **20**, 9848–9851.
- 42 J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**, 13850–13851.
- 43 J. Aguilera-Sigalat and D. Bradshaw, *Chem. Commun.*, **2014**, **50**, 4711–4713.
- 44 E. F. Chernova, A. S. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Mendeleev Commun.*, **2017**, **27**, 260–262.
- 45 A. S. Ovsyannikov, S. Ferlay, S. E. Solovieva, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Macroheterocycles*, **2017**, **10**, 147–153.
- 46 T. Tsuruoka, K. Mantani, A. Miyanaga, T. Matsuyama, T. Ohhashi, Y. Takashima and K. Akamatsu, *Langmuir*, **2016**, **32**, 6068–6073.
- 47 S. Wang, W. Deng, L. Yang, Y. Tan, Q. Xie and S. Yao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, **9**, 24440–24445.
- 48 P.-Z. Li, X.-J. Wang, J. Liu, H. S. Phang, Y. Li and Y. Zhao, *Chem. Mater.*, **2017**, **29**, 9256–9261.
- 49 J.-W. Zhang, M.-C. Hu, S.-N. Li, Y.-C. Jiang, P. Qu and Q.-G. Zhai, *Chem. Commun.*, **2018**, **54**, 1012–1015.
- 50 L.-H. Zhang, Y. Zhu, B.-R. Lei, Y. Li, W. Zhu and Q. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**, **94**, 27–33.
- 51 N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, K. V. Hecke, Z. A. K. Khattak, Z. Gaoke, M. Danish and F. Verpoort, *Catal. Sci. Technol.*, , DOI:10.1039/C8CY00579F.
- 52 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, **36**, 7–13.

CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés au cours de cette thèse se sont concentrés sur la formation de cristaux moléculaires, par le biais de liaisons de coordination. Pour obtenir ces réseaux moléculaires, il a fallu concevoir et synthétiser les tectons organiques servant ensuite de briques de construction. La plupart des ligands organiques présentés, sont des molécules chirales optiquement pures qui, par combinaison avec des ions métalliques variés, ont mené à la formation de polymères de coordination homochiraux. La génération de ces édifices a été abordée en utilisant deux techniques, la cristallisation par diffusion lente, ou la cristallisation en conditions solvothermales.

Dans le chapitre I, sont présentées les voies de synthèses suivies pour l'obtention des ligands chiraux optiquement purs, leur assemblage avec des ions métalliques pour la formation de réseaux moléculaires et les études des propriétés physico-chimiques de ces polymères de coordination. Les études menées sur les composés cristallins ont servi à déterminer l'influence des chaînes latérales, portées par les tectons organiques, sur la porosité des réseaux moléculaires obtenus.

La majorité des molécules chirales synthétisées ont été obtenues sous la forme de paires d'énantiomères (*RR* et *SS*). Ces ligands sont constitués d'un groupement phényl central, fonctionnalisé sur ses positions 1 et 4 par deux groupements phényl portant, chacun d'eux, deux fonctions acides carboxylique en positions 3' et 5'. Ces fonctions acides, une fois déprotonées, ont servi de sites de coordination pour l'obtention de réseaux moléculaires. Dans un premier temps, les cristallisations ont été réalisées entre les ligands organiques chiraux et le sel métallique $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ pour mener à la formation de réseaux moléculaires tridimensionnels. Ces polymères de coordination se sont malheureusement montrés instables lors de leur immersion dans le dichlorométhane, étape nécessaire à l'activation des cavités, et n'ont donc pas été étudiés de manière plus approfondie. La suite des travaux s'est alors portée sur la préparation de polymères de coordination au cuivre. L'association des molécules

organiques avec le sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a permis d'obtenir des cristaux moléculaires, dont les structures sont identiques, stables dans les conditions d'activation (**Figure 132**).

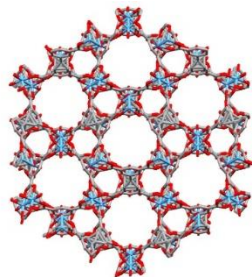


Figure 132: Portion des structures cristallines obtenues par l'association des ligands organiques avec le sel métallique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Des études physico-chimiques ont été réalisées sur ces composées. Dans un premier temps, des analyses thermogravimétriques ont permis d'en déterminer la stabilité thermique. Il a ainsi été possible de déterminer que ces composés se dégradent à une température de 325 °C. Puis, nous nous sommes intéressés à la porosité de chacun de ces composés. Pour ce faire, des analyses BET ont été réalisées pour les gaz N_2 et CO_2 . Les résultats de ces mesures ont démontré de nettes différences de valeurs de surfaces spécifiques entre chacun des réseaux moléculaires. Le nombre d'hétéroatomes présents sur les chaînes latérales des ligands organiques a une influence sur la surface spécifique. En effet, plus le nombre d'hétéroatomes est élevé plus la surface spécifique des réseaux moléculaires est faible. Il pourrait être intéressant de réaliser les mêmes expériences en faisant varier le squelette aromatique des ligands organiques pour déterminer si la fonctionnalisation des chaînes latérales influe également sur les valeurs de surfaces spécifiques d'autres architectures cristallines.

Une autre donnée intéressante, qui ressort des résultats présentés dans le chapitre I, est l'affinité inexistante pour N_2 des réseaux moléculaires formés à partir des ligands portant des groupements amides. Cette particularité pourrait être explorée au travers de techniques autres que la BET, par exemple pour la séparation de gaz.

Dans le chapitre II, les réseaux moléculaires au cuivre ont été utilisés pour des tests de séparations énantiomériques. A la lecture des résultats obtenus pour la séparation des énantiomères du tryptophane, par immersion des composés cristallins, il a été possible de déterminer que la séparation est faite de manière cinétique, l'un et l'autre des énantiomères

ne pénétrant pas à la même vitesse dans les cavités des réseaux moléculaires. Il serait intéressant d'effectuer des tests en utilisant les polymères de coordination en tant que phase stationnaire d'une colonne chromatographique pour exploiter cette caractéristique.

Les tests réalisés pour la séparation de dérivés azotés ont montré de très faibles taux de séparation. Un suivi par spectrométrie UV-Vis de leur adsorption a alors été réalisé, ce qui a permis de mettre en évidence un faible taux d'adsorption après un temps d'immersion de 24 heures. Il pourrait être intéressant d'effectuer des tests similaires avec d'autres molécules, de types dérivés d'alcools, dérivés halogénés, etc. Si ces composés sont adsorbés dans les cavités des polymères de coordination, deux perspectives pourraient alors être explorées : 1) la séparation de leurs énantiomères, 2) la séparation de composés organiques dans un mélange.

Dans le chapitre III, la formation de réseaux moléculaires résultant de la combinaison de tectons bis-chélatants avec des sels métalliques variés (Cd (II), Cu (II), Ca (II), Mg (II) ou encore Zr (IV)) a été discuté. Des architectures cristallines 1-D et 3-D ont pu être obtenues.

Deux réseaux moléculaires au calcium et deux au magnésium ont pu être construits par association de deux ligands structuralement très proches. Seule la présence d'un carbone supplémentaire sur les chaînes latérales d'un des ligands les distingue. Malgré cette faible différence entre les ligands, les réseaux obtenus sont très différents les uns des autres. La première dissimilitude se fait au niveau des nœuds métalliques et plus particulièrement au niveau de la sphère de coordination des métaux. La deuxième dissemblance se fait au niveau du volume vide accessible. En effet, les réseaux au calcium et au magnésium obtenus avec le ligand portant les chaînes latérales les plus longues présentent un volume disponible de 44% alors que ceux constitués du tecton à chaînes plus courtes ont un volume disponible de 5 %. Les exemples d'architectures cristallines au calcium poreuses étant rares, il serait alors intéressant de confirmer cette porosité par le biais de mesure BET.

PARTIE EXPERIMENTALE

I) GENERAL METHODS	149
II) MOLECULES SYNTHESIZED.....	152
III) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS	157
IV) PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS	173
V) CRYSTALLIZATION METHODS AND CRYSTALLOGRAPHIC DATAS.....	175
1) SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION DATA	175
2) POWDER X-RAY DIFFRACTION DATA.....	188

I) GENERAL METHODS

¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra were recorded at 25 °C on Bruker AV300 (300 MHz) Bruker AV400 (400 MHz) or Bruker AV500 (500 MHz) spectrometers in deuterated solvents with the residual solvent peak used as the internal reference (CDCl₃: 7.26 ppm for ¹H, 77.2 ppm for ¹³C; DMSO-d₆: 2.50 ppm for ¹H, 49.9 ppm for ¹³C).

The abbreviations for specifying the multiplicity of ¹H-NMR signals are defined as follows: s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublet, ddd = doublet of doublet of doublets, t = triplet, q = quadruplet, m = multiplet, br = broad. Coupling constants are given in Hertz and chemical shifts in ppm.

MS (Mass spectrometry) was performed at the "Service de Spectrométrie de Masse" of the University of Strasbourg. Low (**LRMS**) (positive and negative mode ESI: Electro Spray Ionization) were recorded on Thermoquest AQA Navigator® with time flight detector.

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

Polarimetric measurements were performed on a Perkin Elmer spectrometer (model 341) at a wavelength of 589 (Na). The [α]_D²⁰ values are measured at 20 °C and given in deg.cm².g⁻¹ and concentration are given in g/100ml.

UV-Vis spectrometry measurements were performed on a Perkin-Elmer Lambda 900 spectrophotometer in 1mm quartz cuvettes. Wavelength (λ) are given in nm. All solvents used were purchased as spectrometric grades.

Circular dichroism (CD) measurements were performed on a JASCO J-810 spectropolarimeter; Data were collected over a range of 260-350 nm, at scan speed 50 nm/min, bandwidth of 1 nm, data pitch of 1 nm and 8 accumulations were performed for each measurement. Samples were measured at 23 °C and at given concentration, using 1 mm path length cuvette (Starna Ltd.).

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

Differential Scanning Calorimetry (DSC) traces were recorded on a Mettler Toledo Stare DSC1 analysis system equipped with N₂ low temperature apparatus. The experiments were run under nitrogen atmosphere in standard 40 μ L Al pans. The samples were heated from 25 °C to 400 °C, at 10°C/min.

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

Crystallization method: All commercial solvents used for crystallization were of analytical grades and used without further purification.

For crystallization under solvothermal conditions, a solution of reagents contained into a sealed glass vial (height 5 cm, diameter 1.5 cm) was heated by means of a dry bath VWR digital heatblock.

Liquid-Liquid diffusions technics were conducted in glass crystallization tubes (height= 15 cm, diameter= 0.4 cm) at ambient temperature.

X-Ray diffraction: Single-crystal data were collected on a Bruker SMART CCD diffractometer with Mo-K α radiation at 173 K. The structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on *F*² using SHELXL-2014 with anisotropic thermal parameters for all non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model). The SQUEEZE command has been employed when disordered solvent molecules were present in structures, to account for the corresponding electron density.

XRPD Diffraction patterns: Powder X-ray diffraction (XRPD) data were recorded using a Bruker D8 AV diffractometer with Cu-K α radiation at room temperature. The radiation wavelength λ of the incident X-rays was 1,54 Å and a 2 θ range is from 5° to 30° was investigated.

Every samples studied by XRPD were first filtered from the solvent of crystallization, then washed with acetone, before running the analysis.

BET measurements: Nitrogen and carbon dioxide adsorption-desorption isotherms were measured at their respective condensing temperature (77 and 195 K) up to 1 bar using the ASAP 2020 Micromeritics analyzer. Nitrogen, carbon dioxide and methane adsorption-desorption isotherms up to 10 bars at 273 and 198 K were performed by using ASAP 2050 Micromeritics analyzer.

Activation of the samples were achieved by solvent exchange by immersing the compounds into CH₂Cl₂ for 24h before heating them at 100 °C under vacuum for 8h. The samples were degassed under high vacuum (2 μ mHg) and adequately thermally treated overnight before each measurement.

Surface area were calculated using Brunoeur, Emmettn Teller (BET) and Langmuir method.

The isosteric heat of adsorption (*Q*_{st}) values were determined from single-component isotherms using Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) and CO₂/N₂ ratio of 15:85 (mol:mol).

Vapor adsorption experiments: The vapor adsorption experiments have been conducted with a vacuum ramp using volumetric method.

The vacuum ramp present three volumes:

- Volume 1 can be filled with known pressure of a gas, measured by manometer 1. It is used as a temporary reserve of volatile substance that allows, through a Teflon tap that connect volume 1 to volume 2, to perform the gas expansion in the second volume (**Figure 133**).
- Volume 2 is measured by manometer 2. Volume 2 is connected to the sample holder through a Teflon Tap, that allows to realize the vapor adsorption (**Figure 133**).
- Volume 3 is the sample holder (**Figure 133**).

The experimental procedure used to realize the isotherm adsorption provides the loading of a known pressure of *sec*-butylamine in volume 2. To initiate the adsorption kinetics, the detector has been set up to take the pressure values every 5 seconds for twenty minutes. The pressure in the system has been measured by a BOC Edwards manometer (**Figure 133**). At the end of the twenty minutes, the equilibrium pressure value has been used to calculate the quantity of adsorbed molecules, knowing the initial weight of the MOF and the volume of the vial sample holder. The volume of the blank, previously measured, is subtracted to the sample volume.

MOFs samples where activated using solvent exchange by immersing them in CH₂Cl₂ for 24 h before heating them at 100 °C under vacuum for 8 h. The samples were degassed under high vacuum (2 μ mHg) and thermally treated overnight.

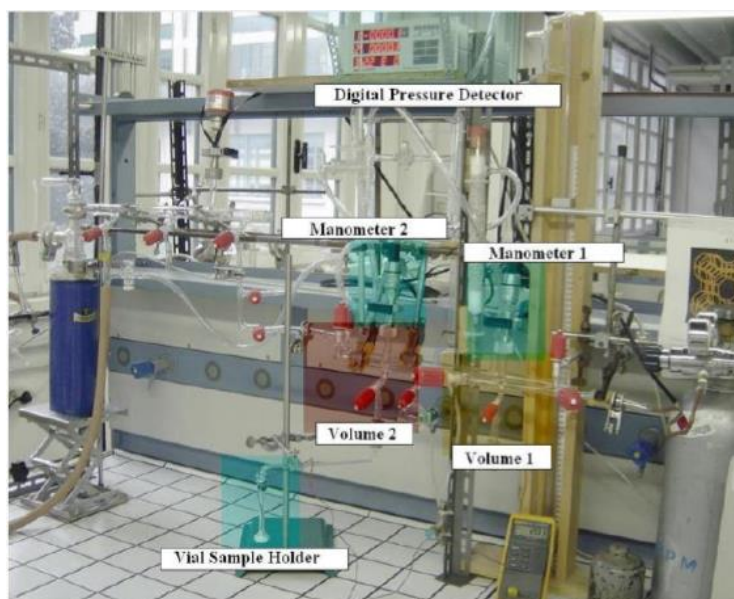


Figure 133: Manual isotherm measurement system.

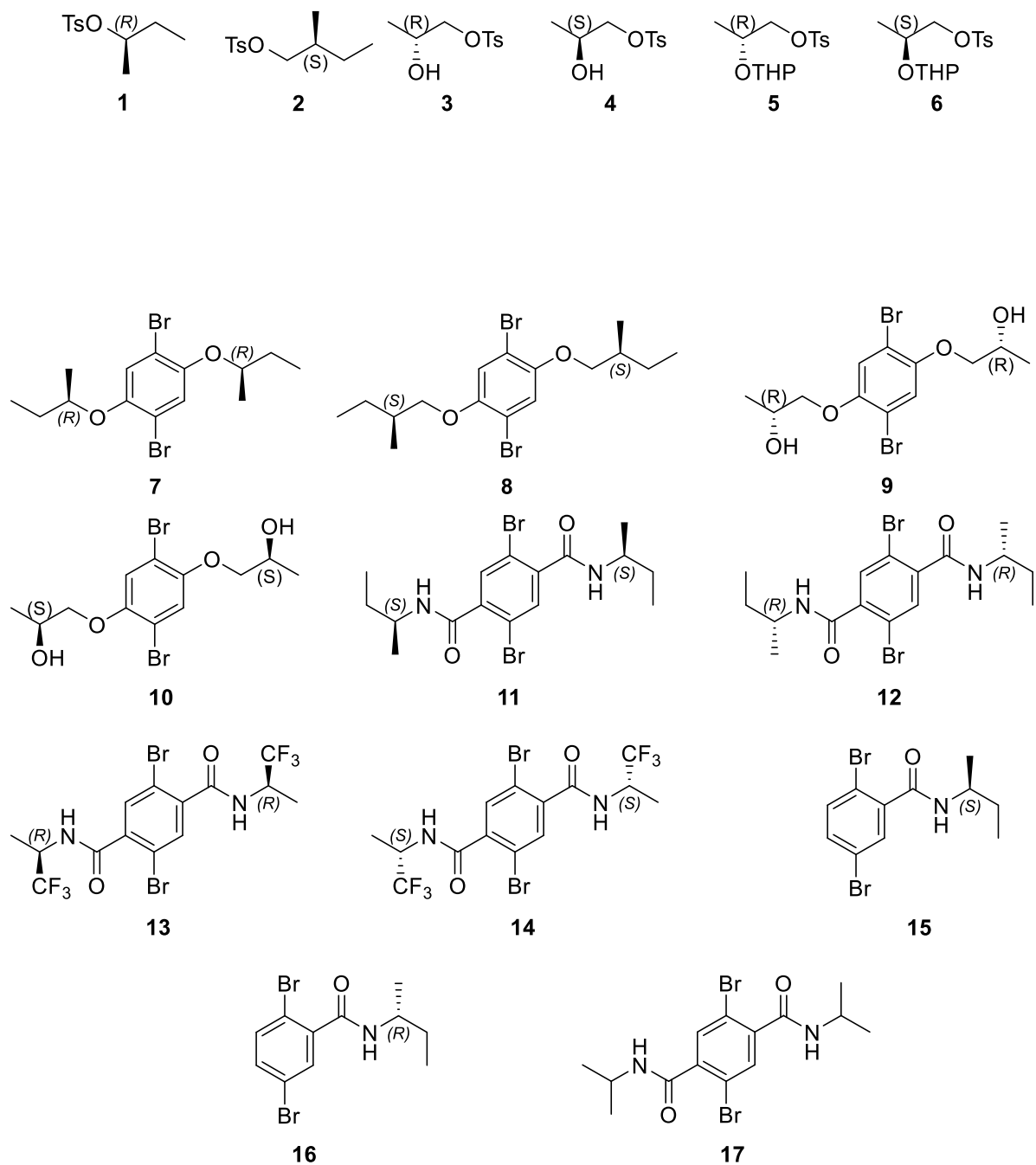
Blank measurement: The empty sample holder is connected to the vacuum ramp and placed in a bath, thermally controlled at a known temperature (273 or 298 K), then vacuum is created in all the system. When vacuum is 10^{-3} torr, the volumetric expansion begins:

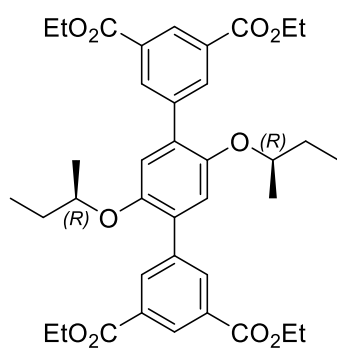
- A known pressure is loaded un volume 1
- Vapor expanded in volume 2, the pressure is measured
- Vapor expanded in the sample holder, the pressure is measured
- This procedure is repeated for different initial pressure values (to cover the range of pressures used during isotherms measurements)

By plotting the initial pressure versus the final pressure it's possible to point out the ideal behavior of the gas. The expansion volume can be obtained by the slope extrapolation, knowing the initial pressure.

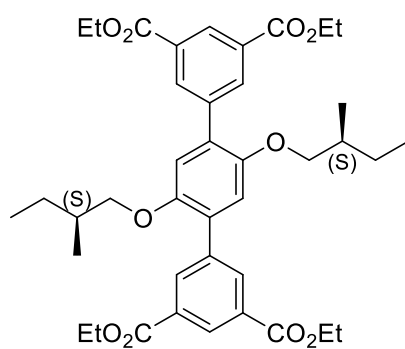
High Performance Liquid Chromatography measurements (HPLC): HPLC measurements were performed using an AGILENT 1100 Series system composed by Agilent 1100 series autosampler, isocratic pump and WVD detector set at 240 nm. The chromatographic system was composed by a CHIRACEL OD-H column (4.6 mm x 250 mm, particle size 5 μ m) from DAICEL CORPORATION, eluted with a mobile phase hexane/isopropanol (90:10 %v:v) at flow rate 1 ml/min and ambient temperature.

II) MOLECULES SYNTHESIZED

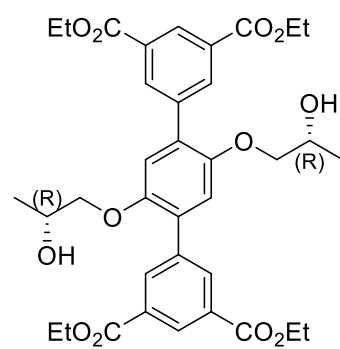




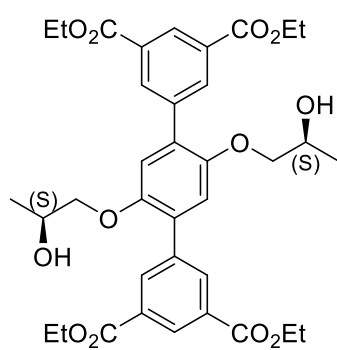
18



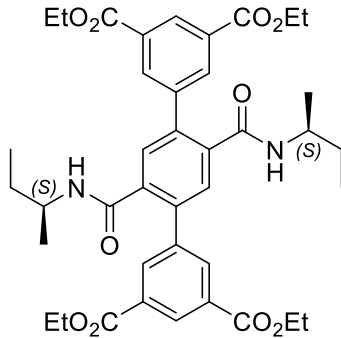
19



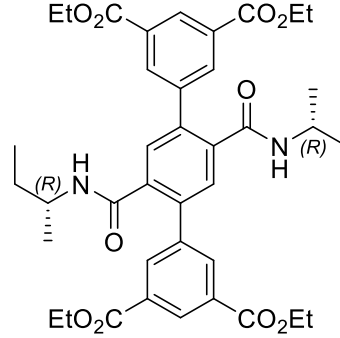
20



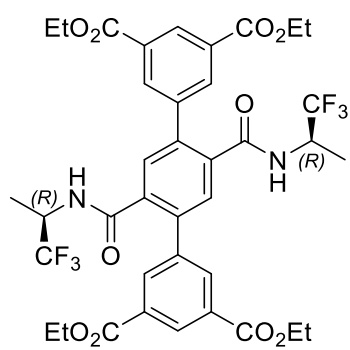
21



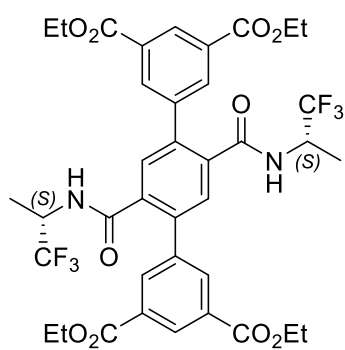
22



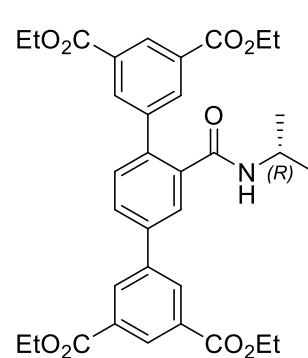
23



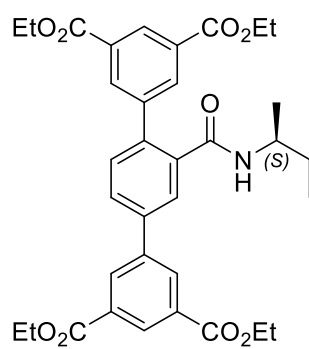
24



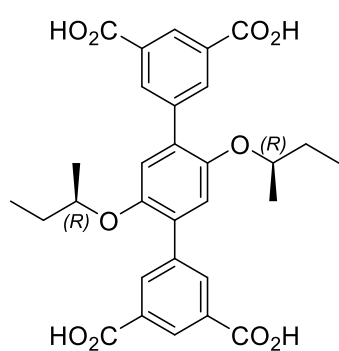
25



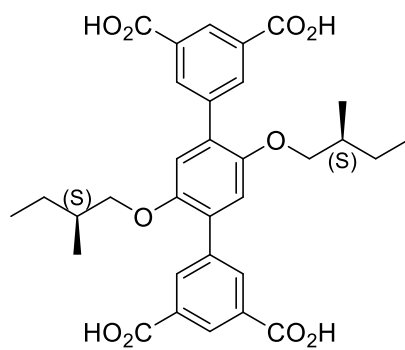
26



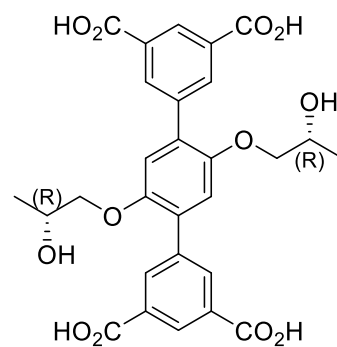
27



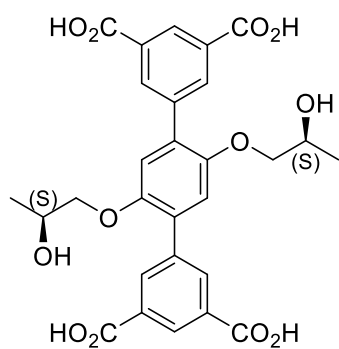
28



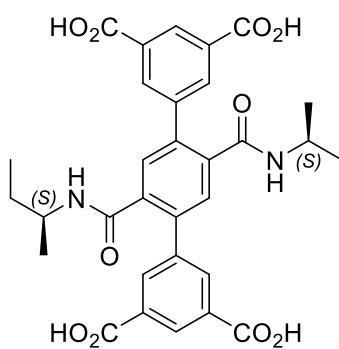
29



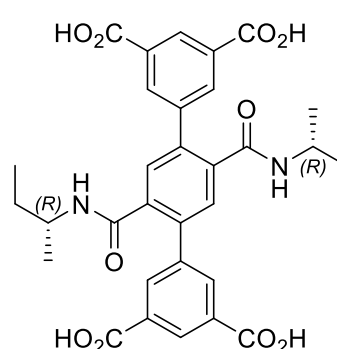
30



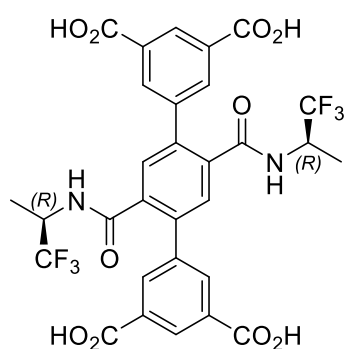
31



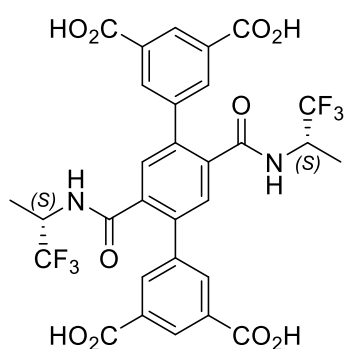
32



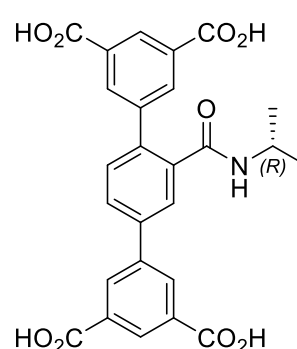
33



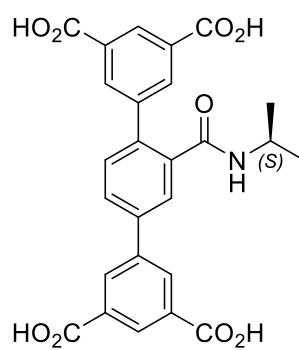
34



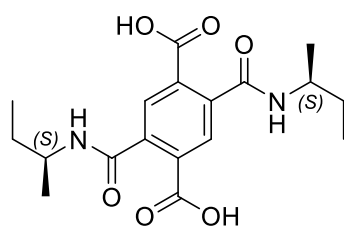
35



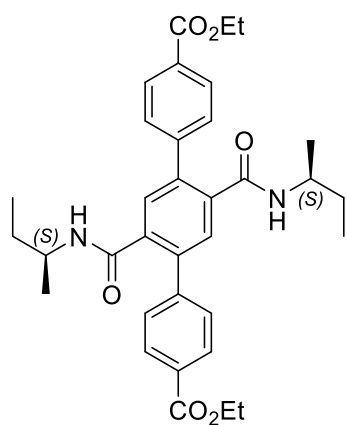
36



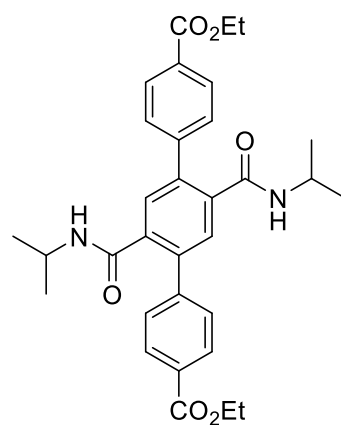
37



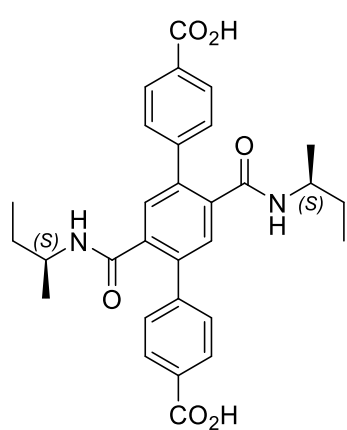
38



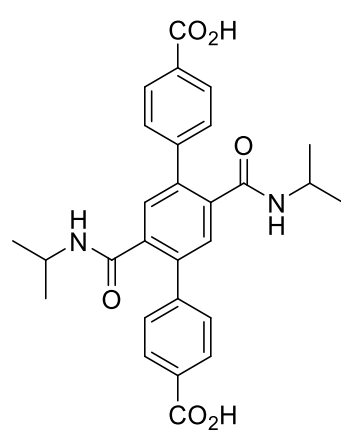
39



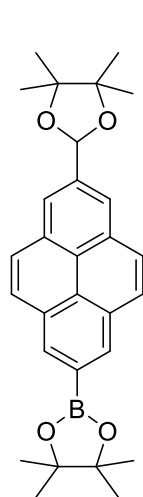
40



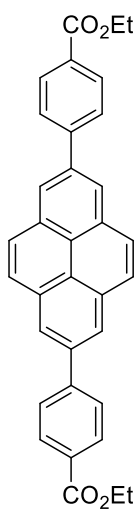
41



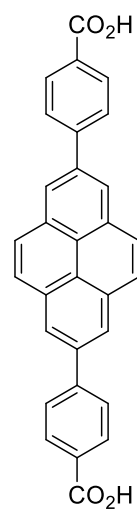
42



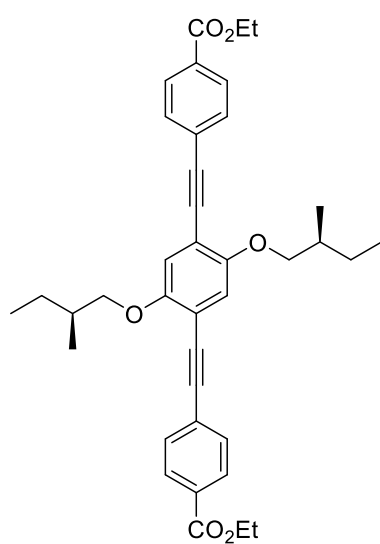
43



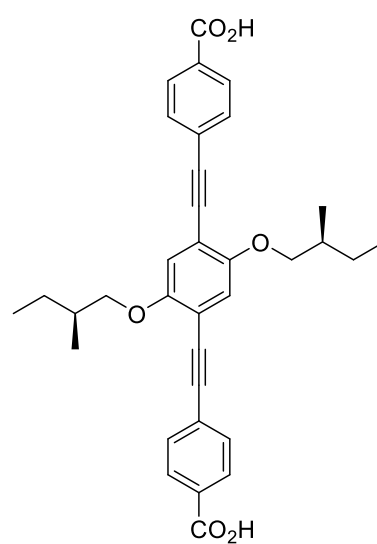
44



45



46



47

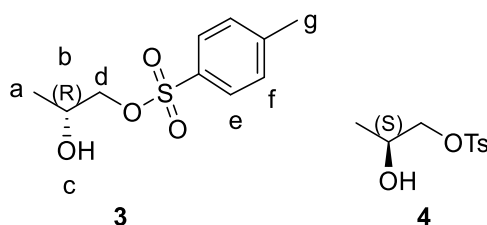
III) SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOUNDS

General procedure for the formation of **3** and **4**:

(*R*)-1,2-propanediol (5.00 g, 65.70 mmol, 1 eq) and Et₃N (10.64 mL, 78.84 mmol, 1.2 eq) were dissolved in CH₂Cl₂ (100 mL). The solution was degassed with argon and placed at -25 °C. TsCl (13.77 g, 72.27 mmol, 1.1 eq) was dissolved in CH₂Cl₂ (30 mL) and the solution was degassed. The solution of TsCl was added dropwise over 4 h. The mixture was stirred at -25 °C during 7 h, then at R.T. during 40 h. CH₂Cl₂ (100 mL) was added to the solution before washing twice with iced water, once with a solution of HCl 10%, once with a solution of saturated aq. NaHCO₃ and finally with water. The organic phase was dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting solid obtained was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/petroleum ether 50/50, then CH₂Cl₂) to afford **3** as white powder, 59% yield.

The same procedure was used to obtain **4**.

	3	4
M_{1,2}-propanediol (g)	5.00	5.00
M (g/mol)	76.10	76.10
n (mmol)	65.70	65.70
Et₃N (eq)	1.2	1.2
TsCl (eq)	1.1	1.1
Solvent (ml)	130	130
Rendement (%)	59	16



¹H-NMR (CD₂Cl₂, 300 MHz): δ= 7.77 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz, H_e), 7.32 (d, 2H, *J* = 8.1 Hz, H_f), 3.99 (m, 1H, H_d), 3.94 (m, 2H, *J* = 9.9 Hz, *J* = 3.2 Hz, H_c), 3.82 (m, 1H, *J* = 9.9 Hz, *J* = 7.1 Hz, H_b), 2.43 (s, 3H, H_g), 1.13 (d, 3H, *J* = 6.4 Hz, H_a).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂, 75 MHz): δ= 145.7, 133.0, 130.4, 128.3, 75.4, 65.9, 21.8, 18.8.

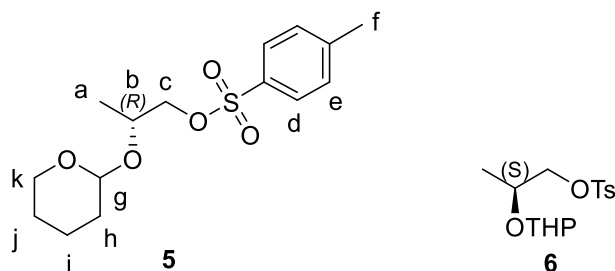
$$[\alpha]^{20}_D = -11.7^\circ \text{ (c = 1.08 in CHCl}_3\text{)}$$

General procedure for the formation of **5** and **6**:

Compound **4** (2.43 g, 10.38 mmol, 1 eq) and DHP (1.5 eq) were dissolved in CH₂Cl₂ (80 mL). The solution was placed at 0 °C and PPTS (0.1 eq) was added slowly. The solution was stirred during 3 h at 0 °C and then stirred at R.T. for 40 h. The solution was washed with H₂O (3 x 100 mL) and once with a solution of saturated aq. NaHCO₃ (100 mL). The solvent was removed under reduced pressure to yield **6** as colorless oil, 100% yield.

The same procedure was used to obtain **5**.

	5	6
m _{starting product} (g)	8.60	2.43
M (g/mol)	230.28	230.28
n (mmol)	37.34	10.55
DHP (eq)	1.5	1.5
PPTS (eq)	0.1	0.1
Solvent (ml)	250	80
Yield (%)	100	100



¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ= 7.78 (d, 2H, H_d), 7.33 (d, 2H, *J*= 8.1 Hz, H_e), 3.74 - 4.01 (m, 4H, H_c et H_k), 3.43 (m, 1H, H_b), 2.44 (s, 3H, H_f), 1.41-1.70 (m, 6H, H_h, H_i et H_j), 1.08 and 1.13 (d, 3H, *J*= 6.2 Hz; H_a).

¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): δ= 145.5, 145.4, 133.3, 130.2, 128.3, 128.2, 99.0, 96.7, 73.7, 73.3, 70.7, 69.5, 62.8, 31.2, 25.8, 21.8, 19.9, 19.7, 18.2, 16.2.

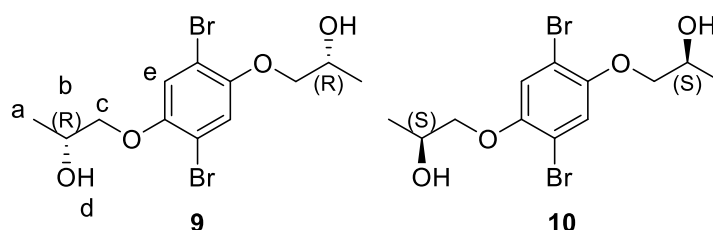
[α]_D²⁰= +16.7° (c= 1.11 in CHCl₃)

General procedure for the formation of **9** and **10**:

A DMF solution (150 mL) of 2,5-dibromohydroquinone (4.17 g, 1.56 mmol, 1 eq) and compound **5** (10.76 g, 34.22 mmol, 2.2 eq) was degassed with argon for 20 min before Cs_2CO_3 (33.45 g, 102.66 mmol, 3 eq) was added. The solution was stirred for 24 h at 90 °C under an argon atmosphere. After cooling to R.T., the mixture was filtered. The filtrate was collected, and the solvent evaporated to dryness under reduced pressure. The resulting solid obtained and PPTS (1.76 g, 10.27 mmol, 0.3 eq) were dissolved in EtOH (15 mL). The mixture was stirred and heated at 50 °C for 5 h. The solution was allowed to reach R.T. and further stirred for 10 h leading to a precipitate. The latter was filtered to afford **9** as a white solid, 60% yield.

The same procedure was used to obtain **10**.

	9	10
$m_{2,5\text{-DBHQ}}(\text{g})$	10.76	3.26
$M(\text{g/mol})$	314.40	314.40
$n(\text{mmol})$	34.22	10.37
2,5-DBHQ (eq)	1	1
CS_2CO_3 (eq)	3	3
PPTS	0.3	0.3
Solvent (ml)	150	40
Yield (%)	60	56



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.35 (s, 2H, H_e), 4.82 (s, 2H, H_d), 3.88-3.95 (m, 4H, H_c), 3.76-3.81 (m, 2H, H_b), 1.16 (d, 6H, J = 6.4 Hz, H_a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 150.5, 119.2, 111.6, 76.1, 66.2, 19.0.

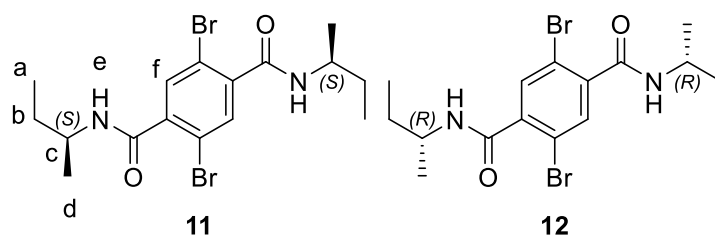
$[\alpha]^{20}_D$ = -30.1° (c = 1.00 in CHCl_3)

General procedure for the formation of **11** to **14** and **17**:

2,5-Dibromoterephthalic acid (1.55 g, 4.79 mmol, 1 eq) was solubilized in SOCl₂ (10 mL) in presence of a drop of DMF. The solution was heated under reflux for 3 h before it was allowed to reach R.T. Toluene (15 mL) were added to the solution before the solvents were evaporated under reduced pressure. The residue obtained was dissolved into anhydrous THF (10 mL) before (*S*)-*sec*-butylamine (1.45 mL, 14.37 mmol, 3 eq) was added dropwise to the solution. The solution was stirred at R.T. for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure and the solid obtained washed with H₂O. The solid obtained was dried under reduced pressure to yield **11** as white powder, 59% yield.

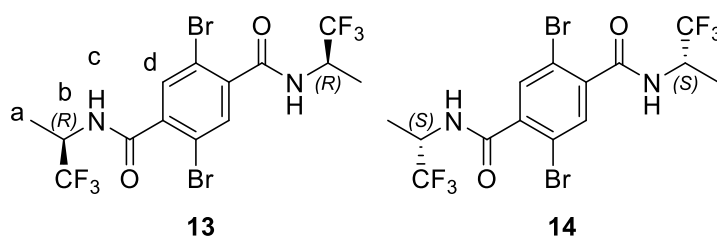
The same procedure was used to obtain **12-17**

	11	12	13	14	17
m _{2,5} -DBTA(g)	1.55	0.30	0.95	0.35	0.40
M (g/mol)	323.92	323.92	323.92	323.92	323.92
n (mmol)	4.79	0.93	2.93	1.08	1.23
SOCl ₂ (ml)	20	15	30	10	10
Amine (eq)	3	2	3	4	1.7
Solvent (ml)	20	10	15	10	10
Yield (%)	59	88	95	86	59



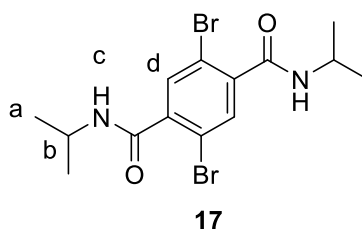
¹H-NMR (DMSO-d₆, 300 MHz): δ= 8.33 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, H_e), 7.56 (s, 2H, H_f), 3.98 – 3.70 (m, 2H, H_c), 1.63 – 1.36 (m, 4H, H_b), 1.11 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H, H_d), 0.89 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 75 MHz): δ= 166.04, 141.59, 132.66, 119.24, 46.98, 29.18, 20.51, 11.11.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ= 9.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, H_c), 7.70 (s, 2H, H_d), 4.75 (dq, *J* = 7.0 Hz, 7.3 Hz, 7.5, 2H, H_b), 1.34 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ= 165.7, 137.5, 129.8, 120.1, 46.4, 46.2, 13.7.



¹H-NMR (DMSO-d⁶, 400 MHz): δ= 8.39 ppm (d, *J*= 8.38 Hz, 2H, H_c), 7.39 ppm (s, 2H, H_d), 3.96-4.07 ppm (sept, *J*= 1.15 Hz, 2H, H_b), 1.16 ppm (d, *J*= 1.15 Hz, 12H; H_a).

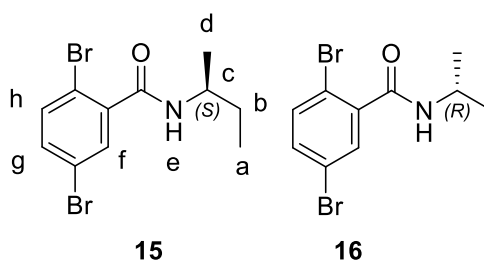
¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 100 MHz): δ= 165.9, 147.2, 134.1, 117.3, 42.6, 22.6.

General procedure for the formation of **15** and **16**:

2,5-Dibromobenzoic acid (1.91 g, 6.82 mmol, 1 eq) was solubilized in SOCl₂ (10 mL) in presence of a drop of DMF. The solution was heated under reflux for 3 h before it was allowed to reach R.T. Toluene (15 mL) were added to the solution before the solvents were evaporated under reduced pressure. The residue obtained was dissolved into anhydrous THF (10 mL), then (*S*)-*sec*-butylamine (1.17 mL, 11.60 mmol, 1.7 eq) was added dropwise to the solution. The solution was stirred at R.T. for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure and the solid was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂) to afford **15** as white powder, 68% yield.

The same procedure was used to obtain **16**.

	15	16
m _{2,5} -DBBA (g)	1.91	1.00
M (g/mol)	279.92	279.92
n (mmol)	6.82	3.57
SOCl ₂ (ml)	30	15
amine (eq)	1.7	2
Solvent (ml)	30	10
Yield (%)	68	47



¹H-NMR (DMSO-d⁶, 400 MHz): δ= 7.67 (d, *J*= 2.4 Hz, 1H, H_f), 7.46 (d, *J*= 8.5 Hz, 1H, H_h), 7.40 (dd, *J*= 8.5 Hz, 2.4 Hz, 1H, H_g), 5.71 (s, 1H, H_e), 4.15 (m, *J*= 8.8 Hz, 6.7 Hz, 1H, H_c), 1.66 – 1.57 (m, 2H, H_b), 1.27 (d, *J*= 6.6 Hz, 3H, H_d), 1.03 (t, *J*= 7.4 Hz, 3H, H_a).

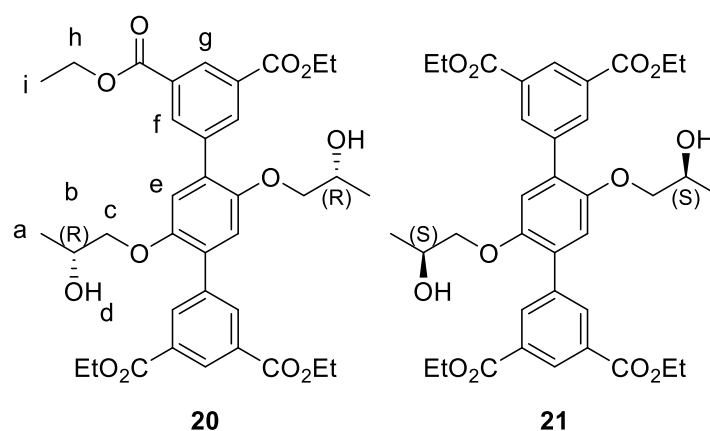
¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 100 MHz): δ= 165.47, 139.87, 134.71, 134.02, 132.40, 121.55, 117.82, 47.68, 29.58, 20.28, 10.45.

General procedure for the formation of **20** to **27**:

Compound **9** (1.00 g, 2.60 mmol, 1 eq), 3,5-bis(ethylbenzoate) boronic ester (2.72 g, 7.81 mmol, 3 eq) and Cs_2CO_3 (2.55 g, 7.81 mmol, 3 eq) were dissolved in DMF (20 mL). The solution was degassed for 30 min before the addition, under an argon atmosphere, of $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.15 g, 0.01 mmol, 0.05 eq). The mixture was heated at 100 °C during 48 h before it was allowed to reach R.T. The solvent was evaporated under reduced pressure and the resulting solid washed with H_2O (3 x 50 mL) and then dried under reduced pressure to afford compound **20** as white powder, 89% yield.

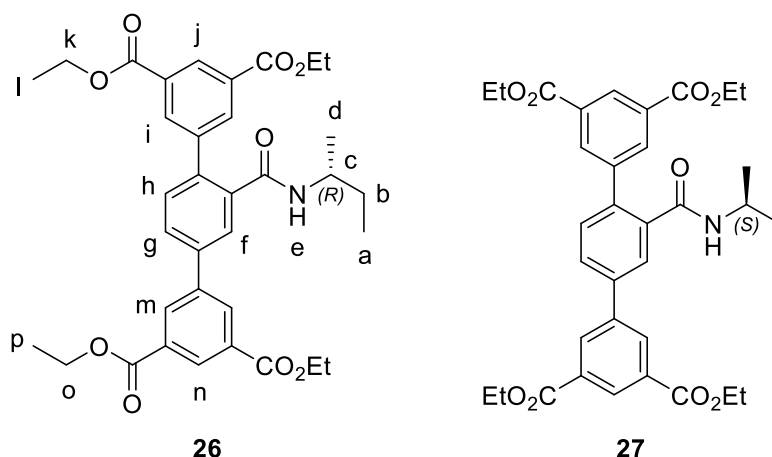
The same procedure was used to obtain **21-27**.

	20	21	22	23	24	25	26	27
$m_{\text{starting product}}$ (g)	1.00	2.00	1.02	0.36	0.48	0.6	0.26	1.58
	384.06	384.06	434.17	434.17	514.06	514.06	335.04	335.04
n (mmol)	2.60	5.21	2.35	0.82	0.93	1.17	0.77	4.72
Boronic ester (eq)	3	3	3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
CS_2CO_3 (eq)	3	3	3	3	3	3	3	3
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (eq)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Solvent (ml)	40	80	40		30	30	30	60
Yield (%)	56	60	86	59	47	49	89	67



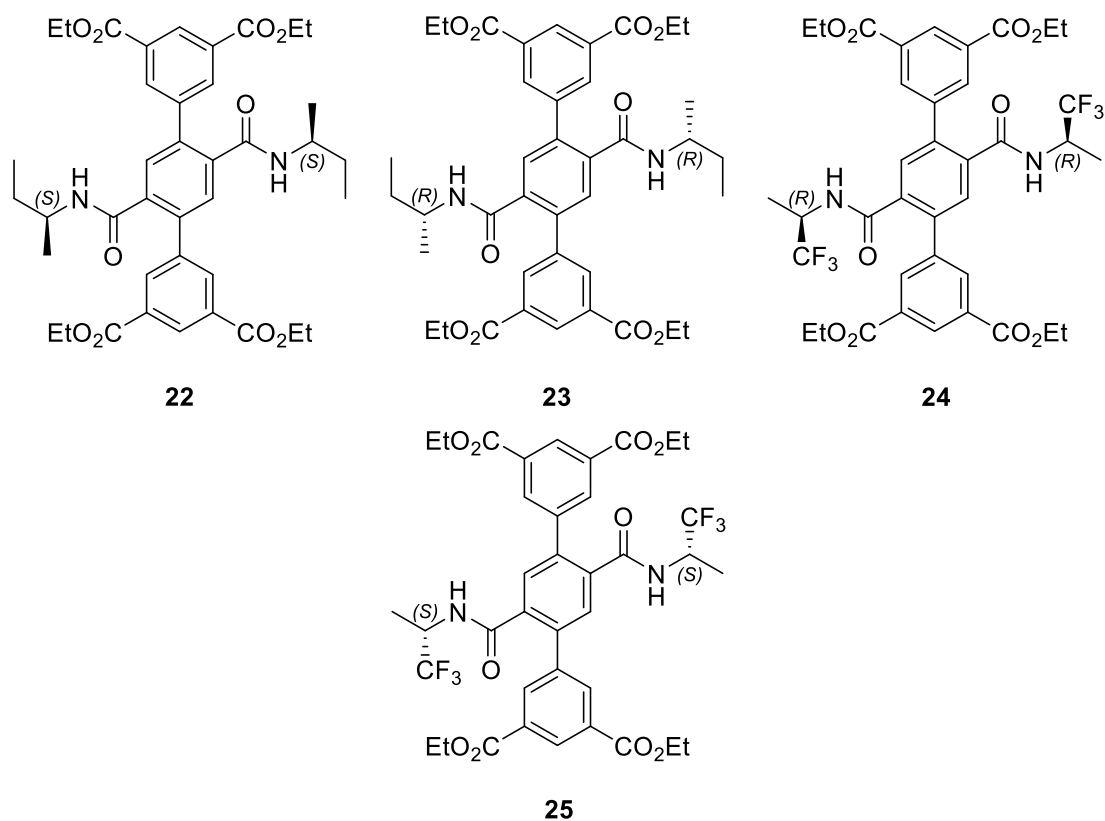
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ = 8.65 (t, 2H, J = 1.6 Hz, H_g), 8.50 (d, 4H, J = 1.6 Hz, H_f), 7.06 (s, 2H, H_e), 4.45 (q, 8H, J = 7.1 Hz, H_h), 4.11 (bs, 2H, H_d), 3.82-4.01 (m, 4H, H_c), 2.42 (m, 2H, J = 4.5 Hz, H_b), 1.44 (t, 12H, J = 7.1 Hz, H_i), 1.22 (d, 6H, J = 6.5 Hz, H_a).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz): δ = 150.1, 165.3, 150.1, 134.7, 130.8, 128.8, 74.7, 65.0, 61.7, 20.7, 14.6. $[\alpha]^{20}_D$ = -13.53 ° (c = 1.50 in DMF).



¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz): δ = 8.74 (t, J = 1.5 Hz, 1H, H_i), 8.73 (t, J = 1.4 Hz, 1H, H_n), 8.52 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H_i), 8.36 (d, J = 1.5 Hz, 2H, H_m), 7.97 (d, J = 1.8 Hz, 1H, H_f), 7.82 (dd, J = 8.0 Hz, 1.9 Hz, 1H, H_g), 7.56 (d, J = 8.0 Hz, 1H, H_h), 5.28 (d, J = 8.4 Hz, 1H, H_e), 4.47 (dq, J = 14.3 Hz, 7.1 Hz, 8H, H_k et H_o), 4.15 – 3.88 (m, 1H, H_c), 1.46 (dt, J = 15.0 Hz, 7.1 Hz, 12H, H_l et H_p), 1.40 – 1.26 (m, 2H, H_b), 0.97 (d, J = 6.6 Hz, 3H, H_d), 0.76 (t, J = 7.4 Hz, 3H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz): δ = 168.0, 165.6, 165.4, 140.3, 140.2, 139.3, 137.3, 137.1, 133.7, 132.1, 131.7, 131.4, 131.1, 130.0, 129.9, 128.8, 127.3, 61.6, 61.6, 47.3, 29.1, 19.6, 14.4, 14.3, 10.1, 1.0.



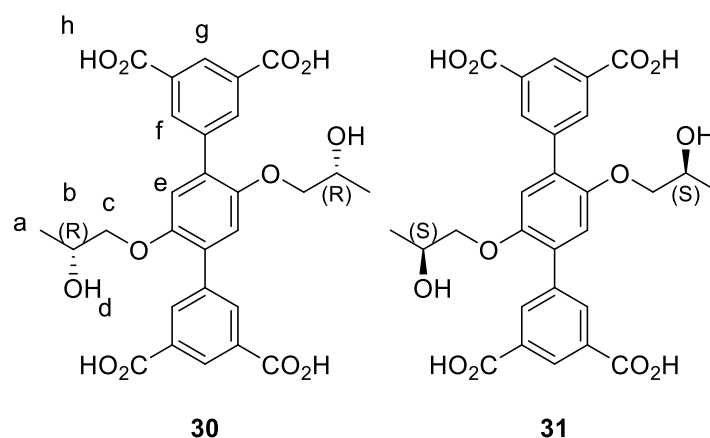
As **22-25** were not soluble in any deuterated solvents so they were directly used for the next step.

General procedure for the formation of **30** to **37**:

To a mixture of THF/H₂O (7.5/7.5 mL) compound **20** (140 mg, 0.21 mmol, 1 eq) and NaOH (0.08 g, 2.10 mmol, 10 eq) were added. The solution was heated at 90 °C overnight before it was allowed to reach R.T. The organic solvent was removed under reduced pressure before the aqueous phase was acidified with HCl (6M) until pH=1. The precipitate that formed was filtered, washed with H₂O (100 mL) and then dried under vacuum affording the compound **30** as white solid, 93% yield.

The same procedure was used to obtain **31-37**.

	30	31	32	33	34	35	36	37
m _{starting product} (g)	0.14	1.01	1.45	0.15	0.35	0.46	0.29	2.61
M (g/mol)	666.72	666.72	716.83	716.83	796.72	796.72	617.70	617.70
n (mmol)	0.21	1.41	2.02	0.21	0.44	0.58	0.47	4.23
NaOH (eq)	10	10	10	10	20	20	5	10
Solvent (ml)	15	30	40	15	30	30	10	60
Yield (%)	93	90	86	90	99	63	100	63



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ (ppm)= 13.29 (s, 4H, H_h), 8.45 (t, 2H, J = 1.7 Hz, H_g), 8.38 (d, 4H, J = 1.7 Hz, H_f), 7.19 (s, 2H, H_e), 4.70 (m, 2H, H_b), 3.77-3.98 (m, 4H, H_c), 1.08 (s, 6H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ = 167.3, 150.4, 138.9, 134.9, 132.1, 129.5, 116.1, 75.1, 65.2, 20.9.

$[\alpha]_D^{20}$ = +5.32 ° (c =1.80 in DMF).

LRMS (ESI): calculated for C₂₈H₂₅O₁₂: 553.13, found: 553.13

Circular dichroism: (c = 10⁻⁴ mol.l⁻¹)

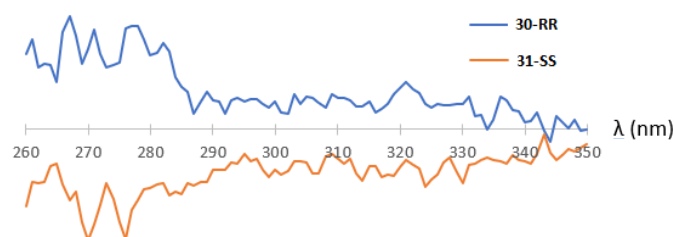
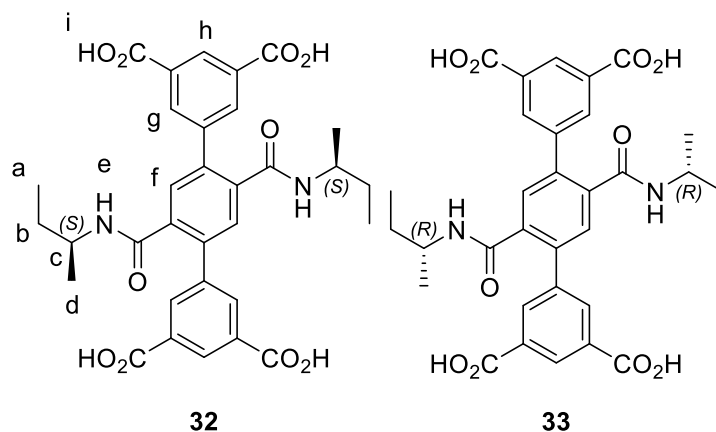


Figure 134: Circular dichroism spectra of **30** and **31**.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 13.36 (s, 4H, H_i), 8.48 (t, J = 1.4 Hz, 2H, H_h), 8.31 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_e), 8.24 (d, J = 1.4 Hz, 4H, H_n), 7.50 (s, 1H, H_f), 3.70 (dt, J = 14.1 Hz, 7.0 Hz, 4H, H_b), 1.49 – 1.24 (m, 2H, H_c), 0.97 (d, J = 6.6 Hz, 6H, H_d), 0.71 (t, J = 7.4 Hz, 6H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ = 167.4, 166.9, 140.6, 138.7, 137.3, 133.6, 131.9, 130.1, 129.6, 46.8, 28.9, 20.1, 10.9.

LRMS (ESI⁺): calculated for C₂₈H₂₅O₁₂: 603.20, found: 603.20

Circular Dichroism: (c = 10⁻⁴ mol.l⁻¹)

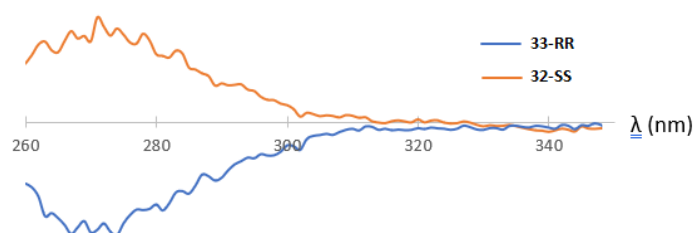
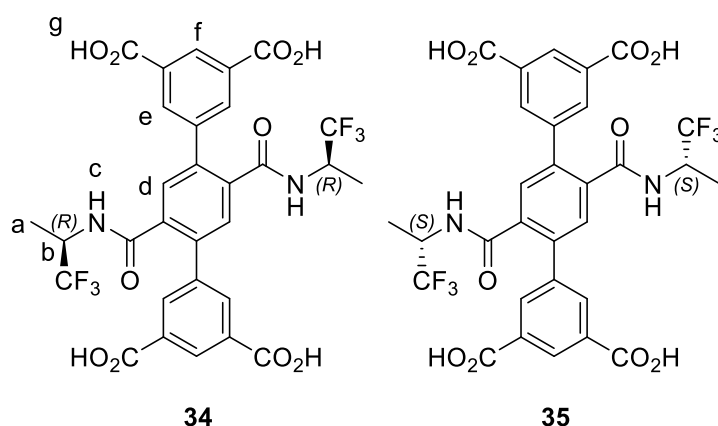


Figure 135: Circular dichroism spectra of **32** and **33**.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ = 13.39 (s, 4H, H_g), 9.15 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H_c), 8.48 (t, J = 1.6 Hz, 4H, H_e), 8.21 (d, J = 1.6 Hz, 2H, f), 7.57 (s, 2H, H_d), 4.70 – 4.51 (m, 2H, H_b), 1.22 (d, J = 7.0 Hz, 6H, H_a).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ = 168.0, 166.8, 140.1, 137.8, 137.7, 133.5, 132.0, 129.9, 129.5, 46.3, 46.0, 13.5.

LRMS (ESI⁺): calculated for C₂₈H₂₅O₁₂: 685.13, found: 685.13

Circular dichroism: (c = 10⁻⁴ mol.l⁻¹)

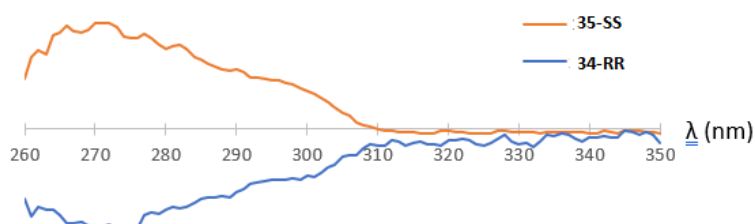
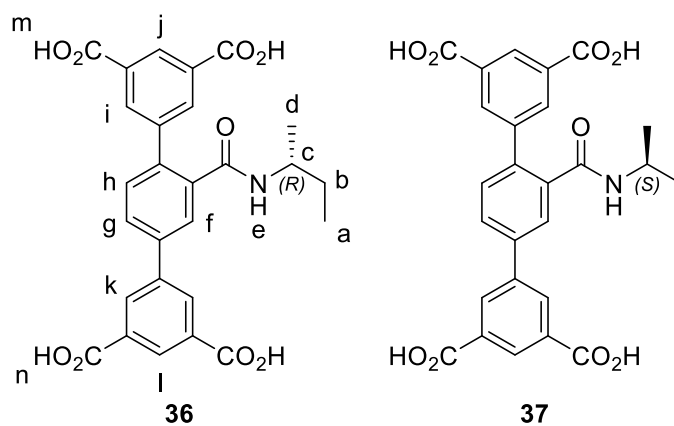


Figure 136: Circular dichroism spectra of **34** and **35**.



¹H-NMR (DMSO-*d*⁶, 400 MHz): δ = 13.44 (s, 4H, H_m), 8.51 (t, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_i), 8.48 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, H_j), 8.46 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, H_i), 8.28 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, H_e), 8.23 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, H_k), 7.93 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1.9 Hz, 1H, H_g), 7.77 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, H_i), 7.64 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, H_h), 3.72 (m, 1H, H_c), 1.50 – 1.22 (m, 2H, H_b), 0.98 (d, *J* = 6.6, 3H, H_d), 0.72 (t, *J* = 7.4, 3H, H_a).

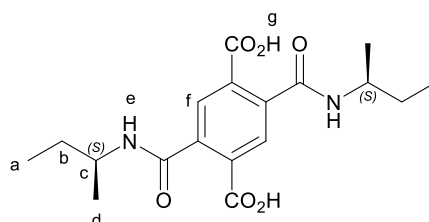
¹³C-NMR (DMSO-*d*⁶, 100 MHz): δ = 168.0, 167.0, 166.9, 140.9, 140.3, 138.7, 138.3, 137.7, 133.6, 132.9, 131.7, 131.2, 129.7, 129.2, 128.5, 126.7, 46.8, 28.8, 20.0, 10.8.

LRMS (ESI⁺): calculated for C₂₈H₂₅O₁₂: 528.13, found: 528.12

Circular dichroism can't be performed because rotatory power of **36** and **37** is too low.

Compound **38**:

A THF solution of pyromellitic dianhydride (0.25 g, 1.15 mmol, 1 eq) was cooled to 0 °C before (*S*)-sec-butylamine (0.58 mL, 5.73 mmol, 5 eq) was added dropwise over 2 h. The reaction mixture was allowed to reach R.T. and stirred for 24 h. Then, the solution was filtered and the solid obtained was washed with THF, HCl (6M), H₂O and acetone. The solid was dried under vacuum to afford **38** as a white solid, 45% yield.



¹H NMR (DMSO-*d*⁶, 400 MHz): δ = 13.21 (s, 2H, H_g), 8.59 (s, 2H, H_e), 7.69 (s, 2H, H_f), 3.82 (m, 2H, H_c), 1.98 (m, 4H, H_b), 1.12 (d, 6H, *J* = 6.6 Hz, H_d), 0.89 (t, 6H, *J* = 7.5 Hz, H_a).

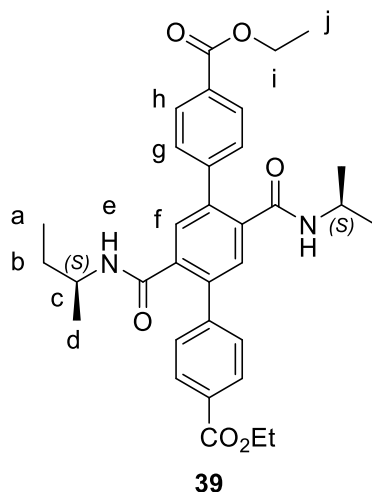
¹³C-NMR (DMSO-*d*⁶, 100 MHz): δ = 168.25, 166.9, 146.6, 138.6, 129.0, 46.8, 29.2, 20.4, 11.1.

General procedure for the formation of **39** and **40**:

A DMF solution (20 mL) of compound **11** (0.65 g, 1.5 mmol, 1 eq) along with ethyl-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzoate (1.03 g, 3.75 mmol, 2.5 eq) was degassed with argon for 15 min. The addition of Pd(PPh₃)₄ (0.09 g, 0.07 mmol, 0.05 eq) and Cs₂CO₃ (1.56 g, 4.80 mmol, 3.2 eq) was done under argon before the reaction mixture was heated at 90 °C for 24 h. The solvent was removed under reduced pressure, then the residue was dissolved in CH₂Cl₂. The organic phase was washed with H₂O (3 x 20 mL). The organic layer was collected and dried over MgSO₄. The solvent was removed under reduced pressure to yield **39** as a white solid, 88% yield.

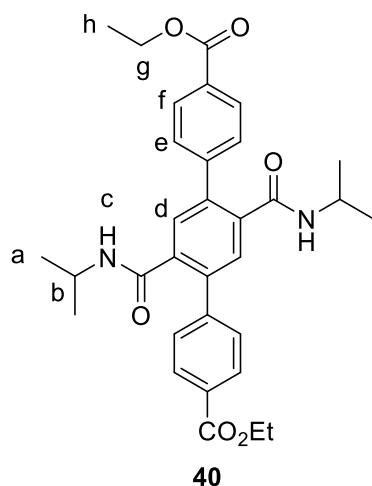
The same procedure was used to obtain **40**.

	39	40
m _{starting product} (g)	0.65	0.20
M (g/mol)	434.17	406.12
n (mmol)	1.50	0.49
Boronic ester (eq)	2.5	3.2
Cs ₂ CO ₃ (eq)	3.2	3.2
Pd(PPh ₃) ₄ (eq)	0.05	0.05
Solvent (mL)	40	15
Yield (%)	88	70



¹H-NMR (DMSO-d⁶, 400 MHz): δ = 8.21 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H_e), 8.00 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H_h), 7.59 (d, J = 8.2 Hz, 4H, H_g), 7.43 (s, 2H, H_f), 4.35 (q, J = 7.0 Hz, 4H, H_i), 3.70 (m, 2H, H_c), 2.37 (m, 4H, H_b), 1.35 (t, 6H, J = 7.0 Hz, H_j), 0.96 (d, 6H, J = 6.6 Hz, H_d), 0.73 (t, 6H, J = 7.7 Hz, H_a).

¹³C-NMR spectrum could not be recorded owing to the solubility of compound **39** in deuterated solvent.



¹H NMR (DMSO-d⁶, 400 MHz) : δ = 8.10 (d, 2H J = 8.4 Hz, H_c), 7.67 (d, 4H, J = 7.1 Hz, H_f), 7.53 (d, 4H, J = 7.1 Hz, H_e), 7.45 (s, 2H, H_d), 4.39 (q, 4H, J = 7.1 Hz, H_g), 4.02 (sept, 2H, J = 6.8 Hz, H_b), 1.11 (t, 6H, J = 7.1 Hz, H_h), 0.87 (d, 12H, J = 6.8 Hz, H_a).

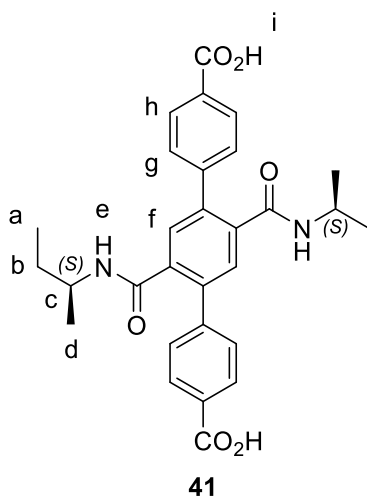
¹³C-NMR (DMSO-d⁶, 100 MHz): δ = 167.2, 166.2, 143.2, 137.5, 132.2, 130.2, 130.0, 128.5, 115.3, 61.3, 42.0, 22.1, 14.4.

General procedure for the formation of **41** and **42**:

A solution of compound **39** (1 eq) in a mixture of THF (15 mL) and aq. NaOH (2M, 15 mL) was heated to 90 °C overnight before it was allowed to reach R.T. The organic solvent was removed under reduced pressure and the aqueous phase was acidified with HCl (6M) until pH=1. The precipitate that formed was filtered, washed with H₂O (100 mL) and EtO₂ (100 mL) then dried under vacuum affording the compound **41** as a white solid, 81 % yield.

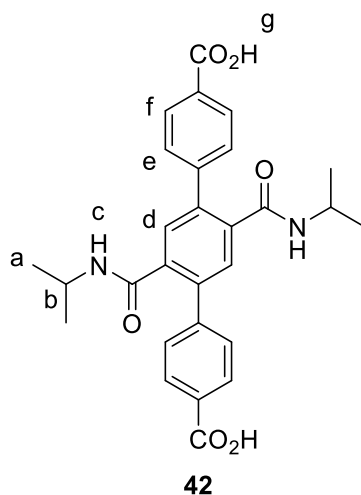
The same procedure was used to the formation of **42**.

	41	42
m _{starting product} (g)	0.76	0.19
M (g/mol)	572.70	544.65
n (mmol)	1.32	0.34
NaOH (eq)	10	10
Solvent (ml)	20	7
Yield (%)	81	70



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ= 12.99 (bs, 2H, H_i), 8.18 (d, 2H, *J*= 8.2 Hz, H_f), 7.98 (d, 4H, *J*= 8.0 Hz, H_h), 7.58 (d, 4H, *J*= 8.0 Hz, H_g), 7.43 (s, 2H, H_f), 3.71 (m, 2H, H_c), 1.35 (m, 4H, H_b), 0.97 (d, 6H, *J*= 6.6 Hz, H_d), 0.73 (t, 6H, *J*= 7.4 Hz, H_a).

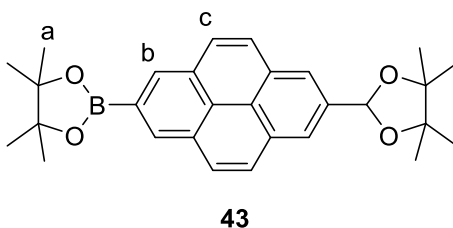
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ= 168.02, 166.9, 140.9, 138.7, 133.6, 132.7, 131.8, 128.5, 126.7, 46.7, 28.8, 20.1, 10.8.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ= 13.05 (s, 2H, H_g), 8.27 (d, 2H, J= 7.8 Hz, H_c), 7.98 (d, 4H, J= 8.4 Hz, H_f), 7.56 (d, 4H, J= 8.4 Hz, H_e), 7.44 (s, 2H, H_d), 3.88 (sept, 2H, J= 6.7 Hz, H_b), 0.99 (d, 12H, J= 6.7 Hz, H_a).
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ= 167.6, 167.4, 143.1, 138.6, 137.9, 135.6, 129.7, 129.5, 129.0, 41.3, 22.4.

Compound **43**:

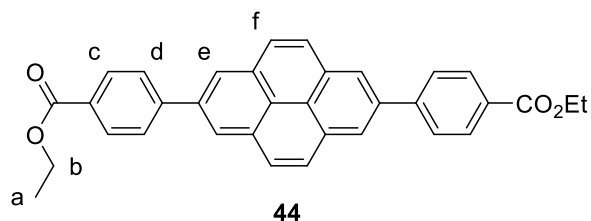
To a solution of pyrene (1.00 g, 4.94 mmol, 1 eq) in cyclohexane (15 mL) was added bis(pinacolato)diboron (2.76 g, 10.88 mmol, 2.2 eq). The solution was degassed with argon for 15 min before 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl (0.26 g, 0.98 mmol, 0.2 eq) was added. The solution was degassed for 5 min more, then [Ir(COD)Cl]₂ (0.33 g, 0.49 mmol, 0.1 eq) was added. The solution was heated at 80 °C for 24 h and it was allowed to reach R.T. The solution was filtered, then the solvent was removed under reduced pressure. The solid obtained was washed with MeOH (25 mL) several times and then dry under vacuum to reach **43**, 87% yield.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ= 8.62 (s, 4H, H_c), 8.09 (s, 4H, H_b), 1.46 (s, 24H, H_a).
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 100 MHz): δ= 131.3, 131.0, 127.8, 126.5, 84.4, 25.1.

Compound **44**:

A solution of compound **43** (0.50 g, 1.10 mmol, 1 eq) and ethyl 4-bromobenzoate (0.63 g, 2.75 mmol, 2.5 eq) in a mixture toluene/H₂O was degassed with argon for 15 min. Na₂CO₃ (0.35 g, 3.30 mmol, 3 eq) is then added. The solution was degassed 5 min more before Pd(PPh₃)₄ was added. The mixture was heated at 90 °C for 48 h. The solvent was removed under reduced pressure. The solid obtained was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL) and the organic phase was washed with H₂O (2 x 50 mL). The organic phase was then dried over MgSO₄. The solvent was evaporated under reduced pressure to afford **44** as a white powder, 24% yield.

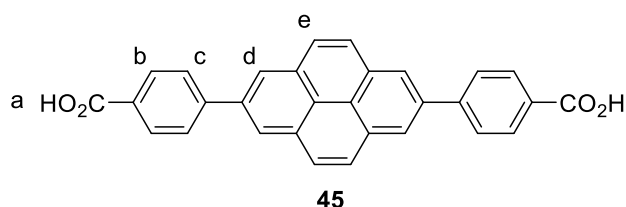


¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.44 (s, 4H, H_f), 8.24 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_c), 8.18 (s, 4H, H_e), 7.96 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_d), 4.45 (q, 4H, J = 7.1 Hz, H_b), 1.46 (t, 6H, J = 7.1 Hz, H_a).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 164.7, 158.3, 150.2, 149.9, 148.3, 145.7, 127.9, 118.5, 42.0, 14.3.

Compound 45:

Compound **44** (0.13 g, 0.26 mmol, 1 eq) was suspended in a mixture of THF/H₂O/EtOH (15/15/5 mL) before NaOH (0.10 g, 2.6 mmol, 10 eq) was added. The solution was heated at 90 °C for 24 h. The organic solvent was removed under reduced pressure before the aqueous phase was acidified with HCl (6M) until pH=1. The precipitate that formed was filtered, washed with H₂O (100 mL) and then dried under vacuum affording the compound **45** quantitatively.

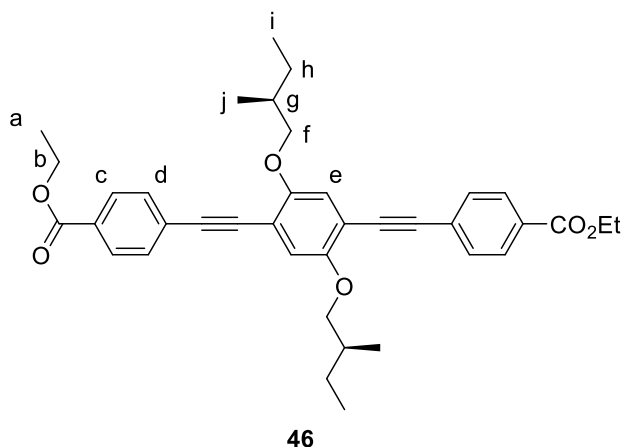


¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz): δ = 8.44 (s, 4H, H_f), 8.24 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_c), 8.18 (s, 4H, H_e), 7.96 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_d).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz): δ = 163.1, 159.1, 150.6, 150.4, 149.5, 145.5, 127.9, 124.2, 119.0, 116.7.

Compound 46:

To a solution of compound **8** (0.50 g, 1.18 mmol, 1 eq) in a mixture of toluene/Et₃N (21/7 mL) was added ethyl 4-ethynylbenzoate (0.45, 2.60 mmol, 2.2 eq); the solution was degassed for 15 min, then Pd(PPh₃)₄ (0.03 mg, 0.02 mmol, 0.02 eq) and CuI (0.01mg 0.02 mmol, 0.02 eq) were added to the mixture. The solution was heated at 60 °C for 48 h. The solvents were removed under reduced pressure. The solid obtained was dissolved in CH₂Cl₂ (50 mL), then the organic phase was washed with H₂O (2 x 50 mL). The organic phase was dried over MgSO₄, the solvent was removed under reduced pressure. The solid obtained was purified by column chromatography (SiO₂, CH₂Cl₂/petroleum ether 40/60) affording **46**, 35% yield.

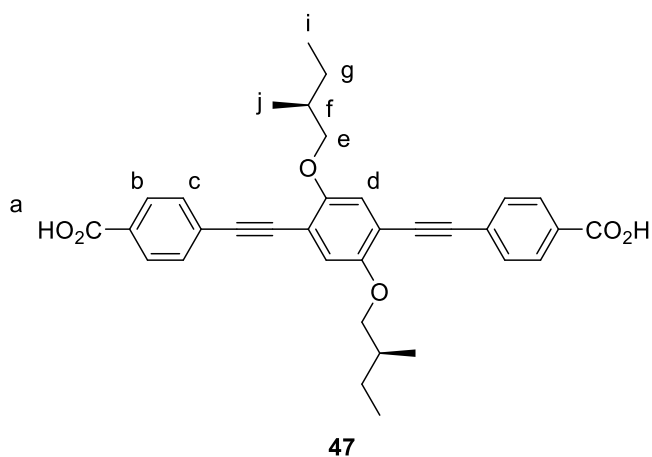


¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 8.02 (d, 4H, J = 8.5 Hz, H_c), 7.67 (d, 4H, J = 8.5 Hz, H_d), 7.02 (s, 2H, H_e), 4.37 (q, 4H, J = 7.1 Hz, H_b), 4.08-3.85 (m, 4H, H_f), 2.03-1.84 (m, 2H, H_c), 1.76 (m, 2H, H_h), 1.38 (t, 6H, J = 7.1 Hz, H_a), 1.07 (d, 6H, J = 6.7 Hz, H_i), 0.96 (t, 6H, J = 7.5 Hz, H_j).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 165.9, 152.2, 131.6, 129.8, 129.5, 119.6, 117.1, 114.0, 92.6, 90.5, 74.6, 60.9, 35.3, 26.5, 16.7, 14.1, 11.6.

Compound **47**

The compound **46** (0.25 g, 0.42 mmol, 1 eq) was dissolved in a mixture THF/H₂O (7/7 mL), then KOH (0.74 g, 13.19 mmol, 31 eq) was added. The solution was heated at 90 °C for 24 h. The organic solvent was removed under reduced pressure before the aqueous phase was acidified with HCl (6M) until pH=1. The precipitate that formed was filtered, washed with H₂O (100 mL) and then dried under vacuum affording the compound **47**, 73% yield.



¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 13.18 (s, 2 H, H_a), 7.99 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_b), 7.61 (d, 4H, J = 8.4 Hz, H_c), 3.94-3.87 (m, 4H, H_e), 1.90-1.82 (m, 2H, H_f), 1.59 (m, 4H, H_g), 1.04 (d, 6H, J = 6.7 Hz, H_i), 0.94 (t, 6H, J = 7.5 Hz, H_j).

¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): δ = 167.1, 153.8, 131.6, 131.0, 130.1, 117.3, 116.9, 113.5, 94.5, 89.2, 73.9, 34.8, 26.0, 16.9, 11.7.

IV) PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS

Preparation of the solution of tryptophan: (*D*)- or (*L*)-tryptophan (67 mg, 0.33 mmol) was dissolved in H₂O (100 mL) to afford a solution with a concentration of $3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Tryptophan adsorption: Compounds **28-Cu** and **29-Cu** were activated by solvent exchange with CH₂Cl₂, then heated at 100 °C under vacuum. Compounds **28-Cu** and **29-Cu** were degassed under high vacuum (2 μmHg) and thermally treated at 100 °C overnight before the adsorption of tryptophan. Activated compounds **28-Cu** (15 mg, 0.02 mmol, 1 eq) or **29-Cu** (15 mg, 0.02 mmol, 1 eq) were soaked in 7 mL of the aqueous solution of (*D*)- or (*L*)-tryptophan ($c = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 eq).

UV-Vis measurements: Dilution of the solution was needed to perform the UV-Vis investigation, 0.9 mL were withdrawn from the solution by using a micropipette during the adsorption and diluted in H₂O (25 mL). All spectra were recorded in the 220-340 nm range. Absorption peak of tryptophan at 280 nm was used as the reference wavelength.

Tryptophan desorption: Compounds **28-Cu** and **29-Cu** “charged in tryptophan” were immerge in H₂O (7 mL) for 24 h under magnetic stirring.

To investigate if all (*L*)-tryptophan had been evacuated or not for **28-Cu** 3 mg of **28-Cu** “charged with L-tryp” and was digested in 30 μL of deuterated trifluoroacetic acid and then dissolved in 0.5 mL of DMSO-d₆ to perform ¹H-NMR.

The same process was used for **28-Cu** “charged with D-tryp”.

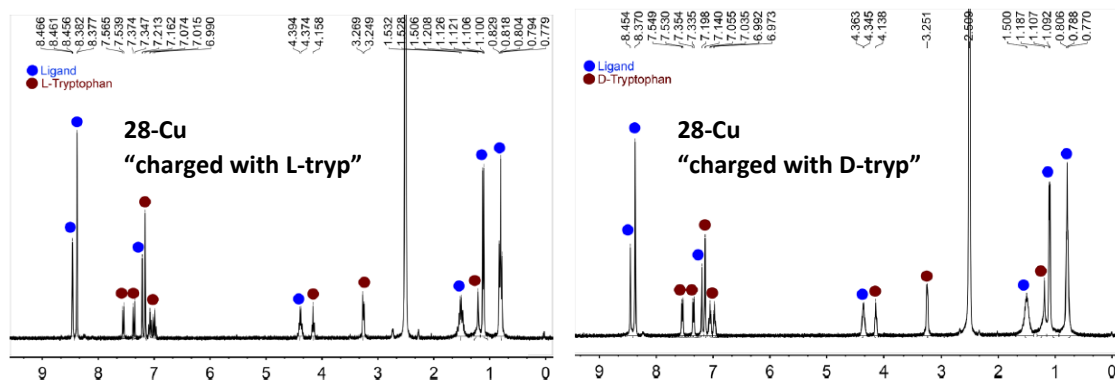


Figure 137 : ¹H -NMR spectra of **28-Cu** “charged with L-tryp” (left) and **28-Cu** “charged with D-tryp” (right) after digestion in deuterated trifluoroacetic acid

The same process was used for **29-Cu** “charged with L-tryp” and **29-Cu** “charged with D-tryp”

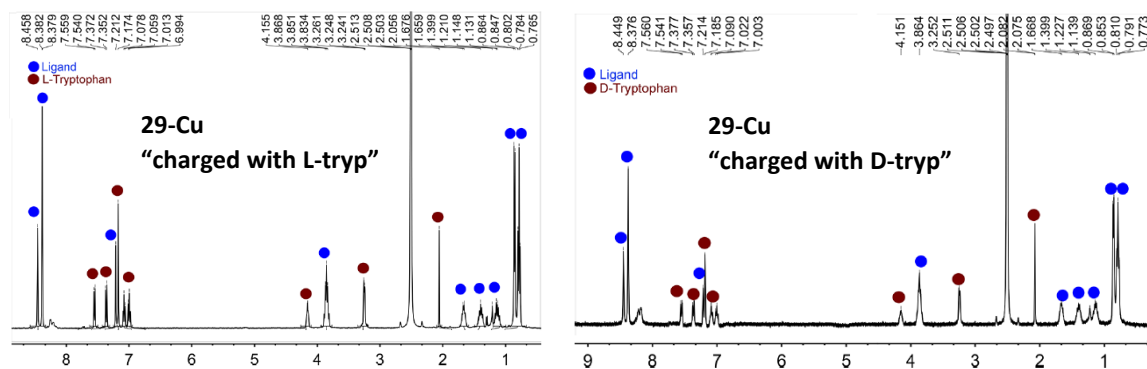


Figure 138: ¹H-NMR spectra of **29-Cu** “charged with L-tryp” (left) and **29-Cu** “charged with D-tryp” (right) after digestion in deuterated trifluoroacetic acid

Preparation of the solution of sec-butylamine: (R)- or (S)-sec-butylamine (10 μ L, 0.06 mmol) were dissolved in anhydride THF (2 mL) to afford a solution with a concentration of $2.9 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Preparation of the solution of α -methylbenzylamine: (R)- or (S)- α -methylbenzylamine (10 μ L, 0.08 mmol) were dissolved in anhydride THF (2 mL) to afford a solution with a concentration of $3.9 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Preparation of the solution of N-sec-butylbenzamide: (R)- or (S)-N-sec-butylamide (1 mg, 0.08 mmol) were dissolved in anhydride THF (2 mL) to afford a solution with a concentration of $5.1 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹.

Activation of 30-Cu and 31-Cu: Compounds **30-Cu** and **31-Cu** were activated by solvent exchange with CH₂Cl₂, then a thermal treatment at 100 °C under vacuum. Compounds **30-Cu** and **31-Cu** were degassed in high vacuum (2 μ mHg) and thermally treated at 130 °C during 8 h before the adsorption of tryptophan.

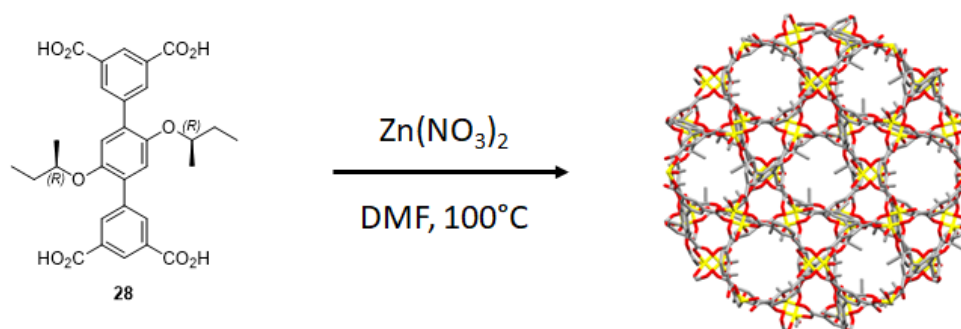
Sec-butylamine adsorption: Compound **30-Cu** or **31-Cu** (30 mg) were soaked in 2 mL of the THF solutions of (R)-sec-butylamine previously described in a sealed vial. The solution was under stirring for 2 h at 0 °C. The solution was then centrifuged and the supernatant withdrawn. The same process was used for **30-Cu** and **31-Cu** for (S)-sec-butylamine, (R)- and (S)- α -methylbenzylamine and (R)- and (S)-N-sec-butylamide.

Derivatization of (R)- or (S)-sec-butylamine: THF (3 mL) and Et₃N (30 μ L) were added to the supernatant solution of the soaking experiment. Benzyl chloride (13 μ L) was added at room temperature to the solution under inert atmosphere and magnetic stirring for 2 h. The reaction mixture was then diluted in Et₂O (10 mL), washed with aqueous HCl (1M, 5 mL) and concentrated under vacuum.

V) CRYSTALLIZATION METHODS AND CRYSTALLOGRAPHIC DATAS

1) Single crystal X-Ray diffraction data

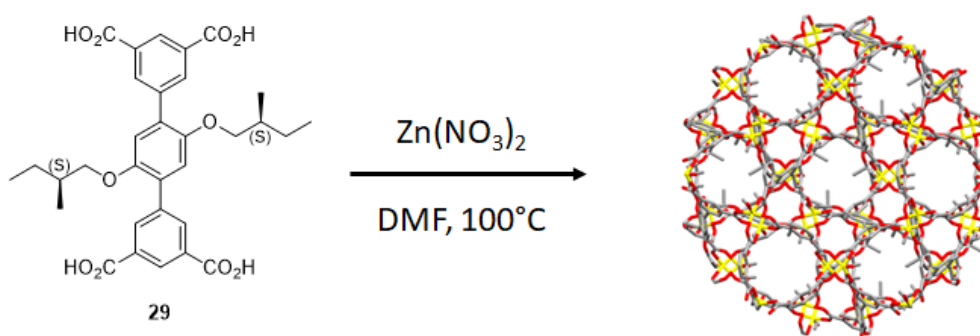
Network 28-Zn



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **28** (10 mg, 1 eq) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (17 mg, 3 eq) at 100 °C for 24 h.

Chemical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Zn}_2$	
Formula weight	713.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Trigonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	a = 18.9586(7) Å b = 18.9586(7) Å c = 38.0589(13) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	11846.7(7) Å ³	
Z	9	
Density (calculated)	0.954 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.948 mm ⁻¹	
F(000)	3294	
Theta range for data collection	2.15 to 30.07°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 26, -53 ≤ l ≤ 53	
Reflections	15013	
Independent reflections	15013 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.07°	99.8 %	
Max. and min. transmission	0.9630 and 0.9541	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15013 / 15 / 272	
Goodness-of-fit on F²	0.905	
Final R indices [I < 2σ(I)]	R1 = 0.0824, wR2 = 0.2311	
Final indices (all data)	R1 = 0.1327, wR2 = 0.2586	
Largest diff. peak and hole	1.237 and -1.332 e. Å ⁻³	

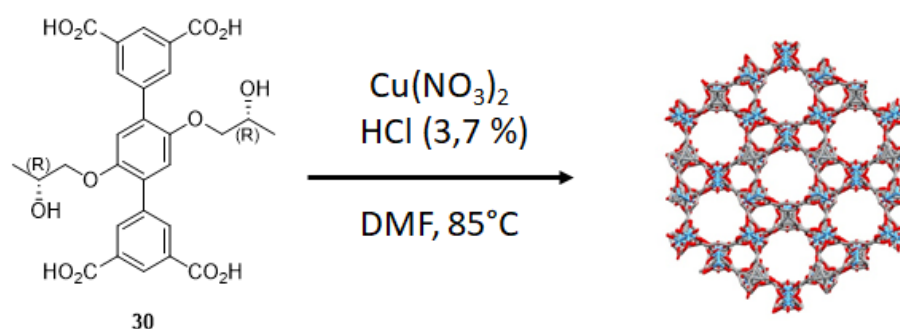
Network 29-Zn



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **29** (10 mg, 1 eq) and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (17 mg, 3 eq) at 100 °C for 24 h.

Chemical formula	$\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_{12}\text{Zn}_2$	
Formula weight	741.33	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.05 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	a = 18.8323(7) Å b = 18.8323(7) Å c = 38.4958(15) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	11823(8) Å ³	
Z	9	
Density (calculated)	0.937 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.951 mm ⁻¹	
F(000)	3438	
Theta range for data collection	1.36 to 30.10°	
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 26, -54 ≤ l ≤ 54	
Reflections	14983	
Independent reflections	14983 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 30.10°	99.6 %	
Max. and min. transmission	0.9629 and 0.9540	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14983 / 19 / 276	
Goodness-of-fit on F²	0.917	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0984, wR2 = 0.2695	
Final indices (all data)	R1 = 0.1624, wR2 = 0.2968	
Largest diff. peak and hole	1.718 and -1.298 e. Å ⁻³	

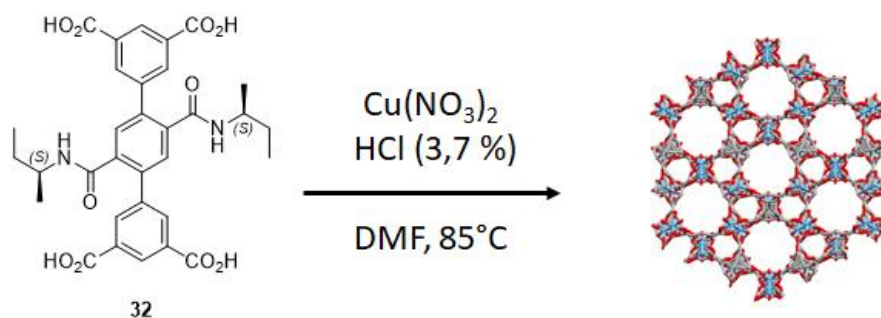
Network 30-Cu



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **30** (5 mg, 1 eq) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (7 mg, 4 eq) and three drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

Chemical formula	$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cu}_2\text{O}_8$	
Formula weight		
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Trigonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	$a = 18.5273(6) \text{ Å}$ $b = 18.5273(6) \text{ Å}$ $c = 38.9005(13) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	$11564.0(8) \text{ Å}^3$	
Z	18	
Density (calculated)	0.922 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.868 mm ⁻¹	
F(000)	3276	
Theta range for data collection	1.37 to 29.85°	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 25, -25 ≤ k ≤ 17, -53 ≤ l ≤ 54	
Reflections	25871	
Independent reflections	14123 [R(int) = 0.0352]	
Completeness to theta = 29.85°	99.6 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14123/ 60 / 315	
Goodness-of-fit on F²	0.998	
Final R indices [I < 2σ(I)]	R1 = 0.0873, wR2 = 0.2469	
Final indices (all data)	R1 = 0.1194, wR2 = 0.2782	
Largest diff. peak and hole	1.792 and -1.195 e. Å ⁻³	

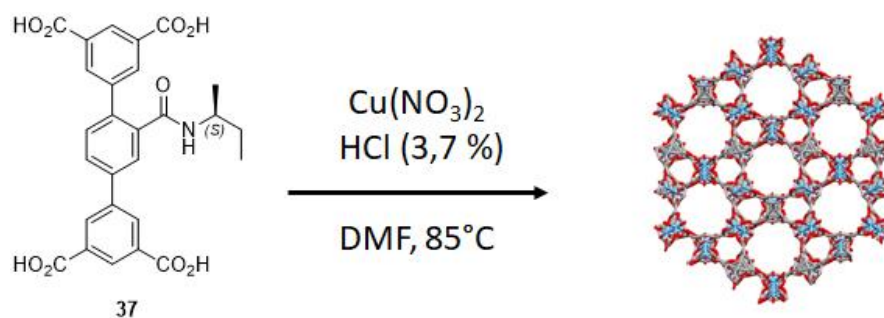
Network 32-Cu



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **32** (5 mg, 1 eq) and $\text{Cu(NO}_3)_2$ (7 mg, 4 eq) and three drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

Chemical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{N}_2\text{O}_6$	
Formula weight	511.46	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Trigonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	$a = 18.5877(9) \text{ Å}$ $b = 18.5877(9) \text{ Å}$ $c = 38.5699(16) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	$11540.7(12) \text{ Å}^3$	
Z	42	
Density (calculated)	1.545 mg/m^3	
Absorption coefficient	1.972 mm^{-1}	
F(000)	5460	
Theta range for data collection	2.191 to 27.49°	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 11, -23 ≤ k ≤ 23, -47 ≤ l ≤ 48	
Reflections	15751	
Independent reflections	5796 [R(int) = 0.0901]	
Completeness to theta = 27.49°	98.2 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5796 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F^2	3.068	
Final R indices [$I < 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1103, wR2 = 0.2749	
Final indices (all data)	R1 = 0.1867, wR2 = 0.2836	
Largest diff. peak and hole		

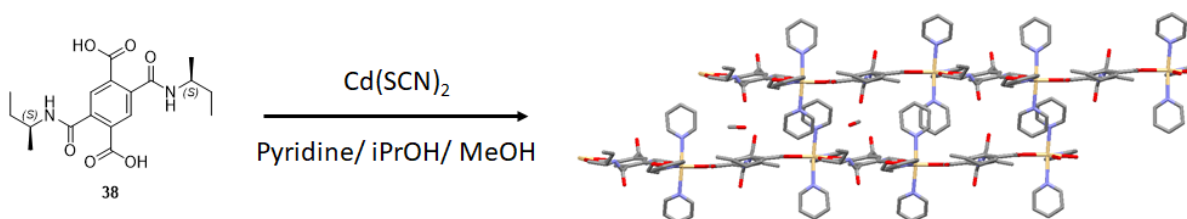
Network 37-Cu



Crystallization conditions: heating of DMF solution (3 mL) of **32** (5 mg, 1 eq) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (7 mg, 4 eq) and three drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

Chemical formula	$\text{C}_{50}\text{H}_{20}\text{Cu}_2\text{NO}_5$	
Formula weight	778.21	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Trigonal	
Space group	R3	
Unit cell dimensions	$a = 18.5273(6)$ Å $b = 18.5273(6)$ Å $c = 38.9005(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Volume	$11597.9(7)$ Å ³	
Z	12	
Density (calculated)	1.337 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.616 mm ⁻¹	
F(000)	4752	
Theta range for data collection	2.181 to 27.48°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 24, -24 ≤ k ≤ 16, -49 ≤ l ≤ 26	
Reflections	9348	
Independent reflections	5353 [R(int) = 0.0000]	
Completeness to theta = 27.48°	99.6 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5353 / 4 / 184	
Goodness-of-fit on F²	1.827	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0972, wR2 = 0.3083	
Final indices (all data)	R1 = 0.1394, wR2 = 0.3213	
Largest diff. peak and hole		

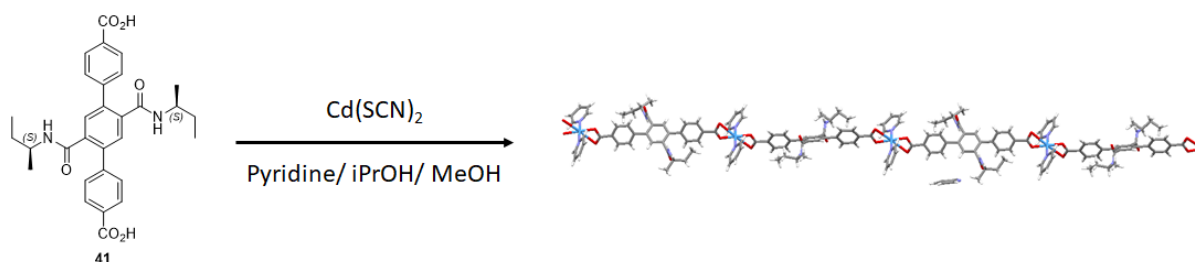
Network 38-Cd



Crystallization conditions: Slow diffusion of an MeOH (1 mL) of $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (3 mg) into a pyridine solution (1 mL) of **38** (1.5 mg) through a buffered layer of $\text{iPrOH}/\text{CH}_3\text{Cl}$ (50/50, 0.2 mL).

Chemical formula	$\text{C}_{70}\text{H}_{20}\text{Cd}_2\text{N}_5\text{O}_{10}$	
Formula weight	1315.71	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	$a = 12.1166(6)$ Å $b = 13.3163(7)$ Å $c = 14.1117(7)$ Å	$\alpha = 112^\circ$ $\beta = 95^\circ$ $\gamma = 110^\circ$
Volume	$1895.1(17)$ Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.058 mg/m^3	
Absorption coefficient	0.604 mm^{-1}	
F(000)	587	
Theta range for data collection	1.815 to 30.14°	
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17$, $-18 \leq k \leq 18$, $-19 \leq l \leq 19$	
Reflections	34518	
Independent reflections	18116 [$R(\text{int}) = 0.0313$]	
Completeness to $\theta = 30.14^\circ$	91.3 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	18116/ 3 / 359	
Goodness-of-fit on F^2	1.722	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0674$, $wR2 = 0.2053$	
Final indices (all data)	$R1 = 0.0726$, $wR2 = 0.2129$	
Largest diff. peak and hole		

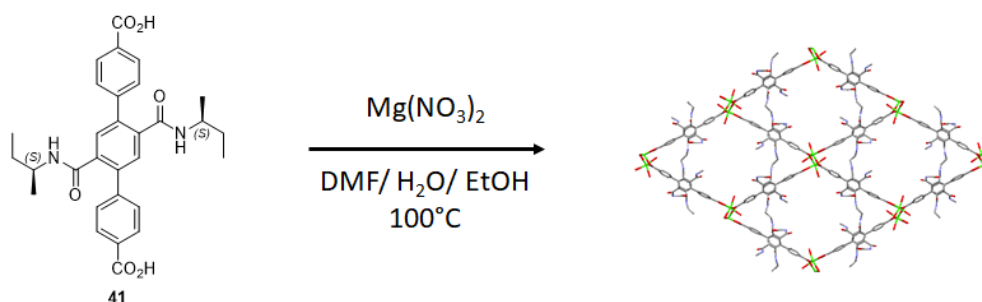
Network 41-Cu



Crystallization conditions: Slow diffusion of an MeOH (1 mL) of $\text{Cd}(\text{SCN})_2$ (3 mg) into a pyridine solution (1 mL) of **41** (2 mg) through a buffered layer of $\text{iPrOH}/\text{CH}_3\text{Cl}$ (50/50, 0.2 mL).

Chemical formula	$\text{C}_{45}\text{H}_{45}\text{CuN}_5\text{O}_6$	
Formula weight	815.40	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.100 x 0.120 x 0.120 mm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	$a = 36.465(4)$ Å $b = 13.8604(14)$ Å $c = 9.3785(11)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 98.385(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$4689.4(9)$ Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.155 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.513 mm ⁻¹	
F(000)	1708	
Theta range for data collection	1.57 to 30.11°	
Index ranges	$-46 \leq h \leq 51$, $-19 \leq k \leq 15$, $-11 \leq l \leq 12$	
Reflections	12843	
Independent reflections	10676 [R(int) = 0.0422]	
Completeness to theta = 30.11°	96 %	
Max. and min. transmission	0.9560 and 0.9380	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	10676 / 29 / 363	
Goodness-of-fit on F^2	1.036	
Final R indices [$I < 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1004, wR2 = 0.2813	
Final indices (all data)	R1 = 0.1981, wR2 = 0.3529	
Largest diff. peak and hole	1.799 and -1.652 eÅ ⁻³	

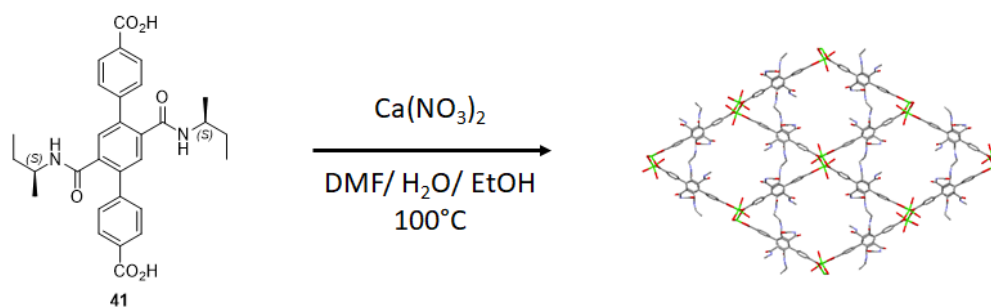
Network 41-Mg



Crystallization conditions: heating of DMF/H₂O/EtOH solution (7/3/1, 3 mL) of **41** (5 mg, 1 eq) and Mg(NO₃)₂ (5 mg, 3.5 eq) at 100 °C for 48 h.

Chemical formula	C ₂₈ H ₃₄ MgN ₂ O ₈	
Formula weight	550.88	
Temperature	296(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 6.6534(3) Å b = 20.8074(13) Å c = 33.023(2) Å	α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	4571.7(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.800 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	
F(000)	1168	
Theta range for data collection	1.57 to 27.54°	
Index ranges	-4 ≤ h ≤ 7, -24 ≤ k ≤ 27, -39 ≤ l ≤ 42	
Reflections	23134	
Independent reflections	9944 [R(int) = 0.0636]	
Completeness to theta = 27.54°	95.5%	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9944 / 26 / 326	
Goodness-of-fit on F²	1.918	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1232, wR2 = 0.3323	
Final indices (all data)	R1 = 0.1881, wR2 = 0.3573	
Largest diff. peak and hole	1.58 and -0.577 eÅ ⁻³	

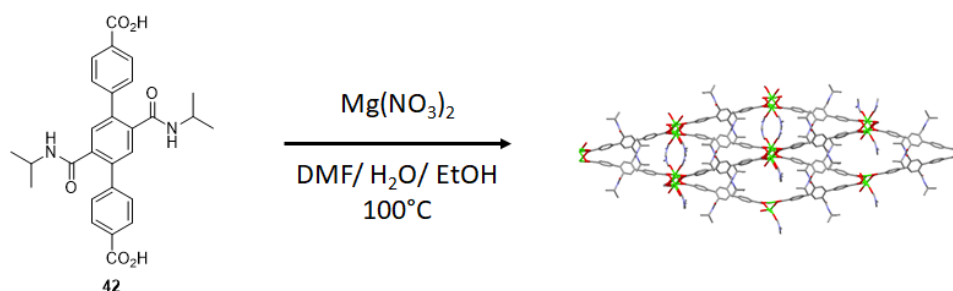
Network 41-Ca



Crystallization conditions: heating of DMF/H₂O solution (2/1, 3 mL) of **41** (5 mg, 1 eq) and Ca(NO₃)₂ (5 mg, 3.5 eq) at 100 °C for 48 h.

Chemical formula	C ₂₈ H ₃₄ CaN ₂ O ₈	
Formula weight	566.65	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.090 x 0.100 mm	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 6.6661(8) Å b = 20.849(3) Å c = 33.057(5) Å	α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume	4594.3(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.819 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.168 mm ⁻¹	
F(000)	1200	
Theta range for data collection	1.95 to 27.55°	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 5, -27 ≤ k ≤ 27, -16 ≤ l ≤ 42	
Reflections	14550	
Independent reflections	8477 [R(int) = 0.0504]	
Completeness to theta = 27.55°	94.8 %	
Max. and min. transmission	0.9910 and 0.9810	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8477 / 27 / 314	
Goodness-of-fit on F²	1.472	
Final R indices [I < 2σ(I)]	R1 = 0.0857, wR2 = 0.2347	
Final indices (all data)	R1 = 0.1173, wR2 = 0.2504	
Largest diff. peak and hole	1.222 and -0.402 eÅ ⁻³	

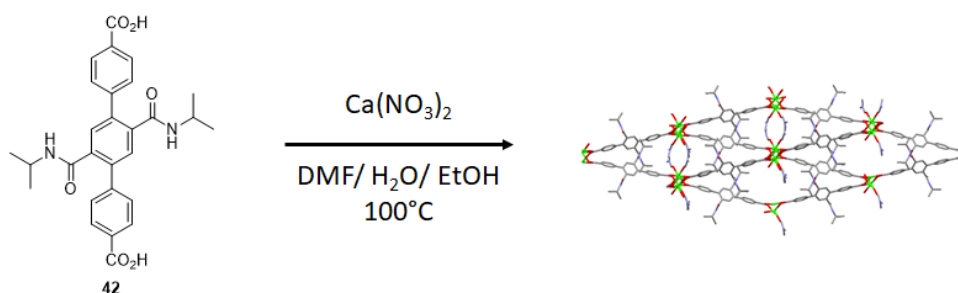
Network 42-Mg



Crystallization conditions: heating of DMF/H₂O/EtOH solution (7/3/1, 3 mL) of **42** (5 mg, 1 eq) and Mg(NO₃)₂ (5 mg, 3.5 eq) at 100 °C for 48 h.

Chemical formula	C ₆₅ H ₇₁ Mg ₂ N ₇ O ₁₆	
Formula weight	1254.90	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.100 x 0.120 mm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.7158(18) Å b = 13.8061(16) Å c = 18.965(7) Å	α = 93.105(4)° β = 10.513(4)° γ = 90.339(4)°
Volume	3378(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.233 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.105 mm ⁻¹	
F(000)	1324	
Theta range for data collection	1.58 to 28.75°	
Index ranges	-17<=h<=18, -17<=k<=18, -25<=l<=21	
Reflections	26669	
Independent reflections	16146 [R(int) = 0.0537]	
Completeness to theta = 28.75°	91.9 %	
Max. and min. transmission	0.9910 and 0.9870	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16146 / 0 / 808	
Goodness-of-fit on F²	1.529	
Final R indices [I<2sigma(I)]	R1 = 0.1891, wR2 = 0.4188	
Final indices (all data)	R1 = 0.2438, wR2 = 0.4627	
Largest diff. peak and hole	5.130 and -0.963 eÅ ⁻³	

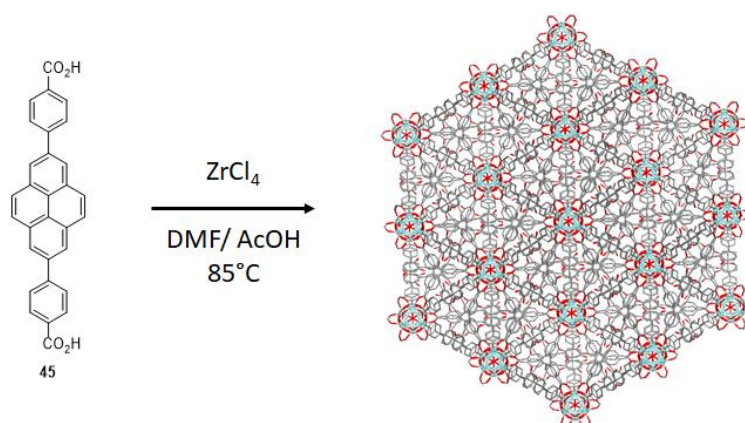
Network 42-Ca



Crystallization conditions: heating of DMF/H₂O solution (2/1, 3 mL) of **42** (5 mg, 1 eq) and Ca(NO₃)₂ (5 mg, 3.5 eq) at 100 °C for 48 h.

Chemical formula	C ₆₅ H ₇₁ Ca ₂ N ₇ O ₁₆	
Formula weight	1286.44	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size	0.090 x 0.100 x 0.120 mm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.687(3) Å b = 13.769(3) Å c = 18.898(13) Å	α = 93.143(5)° β = 109.477(7)° γ = 90.275(5)°
Volume	3351.6(13) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.275 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.240 mm ⁻¹	
F(000)	1356	
Theta range for data collection	1.82 to 27.68°	
Index ranges	-17<=h<=15, -17<=k<=17, -24<=l<=24	
Reflections	24620	
Independent reflections	14425 [R(int) = 0.0587]	
Completeness to theta = 27.68°	92.1 %	
Max. and min. transmission	0.9810 and 0.9700	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	14425 / 0 / 820	
Goodness-of-fit on F²	1.025	
Final R indices [I<2sigma(I)]	R1 = 0.1024, wR2 = 0.2714	
Final indices (all data)	R1 = 0.1552, wR2 = 0.3087	
Largest diff. peak and hole	1.684 and -0.839 eÅ ⁻³	

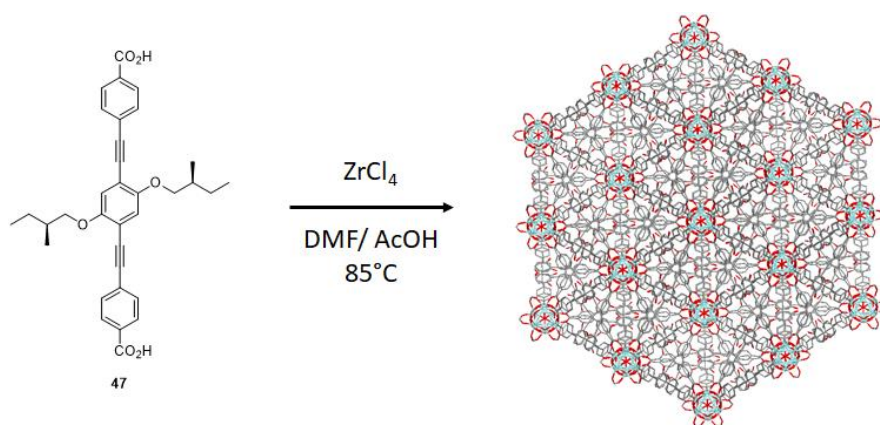
Network 45-Zr



Crystallization conditions: heating of DMF/AcOH solution (4/0.5 mL) of **45** (5 mg, 1 eq) and ZrCl_4 (3.5 mg, 1.5 eq) at 85 °C for 1 week.

Chemical formula	$\text{C}_{300}\text{H}_{264}\text{O}_{64}\text{Zr}_{12}$	
Formula weight	5987.74	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Cubic	
Space group	Fd-3m	
Unit cell dimensions	a = 38.7591(10) Å b = 38.7591(10) Å c = 38.7591(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	58227(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	0.683 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.243 mm ⁻¹	
F(000)	12224	
Theta range for data collection	0.91 to 30.08°	
Index ranges	-53 ≤ h ≤ 50, -43 ≤ k ≤ 36, -51 ≤ l ≤ 19	
Reflections	54458	
Independent reflections	3991 [R(int) = 0.0834]	
Completeness to theta = 30.08°	99.6 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3991 / 20 / 60	
Goodness-of-fit on F²	2.514	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1542, wR2 = 0.4566	
Final indices (all data)	R1 = 0.2069, wR2 = 0.4817	
Largest diff. peak and hole	1.544 and -1.598	

Network 47-Zr



Crystallization conditions: heating of DMF/AcOH solution (4/0.5 mL) of **47** (5 mg, 1 eq) and ZrCl_4 (3.5 mg, 1.5 eq) at 85 °C for 1 week.

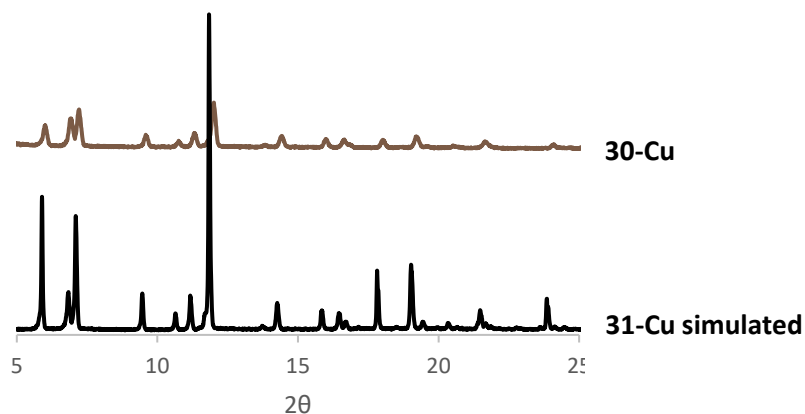
Chemical formula	$\text{C}_{102}\text{H}_{104}\text{O}_{22}\text{Zr}_3$	
Formula weight	1955.51	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal size		
Crystal system	Cubic	
Space group	$F4_32$	
Unit cell dimensions	$a = 39.8293(18)$ Å $b = 39.8293(18)$ Å $c = 39.8293(19)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	$63184(9)$ Å ³	
Z	16	
Density (calculated)	0.822 mg/m ³	
Absorption coefficient	0.237 mm ⁻¹	
F(000)	16192	
Theta range for data collection	2.04 to 30.03°	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 56, -41 ≤ k ≤ 41, -29 ≤ l ≤ 53	
Reflections	32989	
Independent reflections	7707 [R(int) = 0.0832]	
Completeness to theta = 30.03°	99.7 %	
Max. and min. transmission		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7707 / 3 / 87	
Goodness-of-fit on F²	1.050	
Final R indices [I < 2σ(I)]	R1 = 0.0519, wR2 = 0.1256	
Final indices (all data)	R1 = 0.0987, wR2 = 0.1458	
Largest diff. peak and hole	0.944 and -0.710 eÅ ⁻³	

2) Powder X-Ray diffraction data

30-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **30** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

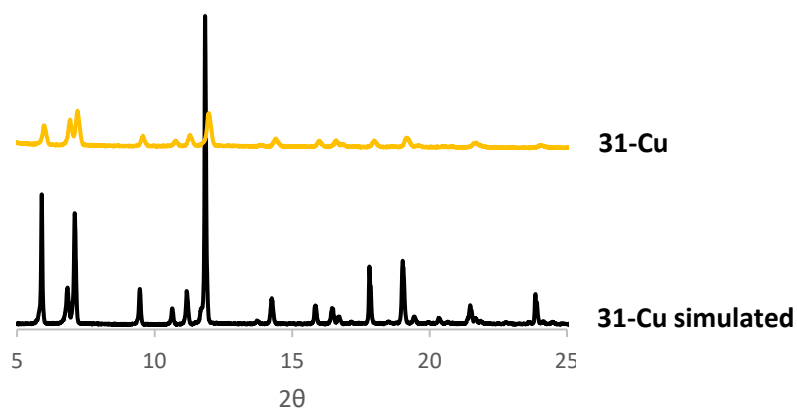
Diffraction pattern:



31-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **31** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

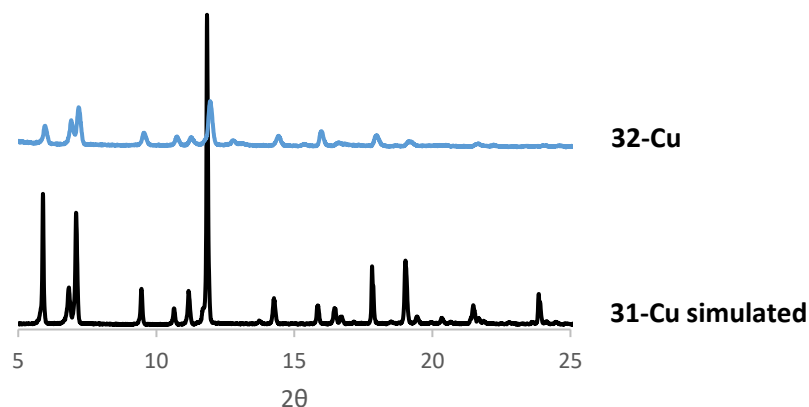
Diffraction pattern:



32-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **32** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

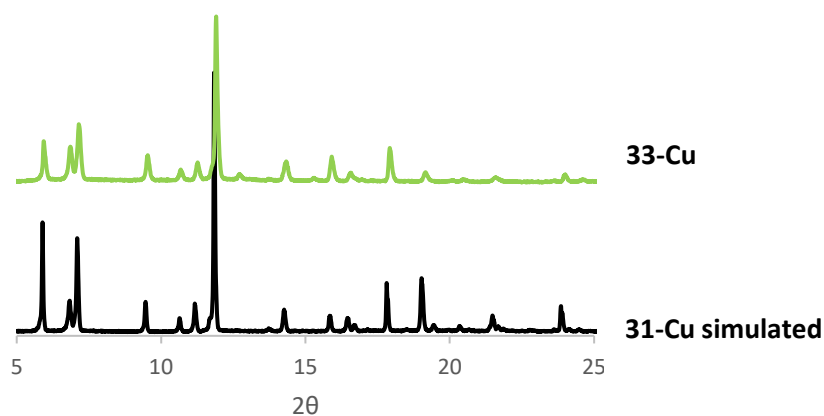
Diffraction pattern:



33-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **33** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

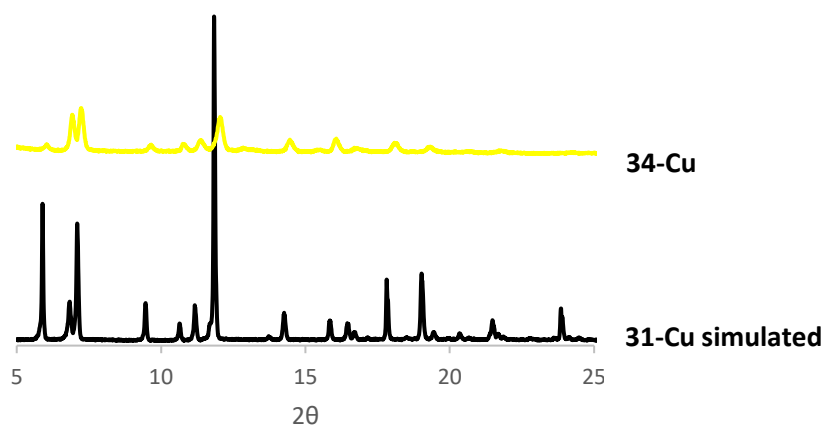
Diffraction pattern:



34-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **34** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

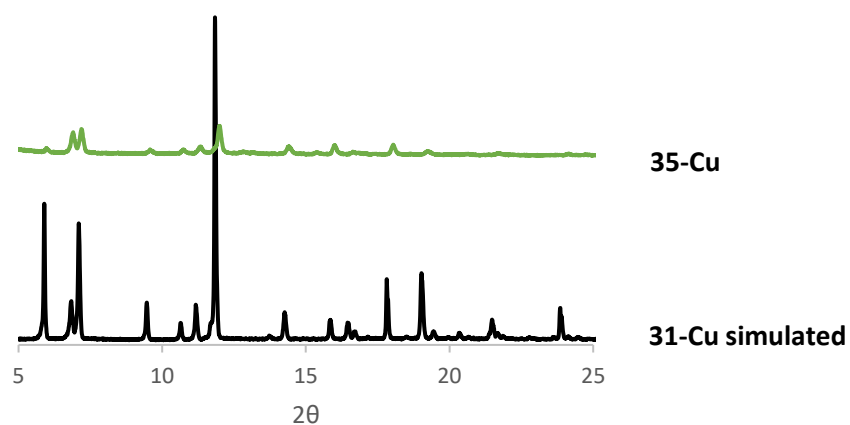
Diffraction pattern:



35-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **35** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

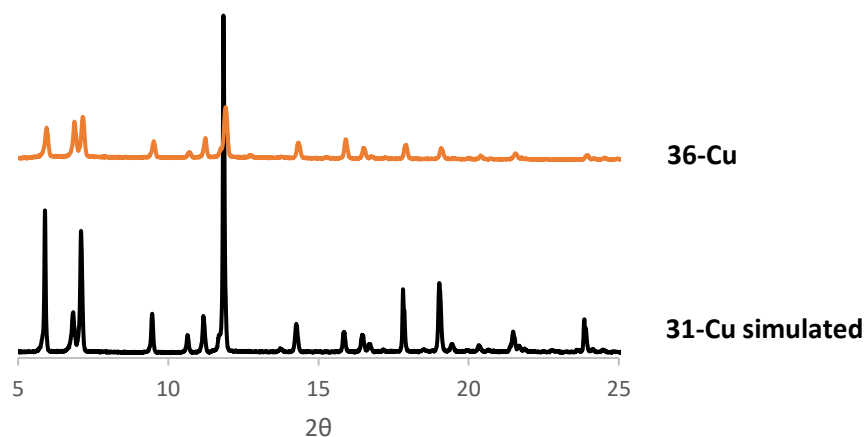
Diffraction pattern:



36-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **36** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

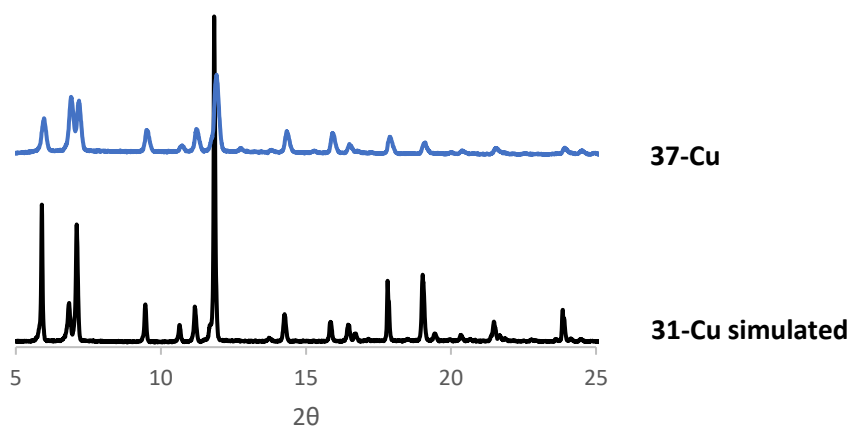
Diffraction pattern:



37-Cu

Powder preparation: Heating a DMF solution (3 mL) of **37** (20 mg) and $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (30 mg) with 3 drops HCl (3.7%) at 85 °C for 24 h.

Diffraction pattern:



Conception et étude des propriétés physico-chimiques de réseaux de coordination

Résumé

L'essor de la chimie supramoléculaire et plus particulièrement de la tectonique moléculaire a rendu la formation de matériaux poreux hautement organisés possible. La fonctionnalisation de tels composés favorise leur utilisation pour de nombreuses applications. Les travaux présentés dans cette thèse ont été consacrés aux réseaux moléculaires poreux homochiraux ainsi que leur utilisation pour le stockage de gaz, la reconnaissance et la séparation d'énantiomères.

Le premier chapitre décrit la synthèse de divers ligands organiques optiquement purs et leur assemblage avec des sels de cuivre pour l'obtention de monocristaux. Les isothermes d'adsorption de chacun de ces composés cristallins ont été mesurés *via* des analyses BET et le stockage de N₂, CO₂ et CH₄ ont été évalué.

Le second chapitre s'intéresse à l'utilisation de ces mêmes composés chiraux pour la reconnaissance des énantiomères (*L*)- et (*D*)-tryptophane. Des tests de séparation énantiosélective de molécules aminées ou dérivées d'amides sont également exposés.

Le dernier chapitre décrit la formation de réseaux moléculaire mono- et tridimensionnels par l'association de ligands organiques avec des sels métalliques variés. Leurs structures cristallines ont pu être déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal.

Mots clés : Chimie Supramoléculaire, Tectonique Moléculaire, Réseaux de coordination, MOF, Chiralité, BET, Stockage de Gaz, Reconnaissance Énantiosélective, Séparation énantiosélective.

Abstract

The development in supramolecular chemistry and more particularly in molecular tectonics has made possible the formation of porous and highly organized materials. The functionalization of such compounds favored their use for various applications. This PhD work is about the application of porous homochiral coordination networks for storage, enantioselective recognition or separation.

The first chapter deals with the synthesis of chiral ligands and their combinations with copper salts to enable the formation of single crystals. Their adsorption isotherms were evaluated by BET measurements. Storage of N₂, CO₂ and CH₄ by these crystalline architectures was also evaluated.

The second part describes the use of these chiral compounds for enantioselective recognition of (*L*)- and (*D*)-tryptophan. Tests of enantioselective separation of amines or amides were also carried out.

The last part of this work deals with the formation of mono- or tridimensional coordination polymers by combinations of organic ligands and a variety of metallic salts. Their structures were determined by X-ray diffraction on single crystal.

Keywords: Supramolecular Chemistry, Molecular tectonics, coordination polymers, MOF, chirality, BET, Gas Storage, enantioselective recognition, enantioselective separation.