

Université de Montréal

**Tectonique moléculaire :
Introduction de la géométrie trigonale et
de la chiralité**

par

Fatima Helzy

Département de Chimie

Faculté des Arts et des Sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures
en vue de l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en chimie

Janvier 2004

© Fatima Helzy, 2004



QD

3

U54

2004

v. 023

Direction des bibliothèques

AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures

Cette thèse intitulée :

**Tectonique moléculaire :
Introduction de la géométrie trigonale et de la chiralité**

présentée par :

Fatima Helzy

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Professeur André Charette

Professeur James D. Wuest

Professeur Yvan Guindon

Professeur Louis Cuccia

Professeur Arthur Pelton

président-rapporteur

directeur de recherche

membre du jury

examineur externe

représentant du doyen de la FES

Sommaire

Un des aspects fascinants de la chimie supramoléculaire est la possibilité de la création de nouveaux matériaux ordonnés qu'elle laisse entrevoir. La stratégie de la *tectonique moléculaire* est une approche innovatrice basée sur cette idée. Elle repose sur l'utilisation de molécules, nommées tectons, sur lesquelles sont greffés des sites d'interactions intermoléculaires. Ces sites sont responsables de la capacité des tectons à s'auto-associer par le biais de forces intermoléculaires non-covalentes. Les matériaux générés par cette approche peuvent alors présenter d'intéressantes propriétés. Ainsi, en choisissant avec soin la forme moléculaire du tecton de même que la nature des sites d'interactions intermoléculaires, il est possible d'accomplir la création de nouveaux matériaux poreux organiques, analogues aux zéolites.

Les études menées dans le cadre de nos travaux se sont concentrées autour de deux axes principaux soit l'exploration de la géométrie trigonale comme nouvelle géométrie au niveau du squelette tectonique de même que l'introduction de la propriété de la chiralité au niveau des réseaux tectoniques.

La tectonique moléculaire a souvent utilisé des tectons possédant des squelettes tétraédriques comme le tétraphénylméthane pour obtenir des réseaux organiques poreux tridimensionnels. Nous avons cherché dans un premier temps à étudier l'utilisation du noyau benzénique substitué en positions 1, 3 et 5 comme squelette trigonal. L'incorporation de sites de reconnaissance par ponts hydrogène directement liés au noyau central et la cristallisation de ces nouveaux tectons nous ont permis d'accéder à une nouvelle famille de réseaux organiques poreux.

L'introduction d'espaceur présentant un certain degré de flexibilité au sein de cette nouvelle géométrie a également été examinée. Les structures obtenues présentent des organisations distinctes et montrent un niveau de porosité pouvant aller jusqu'à 60% malgré la flexibilité relative qui pourrait favoriser un empilement compact.

La seconde partie traite de l'introduction de la propriété de la chiralité au sein des réseaux tectoniques. Une première tentative pour induire des éléments de la chiralité dans les tectons fut de greffer des amines chirales et des dérivés d'acides aminés au niveau des sites de reconnaissance. Cette première tentative fut infructueuse vu que la cristallisation de ces tectons n'a pas été possible.

Nous avons adopté une deuxième stratégie qui consiste à co-cristalliser un tecton achiral possédant la fonction acide carboxylique comme unité de reconnaissance avec des amines énantiomériquement pures. Cette étude a permis de générer les premiers réseaux chiraux poreux et chargés dans lesquels plus de 60% du volume est disponible pour l'inclusion de molécules invitées.

Mots clés : Chimie organique supramoléculaire, pont hydrogène, réseaux organiques poreux, géométrie trigonale, cristallisation, flexibilité, réseaux chargés chiraux.

Summary

Molecular tectonics is a strategy for the design and construction of new ordered materials from special molecules called tectons. These subunits associate strongly with the help of non-covalent bonds to generate robust, adjustable architectures by the process of spontaneous self-assembly. Such molecules, called tectons, can be considered to have peripheral sticky sites directing molecular association, which are linked to a core holding the sticky sites in specific orientations. The directed intermolecular interactions disfavor close molecular packing, thus leading to the formation of open molecular networks with significant space for the inclusion of guests. The potential of molecular tectonics for the creation of new porous ordered materials is significant because both sticky sites and cores can be widely varied, allowing the creation of many different architectures.

The studies in this thesis involve mainly the development of new architectures based on tectonic subunits with trigonal geometry and the design and the synthesis of chiral networks. Usually, molecular tectonics has used tetrahedral rigid central cores like tetraphenylmethane to maintain the sticky sites in defined positions and to favor three-dimensional networks. We were interested in exploring the effect of using tectonic subunits with trigonal geometry. We initially chose the benzene core substituted in positions 1, 3 and 5 as trigonal skeleton. Sites of recognition by hydrogen bond were linked directly to the core, and crystallization of the resulting tectons led to a new family of porous organic networks.

The introduction of spacers presenting a certain degree of flexibility within this new geometry was also examined. The structures obtained present distinct organizations and show a level of porosity up to 60% in spite of their relative flexibility, which could be expected to permit close packing.

The second part of the thesis introduces the property of chirality within tectonic networks. A first attempt to induce elements of chirality involved grafting chiral amines and amino acid derivatives on the sticky sites. This first attempt was unfruitful because the tectons could not be crystallized, and their structures could not be determined.

We also adopted a second strategy, which consists of co-crystallizing enantiomerically pure amines with an achiral tecton having the carboxylic acid functions as sticky sites. This study allowed us to generate the first porous and charged chiral networks of which more than 64% of volume is available for the inclusion of guest molecules.

Keywords: Organic supramolecular chemistry, hydrogen bond, organic porous networks, trigonal geometry, crystallization, flexibility, chiral charged networks.

Table des matières

Sommaire	I
Summary	III
Table des matières	V
Liste des tableaux	IX
Liste des schémas	XIII
Liste des figures	XIV
Liste des abréviations	XXX
Remerciements	XXXII

Chapitre 1: Introduction

1.1 La chimie supramoléculaire : de la molécule à la supermolécule	3
1.2 L'ingénierie cristalline et la reconnaissance moléculaire	6
1.3 L'utilisation de la reconnaissance moléculaire pour induire des processus d'auto-assemblage à l'état solide	11
1.3.1 Le pont hydrogène : Définition et concept	11
1.3.2 Exemple de construction supramoléculaire par pont hydrogène	13
1.4 La tectonique moléculaire	19
1.5 Bibliographie	25

Chapitre 2: Exploration de la géométrie trigonale dans le cadre de la tectonique moléculaire

2.1 Introduction	27
2.2 Approche synthétique	39

2.3	Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène	42
2.4	Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et de toluène	57
2.5	Étude cristallographique du réseau formé par le 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2)	68
2.6	Conclusion	80
2.7	Bibliographie	81

Chapitre 3: Nouvelle famille de tectons trigonaux possédant un certain degré de flexibilité

3.1	Introduction	84
3.2	Synthèses des tectons cibles	91
3.3	Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3)	94
3.4	Analyse du réseau tectonique obtenu par la cristallisation du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4)	114
3.5	Conclusion	132
3.6	Bibliographie	133

Chapitre 4: Réseaux tectoniques chiraux

4.1	Introduction	135
4.2	Design des réseaux tectoniques chiraux	144
4.3	Synthèse des tectons chiraux ciblés	154

4.3.1 Synthèse des premiers tectons	156
4.3.2 Exploration d'une nouvelle famille de tectons contenant huit amines chirales	157
4.3.3 Synthèse des premiers tectons chiraux contenant des dérivés d'acides aminés	159
4.4 Conclusion	163
4.5 Bibliographie	164

Chapitre 5: Design et synthèse d'un réseau tectonique chiral : deuxième approche

5.1 Introduction	167
5.2 La fonction acide carboxylique : un outil de choix pour la construction supramoléculaire	170
5.3 Exemples de constructions supramoléculaires par ponts hydrogène inter-carboxyliques	173
5.4 L'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane en chimie supramoléculaire	185
5.5 Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21)	189
5.6 Design et synthèse d'un réseau tectonique tridimensionnel chiral	199
5.7 Analyse du réseau tectonique obtenu par co-cristallisation du tétrakis-(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec deux équivalents de la (<i>S</i>)-méthylbenzylamine	208
5.8 Analyse du réseau tectonique obtenu par co-cristallisation du tétrakis-(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec trois équivalents de la (<i>S</i>)-méthylbenzylamine	220
5.9 Conclusion	233
5.10 Bibliographie	235

Chapitre 6 : Conclusion	238
Bibliographie	241
Chapitre 7: Partie expérimentale	242
Annexe A1: Crystal and Molecular Structure of C₂₆ H₄₉ N₁₅ O₆ S₄ Compound (JIW358)	A1-1
Annexe A2: Crystal and Molecular Structure of C₁₈ H₂₅ N₁₅ O₂ Compound (JIW498)	A2-1
Annexe A3: Crystal and Molecular Structure of C₂₉ H₅₇ N₁₅ O₇ S₄ Compound (JIW309)	A3-1
Annexe A4: Crystal and Molecular Structure of C₉₄ H₁₂₆ N₃₀ O₁₄ S₈ Compound (JIW285)	A4-1
Annexe A5: Crystal and Molecular Structure of C₄₉ H₆₆ N₁₅ O₇ S₄ Compound (JIW393)	A5-1
Annexe A6: Crystal and Molecular Structure of C₂₉ H₂₀ O₁₀ Compound (JIW428)	A6-1
Annexe A7: Crystal and Molecular Structure of C₃₉ H₃₇ N₁ O₉ S₁ Compound (JIW568)	A7-1
Annexe A8: Crystal and Molecular Structure of C₆₅ H₆₅ N₃ O₈ Compound (JIW628)	A8-1

Liste des tableaux

Chapitre 2

Tableau II.I	Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène	42
Tableau II.II	Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine du tecton T1 avec le plan du noyau benzénique central	44
Tableau II.III	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton T1 cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1.)	45
Tableau II.IV	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine I et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1.)	52
Tableau II.V	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines II du tecton T1 cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène et les molécules d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1.)	53
Tableau II.VI	Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) cristallisé dans un mélange DMSO et toluène	57
Tableau II.VII	Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine avec le plan du noyau benzénique central du tecton T1 cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.19 et l'Annexe A2.)	59
Tableau II.VIII	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton T1 cristallisé dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.20 et l'Annexe A2.)	60
Tableau II.IX	Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2) cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène	68
Tableau II.X	Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine avec le plan du noyau benzénique central du tecton T2 cristallisé dans un mélange de DMSO et de	

	toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3)	70
Tableau II.XI	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton T2 cristallisé dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3.)	71
Tableau II.XII	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine du tecton T2 et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3.)	75
Tableau II.XIII	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine du tecton T2 et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3.)	76
 <u>Chapitre 3</u>		
Tableau III.I	Paramètres de maille du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) cristallisé dans un mélange DMSO et chlorobenzène	94
Tableau III.II	Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton T3(A) avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.5 et l'Annexe A4.)	97
Tableau III.III	Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton T3(B) avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.6 et l'Annexe A4.)	97
Tableau III.IV	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton T3(A) avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir les Figures 3.5-3.6 et l'Annexe A4.)	100
Tableau III.V	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton T3(B) avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir les Figures 3.5-3.6 et l'Annexe A4.)	100
Tableau III.VI	Paramètres de maille de la structure cristalline du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) cristallisé dans un mélange DMSO et toluène	114
Tableau III.VII	Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton T4 avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et	

	l'Annexe A5.)	116
Tableau III.VIII	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins I et le tecton T4 . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)	117
Tableau III.IX	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins II et le tecton T4 . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)	118
Tableau III.X	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins III et le tecton T4 . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)	118
 <u>Chapitre 4</u>		
Tableau IV.I	Paramètres de maille du tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5) cristallisé dans un mélange acide formique et méthanol	145
Tableau IV.II	Distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton T5 avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 4.7.)	145
 <u>Chapitre 5</u>		
Tableau V.I	Paramètres de maille du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) cristallisé dans un mélange DMF-chloroforme	189
Tableau V.II	Les angles formés par les bras tectoniques du tecton T21 . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.15 et l'Annexe A6)	190
Tableau V.III	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans l'autoassociation des tectons T21 . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.14 et l'Annexe A6)	191
Tableau V.IV	Paramètres géométriques moyens de la liaison hydrogène dans les structures cristallines d'acides mono-carboxyliques	191
Tableau V.V	Paramètres de maille du sel T21•2(S)-MBA cristallisé dans un mélange DMSO et <i>m</i> -xylène	208
Tableau V.VI	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel T21•2(S)-MBA . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.25 et l'Annexe A7.)	210

Tableau V.VII	Les différentes distances du pont hydrogène impliquant les molécules de DMSO et les molécules du dianion T21 au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel T21•2(S)-MBA . (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.25 et l'Annexe A7.)	214
Tableau V.VIII	Paramètres de maille du sel T21•3(S)-MBA cristallisé dans un mélange DMSO et toluène.	220
Tableau V.IX	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (<i>S</i>)-méthylbenzylammonium A dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel T21•3(S)-MBA dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.34 et l'Annexe A8.)	222
Tableau V.X	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (<i>S</i>)-méthylbenzylammonium B dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel T21•3(S)-MBA dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.34 et l'Annexe A8.)	224
Tableau V.XI	Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (<i>S</i>)-méthylbenzylammonium C dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel T21•3(S)-MBA dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.34 et l'Annexe A8.)	226

Liste des schémas

Chapitre 2

Schéma 2.1	Synthèses des 2,4-diaminotriazines à partir des dérivés nitrile et amino	30
Schéma 2.2	Voies de synthèse des 2,4-diaminotriazines substituées	30
Schéma 2.3	Retrosynthèse des tectons T1 et T2	39
Schéma 2.4	Synthèse de Zimmerman des dérivés de l'acide trimésique comportant des substituants alkyles en positions 2, 4 et 6	39
Schéma 2.5	Synthèse des tectons T1 et T2	40

Chapitre 3

Schéma 3.1	Rétrosynthèse des tectons ciblés	92
Schéma 3.2	Synthèse des précurseurs tribromés 3.6 et 3.7	92
Schéma 3.3	Synthèse des tectons ciblés	93

Chapitre 4

Schéma 4.1	Retrosynthèse des tectons chiraux ciblés	155
Schéma 4.2	Synthèse du tecton T5	155
Schéma 4.3	Synthèse des tectons chiraux T6 , T7 et T8	156
Schéma 4.4	Synthèse des tectons comportant huit groupements chiraux	158
Schéma 4.5		160
Schéma 4.6		160
Schéma 4.7	Synthèse des tectons chiraux T12 , T13 et T14	161
Schéma 4.8	Synthèse des tectons chiraux T15-T20	162

Chapitre 5

Schéma 5.1	Synthèse de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane par Grimm et al.	184
Schéma 5.2	Nouvelle synthèse de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane	184
Schéma 5.3	Synthèse de deux molécules utilisables pour la construction des diodes organiques à partir de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane	185
Schéma 5.4	Réaction de photocyclisation de Norrish du sel 5.16•(R)-MBA à l'état cristallin	205

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1.1	Hélice à double brin obtenue par complexation d'atomes de cuivre par le composé 1.1	4
Figure 1.2	Formation du dimère et encapsulation de deux molécules de substrat	5
Figure 1.3	Réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 régiosélective à l'intérieur de la capsule	5
Figure 1.4	Famille de molécules de type phénylacétylène possédant des groupes nitrile et des chaînes latérales d'oligo-oxyde d'éthylène de différentes longueurs	8
Figure 1.6	Organisation des domaines hydrophobiques (en rouge) et hydrophiliques (en vert) pour les différentes structures en variant la longueur de chaînes latérales	10
Figure 1.7	Les différentes liaisons hydrogène entre un donneur D (en rouge) et un accepteur A (en bleu)	11
Figure 1.8	Pairage des bases nucléiques par formation de ponts hydrogène	13
Figure 1.9	Dimérisation du groupement carboxylique	13
Figure 1.10	L'organisation en réseau diamantoïde de la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique	14
Figure 1.11	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique	15
Figure 1.12	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline en arrangement hexagonal fini du dérivé de l'acide isophtalique	15
Figure 1.13	Présentation schématique du motif d'association catémère des acides carboxyliques	16
Figure 1.14	Présentation schématique du motif d'association catémère de l'acide 3-(4-chlorophenyl)prop-2-ynique	16
Figure 1.15	Formation de rosette par association de la mélamine et de l'acide cyanurique prédite par Whitesides	17
Figure 1.16	Représentation d'un tecton hypothétique de géométrie tétraédrique dont l'association conduit à une architecture diamantoïde	18
Figure 1.17	Représentation de molécules qui s'organisent en favorisant un empilement compact	18
Figure 1.18	Dimérisation des 2-pyridones	19
Figure 1.19	Représentation selon l'axe <i>c</i> du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1.3 . Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté	20

Figure 1.20	Exemples de tectons obtenus par la stratégie de la tectonique moléculaire	20
Figure 1.21	Les différents modes d'association de la diaminotriazine	21
Figure 1.22	Représentation selon l'axe <i>c</i> du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1.4 . Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté	22
Figure 1.23	Représentation selon l'axe <i>c</i> du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1.5 ayant comme contre-ion la tétraphénylphosphonium. Le cation et les molécules de solvant ont été omis	23
 Chapitre 2		
Figure 2.1	Exemples de tectons obtenus par la stratégie de la tectonique moléculaire	27
Figure 2.2	Design des tectons trigonaux	28
Figure 2.3	Les différents modes d'autoassociation de la 2,4-diaminotriazine et génération de la première espèce radicalaire en chimie organique	29
Figure 2.4	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique	32
Figure 2.5	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les sphères représentent les molécules invitées d'acétone et de méthanol qui sont désordonnées	33
Figure 2.6	Organisation en rosette au sein d'un feuillet de la structure cristalline du triamide 2.2	35
Figure 2.7	A) Représentation ORTEP de la structure cristalline du complexe $\text{Ag} \cdot \mathbf{2.3}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 50%. B) Représentation stéréoscopique des canaux présents dans le réseau	36
Figure 2.8	Structure cristalline du composé $\text{Cu}_3(\text{CPB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$. Les deux réseaux qui s'interpénètrent sont représentés en couleurs différentes. Les atomes de cuivre sont représentés en rouge	38
Figure 2.9	Mécanisme de la réaction de cyanation d'un noyau aromatique bromé par le cyanure de cuivre	41
Figure 2.10	Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	43
Figure 2.11	Interconnectivité du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-	

- 2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 2.12 Vue selon l'axe *c* montrant le mode d'association côté à côté des deux diaminotriazines. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 46
- Figure 2.13 Représentations selon l'axe *b* montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent 47
- Figure 2.14 Représentation selon l'axe *a* de trois feuillets représentés par des couleurs différentes de la structure du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène 48
- Figure 2.15 Représentations selon l'axe *c* et l'axe *b* montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 49
- Figure 2.16 Représentation de la maille de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) contenant quatre unités tectoniques, seize molécules de DMSO et huit molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 50
- Figure 2.17.a Vue selon l'axe *b* montrant l'interconnectivité du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec la totalité de ses voisins. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour 51

- les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 2.17.b Vue selon l'axe *c* mettant en évidence la reconnaissance des diaminotriazines **II** du tecton **T1** par les molécules d'eau à l'intérieur du feuillet. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 2.18 Représentation selon l'axe *a* des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.2 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange DMSO et chlorobenzène
- Figure 2.19 Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) cristallisé dans un mélange DMSO et toluène. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%
- Figure 2.20 Interconnectivité du réseau généré par l'association du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec ses quatre voisins par dix ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central
- Figure 2.21 Vue selon l'axe *b* montrant le mode d'association face à face et côté à côté des diaminotriazines du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central
- Figure 2.22 Vue selon l'axe *c* montrant l'association du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec deux voisins associés par deux ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins en vert
- Figure 2.23 Représentations selon l'axe *a* montrant l'organisation au sein du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans

- un mélange DMSO et toluène. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent
- 64
- Figure 2.24 Représentation selon l'axe *a* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange de DMSO et de toluène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en rouge. Les molécules de solvants ont été omises par mesure de clarté
- 65
- Figure 2.25 Représentation selon l'axe *b* des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.8 Å de diamètre, parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange DMSO et toluène
- 66
- Figure 2.26 Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (**T2**) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%
- 69
- Figure 2.27 Interconnectivité du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (**T2**) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le vert. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- 72
- Figure 2.28 Représentation selon l'axe *a* montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton **T2**. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons
- 73
- Figure 2.29 Représentations selon l'axe *c* et l'axe *b* montrant le mode d'association côté à côté des diaminotriazines au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton **T2**. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus. Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté
- 74
- Figure 2.30 Vue montrant l'interconnectivité d'un tecton **T2** avec tous ses voisins. Le tecton central est représenté intégralement par le vert. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en

	jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus	77
Figure 2.31	Représentation selon l'axe <i>a</i> des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.2 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2) dans un mélange de DMSO et de toluène	78
Figure 2.32	Représentation selon l'axe <i>a</i> de la structure cristalline en feuillets intercalés par les molécules de solvants obtenue par cristallisation du tecton T2 . Les tectons sont présentés intégralement par le bleu. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris.	79
 Chapitre 3		
Figure 3.1	Structure générale de tectons trigonaux ciblés ayant des bras flexibles	86
Figure 3.2	Conformation " <i>ababab</i> " (<i>a</i> : above, <i>b</i> : below) de l'hexaéthylbenzène	86
Figure 3.3	Conformation " <i>ababab</i> " observée dans l'agrégat 3.2•3.3	88
Figure 3.4	Représentation de la structure cristalline du composé 3.4 montrant l'organisation <i>ababab</i> autour du noyau benzénique central	89
Figure 3.5	Représentation ORTEP de la structure cristalline du ligand 3.5 complexant trois atomes de CuCl ₂ . Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	90
Figure 3.6.a	Représentation ORTEP du tecton T3(A) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	95
Figure 3.6.b	Représentation ORTEP du tecton T3(B) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	96
Figure 3.7	Représentation de la maille de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) contenant quatre unités tectoniques. Les tectons T3(A) sont représentés en rouge alors que les tectons T3(B) en bleu	99
Figure 3.8	Interconnectivité du tecton T3(A) avec cinq voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode	

	d'association avec le tecton central	101
Figure 3.9	Interconnectivité du tecton T3(B) avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le bleu. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central	102
Figure 3.10	Vue selon l'axe <i>a</i> montrant le mode d'association face à face des diaminotriazines du tecton T3(A) avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins par le bleu clair	103
Figure 3.11	Vue selon l'axe <i>a</i> montrant le mode d'association des diaminotriazines du tecton T3(A) avec deux voisins associés par deux ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins par le vert	104
Figure 3.12	Reconnaissance selon le motif face à côté des diaminotriazines entre un tecton T3(A) et un tecton T3(B) représentés respectivement en rouge et bleu	105
Figure 3.13	Vue selon la diagonale <i>ab</i> montrant le mode d'association face à-face et face-à-côté des diaminotriazines du tecton T3(B) avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le bleu. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central	106
Figure 3.14	Représentation selon l'axe <i>a</i> de l'organisation au niveau d'une couche formée par association des tectons T3(A) . Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues le barycentre, représenté par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'autoassocient	108
Figure 3.15	Représentation selon l'axe <i>c</i> d'un réseau tectonique indépendant obtenu par association du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-phénoxyméthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3). Les tectons T3(A) formant la couche bidimensionnelle sont représentés en rouge alors que les tectons T3(B) sont en bleu. Par mesure de clarté les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central	109
Figure 3.16	Représentation selon l'axe <i>b</i> d'un réseau tectonique indépendant généré par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) dans un mélange DMSO et chlorobenzène	110
Figure 3.21	Représentation selon la diagonale <i>ac</i> de l'interconnectivité	

- du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (**T4**) avec cinq voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central
- Figure 3.22 Vue selon l'axe *b* montrant le mode d'association face à face des deux diaminotriazines reliant le tecton **T4** représenté intégralement par le rouge avec deux tectons voisins de type **I** représentés en vert. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 119
- Figure 3.23 Vue selon l'axe *b* montrant la double association face à côté des deux diaminotriazines entre le tecton **T4** représenté intégralement par le rouge et un tecton voisin de type **II** représenté en jaune. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 120
- Figure 3.24 Vue selon la diagonale *ac* montrant l'association du tecton **T4** représenté intégralement par le rouge avec deux tectons voisins de type **III** représentés en bleu mettant en jeu quatre liaisons hydrogène. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 121
- Figure 3.25 Représentations selon deux axes différents montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (**T4**) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris 122
- Figure 3.26 Représentation selon l'axe *a* de six couches parallèles non-planaires du même système de réseaux et distinguables par des couleurs différentes de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (**T4**) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales 124
- Figure 3.27 Représentation de l'organisation en cycle à six en forme de chaise au niveau d'une couche formée par association des tectons 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (**T4**) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent 125
- Figure 3.28 Représentation selon l'axe *b* des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont 126

- est constituée la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Par mesure de clarté, les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central
- Figure 3.29 Représentation selon l'axe *b* des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont est constituée la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4). Par mesure de clarté, les molécules invitées ont été omises
- Figure 3.30 Représentation selon l'axe *a* des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont est constituée la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4). Par mesure de clarté, les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central. Le diamètre de la sphère est arbitraire
- Figure 3.31 Représentation selon l'axe *b* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) dans un mélange DMSO et toluène. Une unité tectonique est représentée intégralement en rouge. Pour les autres tectons, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris
- Figure 3.32 Représentation selon l'axe *c* des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 6.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) dans un mélange DMSO et toluène

Chapitre 4

- Figure 4.1 Formation de rosette infinie par association de la mélamine et de l'acide cyanurique prédite par Whitesides et collaborateurs. Les trois motifs d'association (en rosette, ruban linéaire et zigzag) sont représentés en gris
- Figure 4.2 Assemblage en rosette finie de l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (4.2) avec une mélamine disubstituée
- Figure 4.3 Association en double rosette de l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (4.2) et le calixarène 4.1 conduisant à

	l'obtention des deux énantiomères <i>P</i> et <i>M</i>	138
Figure 4.4	Représentation du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.5})] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	141
Figure 4.5	Représentation du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.6})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	143
Figure 4.6	Design des tectons chiraux. Le groupe R désigne le groupement chiral	144
Figure 4.7	Représentation ORTEP du tecton tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	147
Figure 4.8	Représentation de l'interconnectivité du tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus	148
Figure 4.9	Représentation de l'interconnectivité du tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus	149
Figure 4.10	Vue selon l'axe <i>b</i> de l'organisation en réseau diamantoïde formé par neuf tectons tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5) qui se reconnaissent par ponts hydrogène. Les neufs sommets du réseau diamantoïde correspondent aux carbones centraux des tectons T5 qui se reconnaissent par ponts hydrogène	150
Figure 4.11	Vue selon l'axe <i>a</i> de l'organisation en réseaux diamantoïdes neuf fois interpénétrés de la structure cristalline du tecton tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5)	151
Figure 4.12	Vue selon l'axe <i>a</i> des cavités en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 3 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5)	152
Figure 4.13	Vue selon l'axe <i>c</i> du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton tétrakis[4-(N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino)phényl]méthane (T5), montrant	

	l'organisation des molécules invitées au sein des canaux présents dans la structure. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris	153
Figure 4.14	Design de la deuxième famille de tectons chiraux. Le groupe R désigne le groupement chiral	157

Chapitre 5

Figure 5.1	Stratégie pour obtenir un réseau tectonique chiral par co-cristallisation d'un tecton achiral avec un espaceur chiral	168
Figure 5.2	Exemples de groupements fonctionnels utilisés comme site de reconnaissance en tectonique moléculaire	169
Figure 5.3	Représentation du caractère donneur et accepteur de ponts hydrogène du groupement acide carboxylique	170
Figure 5.4	Deux motifs d'association entre groupements d'acide carboxylique: le motif dimérique cyclique et le motif catemère linéaire	171
Figure 5.5	Deux conformations du groupement acide carboxylique. (a) La conformation <i>syn</i> -planaire. (b) La conformation <i>anti</i> -planaire	171
Figure 5.6	Trois arrangements observés pour des motifs catemères linéaires. Conformations <i>syn-syn</i> (a), <i>anti-anti</i> (b) et <i>syn-anti</i> (c)	172
Figure 5.7	Organisation en <i>nid d'abeille</i> au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique	175
Figure 5.8	Association à l'état cristallin par ponts hydrogène selon le motif dimérique cyclique des groupements carboxyliques de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (5.11) générant un réseau tridimensionnel diamantoïde	177
Figure 5.9	Vues selon les axes <i>a</i> et <i>c</i> de l'organisation en réseaux diamantoïdes cinq fois interpénétrés de la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique. Les réseaux indépendants sont représentés chacun par une couleur différente comme les cinq cercles olympiques	178
Figure 5.10	Association à l'état cristallin par ponts hydrogène selon le motif dimérique cyclique des groupements carboxyliques de l'acide méthantétrapropionique (5.13) générant un réseau tridimensionnel diamantoïde	180
Figure 5.11	Vue selon l'axe <i>c</i> de l'organisation en réseaux diamantoïdes cinq fois interpénétrés de la structure cristalline de l'acide méthantétrapropionique (5.13). Les réseaux indépendants sont représentés chacun par des couleurs différentes	181
Figure 5.12	Représentation selon l'axe <i>c</i> de la structure cristalline du	

- complexe $Zn_2(MTB)(H_2O)_2 \cdot (DMF)_6(H_2O)_5$. Les atomes de carbone sont représentés en vert, les atomes d'oxygène en orange et les atomes de zinc en violet. Par mesure de clarté, les molécules de DMF et d'eau ont été omises
- Figure 5.13 Représentation selon l'axe *c* des canaux présents dans la structure cristalline du complexe $Zn_2(MTB)(H_2O)_2 \cdot (DMF)_6(H_2O)_5$. Par mesure de clarté, les molécules de DMF et d'eau ont été omises, et seulement les unités tétraphénylméthyles et leurs interconnexions sont illustrées
- Figure 5.14 Représentation ORTEP du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%
- Figure 5.15a Interconnectivité du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène via le motif dimérique symétrique des acides carboxyliques. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc
- Figure 5.15b Interconnectivité du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène via le motif dimérique symétrique des acides carboxyliques. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc
- Figure 5.16 Représentation selon la diagonale *ab* de l'association de 5 motifs adamantane formant un réseau tridimensionnel généré par la cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) dans un mélange DMF et chloroforme. Le réseau représenté en gris est obtenu en reliant par des liaisons continues les atomes de carbone centraux des tectons entre eux et seul ces atomes de carbone sont localisables par des sphères
- Figure 5.17 Vue selon la diagonale *bc* de l'organisation en réseaux diamantoïde six fois interpénétrés de la structure cristalline du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) cristallisé dans un mélange DMF et chloroforme. Les six réseaux indépendants sont représentés chacun par une couleur différente
- Figure 5.18 Vue selon l'axe *c* du réseau tridimensionnel infini obtenu par cristallisation du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) dans un mélange DMF et chloroforme. Les atomes de carbone sont représentés en rouge par des sphères de rayons de van der Waals, les atomes d'hydrogène en gris et les

	atomes d'oxygènes en noir. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté	196
Figure 5.19	Vue selon l'axe <i>a</i> des cavités en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 3 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) dans un mélange DMF et chloroforme	197
Figure 5.20	Deux motifs d'association ion carboxylate-sel d'ammonium par ponts hydrogène	198
Figure 5.21	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les molécules de solvant ont été omises par mesure de clarté	200
Figure 5.22	Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les sphères représentent les molécules invitées d'acétone et de méthanol qui sont désordonnées	201
Figure 5.23.a	Représentation des deux structures cristallines obtenues par co-cristallisation de la (<i>R,R</i>)-1,2-diaminocyclohexane avec les deux énantiomères de l'acide tartrique	203
Figure 5.23.b	Organisation en hélice de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide (<i>R,R</i>)-tartrique avec la (<i>R,R</i>)-1,2-diaminocyclohexane. Les atomes de carbone sont représentés en gris clair, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc	204
Figure 5.24	Représentations selon l'axe <i>c</i> à l'état cristallin (A) du sel 5.16•(S)-MBA et (B) du sel 5.17•(S)-MBA . Les atomes de carbone sont présentés en noir, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris	206
Figure 5.25	Représentation ORTEP du sel T21•2(S)-MBA à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%	209
Figure 5.26	Représentation selon la diagonale <i>ac</i> de la structure cristalline du T21 dans le sel T21•2(S)-MBA ayant deux des quatre fonctions carboxyliques déprotonées. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc	211
Figure 5.27	Interconnectivité au sein de la structure cristalline du sel T21•2(S)-MBA , montrant le cation (<i>S</i>)-méthylbenzylammonium avec trois voisins T21 associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus	212
Figure 5.28	Représentation selon l'axe <i>c</i> des trois ponts hydrogène	

- mettant en jeu trois différents types d'oxygène présents dans la structure cristalline du sel **T21•2(S)-MBA**. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 5.29 Représentation selon l'axe *a* de l'interconnectivité du tecton **T21** dans la structure cristalline du sel **T21•2(S)-MBA**, avec six voisins (*S*)-méthylbenzylammonium associés par six ponts hydrogène. Pour le tecton **T21**, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les groupements ammonium voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 5.30 Représentation selon l'axe *c* du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA** dans un mélange DMF et *m*-xylène. Les dianions **T21** sont représentés en rouge avec les atomes représentés par des sphères de rayons van der Waals, alors que les cations (*S*)-méthylbenzylammonium sont en bleu. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté
- Figure 5.31 Représentation selon l'axe *c* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA** dans un mélange de DMSO et *m*-xylène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en gris par des sphères de rayons van der Waals, les atomes d'oxygène en noir, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en rouge. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté
- Figure 5.32 Vue selon l'axe *a* des canaux en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 5.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA** dans un mélange DMSO et *m*-xylène
- Figure 5.33 Représentation selon l'axe *c* montrant les molécules de DMSO qui s'organisent à l'intérieur des canaux présents au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA** dans un mélange DMSO et *m*-xylène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus
- Figure 5.34 Représentation ORTEP du sel **T21•3(S)-MBA** à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%

- Figure 5.35 Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin représente le cation (*S*)-méthylbenzylammonium **A** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 223
- Figure 5.36 Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin montre le cation (*S*)-méthylbenzylammonium **B** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 225
- Figure 5.37 Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin représente le cation (*S*)-méthylbenzylammonium **C** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 227
- Figure 5.38 Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin montre le tecton **T21** avec ses neuf voisins (*S*)-méthylbenzylammonium associés par neuf ponts hydrogène. Pour le tecton **T21**, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les cations ammonium sont représentés en couleurs différentes selon leur type (**A** en jaune, **B** en bleu et **C** en rose). Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus 228
- Figure 5.39 Vue selon l'axe *c* du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Les trianions **T21** sont représentés en rouge et les cations (*S*)-méthylbenzylammonium en bleu. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté 229
- Figure 5.40 Représentation selon la diagonale *ab* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange de DMSO-toluène. Les atomes de carbone sont représentés en gris par des sphères de rayons van der Waal, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes

Figure 5.41	d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté	231
	Vue selon l'axe a des canaux en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 4.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton T21•3(S)-MBA dans un mélange DMSO et toluène	232

Liste des abréviations

Å	: Ångström
α	: alpha
$[\alpha]_D^{20}$: pouvoir rotatoire
Ac	: acétyle
AcOEt	: acétate d'éthyle
Anal.	: analyse
Ar	: aryl
BMBA	: <i>n</i> -benzyl(méthylbenzyl)amine
Bu	: butyle
°C	: degré Celsius
c	: concentration exprimée en 10 mg/1 mL
calc	: calculé
cm	: centimètre
Δ	: reflux
δ	: déplacement chimique
°	: degré
d	: distance ou doublet (en RMN)
DIPEA	: diisopropyléthylamine
DMF	: N,N-diméthylformamide
DMSO	: diméthylsulfoxyde
DSC	: <i>differential scanning calorimetry</i>
dt	: doublet de triplet (en RMN)
Equiv	: équivalent
Et	: éthyle
EtOH	: éthanol
FAB	: <i>fast atom bombardment</i>
g	: gramme
h	: heure
HRMS	: <i>high resolution mass spectrometry</i>
Hz	: hertz
<i>i</i> -Pr	: iso-propyle
IR	: infrarouge
J	: constante de couplage

K	: Kelvin
kcal	: kilocalorie
lit.	: littérature
M	: molaire
<i>m</i> -	: méta
m	: multiplet (en RMN)
MBA	: méthylbenzylamine
Me	: méthyle
mg	: milligramme
MHz	: mégahertz
min	: minute
mL	: millilitre
mm	: millimètre
mmHg	: millimètre de mercure
mmol	: millimole
mol	: mole
mp	: <i>melting point</i>
MS	: <i>mass spectrometry</i>
N	: normal
NBA	: <i>nitrobenzylalcohol</i>
<i>o</i> -	: ortho
ORTEP	: <i>Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program</i>
π	: électron π
pf	: point de fusion
Ph	: phényle
R_f	: facteur de rétention
RMN	: résonance magnétique nucléaire
s	: singulet (en RMN)
sl	: singulet large (en RMN)
SM	: spectre de masse
t	: triplet (en RMN)
<i>t</i> -butyl	: tert-butyle
THF	: tétrahydrofurane
<i>h</i> ν	: sous irradiation
<i>V</i>	: volume
w	: <i>weight</i>

Remerciements

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur James D. Wuest, pour son soutien, la compréhension dont il a fait preuve et la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de mon séjour au sein de son groupe de recherche. Ses qualités humaines et scientifiques sont pour moi une source d'inspiration et de motivation continues.

J'exprime mes vifs remerciements à Thierry Maris et Michel Simard pour le temps et la patience dont ils ont fait preuve pour la résolution des structures cristallographiques pas toujours évidentes. Je tiens également à remercier tous les membres du groupe passés et présents pour les conseils et les échanges scientifiques, plus particulièrement Pascal Deschatelets, Hèlène Sauriat-Dorizon, Marie-Ève Perron et Cédric Trolliet.

Mes remerciements vont également à Mildred Bien-Aimé. J'adresse également mes chaleureux remerciements au Dr Than Phan-Viet, à Sylvie Bilodeau, à Robert Mayer et à Cédric Malveau du laboratoire de résonance magnétique nucléaire qui sont toujours prêts à nous aider. Je remercie également les professeurs de l'université de Montréal, les personnes qui travaillent au Laboratoire d'analyse élémentaire, à la bibliothèque, au Centre de spectrométrie de masse ainsi qu'à l'atelier mécanique.

J'aimerais remercier Khadija Annid, Khadija Ayougou, Evangélie Kislas, Halima Hachby, Nadia Barakat, Elena Pradella, Ricky Man Shing Wong et Stéphanie Hetzel, mes amis de toujours, pour leur grande amitié que ni le temps ni la distance n'ont pu altérer.

Ma profonde gratitude va à Laila Dafik et aux membres de sa famille ainsi qu'à Karim Boudam et Razvan Gornea pour leur gentillesse et leur précieux support durant la période de rédaction de cette thèse. ☺

Finalement, je tiens à remercier toute ma famille pour leur soutien et leurs encouragements inconditionnels, mes parents qui restent pour moi un exemple de courage

et de détermination exceptionnels, Amina, Abdellah, Souaad, Hicham et Ghizlane pour toutes les joies et les bêtises partagées (notamment les longues conversations téléphoniques interminables et tellement coûteuses et pour toutes les autres bévues non encore avouées...☺).

إلى أمي و أبي الحبيين

À mes Parents Zohra et Abdellah

La chimie a puissance sur le réel!

Jean Marie Lehn

Chapitre 1

INTRODUCTION

La chimie est la science de la matière et de ses transformations. La vie représente sa plus haute expression. Cette science s'intéresse aux substances et à leurs propriétés et développe des processus permettant leurs synthèses. Elle joue un rôle crucial dans notre compréhension de ce qui nous entoure comme matière, dans notre capacité à agir à travers cette matière, à la modifier, à la contrôler et même à la réinventer ou en créer des nouvelles formes. Elle est ce lien extraordinaire entre la rigueur des lois de la physique et la richesse du monde vivant de la biologie. Si elle est ce relais indispensable entre l'abstrait et le concret, elle se démarque de par son pouvoir indéniable de création de nouvelles expressions en plus de sa capacité de reproduire ce qui existe déjà.

«Je peux faire de l'urée sans avoir besoin de reins ou même d'un animal, fut-il homme ou chien.» Dans un cri de triomphe et d'extase, le chimiste allemand Friedrich Wöhler annonçait en 1828 la synthèse de la première molécule dite organique, l'urée.¹ Depuis cette annonce, l'essor de la synthèse de molécules organiques prit tout son élan. Dans cette quête éternelle de la compréhension et de la création, la chimie a en effet fait beaucoup de chemin depuis les temps obscurs des alchimistes, jusqu'aux moments de l'ordre du femtoseconde où on suit les intermédiaires réactionnels et l'où on synthétise des molécules comme le taxol et la vitamine B₁₂. Par une manipulation fine et subtile du lien covalent, les chimistes ont réussi, à travers la synthèse organique, à asseoir leur règne en générant des nouvelles combinaisons et des nouvelles transformations de la matière.

1.1 La chimie supramoléculaire : de la molécule à la supermolécule

«*Supermolecules are to molecules and the intermolecular bond what molecules are to atoms and the covalent bond*».

Par ce commentaire Jean-Marie Lehn, lauréat du prix Nobel en 1987, définit un autre niveau d'approche de la chimie, lui donnant ainsi une autre dimension qu'il appelle "*la chimie sociale ou sociologie des populations moléculaires*".²⁻⁴ Le but de la chimie supramoléculaire est de comprendre les processus d'auto-organisation et de progressivement les contrôler afin de les mettre en œuvre pour la génération d'entités matérielles plus complexes, par une manipulation adéquate des phénomènes de reconnaissance.

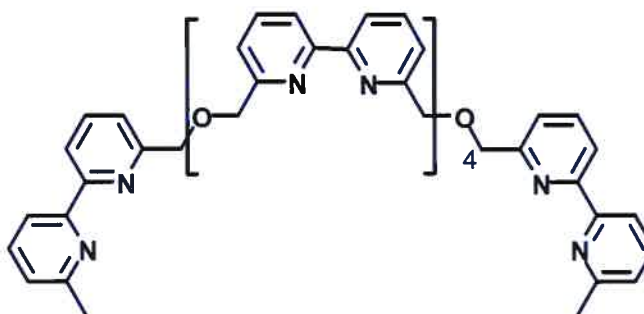
Les molécules sont construites par des atomes liés de manière covalente; les supermolécules sont plutôt formées par connections des molécules impliquant des interactions intermoléculaires. Les analogies entre la chimie dite *moléculaire* et la chimie dite *supramoléculaire* ne manquent pas. En synthèse organique les nouvelles entités sont formées en établissant ou en brisant un ou plusieurs liens covalents entre les atomes, tandis qu'au niveau supramoléculaire, les molécules sont les acteurs qui interagissent par le biais de liaisons non covalentes, conduisant à des architectures nouvelles dotées de propriétés distinctes, tout en gardant leur propre identité individuelle.

Ces supermolécules, fruits de la chimie traditionnelle, sont dotées de comportement moléculaire : de reconnaissance, de répulsion, par conséquent d'action et de réaction. Pour que cette organisation ait lieu, certains critères au niveau moléculaire doivent être satisfaits au point de vue, forme, sélectivité et complémentarité. L'assemblage supramoléculaire passe essentiellement par le phénomène de l'information moléculaire aboutissant à la reconnaissance intermoléculaire. Cette information est contenue dans les caractéristiques individuelles de la sous-unité ou des différentes sous-unités impliquées dans l'architecture.

Cette reconnaissance a été symbolisée par l'analogie, simpliste mais extrêmement pertinente, de "*la clé et la serrure*" d'Émile Fisher plus de cent ans auparavant décrivant la spécificité présente dans la catalyse enzymatique.⁵ L'image la plus réaliste peignant cette complémentarité est certes celle d'une main qui enfilerait un gant comme elle a été décrite

par Jorgensen.⁶ En effet le substrat ainsi que le récepteur biologique sont souvent flexibles et doivent faire certains ajustements avant d'atteindre la meilleure adhésion.

Dans ce domaine de la chimie où la nature reste la grande école, les chercheurs se sont beaucoup inspirés des phénomènes et des architectures dont recèlent les systèmes vivants. Ainsi Lehn et collaborateurs ont synthétisé des oligobipyridines telles que le composé **1.1**. Ces molécules ont la capacité de s'organiser en complexant des atomes de cuivre pour donner des hélices à double brin (Figure 1.1).⁷



1.1

Grâce à un choix judicieux de la géométrie des ligands et une bonne connaissance de l'interaction intermoléculaire impliquée, Lehn a montré qu'il est possible de générer des structures d'une grande esthétique qui s'apparentent à celle qu'on retrouve dans la nature. Bien sur le niveau est beaucoup plus simple, mais la géométrie de la Figure 1.1 fait bien penser à l'hélice la plus connue : la supermolécule de l'acide désoxyribonucléique (ADN).

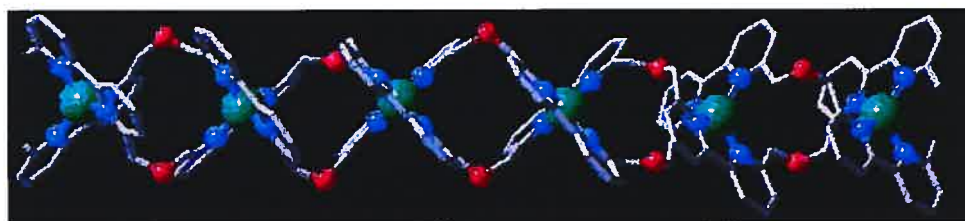


Figure 1.1: Hélice à double brin obtenue par complexation d'atomes de cuivre par le composé **1.1**.⁷

En principe, l'auto-assemblage peut avoir lieu en solution, en phase gazeuse, dans les phases cristal-liquides ou à l'état solide. Les travaux de Rebek et collaborateurs décrivent la synthèse de molécules concaves qui sont capables de s'auto-associer en solution pour former un dimère (Figure 1.2).⁸ Ces agrégats permettent dans un premier temps l'encapsulation spécifique et réversible de molécules invitées, présentes dans la solution, et par la suite la catalyse de réactions bien précises à l'intérieur de la cavité supramoléculaire (Figure 1.3).

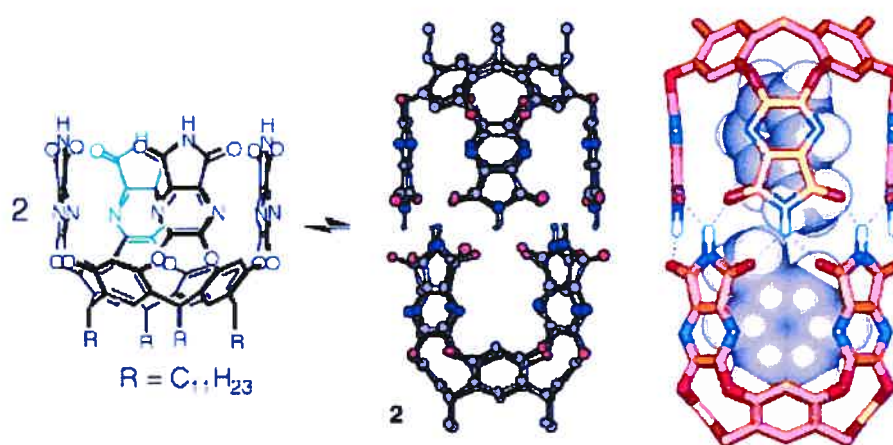


Figure 1.2: Formation du dimère et encapsulation de deux molécules de substrat.⁸

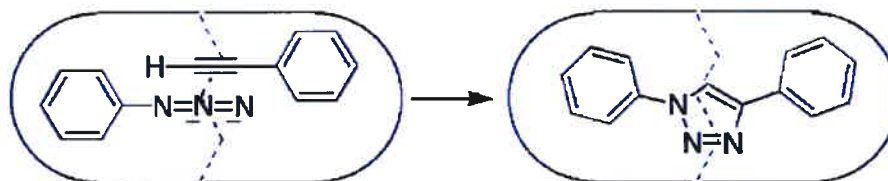


Figure 1.3: Réaction de cycloaddition dipolaire-1,3 régiosélective à l'intérieur de la capsule.⁸

Ainsi Rebek et collaborateurs ont conçu des sortes de récepteurs artificiels capables de reconnaissance sélective de molécules et de catalyse. On peut facilement voir toutes les retombées que peut avoir un tel comportement moléculaire au niveau des différentes applications industrielles notamment l'élaboration de systèmes organisés qui pourraient jouer le rôle d'*enzymes artificielles* et qui seraient du plus grand intérêt dans le domaine pharmaceutique par exemple. L'assemblage moléculaire peut conduire à des matériaux ordonnés qui permettent la conception et l'obtention des dispositifs moléculaires ayant des propriétés optiques ou électroniques intéressantes plus particulièrement à l'état solide.

Notre présent travail s'intéresse à cette dernière forme de construction supramoléculaire qui a lieu à l'état solide et qui est souvent désignée comme l'ingénierie cristalline.

1.2 L'ingénierie cristalline et la reconnaissance moléculaire

Le terme *crystal engineering* fut introduit pour la première fois par Schmidt lors de ses travaux décrivant des réactions topo-chimiques de l'acide cinnamique à l'état cristallin en 1971.⁹ Ce champ d'étude n'a cessé d'attirer le plus grand gain d'intérêt pour le design de nouveaux matériaux et l'étude des réactions chimiques à l'état solide. Il puise ses sources des concepts fondamentaux de la chimie supramoléculaire, à savoir ceux qui régissent la reconnaissance et l'échange d'information entre les différentes composantes lors de l'assemblage. Les solides cristallins ont été d'ailleurs considérés par Dunitz comme les supermolécules par excellence.¹⁰

En effet, lors du processus de la cristallisation les molécules se reconnaissent selon une combinaison complexe de facteurs géométriques et chimiques, dans une relation de complémentarité bien précise entre molécules sélectionnées pour former le cristal. L'approche d'une molécule à la surface d'un cristal et la position finale de la molécule sont dirigées par la position des autres molécules déjà existantes dans le cristal. Une différence majeure entre la synthèse organique et l'ingénierie cristalline réside dans la formation, séquentielle ou par étape, de la liaison covalente dans le premier cas et dans l'auto-assemblage spontané et simultané des différentes molécules constituant le cristal dans le second cas. La synthèse organique se distingue aussi par sa capacité à pouvoir prédire la

nature des produits visés contrairement à l'ingénierie cristalline où le pouvoir de prédiction des structures ciblées reste pour le moment assez difficile.

La compréhension des principes qui contrôlent l'assemblage à l'état solide est certes une quête noble en soi mais elle s'avère surtout nécessaire pour développer un meilleur contrôle de l'organisation du solide et accéder à des matériaux dotés de propriétés qui pourraient répondre à des fins spécifiques. Comme le définit Desiraju, une des figures incontournables actuelles du domaine:

*«Crystal engineering has been defined as the understanding of intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such understanding in the design of new solids with desired physical and chemical properties».*¹¹

En effet, les propriétés physico-chimiques d'un matériau dépendent étroitement de sa composition mais surtout de l'organisation de ses molécules. Ainsi, un solide de même composition mais présentant plusieurs formes polymorphiques pourrait avoir des propriétés différentes dépendamment de la forme dans laquelle il cristallise.

L'étude des différents facteurs qui entrent en jeu lors du processus de cristallisation et qui favorisent la formation d'un agencement moléculaire au détriment d'un autre constitue le cœur de l'ingénierie cristalline et pourrait être la réponse au défi lancé par Maddox en 1988.¹²

«One of the continuing scandals in the physical sciences is that it remains in general impossible to predict the structure of even the simplest crystalline solids from a knowledge of their chemical composition.»

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à cette question et essaient d'y apporter une réponse en adoptant différentes approches. Le groupe de recherche du professeur Lee en est un bon exemple. Lee et collaborateurs ont conçu et synthétisé une importante variété de molécules de type phénylacétylène contenant des fonctions nitrile et des chaînes latérales constituées d'oligo-oxyde d'éthylène de différentes longueurs (Figure 1.4).¹³

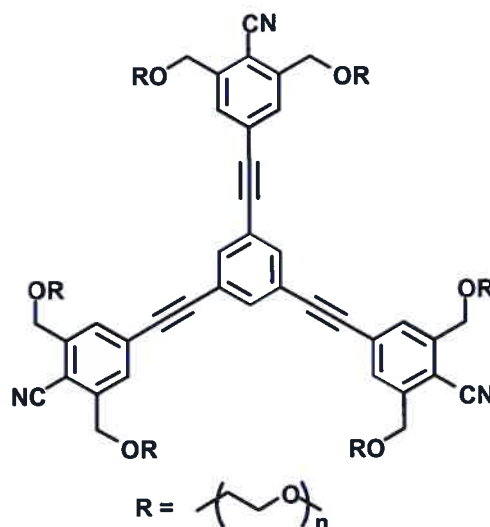


Figure 1.4: Famille de molécules de type phénylacétylène possédant des groupes nitrile et des chaînes latérales d'oligo-oxyde d'éthylène de différentes longueurs.

Ces molécules sont considérées amphiphiles car elles contiennent une partie hydrophobe représentée par le corps aromatique rigide et une partie hydrophile constituée par les chaînes latérales. Elles sont capables, en complexant des atomes d'argent, de former des assemblages infinis à l'état solide. Lee et ses collaborateurs ont essayé de prédire la manière avec laquelle ces molécules vont s'assembler à l'état solide. Pour cela, ils ont fait une analogie entre ces systèmes et les copolymères. Ils ont d'abord considéré les portions hydrophiles et hydrophobes comme des parties distinctes de la structure cristalline et ils ont établi certaines analogies avec les systèmes de blocs copolymères dont les diagrammes de phase permettent de présenter la structure du mélange en fonction du pourcentage respectif des deux composants (Figure 1.5). Se basant sur les diagrammes de phase obtenus pour les mélanges de polymères, ils ont pu prédire avec un grand succès la topologie des différents réseaux en tenant compte du rapport en volume de la portion hydrophile par rapport à celle hydrophobe appelé "*Hydrophilic-to-Hydrophobic Volume Ratio*" (Figure 1.6). Ils ont montré que ce rapport est le facteur déterminant pour l'organisation au sein de ces réseaux.

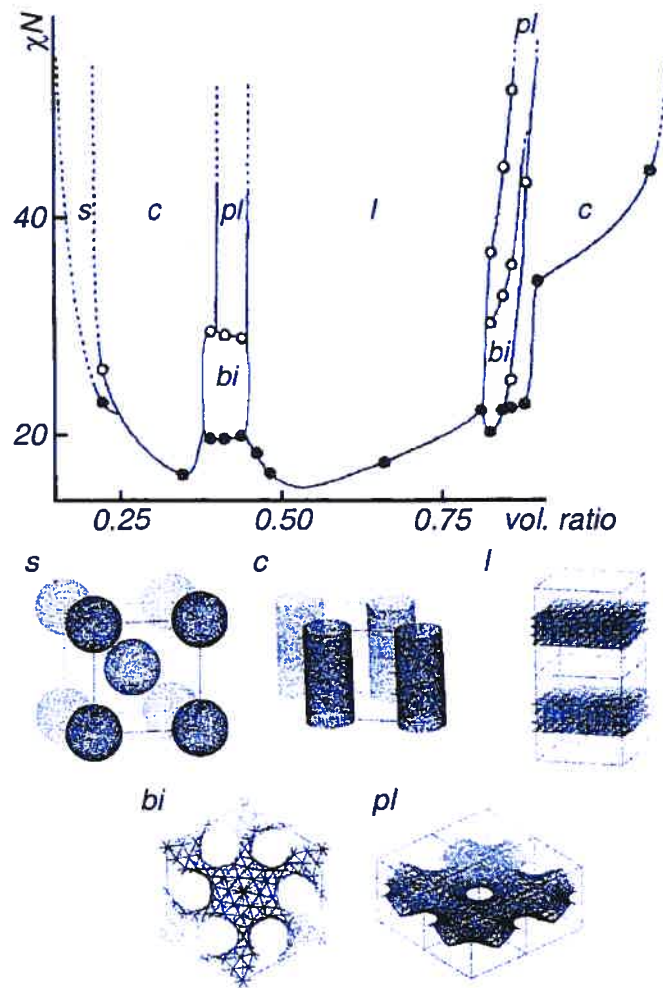


Figure 1.5: Diagramme de phase obtenu expérimentalement pour le copolymère (polystyrène-polyisoprène) Phases : s = sphère, c = colonne, l = couche, bi = discontinu, pl = couches perforées.¹³

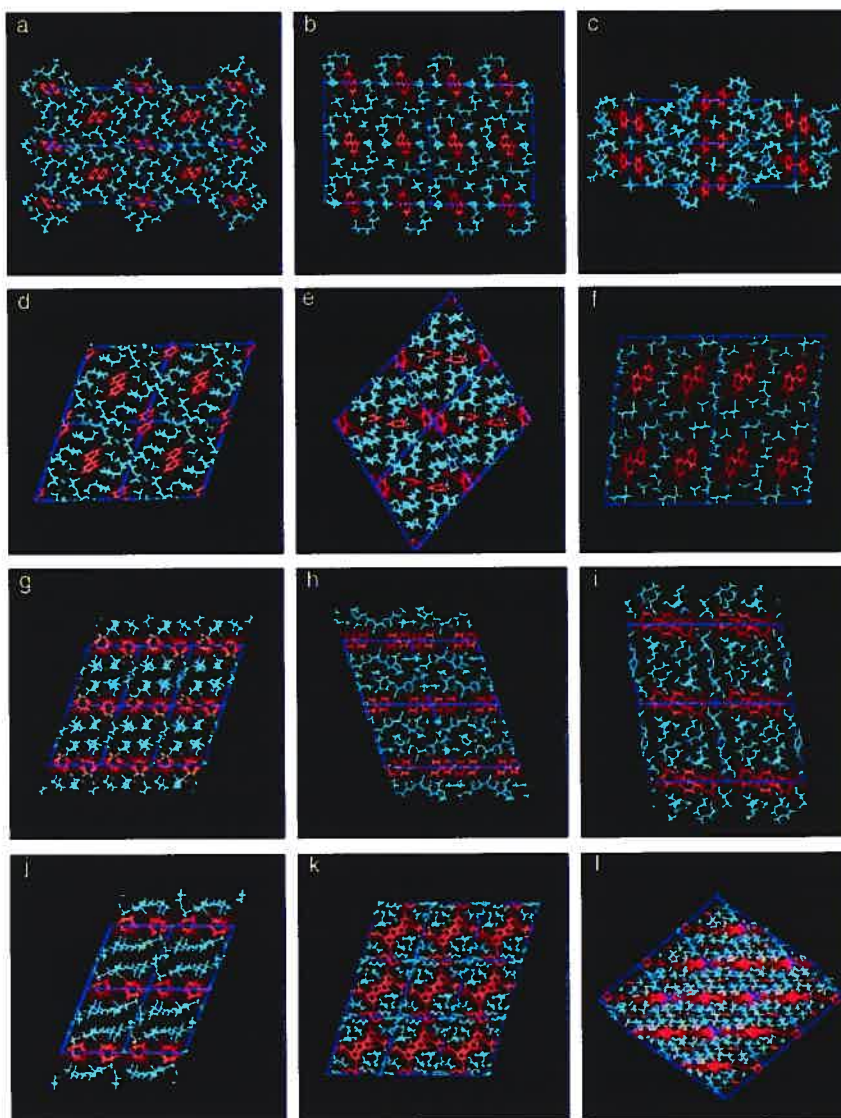


Figure 1.6: Organisation des domaines hydrophobes (en rouge) et hydrophiles (en vert) pour les différentes structures en variant la longueur de chaînes latérales.¹³

Cette approche est certes attrayante et intelligente mais reste loin d'être générale et ne s'applique pour le moment qu'à cette classe de molécules à caractère amphiphile. Néanmoins, ce travail traduit bien tout l'effort et l'intérêt que suscite le pouvoir de prédiction des structures cristallines comme l'annonçait Seddon au début des années 90 : «*Control of crystalline structure is an ambitious, but achievable, target, and the next decade promises to be extremely exciting*».¹⁴

1.3 L'utilisation de la reconnaissance moléculaire pour induire des processus d'auto-assemblage à l'état solide :

Si la synthèse organique repose sur la manipulation du lien covalent et, par conséquent, sur une compréhension profonde de la réaction chimique, la construction supramoléculaire nécessite autant au niveau des interactions intermoléculaires et des différentes lois qui régissent ce domaine. Les interactions non-covalentes sont largement utilisées dans le domaine des solides cristallins et représentent la cause fondamentale de la formation des cristaux. Les principales interactions utilisées sont de type coordination metal-ion, forces électrostatiques, liaison hydrogène, interaction π - π , interaction de van der Waals et d'autres interactions donneur-accepteur.

1.3.1 Le pont hydrogène : Définition et concept :¹⁴⁻¹⁶

La liaison hydrogène est une interaction entre un atome portant un hydrogène acide et un autre atome ou groupement, à proximité, possédant un doublet d'électrons libre ou des électrons π polarisables. L'atome portant l'hydrogène est appelé donneur de pont hydrogène (D) alors que celui possédant le ou les doublets électroniques disponibles est nommé accepteur de pont hydrogène (A). La liaison hydrogène peut être simple, s'il implique un centre donneur, un autre accepteur et un total de quatre électrons impliqués dans l'interaction. Quand trois ou quatre centres sont engagés, elle est dite bifurquée ou trifurquée respectivement (Figure 1.7).

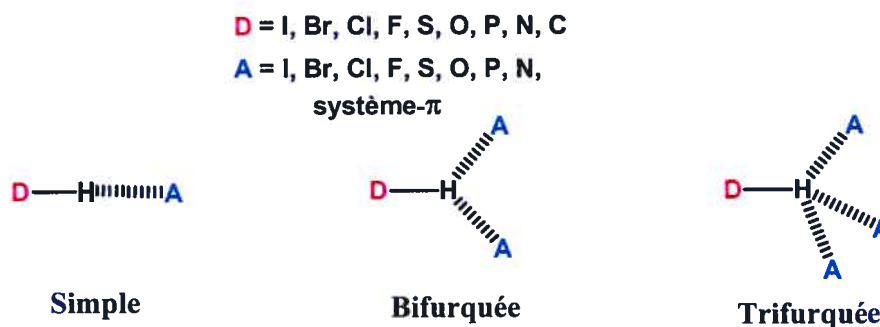


Figure 1.7 : Les différentes liaisons hydrogène entre un donneur **D** (en rouge) et un accepteur **A** (en bleu).

La notion du pont hydrogène a commencé à faire son chemin moins de cent ans auparavant avec des pionniers comme Latimer, Rodebush, Huggins et Pauling.^{15a} Plusieurs autres chercheurs se penchèrent depuis sur la définition exacte du pont hydrogène. La nature elle-même de cette interaction reste l'objet de plusieurs théories mais certaines règles générales semblent en émerger. En effet ce phénomène est observé quand l'atome donneur D est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, polarisant ainsi le lien D-H et créant une charge positive partielle sur ce dernier. Les électrons libres de l'atome A viennent alors pour s'y lier partiellement par interaction électrostatique.

Pendant longtemps la distance entre les atomes A et D fut un critère crucial ; elle devait être inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Cette distance peut être évaluée par diffraction de rayons-X dans les solides cristallins.^{14,15b} D'autres méthodes spectroscopiques comme l'infrarouge et la résonance magnétique nucléaire peuvent aussi être utilisées pour la caractérisation de la liaison hydrogène.^{15b}

Steiner et Desiraju ne partagent pas pleinement la restriction qu'impose la limitation qui se base sur le critère des rayons de van der Waals "*Van der Waals cutoff-definition of hydrogen bond*".^{15a,16} Ils annoncèrent deux conditions plus générales à satisfaire pour qu'une interaction soit considérée comme un pont hydrogène :

- 1- Cette interaction doit constituer un lien localisé.
- 2- Le lien D-H doit agir comme un donneur de proton à A.

En général, la force d'une liaison hydrogène se situe entre 4 et 15 kcal.mol⁻¹ pour les molécules neutres mais peut varier dépendamment de la nature des atomes ou groupements impliqués.^{15b} Elle peut être aussi faible que 1 kcal.mol⁻¹ pour des interactions qui impliquent des donneurs comme le lien C-H ou des accepteurs comme des électrons π . Elle peut atteindre des valeurs importantes de l'ordre du 40 kcal.mol⁻¹ pour certains composés ioniques.^{15b} Le pont hydrogène le plus fort, connu à nos jours, est celui présent dans le solide KHF₂.¹⁴ Il est estimé proche du 50 kcal.mol⁻¹. En générale l'angle (D-H-A) se situe entre 180° et 120° mais peut s'éloigner de la linéarité dans les cas des liens hydrogène faibles et atteindre des valeurs à peine supérieures à 90°.^{15b}

1.3.2 Exemple de construction supramoléculaire par pont hydrogène:

La nature a grandement utilisé le pont hydrogène pour aboutir à des structures possédant un très haut degré d'organisation. Ces architectures sont souvent extrêmement complexes et leur organisation se fait avec une très grande spécificité. Le pairage des bases nucléiques dans la structure de l'acide désoxyribonucléique est contrôlé par l'établissement de ponts hydrogène dans un ordre et une spécificité bien déterminés (Figure 1.8).¹⁷

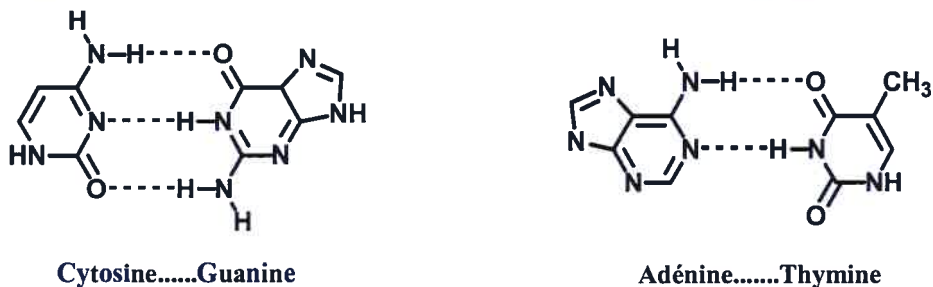


Figure 1.8: Pairage des bases nucléiques par formation de ponts hydrogène.

Les propriétés du pont hydrogène en tant que lien directionnel, fort et réversible ont incité la nature et par la suite le chimiste à le considérer comme un outil de premier choix dans l'assemblage moléculaire. Le nombre, la séquence et la disposition des sites donneurs et accepteurs de liaison hydrogène définissent les processus de la reconnaissance moléculaire. Un changement minime d'un de ces paramètres peut induire une organisation complètement différente au niveau de l'architecture finale. Par exemple, la dimérisation du groupe carboxylique conduit à la formation d'assemblages divers dépendants en particulier de la structure du squelette central (Figure 1.9).¹⁸

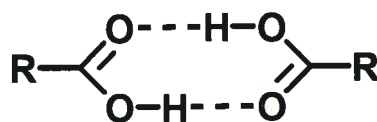


Figure 1.9: Dimérisation du groupement carboxylique.

Ermer et collaborateurs ont étudié l'assemblage de différents tétra-acides portés par des squelettes tétraédriques.¹⁹ La reconnaissance se fait selon le motif dimérique et conduit à une structure tridimensionnelle. L'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique conduit à un réseau tridimensionnel infini de type diamantoïde (Figure 1.10). L'espace important créé par cette géométrie est rempli par cinq réseaux équivalents et indépendants qui s'imbriquent les uns dans les autres. Ce phénomène est connu sous le nom de l'interpénétration.²⁰

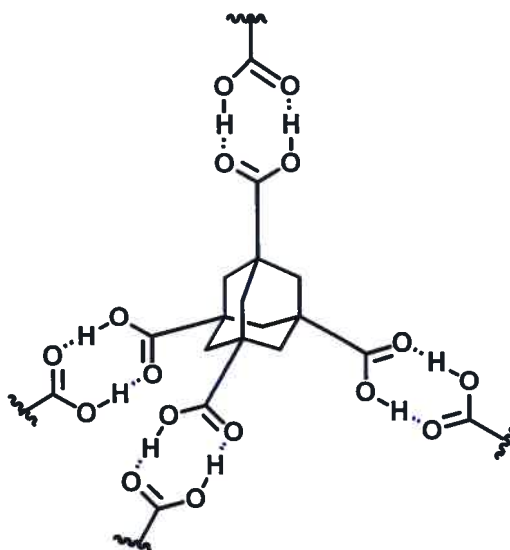


Figure 1.10: L'organisation en réseau diamantoïde de la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique.¹⁹

Le motif d'association dimérique (Figure 1.9) est retrouvé également dans la structure cristalline de l'acide trimésique, mais cette fois-ci conduit à une structure en feuillets.²¹ En effet, chaque groupement acide reconnaît celui d'une autre molécule pour former un agencement hexagonal bidimensionnel infini (Figure 1.11). Hamilton et ses collaborateurs ont réussi à obtenir un arrangement hexagonal hexamérique fini en utilisant un dérivé de l'acide isophtalique tout en gardant le même type d'association (Figure 1.12).²²

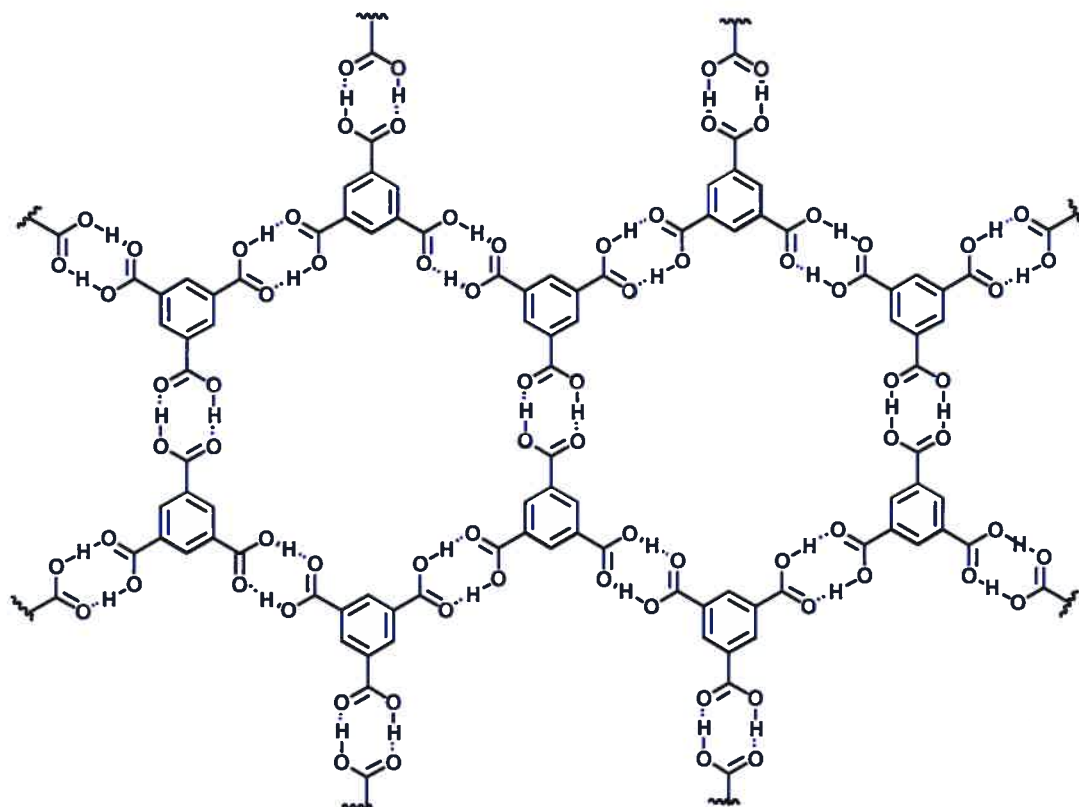


Figure 1.11: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique.²¹

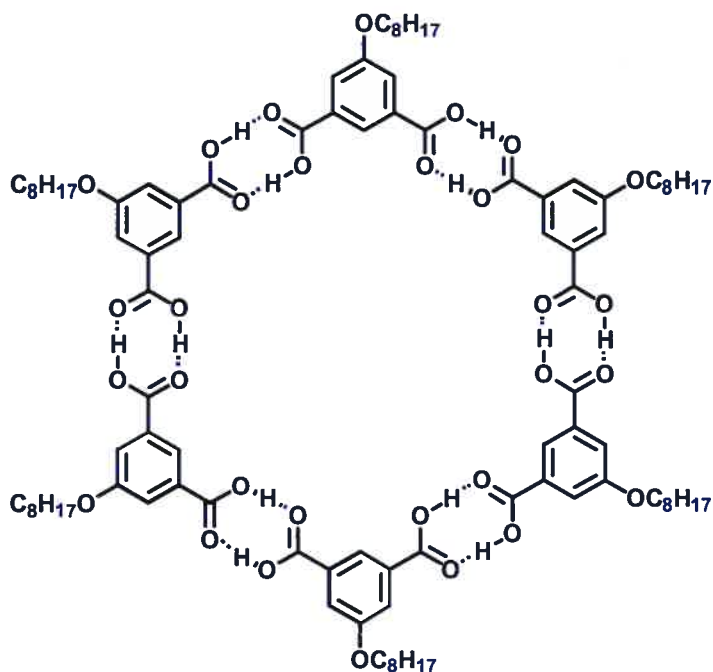


Figure 1.12: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline en arrangement hexagonal fini du dérivé de l'acide isophtalique.²²

Le motif dimérique n'est pas le seul mode d'association à l'état solide des acides carboxyliques. Le motif catémère peut être aussi adopté quoique moins abondant que le premier (Figure 1.13). Ce mode d'association est souvent rencontré dans le cas des acides de petites tailles comme l'acide formique.²³ L'acide 3-(4-chlorophenyl)prop-2-ynique est un exemple des rares acides plus gros qui présentent ce patron d'association (Figure 1.14).²⁴

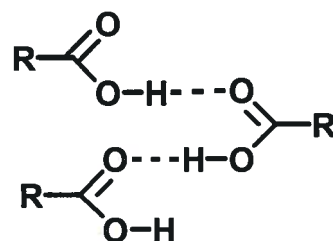


Figure 1.13: Présentation schématique du motif d'association catémère des acides carboxyliques.

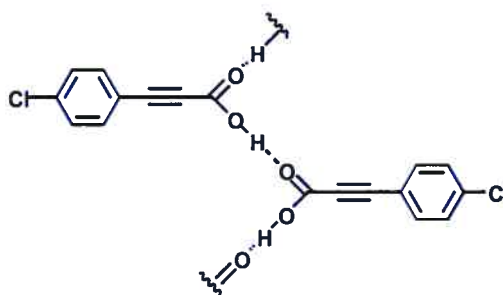


Figure 1.14: Présentation schématique du motif d'association catémère de l'acide 3-(4-chlorophenyl)prop-2-ynique.²⁴

Le groupement acide carboxylique est certes un exemple simple et concret utilisé dans la construction supramoléculaire, par ponts hydrogène, mais d'autres fonctions peuvent être utilisées à cette fin. En effet certains hétérocycles, contenant souvent des atomes d'oxygène et d'azote, regorgent de possibilités pour la reconnaissance moléculaire et par conséquent représentent de très bons candidats pour la construction supramoléculaire.

Ainsi Whitesides et collaborateurs ont profité de la complémentarité qui existe entre les différentes fonctions de la mélamine et dérivés de l'acide barbiturique pour construire des architectures diverses comme celle du réseau hexagonal en feuillets en rosette prédite pour l'association de la mélamine et l'acide cyanurique depuis plus d'une dizaine d'années (Figure 1.15).²⁵

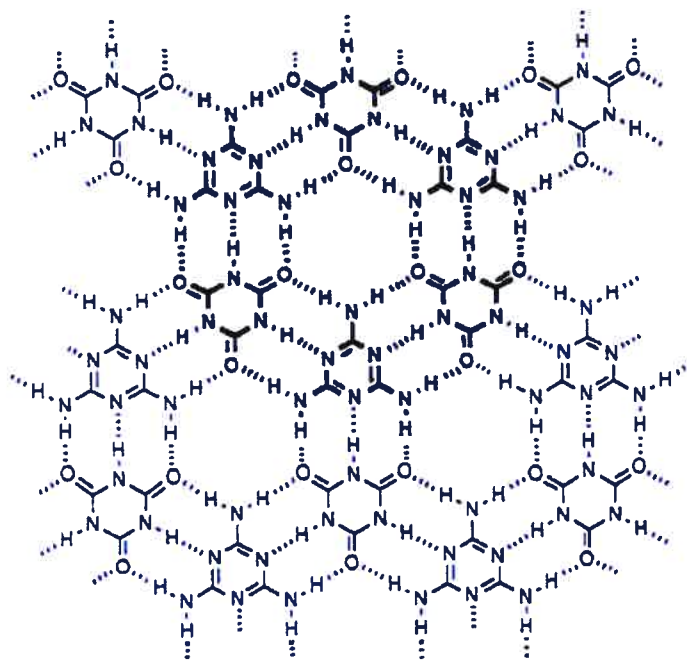


Figure 1.15: Formation de rosette par association de la mélamine et de l'acide cyanurique prédite par Whitesides.²⁵

1.4 La tectonique moléculaire:

Aux débuts des années 90, le professeur Wuest et collaborateurs ont introduit une nouvelle forme de synthèse supramoléculaire dite *tectonique moléculaire*. Cette stratégie a pour objet le design et la synthèse de petites molécules organiques appelées *tectons*, du grec *tectos* qui signifie constructeur.²⁶ Ces molécules ont la particularité de présenter des interactions intermoléculaires dominées par des forces associatives spécifiques qui induisent l'assemblage spontané mais réversible de structures supramoléculaires.²⁷

Le tecton, qui est au cœur de cette science, est souvent constitué de sites adhésifs branchés sur un squelette soigneusement choisi. Les sites adhésifs orientés ainsi par la géométrie du squelette assurent la reconnaissance nécessaire à l'assemblage. Le type d'interaction et la géométrie du squelette confèrent à la construction son architecture finale

comme l'indique l'exemple de la Figure 1.16. Lors du processus de cristallisation les molécules s'organisent naturellement pour favoriser un empilement compact maximisant les interactions de van der Waals (Figure 1.17). Grâce à un judicieux design, l'association des tectons par l'intermédiaire de leurs interactions intermoléculaires directionnelles, telles que les ponts hydrogène, contrecarre leur tendance à s'organiser selon un empilement compact et conduit plutôt à un matériau poreux. Par la stratégie de la tectonique moléculaire, les tectons sont conçus de manière à s'imbriquer en formant *des défauts*. Ces espaces ne sont pas nécessairement vides mais sont remplis de molécules de solvants présents lors de la cristallisation.

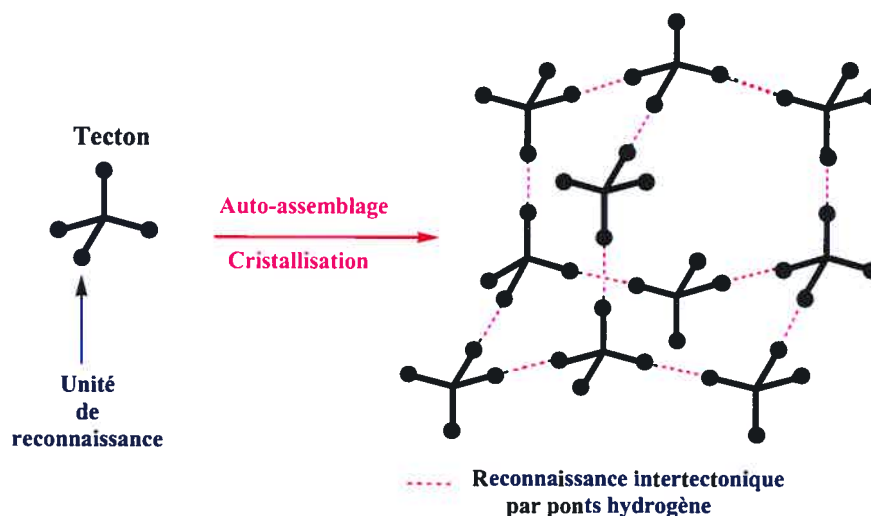


Figure 1.16: Représentation d'un tecton hypothétique de géométrie tétraédrique dont l'association conduit à une architecture diamantoïde.

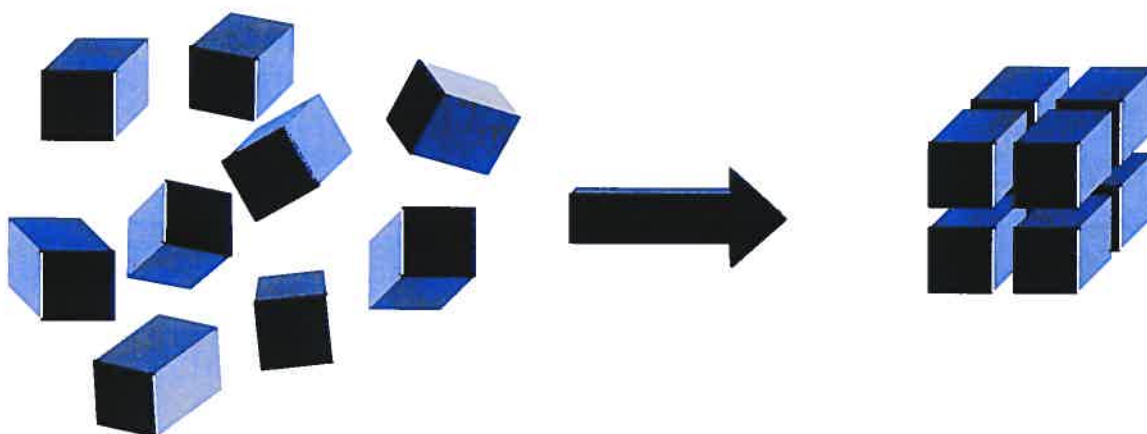


Figure 1.17 : Représentation de molécules qui s'organisent en favorisant un empilement compact.

Un des premiers tectons synthétisés au sein du groupe Wuest est le tecton **1.3**.²⁶ Les sites de reconnaissance sont des 2-pyridones qui sont connues pour s'auto-associer en formant des dimères par ponts hydrogène (Figure 1.18).²⁸ Ces sites adhésifs sont greffés sur un squelette tétraédrique rigide dérivé du tétraphénylméthane.

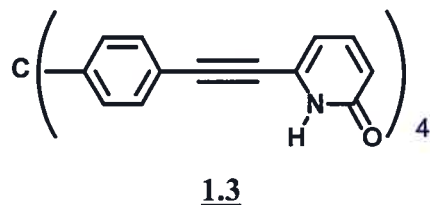


Figure 1.18: Dimérisation des 2-pyridones.

La cristallisation de ce composé dans un mélange d'acide butyrique, hexane et méthanol conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel infini. L'étude cristallographique montra que chaque tétrapyrindone, orientée dans une direction tétraédrique grâce au squelette rigide, s'associe avec quatre autres tectons selon le motif dimérique de la pyridone déjà évoqué et conduit à un réseau tectonique diamantoïde. La structure est formée par sept réseaux diamantoïdes indépendants qui s'interpénètrent tout en définissant des canaux remplis sélectivement par des molécules d'acide butyrique (Figure 1.19).

Durant les années qui suivirent, le groupe de recherche du professeur Wuest continua à démontrer la puissance de cette stratégie. S'appuyant sur le fait que le tecton est avant tout une molécule organique, il a été possible par de simples modifications d'accéder à une grande gamme de tectons, par exemple au niveau du centre tétraédrique, en changeant l'atome de carbone central par d'autres atomes ou en allongeant ou raccourcissant le bras tectonique (Figure 1.20).^{27a, 29}

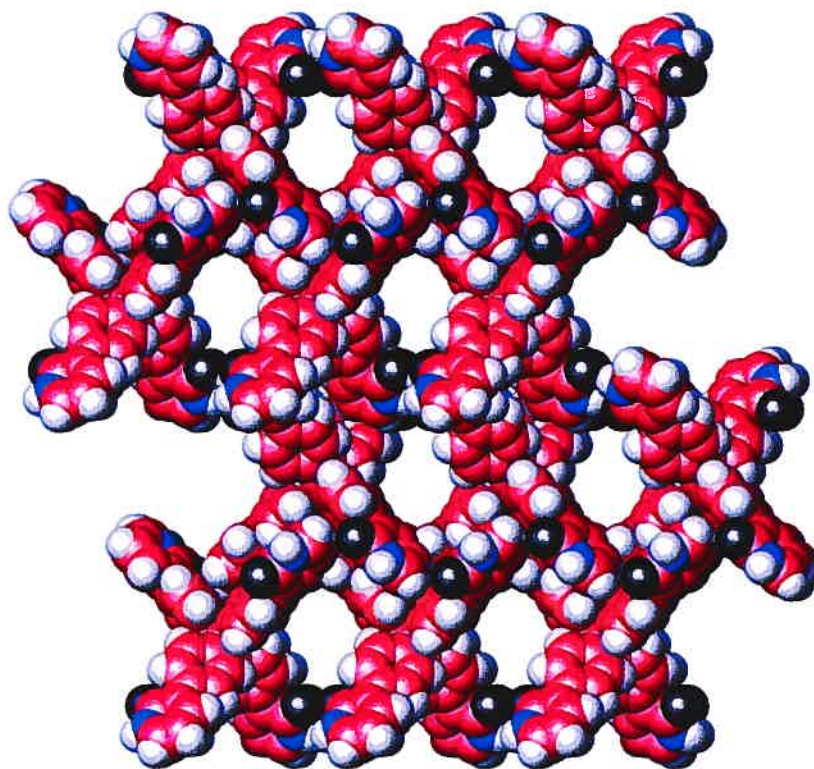


Figure 1.19: Représentation selon l'axe c du réseau obtenu par cristallisation du tecton **1.3**. Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté.²⁸

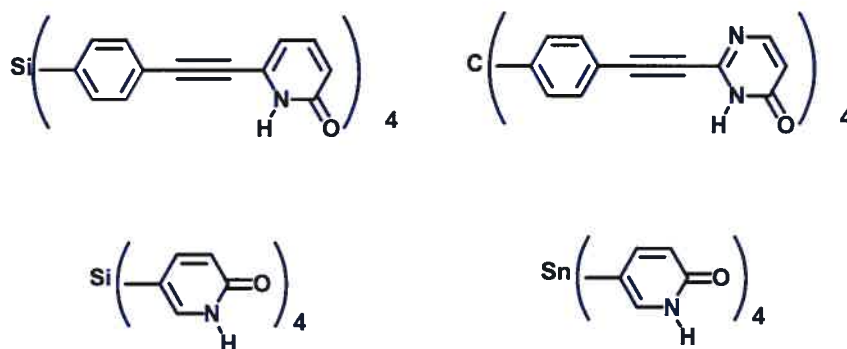


Figure 1.20: Exemples de tectons obtenus par la stratégie de la tectonique moléculaire.

Par cette approche modulaire il a été possible de générer une importante quantité de matériaux dotés de propriétés intéressantes. Les solides obtenus sont des composés d'inclusion où les molécules invitées se logent souvent dans des canaux qui traversent le cristal, ce qui permet leur échange par d'autres molécules sans que l'intégrité structurale du matériau ne soit altérée.

Un très bon exemple de l'efficacité de cette approche est le tecton **1.4**, inspiré toujours sur un modèle tétraédrique mais possédant des groupements 2,4-diaminotriazine comme site de reconnaissance et non pas des pyridones.³⁰ Cette diaminotriazine présente l'avantage d'offrir plusieurs sites pour l'auto-association et par conséquent la possibilité de former un plus grand nombre de ponts hydrogène par les motifs représentés dans la Figure 1.21.

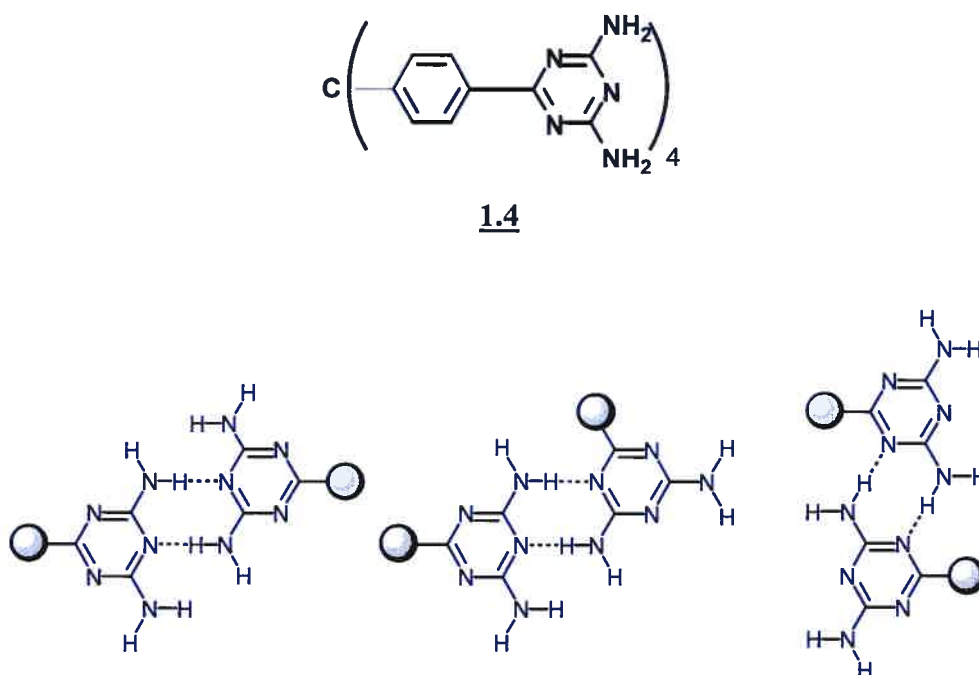


Figure 1.21: Les différents modes d'association de la diaminotriazine.

Le tecton **1.4** a été synthétisé et cristallisé dans un mélange d'acide formique et dioxane pour conduire à un réseau tridimensionnel poreux comme prévu (Figure 1.22). Le cristal présente des canaux parallèles de diamètre 12 Å selon l'axe *c* renfermant des molécules de solvants. La structure n'est pas diamantoïde et chaque tecton est entouré par huit voisins avec lesquels il est impliqué dans seize ponts hydrogène. Ce réseau présente la particularité d'être d'une robustesse remarquable car en plus des expériences d'échange de solvants, il peut subir un vidage partiel pouvant aller jusqu'à 60% du total des molécules invitées sans perdre son intégrité structurale.

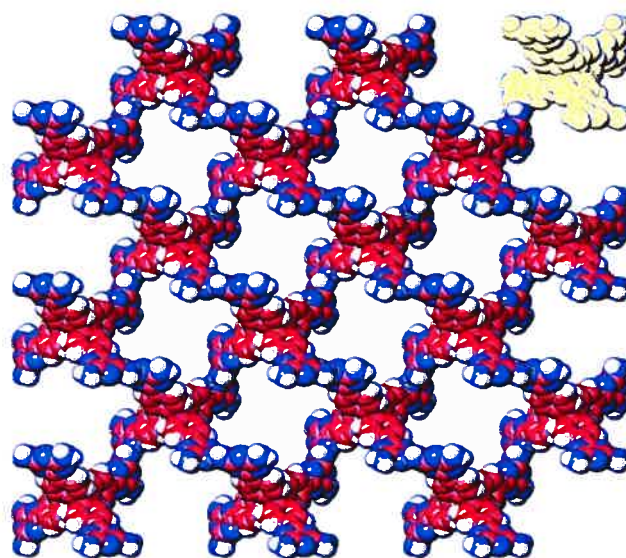
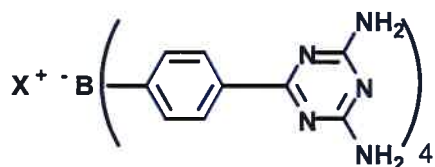


Figure 1.22: Représentation selon l'axe *c* du réseau obtenu par cristallisation du tecton **1.4**. Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté.³⁰

La conception du tecton **1.5** en remplaçant l'atome de carbone du tecton **1.4** par l'atome de bore a permis d'accéder à une nouvelle classe d'assemblages tectoniques, les réseaux ioniques.³¹ La cristallisation du tecton **1.5** (ayant comme contre-ion la tétraphénylphosphonium) dans un mélange de DMSO et toluène conduit à l'obtention d'un réseau tridimensionnel infini (Figure 1.23). Chaque tecton se lie avec six voisins en établissant un total de 16 ponts hydrogène. La structure est hautement poreuse et présente des cavités de taille importante. Ces cavités sont interconnectées et remplies du contre-ion et des molécules de solvant, ce qui constitue 74 % du volume total de la structure. Ce volume représente l'espace disponible pour les différentes expériences d'échange des molécules invitées. La sélection lors des phénomènes d'inclusion et d'exclusion des

molécules ne se fait pas uniquement sur critère de taille, de forme et polarité comme dans le cas des autres tectons, mais aussi sur critère de charge. En effet, le contre-ion peut être remplacé par une variété de cations si les cristaux du tecton borate sont mis en contact avec une solution de sels d'ammonium par exemple. Au fait les tectons chargés négativement constituent la charpente qui maintient le réseau en place, alors que le contre-ion est libre au sein des cavités et par conséquent échangeable.³¹



1.5

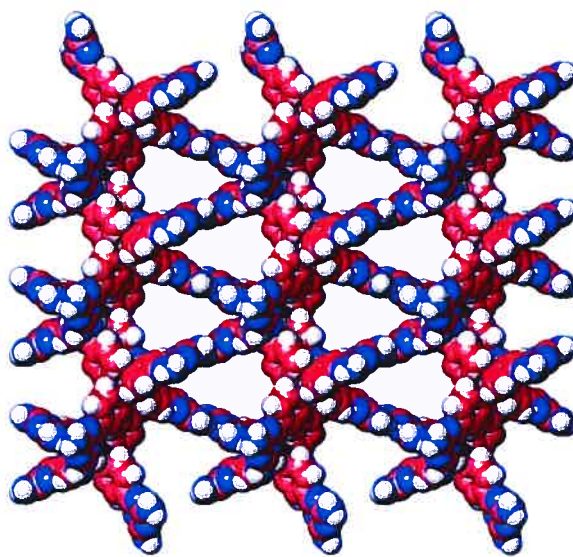


Figure 1.23: Représentation selon l'axe *c* du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1.5 ayant comme contre-ion la tétraphénylphosphonium.³¹ Le cation et les molécules de solvant ont été omis.

Ainsi grâce à la stratégie de la tectonique moléculaire, Wuest et collaborateurs ont pu accéder à des réseaux de différentes architectures mais toujours poreux et relativement robustes. Cette propriété rend ces matériaux extrêmement attrayants car les cavités

présentes sont souvent connectées entre elles, ce qui rend possible la mobilité et l'échange des molécules invitées sans altérer l'intégrité de l'édifice tectonique. Ces réseaux sont capables d'inclure sélectivement certaines molécules et d'en exclure d'autres. Ainsi lors de la cristallisation des tectons dans un mélange de solvants, un solvant est souvent sélectivement piégé à l'intérieur des cavités. Ces propriétés d'échange et de sélection sont très intéressantes si on considère toutes les applications possibles dans les domaines de la séparation et de la catalyse.

Les réseaux tectoniques s'apparentent alors aux zéolites qui sont des composés constitués d'aluminosilicates.³² Les zéolites sont des matériaux inorganiques poreux largement utilisés en industrie et en recherche académique. Ils sont connus pour leur capacité de piéger certaines molécules et sont utilisées comme des tamis moléculaires et absorbants. Comme les zéolites contiennent des acides de Lewis, ils sont aussi employés dans la catalyse hétérogène en activant certaines réactions entre les molécules invitées présentes à l'intérieur des pores.

Les zéolites présentent l'avantage d'être hautement robustes et peuvent ainsi résister à des conditions extrêmes de température, de pression ou d'acidité, comparés aux réseaux tectoniques qui sont retenus par des ponts hydrogène. Pourtant, ces derniers possèdent d'autres avantages. En effet, les matériaux tectoniques sont généralement plus poreux que les zéolites où la porosité ne dépasse pas 50% dans les systèmes classiques. En plus, la formation des solides tectoniques est réversible. Par exemple, il est possible par exemple de piéger sélectivement un substrat donné d'un mélange pour ensuite le récupérer après dissolution du réseau tectonique.

Un des puissants avantages de la tectonique moléculaire réside dans le fait que les tectons restent des molécules organiques et par conséquent peuvent être modulables. Il est possible alors d'induire chez les solides tectoniques de nouvelles propriétés en les incorporant dans les sous-unités tectoniques. En procédant à des modifications au niveau du tecton, il serait possible de contrôler l'environnement à l'intérieur des cavités tectoniques et par conséquent l'affinité que pourraient avoir ces matériaux vis à vis des molécules invitées. De la même manière il serait aussi possible d'y incorporer des sites catalytiques qui permettraient la catalyse de réactions chimiques à l'intérieur des canaux.

Ce travail rentre dans ce cadre et traite en première partie de l'exploration de la géométrie trigonale au niveau de la sous-unité tectonique et étudie certains réseaux obtenus à partir de cette géométrie. La deuxième partie traitera de l'introduction de la chiralité dans les réseaux tectoniques en impliquant des sous-unités asymétriques dans l'assemblage tectonique.

1.5 Bibliographie

Chapitre 1

- 1- Wöhler, F. *Poggendorfs Ann. Physik.* **1828**, 12, 253.
- 2- Lehn, J.-M. *Pure Appl. Chem.* **1978**, 50, 871.
- 3- a) Lehn, J.-M. *Science* **1985**, 227, 849. b) Lehn, J.-M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, 27, 89.
- 4- Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- 5- Behr, J.-P., *Perspectives in Supramolecular Chemistry, vol 1. The Lock-and-Key Principle. The State of the Art 100 Years on.* **1994**, Wiley, Chichester.
- 6- Jorgensen, W. L. *Science* **1991**, 254, 954.
- 7- Koert, U.; Harding, M. M.; Lehn, J.-M. *Nature* **1990**, 346, 339.
- 8- Chen, J.; Rebek, J. *Org. Lett.* **2002**, 4, 327.
- 9- Schmidt, G. M. J. *Pure Appl. Chem.* **1971**, 27, 647.
- 10- Dunitz, J. D. *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 177.
- 11- Sarma, J. A. R. P.; Desiraju, G. R. *Crystal Engineering, The Design of Organic Solids*, **1989**, Elsevier, Amsterdam.
- 12- Maddox, J. *Nature* **1988**, 335, 201.
- 13- Xu, Z.; Kiang, Y. H.; Lee, S.; Lobkovsky, E. B.; Emmott, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8376.
- 14- Aakeröy, C. B.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev* **1993**, 397.
- 15- a) Steiner, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 48. b) Jeffrey, G. A. *An introduction to Hydrogen Bonding*, **1997**, Oxford University Press, Oxford.
- 16- Desiraju, G. R. Steiner, T. *Chem. Commun.* **1998**, 891.
- 17- Watson, J. D.; Crick, F. A. C. *Nature* **1953**, 171, 737.

- 18- Weber, E. *Topics in Current Chemistry* **1998**, 198.
- 19- Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3747.
- 20- Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 37, 1460.
- 21- Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1969**, B25, 5.
- 22- Yang, J.; Marendez, J.-L.; Geib, S. J.; Hamilton, A. D. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3665.
- 23- Leiserowitz, L. *Acta Crystallogr.* **1976**, B32, 775.
- 24- Desiraju, G. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2311.
- 25- a) Whitesides, G. M.; Simanek, E. E.; Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Chin, D. N.; Mammen, M.; Gordon, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3416. b) Whitesides, G. M.; Seto, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3416.
- 26- Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696.
- 27- a) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1219. b) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chemistry* **1995**, 6, 171. c) Wuest, J. D. *Mesomolecules : From Molecules to Materials*; Mendenhall, G. D., Greenberg, A., Liebman, J. F., Eds.; Chapman & Hall : New York, 1995.
- 28- a) Ducharme, Y.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **1988**, 24, 5787. b) Ohms, U.; Guth, H.; Hellner, E.; Schweig, A. *Z. Kristallogr.* **1984**, 169, 185. c) Kvick, A.; Booles, S. *Acta Crystallogr., Sect. B.: Struct. Crystallogr. Chem.* **1972**, B28, 3405.
- 29- Vaillancourt, L. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 1997.
- 30- Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 2737.
- 31- Malek, N. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 2001.
- 32- Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, 1978. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; John Wiley and Sons: New York, 1974. Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites, Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1985. Gould, F. R. *Molecular Sieve Zeolites-I*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1971. Mumpton, F. A. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of American Short Course Notes, Vol 4, 1977. Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. N.; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, 1992.

Chapitre 2

EXPLORATION DE LA GÉOMÉTRIE TRIGONALE DANS LE CADRE DE LA TECTONIQUE MOLÉCULAIRE

2.1 Introduction:

Plusieurs tectons ont été générés dans le cadre de la tectonique moléculaire et ont donné le jour à des matériaux dotés de propriétés intéressantes comme la porosité et la sélectivité vis à vis des molécules invitées. Le design de ces molécules s'est fait essentiellement à partir de squelettes rigides dont les extrémités comportent des sites adhésifs qui permettent la reconnaissance nécessaire à l'assemblage supramoléculaire (Figure 2.1).¹⁻⁵ La géométrie du squelette est responsable de l'orientation des sites de reconnaissance dans l'espace et confère au réseau tectonique son architecture.

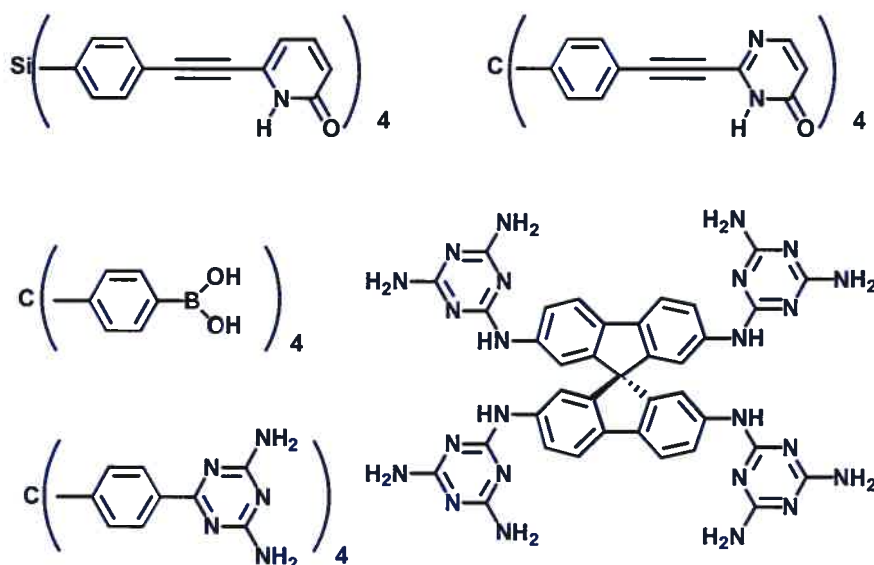


Figure 2.1: Exemples de tectons obtenus par la stratégie de la tectonique moléculaire.¹⁻⁴

Un des points forts de la stratégie de la tectonique moléculaire réside dans le fait que les tectons sont des molécules organiques et par conséquent peuvent être modifiées et ajustées au besoin. L'incorporation de nouvelles géométries au niveau de la sous-unité tectonique devient alors une voie très prometteuse pour l'exploration de nouvelles architectures tectoniques. En effet, on s'est intéressé à voir quelles seraient les conséquences au niveau de l'organisation du réseau, si au lieu du système tétraédrique, on décide d'adopter une géométrie trigonale pour le corps central tectonique comme indiqué dans la Figure 2.2. Pour le design des tectons trigonaux, on a commencé par un cas extrêmement simple, celui d'un noyau benzénique substitué en positions 1, 3 et 5. Les bras tectoniques occuperaient ces positions et se termineraient par les sites adhésifs. Avec une telle géométrie on pourrait s'attendre à une organisation bidimensionnelle surtout si les trois sites adhésifs se trouvent dans le même plan. Pour défavoriser cette tendance, on a opté pour le design des tectons trigonaux portant des substituants en positions 2, 4 et 6, forçant ainsi les sites de reconnaissance à sortir du plan du noyau benzénique. On a pensé ainsi prédisposer le tecton à adopter une structure tridimensionnelle.

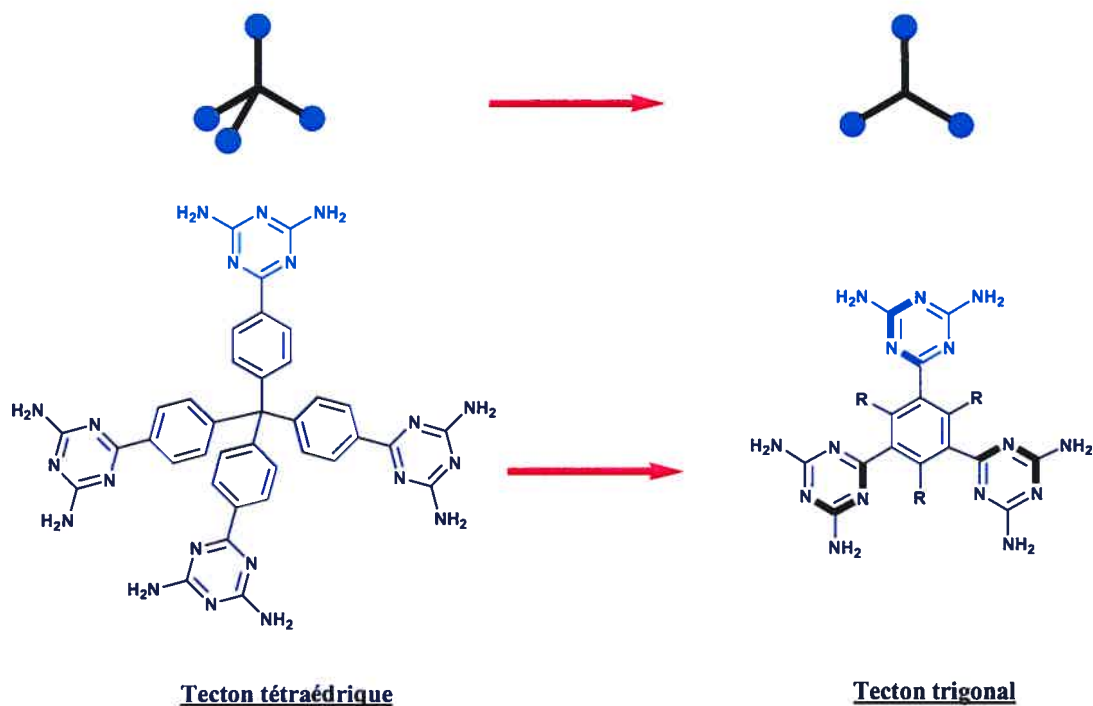


Figure 2.2: Design des tectons trigonaux.

Notre choix de site adhésif pour les nouveaux tectons ciblés a été pour la 2,4-diaminotriazines (Figure 2.2). Ce groupe de reconnaissance présente plusieurs avantages. Les 2,4-diaminotriazines possèdent plusieurs sites donneurs et accepteurs de ponts hydrogène et offrent ainsi plusieurs possibilités pour la reconnaissance. Leur autoassociation peut se faire par formation de deux ponts hydrogène pour donner un dimère selon trois modes de reconnaissance distincts : face à face (A), face à côté (B) et côté à côté (C) (Figure 2.3). Le motif A est le mode de reconnaissance le plus répandu et il représente l'association qui offre le moins de contrainte stérique. Mais il n'est pas rare d'observer les deux autres modes ou même la présence des trois motifs dans la même structure cristalline.²⁻⁴

De plus, les 2,4-diaminotriazines sont facilement accessibles synthétiquement et peuvent être obtenues à partir de simples dérivés nitrile ou amino (Schéma 2.1).⁵ En effet, les nitriles réagissent avec la dicyandiamide, en présence d'hydroxyde de potassium en quantité catalytique et à reflux dans le 2-méthoxyéthanol, pour conduire aux 2,4-diaminotriazines. Les triaminotriazines monosubstituées peuvent être aussi obtenus en faisant réagir une amine sur le trichlorotriazine à 0 °C, suivi de réaction avec l'hydroxyde d'ammonium.

Par une manipulation adéquate des conditions réactionnelles, en suivant la dernière voie de synthèse, il est également possible d'obtenir des triaminotriazines où les groupes où plusieurs NH₂ sont substitués (Schéma 2.2). En effet, les trois groupes chlorés de la trichlorotriazine peuvent être déplacés sélectivement par trois amines différentes à différentes températures. Le premier chlore peut être déplacé par une première amine à 0 °C dans l'acétone. La réaction de l'aminodichlorotriazine intermédiaire avec une deuxième amine à température ambiante dans le tétrahydrofurane permet la substitution d'un deuxième chlore sélectivement. Finalement, la troisième substitution peut se faire par la troisième amine dans le dioxane à reflux.

Les différentes aminotriazines ont montré une bonne stabilité aux différentes conditions de synthèse et de cristallisation des tectons et ont pu être ainsi utilisées dans l'édification de nombreux réseaux tectoniques poreux.²⁻⁴

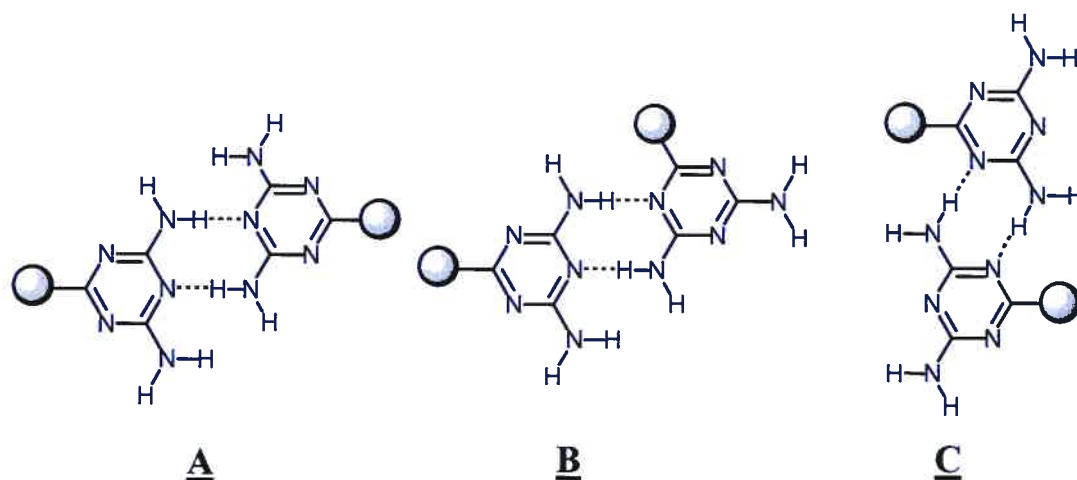


Figure 2.3: Les différents modes d'autoassociation de la 2,4-diaminotriazine.

Schéma 2.1: Synthèses des 2,4-diaminotriazines à partir des dérivés nitrile et amino.⁵

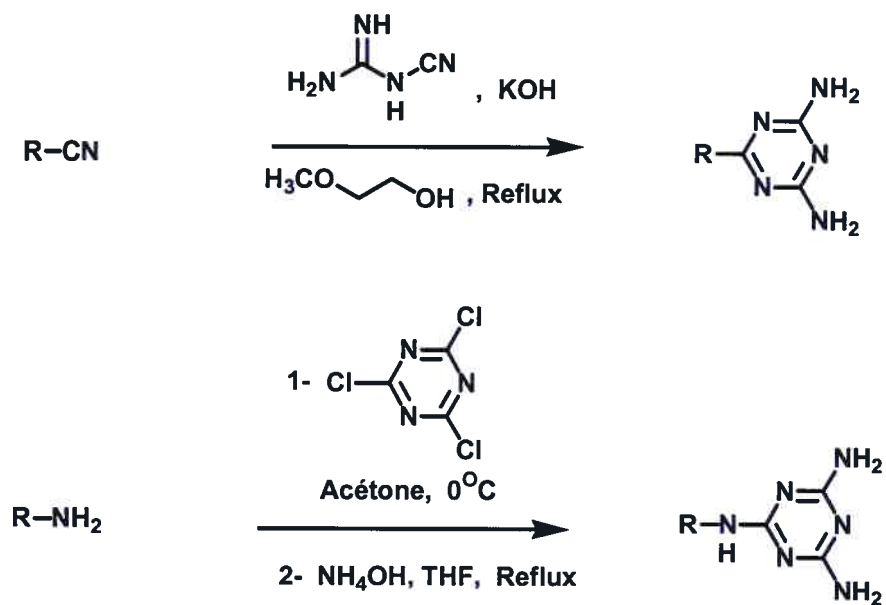
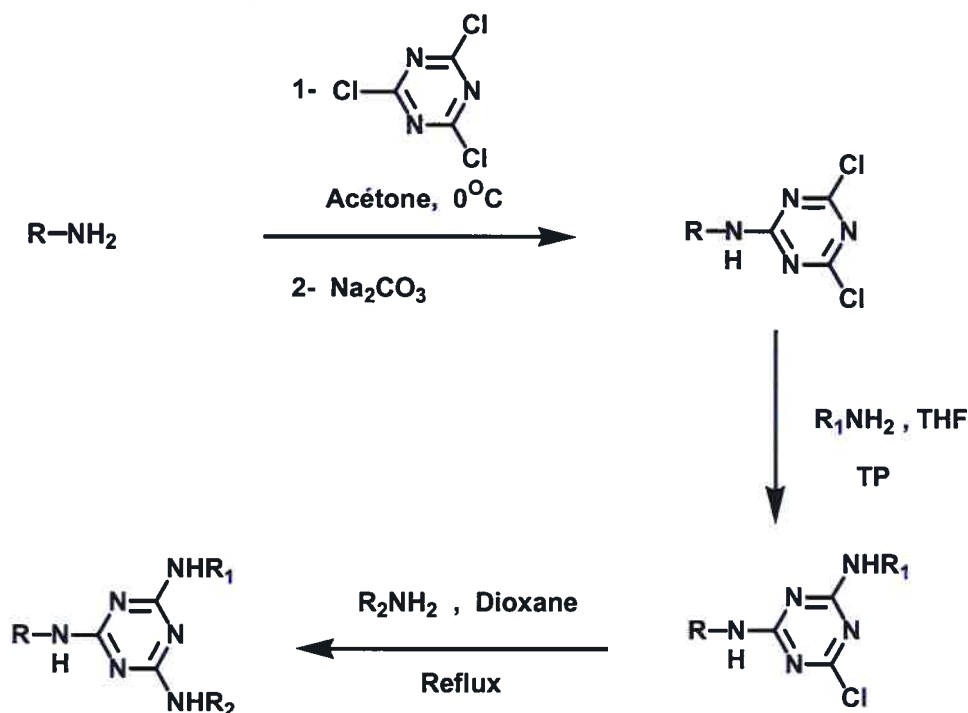
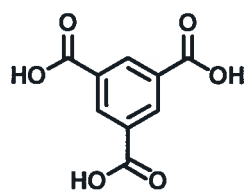


Schéma 2.2: Voies de synthèse des 2,4-diaminotriazines substituées.⁵



La littérature nous offre un large éventail de constructions supramoléculaires basées sur des unités présentant la géométrie trigonale.⁶⁻²³ Le cas de l'acide trimésique (**2.1**) en est un bon exemple. Une recherche dans la banque de données *Cambridge Structure Database* (CSD)⁷ sur l'acide trimésique a montré, en ne considérant que les assemblages organiques, qu'il existe au moins trente-quatre études cristallographiques se rapportant à vingt-trois publications.⁷⁻²¹



2.1

Depuis la première étude publiée par Duchamp et Marsh en 1969, l'acide trimésique n'a cessé de susciter le plus grand intérêt.⁸ En effet, Duchamp et Marsh ont montré que ce composé cristallise pour former un réseau bidimensionnel infini par formation de ponts hydrogène entre les fonctions carboxyliques selon le motif dimérique (Figure 2.4). Le réseau présente des cavités de dimension importante allant jusqu'à 14 Å de diamètre. Ces cavités ne sont pas vides mais sont traversées par trois autres feuillets équivalents indépendants. Ce phénomène est connu sous le nom de l'interpénétration.²⁴

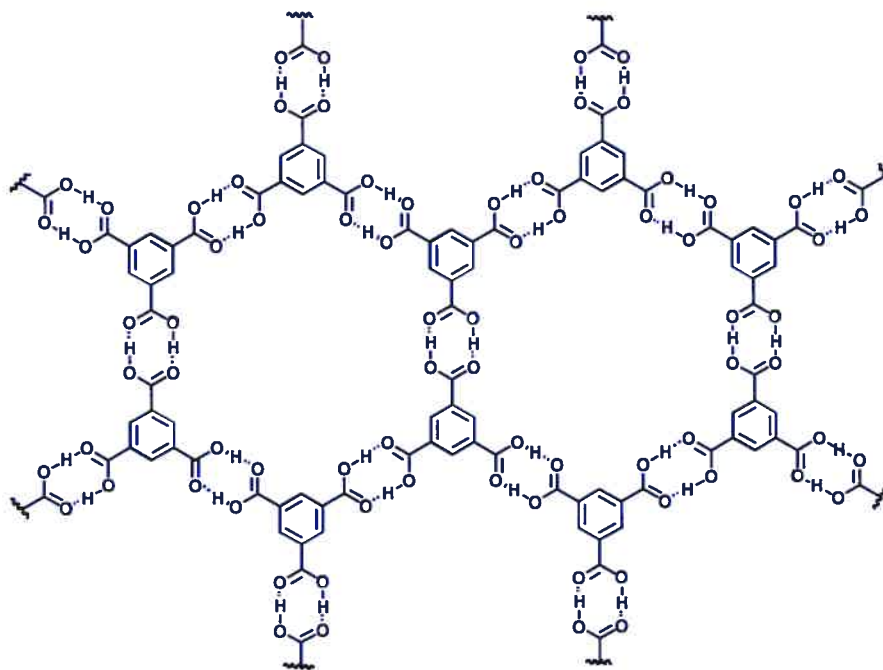


Figure 2.4: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique.⁸

Herbstein et collaborateurs se sont intéressés au potentiel que représente la présence de cavités lors de l'assemblage de l'acide trimésique.⁹ Ils ont incorporé lors de sa cristallisation une grande variété de molécules, surtout des alcanes. Les réseaux obtenus se sont avérés être des complexes d'inclusion mais ce ne qu'en 1987 que les auteurs ont pu rapporter la première structure cristalline non interpénétrée de l'acide trimésique. Les feuillets formés sont parallèles mais les cavités ne sont pas continuellement alignées. Cette organisation a conduit à la formation de canaux de longueur limitée renfermant les molécules invitées.

Se basant sur les résultats d'Herbstein, Zimmerman et collaborateurs ont aussi réussi à prévenir complètement le phénomène d'interpénétration dans ce système en introduisant des molécules invitées plus volumineuses et moins flexibles comme le pyrene.¹⁰ En effet, l'étude cristallographique a révélé que le réseau est une succession de couches infinies, bidimensionnelles, parallèles et non interpénétrées mais légèrement décalées. La structure résultante comporte des cavités de forme hexagonale de taille importante remplies par les molécules ordonnées de pyrene et d'éthanol.

L'acide trimésique continue à susciter beaucoup d'intérêt et à être l'objet de plusieurs travaux.¹¹⁻²¹ On peut en citer les travaux de Zaworotko et al.^{13, 14} et ceux de Ward et collaborateurs¹⁶ qui se sont intéressés à l'assemblage à l'état solide de l'acide trimésique en présence de différentes amines secondaires. Ils ont montré que son organisation hexagonale en feuillets bidimensionnels est toujours respectée et que les amines viennent souvent s'intercaler entre les fonctions carboxyliques et faire ainsi partie du réseau permettant de modifier la taille et la nature des cavités (Figure 2.5).

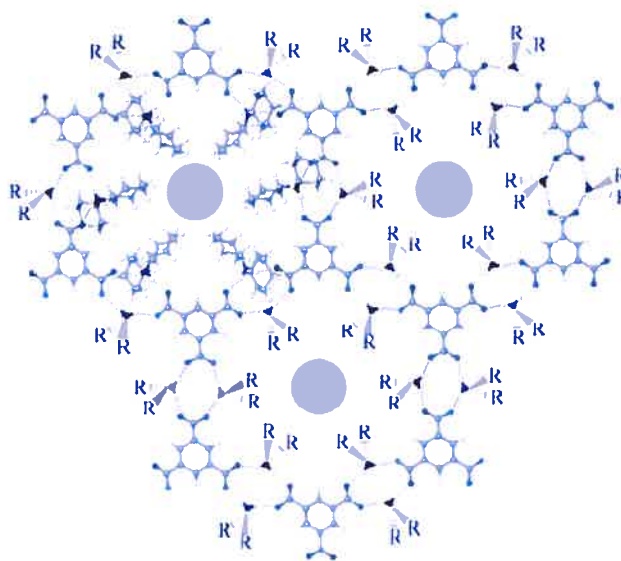
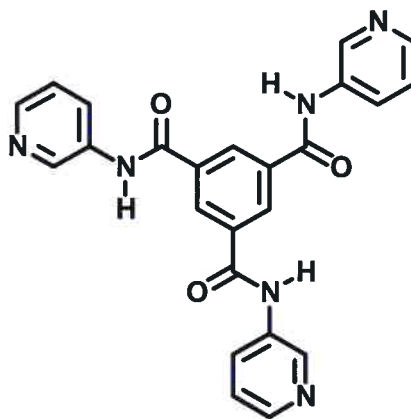


Figure 2.5: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les sphères représentent les molécules invitées désordonnées d'acétone et de méthanol.¹⁶

Un autre exemple de composés de géométrie trigonale utilisé pour induire un assemblage supramoléculaire est le triamide **2.2**.²² Meijer et collaborateurs ont montré que le composé **2.2** s'auto-associe à l'état solide par ponts hydrogène pour former un réseau bidimensionnel infini en rosette (Figure 2.6). Il comporte des cavités de forme hexagonale résultant de l'association hexamérique du triamide rappelant celle de l'acide trimésique (Figure 2.4). La superposition des couches bidimensionnelles parallèles se fait de manière qui permet l'alignement des cavités hexagonales et forme ainsi des canaux parallèles qui traversent le cristal. L'édifice supramoléculaire est alors poreux et constitue un complexe d'inclusion qui renferme des molécules de méthanol, solvant de cristallisation. Les auteurs ont montré que le réseau est un système ouvert et assez robuste pour permettre l'échange des molécules invitées sans que son intégrité structurale ne soit compromise.



2.2

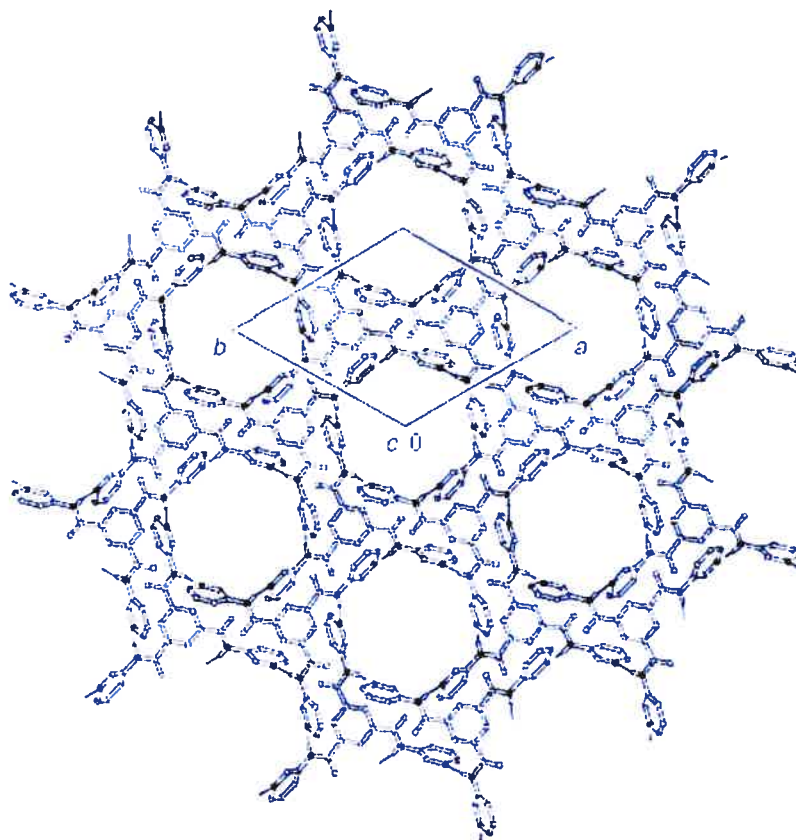


Figure 2.6: Organisation en rosette au sein d'un feuillet de la structure cristalline du triamide **2.2**.²²

Le pont hydrogène n'est pas la seule interaction non covalente qui a été utilisée dans l'assemblage de supermolécules de géométrie trigonale. Moore et collaborateurs ont montré que le composé **2.3** réagit avec le triflate d'argent pour donner le solide cristallin $\text{Ag} \cdot \mathbf{2.3}(\text{CF}_3\text{SO}_3) \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$.^{6c} Le composé **2.3** complexe, par le biais de ses trois fonctions nitriles, les atomes d'argent pour donner un réseau de coordination qui est une succession de feuillets bidimensionnels présentant des canaux parallèles à la normale aux couches (Figure 2.7). Le matériau obtenu est poreux et forme un complexe d'inclusion avec les molécules de benzène, solvant de cristallisation. Il est assez robuste pour permettre une perte partielle de ses molécules invitées sans subir aucun changement de phase.

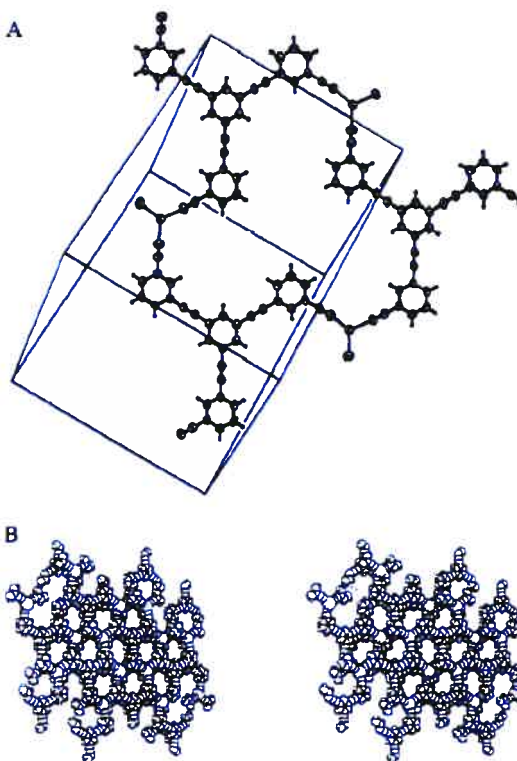
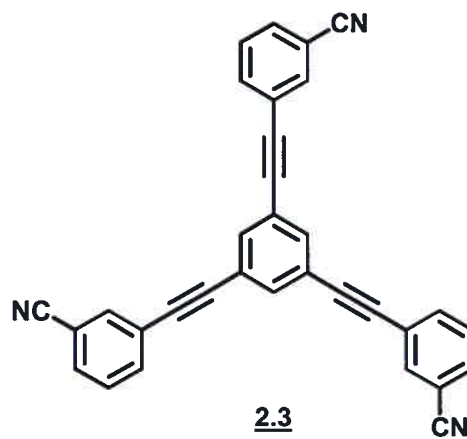
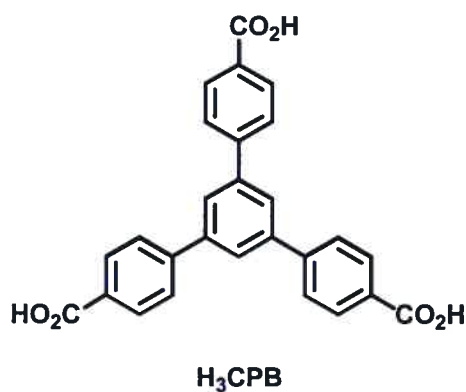


Figure 2.7: A) Représentation ORTEP de la structure cristalline du complexe $\text{Ag}\cdot 2.3(\text{CF}_3\text{SO}_3)\cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 50%. B) Représentation stéréoscopique des canaux présents dans le réseau.^{6c}

Si les constructions supramoléculaires basées sur la géométrie trigonale conduisent majoritairement à des réseaux bidimensionnels en couches, il est possible d'observer des organisations tridimensionnelles surtout dans le domaine de l'assemblage par coordination métallique où la géométrie de l'assemblage dépend aussi du type de coordination autour du métal. Les travaux de Yaghi et collaborateurs concernant l'acide 1,3,5-tris(4-carboxyphényl)benzène (**H₃CPB**) en constituent un bon exemple.²³ En effet, le triacide réagit avec le nitrate de cuivre pour donner un complexe organométallique de composition $\text{Cu}_3(\text{CPB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$. L'étude cristallographique montra que l'édifice supramoléculaire est constitué de deux réseaux tridimensionnels infinis qui s'interpénètrent et qui sont retenus entre eux par des interactions secondaires de type π - π (Figure 2.8).

Malgré le phénomène d'interpénétration, le matériau est poreux et présente des cavités de 16.4 Å de diamètre. L'espace occupé par les molécules invitées constitue 67% du volume total du cristal. L'édifice supramoléculaire est d'une remarquable intégrité structurale. En effet, les auteurs ont montré que le complexe $\text{Cu}_3(\text{CPB})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ vidé des molécules de DMF conserve sa cristallinité. Il peut même résister à un chauffage allant jusqu'à 250°C sans subir aucun changement de phase. De plus, le complexe permet l'inclusion d'une large variété de solvants organiques et l'adsorption de différents gaz comme l'Ar, le CO et le CH₄.



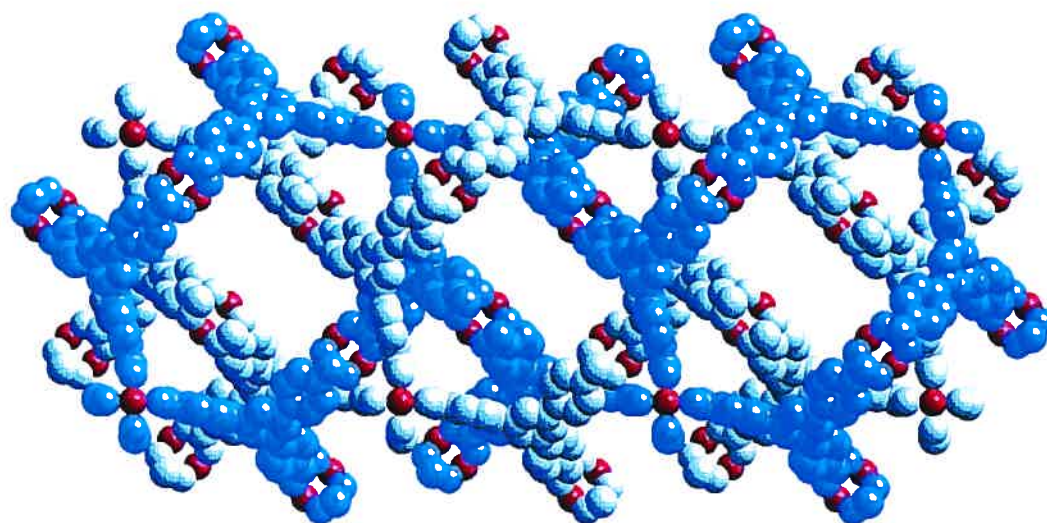
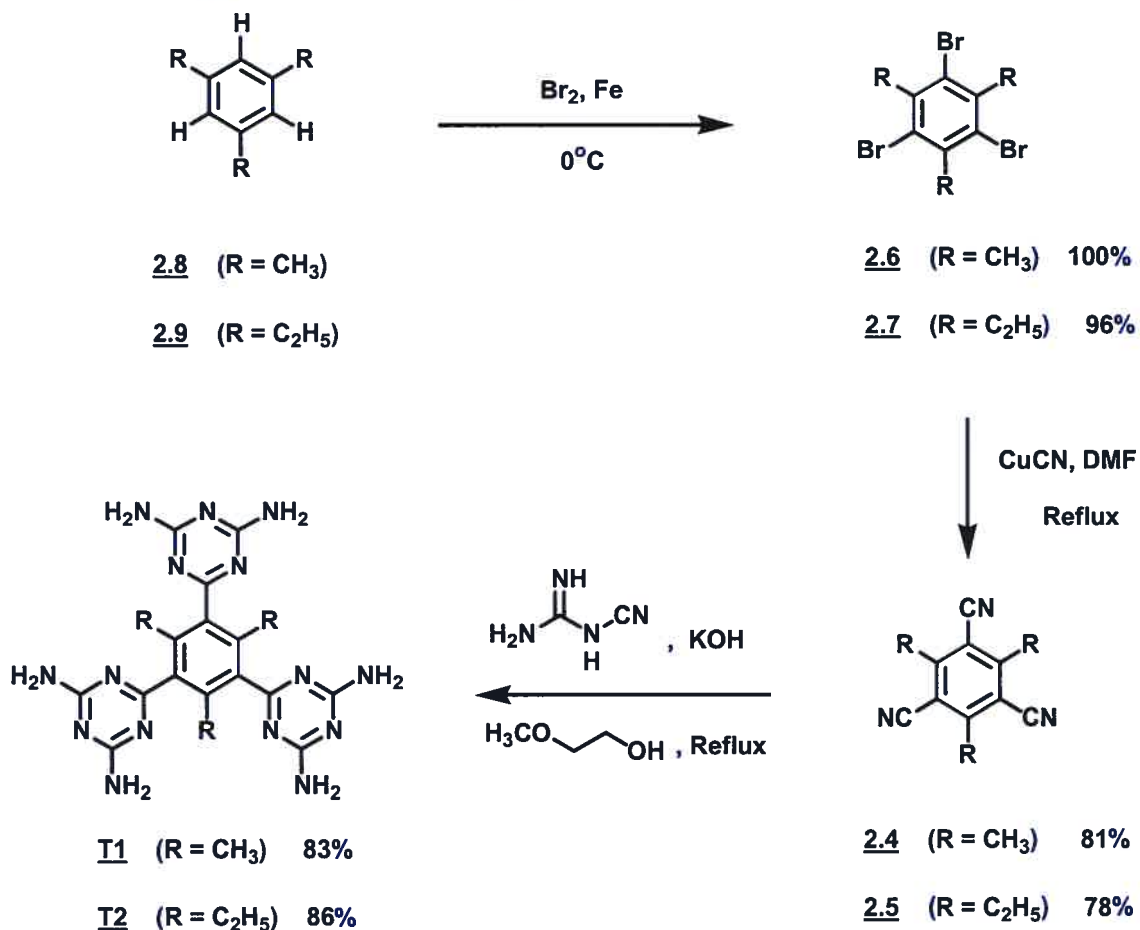


Figure 2.8: Structure cristalline du composé $\text{Cu}_3(\text{CPB})_2(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$. Les deux réseaux qui s'interpénètrent sont représentés de couleurs différentes. Les atomes de cuivre sont représentés en rouge.²³

Ce dernier exemple montre bien qu'il est possible d'obtenir une construction supramoléculaire tridimensionnelle à partir de molécules de géométrie trigonale en choisissant bien le type et la géométrie de la reconnaissance moléculaire. Nous avons donc décidé d'étudier l'association de tectons de géométrie trigonale basée sur un noyau aromatique substitué sur les positions 1, 3 et 5. Si ces nouveaux tectons possèdent certes une géométrie trigonale, ils comportent aussi des sites adhésifs qui pointent en dehors du plan du noyau aromatique central et pourraient diriger la reconnaissance selon les trois directions de l'espace. Cette organisation pourrait engendrer un assemblage tridimensionnel, contrairement à la plupart des réseaux obtenus lors de l'association des systèmes trigonaux.

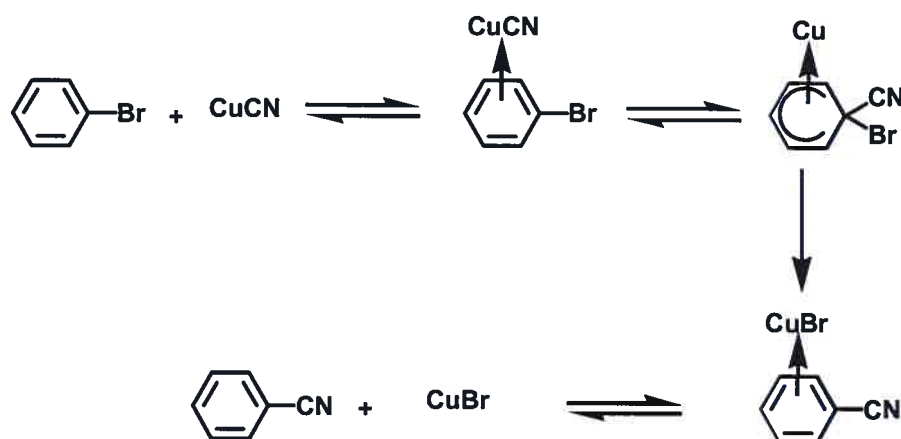
Schéma 2.5: Synthèse des tectons T1 et T2.



La seconde étape est une réaction de cyanation à l'aide de cyanure de cuivre à reflux dans la diméthylformamide sous atmosphère inerte selon le mécanisme illustré dans la Figure 2.9.²⁵ À cause du très faible rendement obtenu lors de la réaction de cyanation du composé **2.6**, le groupe de Zimmerman a dû renoncer à la synthèse du composé triacide correspondant par cette méthode et a opté pour une autre voie synthétique. Quant au composé **2.5**, ils ont pu l'obtenir avec un rendement 21%.

En utilisant la diméthylformamide distillée et séchée au lieu de la diméthylformamide non purifiée utilisée par Zimmerman et al., nous avons remarqué une nette amélioration du rendement de la réaction de cyanation. Les composés trinitrile **2.4** et **2.5** ont pu être ainsi synthétisés avec des rendements de 78% et 81%, respectivement.

Figure 2.9: Mécanisme de la réaction de cyanation d'un noyau aromatique bromé par le cyanure de cuivre.²⁵



Les composés **2.4** et **2.5** réagissent ensuite avec la dicyandiamide en excès, en présence d'hydroxyde de potassium en quantité catalytique et à reflux dans le 2-méthoxyéthanol. Le précipité obtenu doit être filtré et lavé plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever la mélamine, générée par l'auto-condensation de la dicyandiamide. Un dernier lavage au méthanol permet d'obtenir les tectons **T1** et **T2** comme des poudres blanches avec des rendements de 83% et 86%, respectivement (Schéma 2.5).

Ayant synthétisé les tectons **T1** et **T2**, nous voulions déterminer comment les molécules s'associent à l'état solide. Nous avons donc entrepris des tentatives de cristallisation. Les tectons **T1** et **T2** se sont avérés très peu solubles dans la plupart des solvants usuels. Leur cristallisation a été alors effectuée dans différents mélanges contenant le DMSO et un deuxième solvant comme le toluène, le chlorobenzène ou l'anisole.

2.3 Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1):

La diffusion du chlorobenzène dans une solution de DMSO contenant le tecton **T1** a conduit à l'obtention de cristaux dont la qualité a permis une étude par diffraction des rayons-X (Annexe A1, Figures 2.10-2.18). Cette étude a montré que le tecton **T1** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique $P2_12_12_1$. Les paramètres de la maille sont représentés dans le Tableau II.I. Chaque maille contient quatre unités tectoniques **T1**.

Tableau II.I: Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène.

Maille	Orthorhombique
Groupe d'espace	$P2_12_12_1$
a (Å)	11.905(5)
b (Å)	12.714(5) Å
c (Å)	27.347(10) Å
$\alpha = \beta = \gamma$ (°)	90°
Volume (Å³)	4139(3) Å ³
Z	4

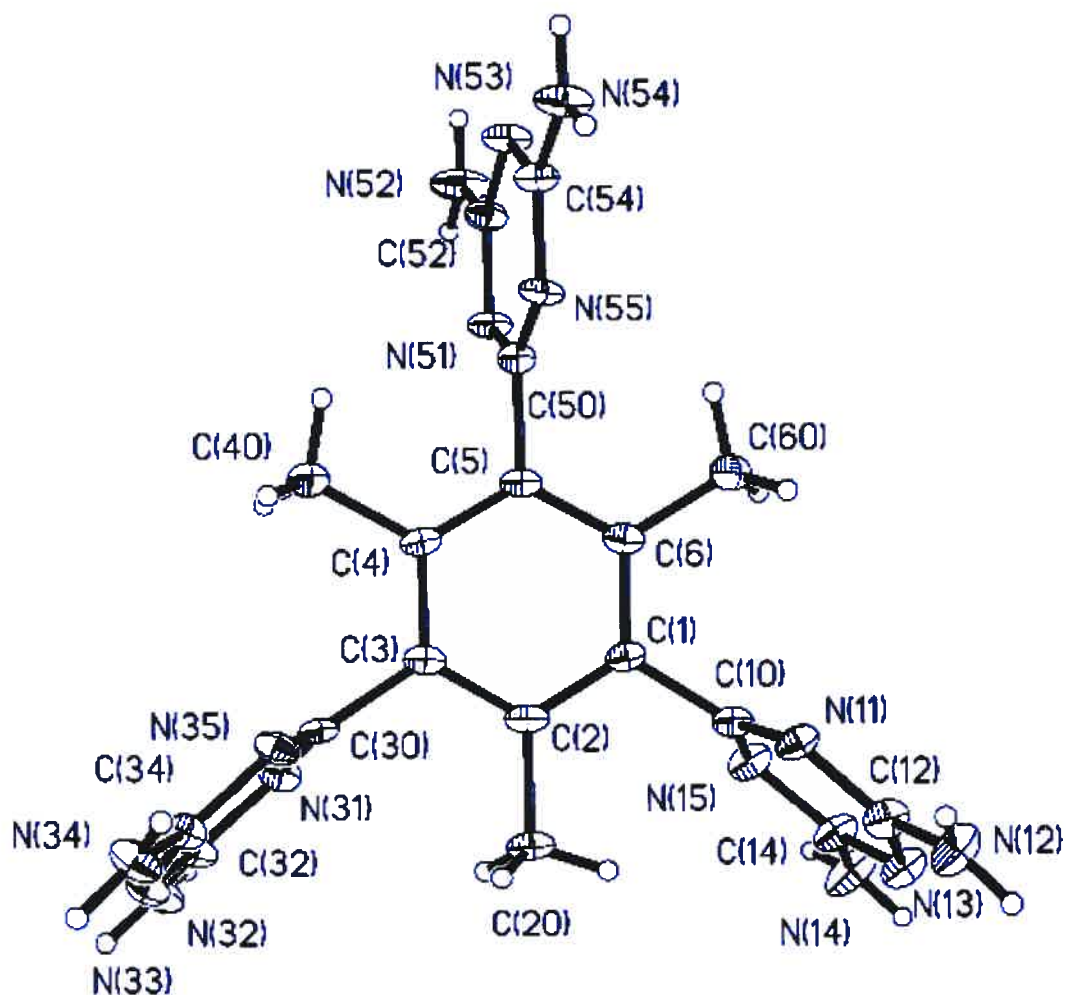


Figure 2.10: Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

D'après l'étude cristallographique, le tecton adopte une conformation dans laquelle les trois groupes diaminotriazine sont hors du plan du noyau aromatique central, faisant un angle de torsion supérieur à 80° (Tableau II.II). En effet, la présence des trois groupements méthyles en positions 2, 4 et 6 a, comme prévu, forcé les trois diaminotriazines présentes aux positions 1, 3 et 5 à sortir du plan du noyau benzénique central. Le tecton possède ainsi une géométrie tridimensionnelle où ses trois sites de reconnaissance, les groupes diaminotriazine, sont dirigés dans les trois directions de l'espace.

Tableau II.II: Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine du tecton **T1** avec le plan du noyau benzénique central.

Angle de torsion ($^\circ$)	
C(2)-C(1)-C(10)-N(11)	-92.7(4)
C(6)-C(1)-C(10)-N(11)	85.8(4)
C(2)-C(1)-C(10)-N(15)	81.3(4)
C(6)-C(1)-C(10)-N(15)	-100.2(4)
C(2)-C(3)-C(30)-N(35)	96.0(4)
C(4)-C(3)-C(30)-N(35)	-82.0(5)
C(2)-C(3)-C(30)-N(31)	-80.2(4)
C(4)-C(3)-C(30)-N(31)	101.7(4)
C(4)-C(5)-C(50)-N(55)	99.0(5)
C(6)-C(5)-C(50)-N(55)	-81.9(5)
C(4)-C(5)-C(50)-N(51)	-81.4(5)
C(6)-C(5)-C(50)-N(51)	97.7(5)

Comme attendu, le tecton **T1** s'autoassocie à l'état solide par formation de ponts hydrogène entre ses groupes diaminotriazine, mais la reconnaissance avec les tectons voisins implique seulement deux des trois diaminotriazines. Dans le réseau résultant, chaque tecton forme huit ponts hydrogène avec quatre tectons voisins selon le motif d'association côté à côté des 2,4-diaminotriazines (Figure 2.11, Figure 2.12).

Les longueurs des ponts hydrogène formés sont présentés dans le Tableau II.III. Les distances entre les groupes accepteurs et donneurs de liens hydrogène varient ainsi de 2.9 Å jusqu'à 3.2 Å et restent comparables à celles rencontrées dans l'auto-association des diaminotriazines et qui se situent entre 2.8 Å et 3.2 Å.²⁻⁵

Tableau II.III: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton T1 cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(12)-H(12B)	N(15)	0.87	2.17	3.033(5)
N(14)-H(14B)	N(11)	0.87	2.07	2.929(5)
N(32)-H(32B)	N(35)	0.87	2.30	3.142(4)
N(34)-H(34B)	N(31)	0.87	2.11	2.982(5)

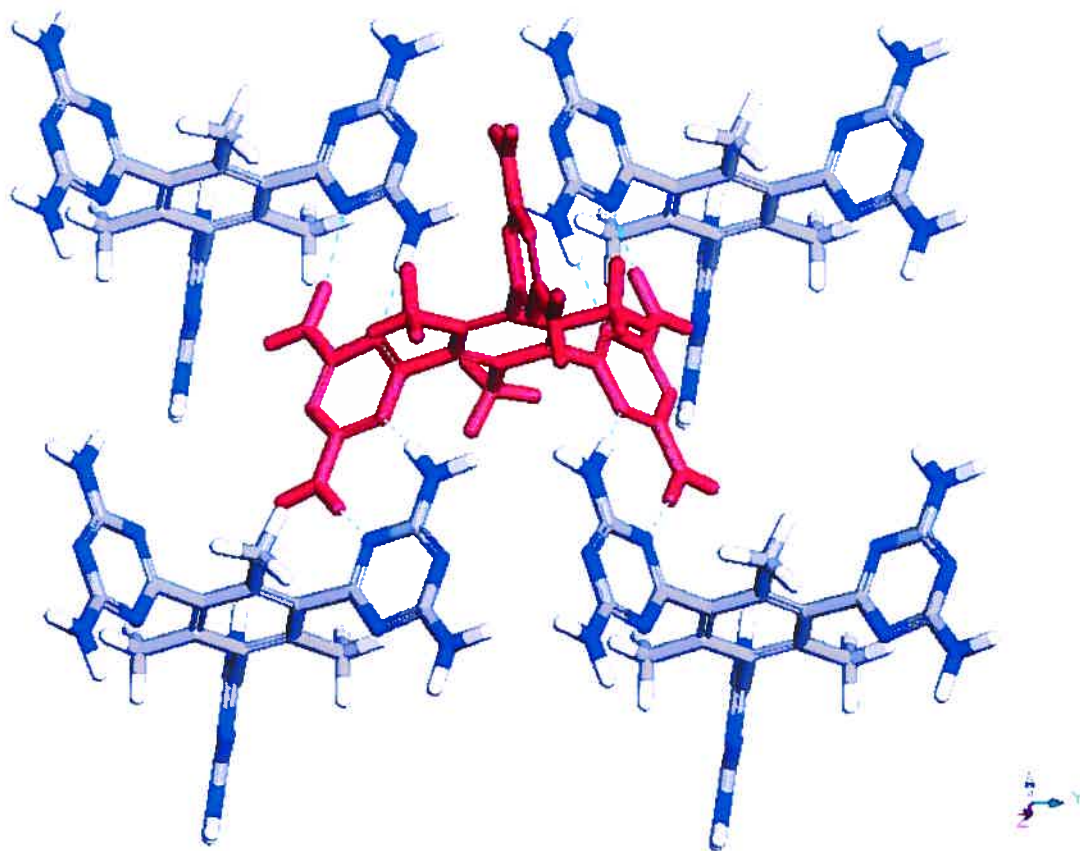


Figure 2.11: Interconnectivité du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

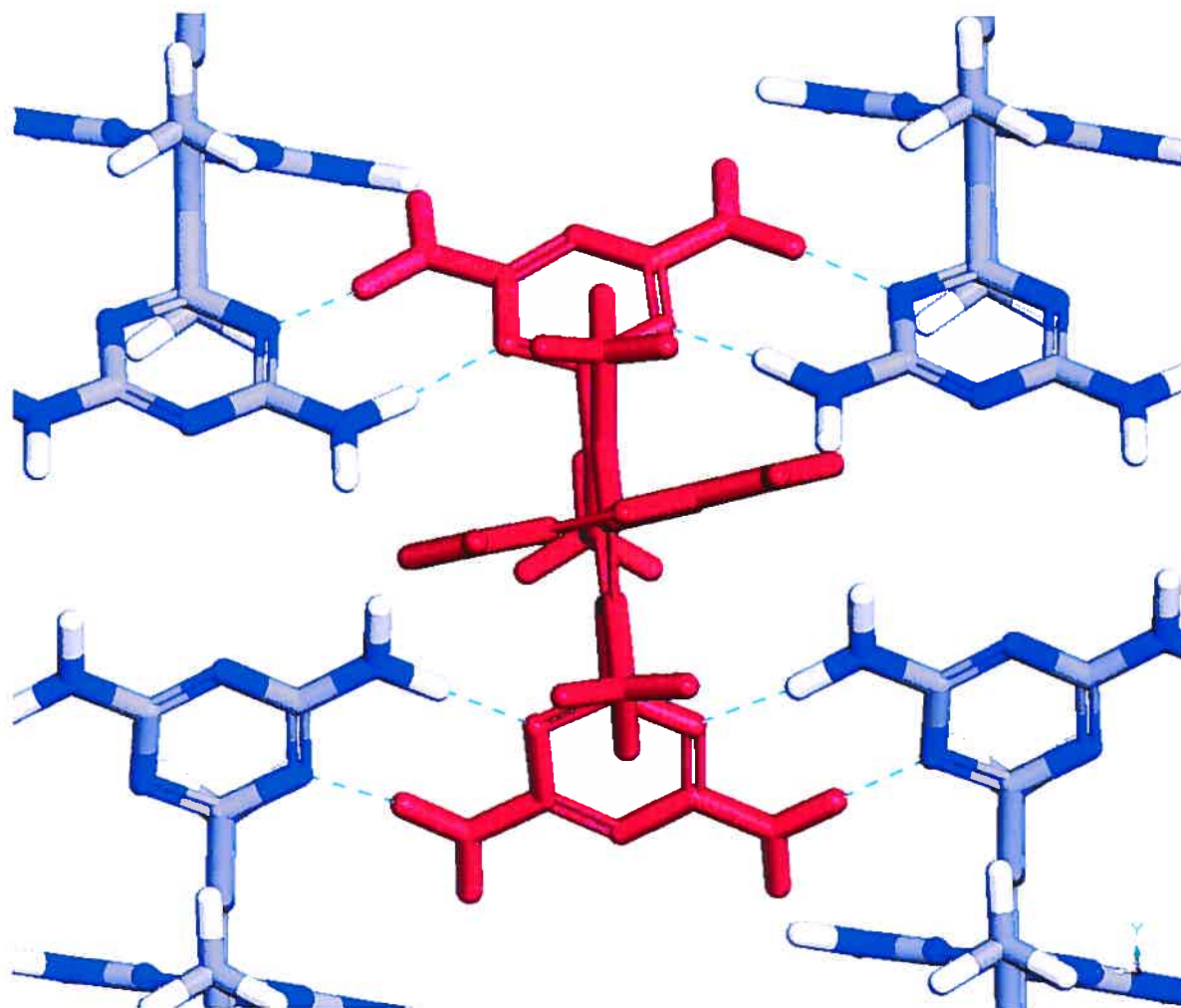


Figure 2.12: Vue selon l'axe c montrant le mode d'association côté à côté des deux diaminotriazines. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

L'association du tecton **T1** avec ses quatre voisins par l'intermédiaire des liaisons hydrogène conduit à l'état solide à un assemblage bidimensionnel (Figure 2.13). La distance séparant les baricentres des noyaux aromatiques centraux de deux tectons voisins est d'environ 9.45 Å.²⁶ Les unités tectoniques s'organisent ainsi selon une structure en feuillets parallèles au plan *ab* (Figure 2.14). Le tecton interagit seulement par le biais de deux de ses diaminotriazines à l'intérieur de la couche alors que la troisième pointe en dehors du feuillet. Pour chaque paire de tectons qui se reconnaissent par l'intermédiaire de liens hydrogène, les troisièmes bras tectoniques pointent respectivement de part et d'autre du plan de la couche. Au fait, le feuillet est formé ainsi d'une succession de rangée de tectons représentés en bleu dans la Figure 2.15 dont la diaminotriazine libre pointe vers le haut par exemple, qui reconnaît une autre rangée de tectons représentés en rouge dont la diaminotriazine libre pointe vers la direction opposée.

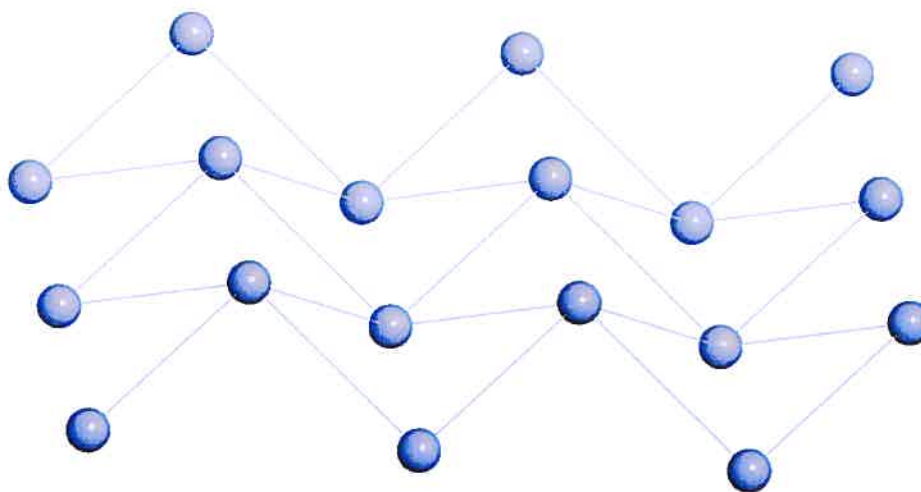


Figure 2.13: Représentations selon l'axe *b* montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent.

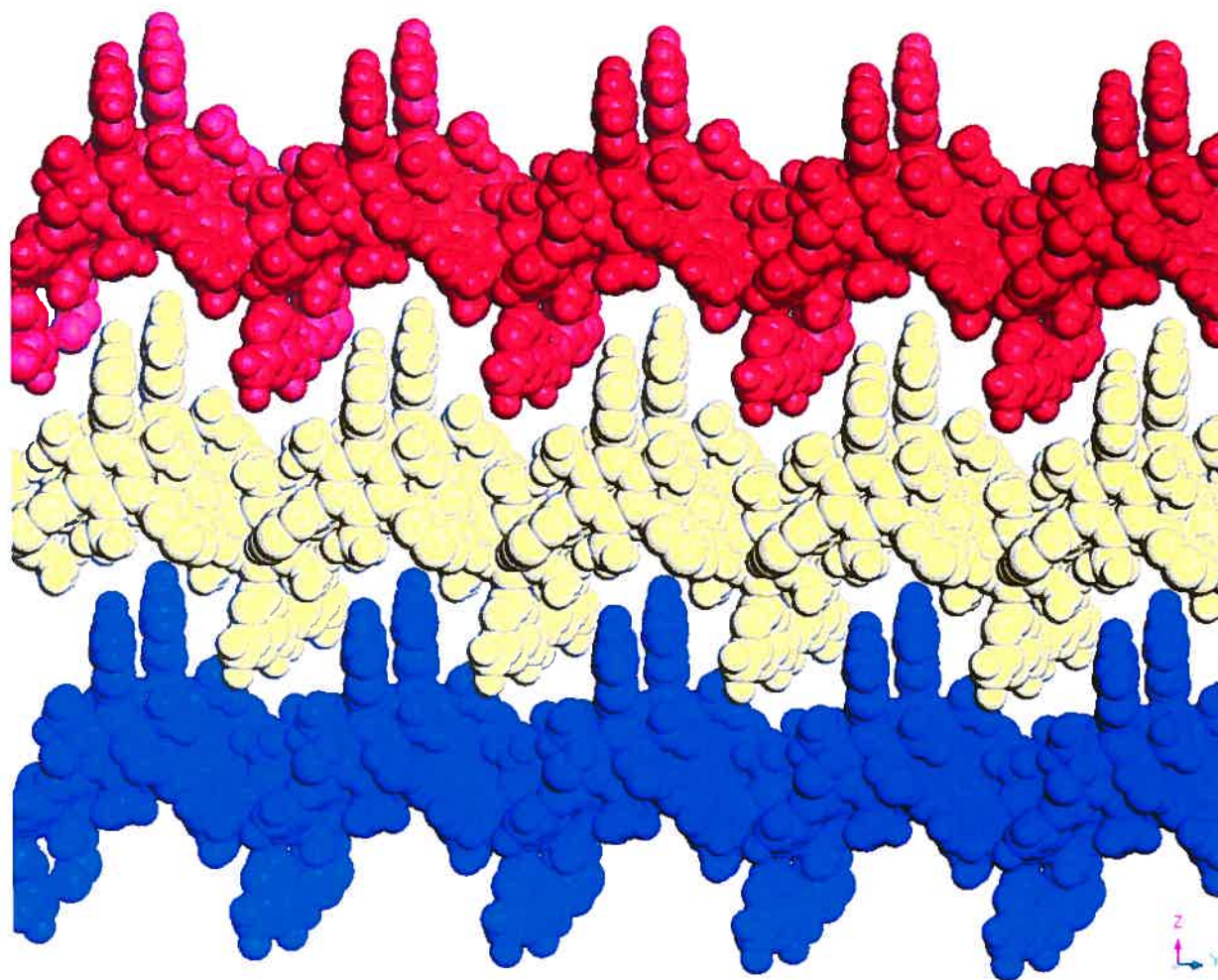


Figure 2.14: Représentation selon l'axe a de trois feuillets représentés par des couleurs différentes de la structure du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène.

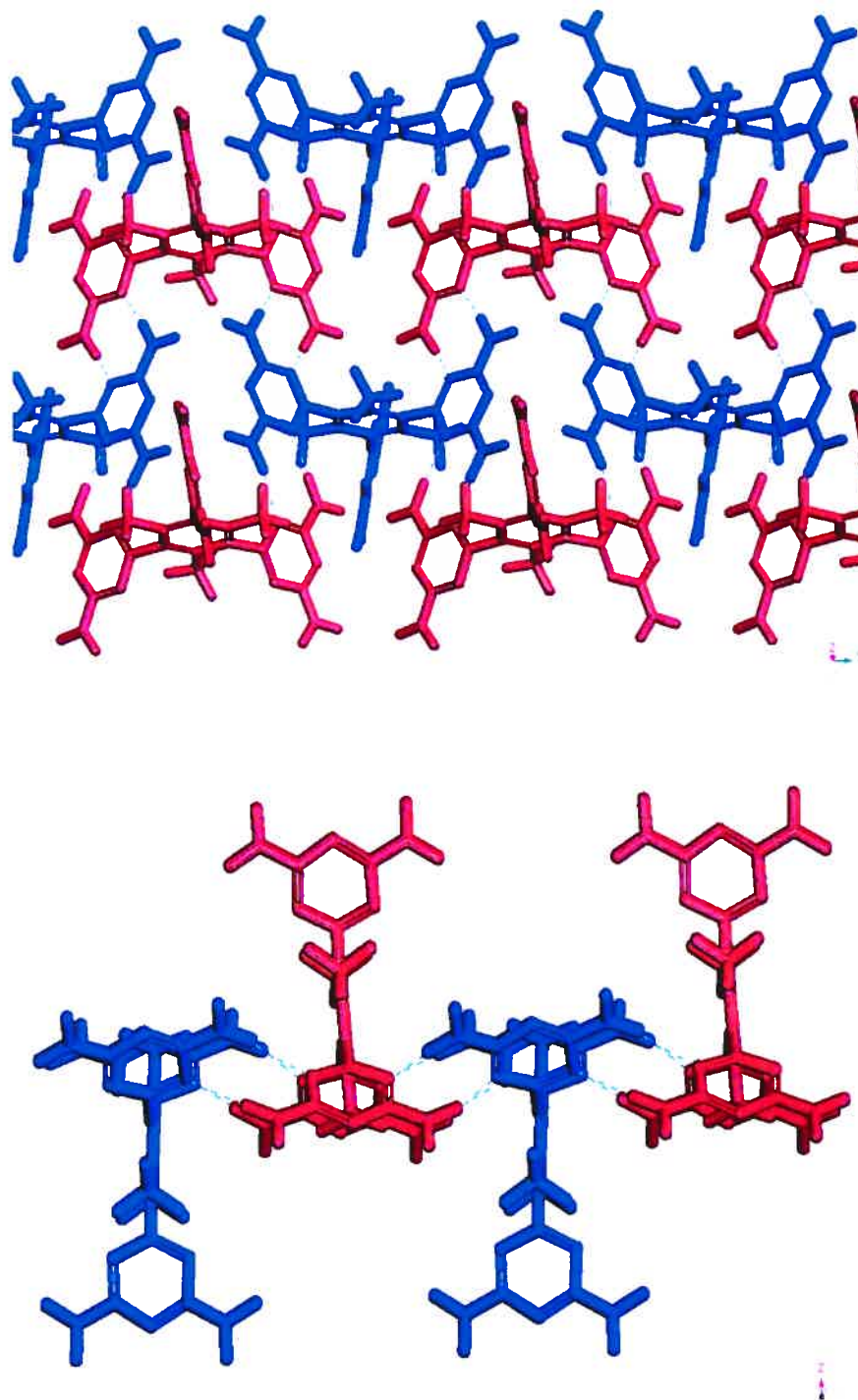


Figure 2.15: Représentations selon l'axe *c* et l'axe *b* montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et chlorobenzène. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Le tecton **T1** cristallise en formant un complexe d'inclusion renfermant quatre molécules de DMSO et deux molécules d'eau par tecton (Figure 2.16). Ce réseau possède la particularité d'avoir ses molécules invitées ordonnées et formant des ponts hydrogène avec ses diaminotriazines. Chaque tecton est entouré par quatre molécules de DMSO et cinq molécules d'eau avec lesquelles il participe dans un total de onze ponts hydrogène en plus de ses interactions avec ses quatre tectons voisins.

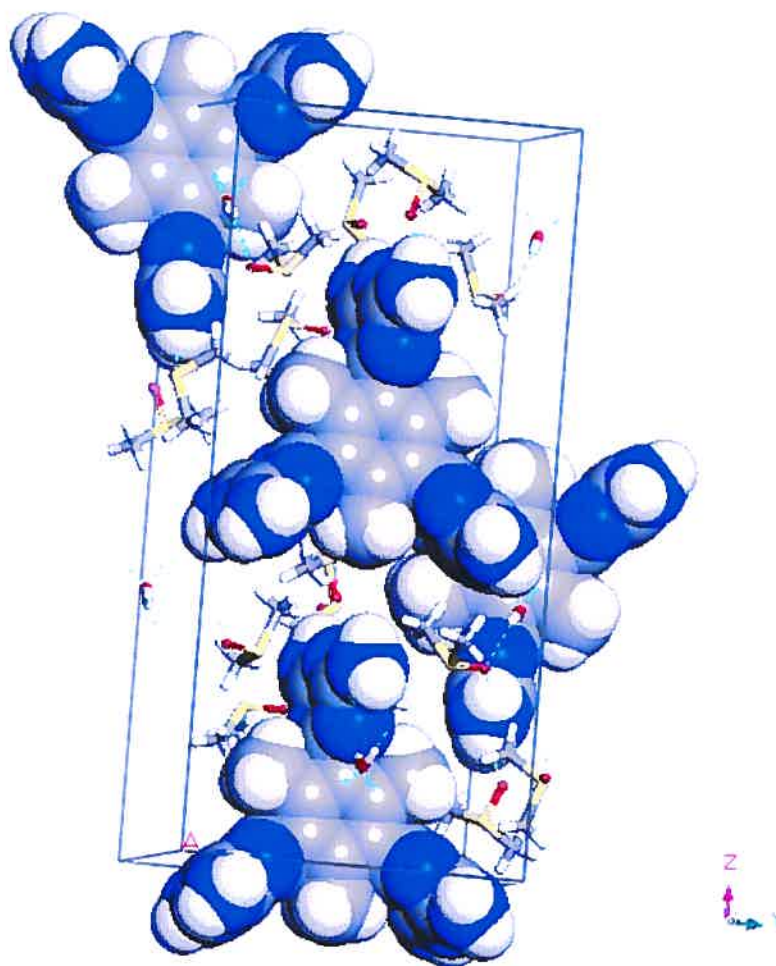


Figure 2.16: Représentation de la maille de la structure cristalline obtenue par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) contenant quatre unités tectoniques, seize molécules de DMSO et huit molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

La diaminotriazine non-impliquée dans la formation du feuillet (appelée diaminotriazine I) est la seule à former des liaisons hydrogène avec les quatre molécules de DMSO (Figure 2.17.a). Chaque hydrogène du groupe NH₂ est reconnu par l'oxygène d'une molécule de DMSO et la distance donneur-accepteur de ponts hydrogène (D...A) varie de 2.84 Å à 2.97 Å (Tableau II.IV). La valeur de la distance D...A est inférieure à celle rencontrée dans l'association diaminotriazine-diaminotriazine entre les tectons (Tableau II.III). Cela peut être expliqué par le fait que l'azote, l'atome accepteur dans l'association entre les diaminotriazines, est moins électronégatif que l'atome d'oxygène qui joue le rôle d'accepteur dans la reconnaissance diaminotriazine-DMSO. La diaminotriazine I forme aussi un cinquième pont hydrogène qui implique un atome d'azote du noyau triazinyle et un hydrogène d'une molécule d'eau et la distance D...A est de l'ordre de 2.84 Å (Tableau II.IV).

Tableau II.IV: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine I et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(52)-H(52A)	O(90)	0.87	2.10	2.875(5)
N(52)-H(52B)	O(100)	0.87	2.07	2.926(5)
N(54)-H(54A)	O(70)	0.87	2.07	2.840(4)
N(54)-H(54B)	O(80)	0.87	2.12	2.970(5)
O(200)-H(202)	N(55)	0.85(6)	2.01(6)	2.838(4)

Les deux autres diaminotriazines (diaminotriazines II) se trouvent dans le feuillet et interagissent avec quatre tectons voisins selon le motif de reconnaissance côté à côté. Selon

ce patron d'association, un hydrogène sur deux des groupements NH_2 est libre et disponible pour pouvoir former une liaison hydrogène supplémentaire avec l'oxygène d'une molécule d'eau (Tableau II.V, Figure 2.17.b).

Tableau II.V: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines **II** du tecton **T1** cristallisé dans un mélange de DMSO et de chlorobenzène et les molécules d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.10 et l'Annexe A1).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(12)-H(12A)	O(300)	0.87	2.23	3.059(5)
N(14)-H(14A)	O(200)	0.87	2.11	2.951(5)
N(32)-H(32A)	O(200)	0.87	2.09	2.959(5)
N(34)-H(34A)	O(300)	0.87	2.12	2.984(5)

Le tecton **T1** s'organise à l'état solide en formant par l'intermédiaire de deux groupes diaminotriazine huit ponts hydrogène avec quatre tectons voisins. Il forme ainsi des couches bidimensionnelles infinies parallèles au plan *ab*. De part cette association, l'empilement des tectons n'est pas compact au niveau du feuillet et permet ainsi l'inclusion des molécules d'eau (Figure 2.17.b).

Les molécules de DMSO et d'eau viennent ensuite s'intercaler entre les feuillets en se liant par liaisons hydrogène à la troisième diaminotriazine restante. Ces molécules de DMSO et d'eau se situent ainsi dans des couches parallèles aux feuillets formés par les tectons comme le montre la Figure 2.17, qui représente la trajectoire du centre d'une sphère de 3.2 Å qui parcourt le réseau du tecton **T1** vidé de ses molécules invitées.²⁸ Les molécules de chlorobenzène sont exclues de l'assemblage. L'édifice cristallin est un complexe d'inclusion de composition $\text{T1} \cdot 4\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,²⁹ retenu par ponts hydrogène où l'espace occupé par les molécules invitées représente 56% du volume total du cristal.³⁰

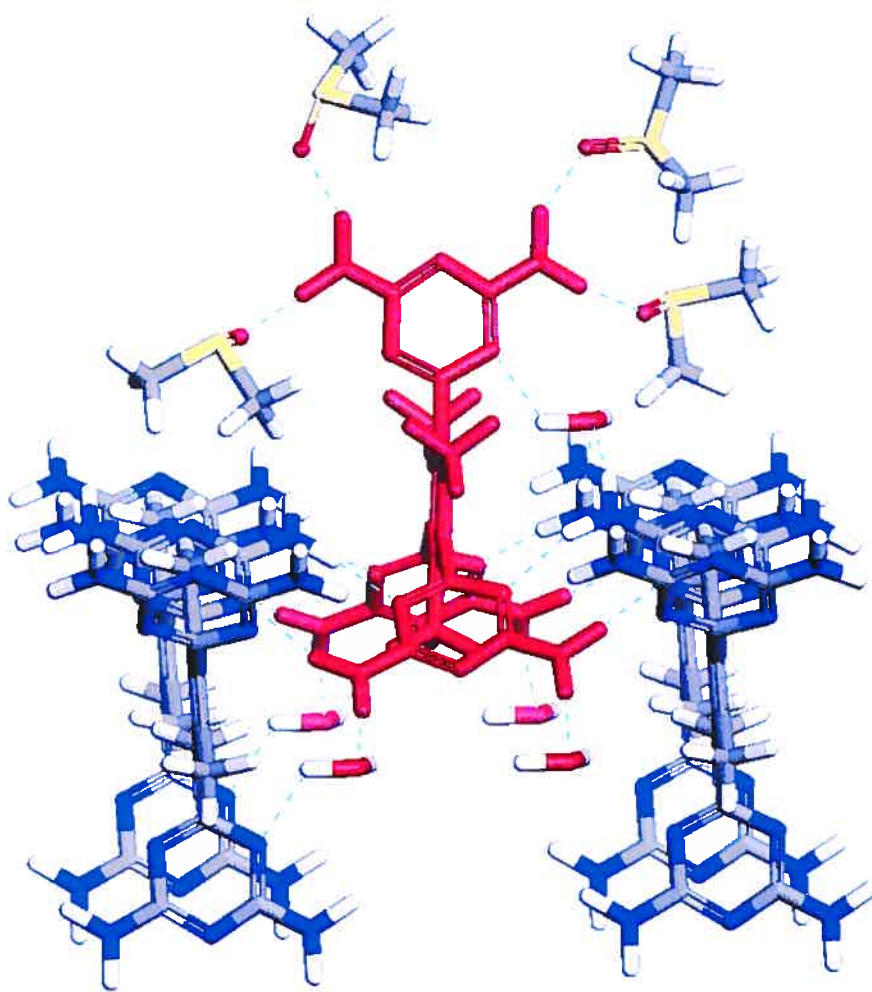


Figure 2.17.a: Vue selon l'axe *b* montrant l'interconnectivité du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) avec la totalité de ses voisins. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

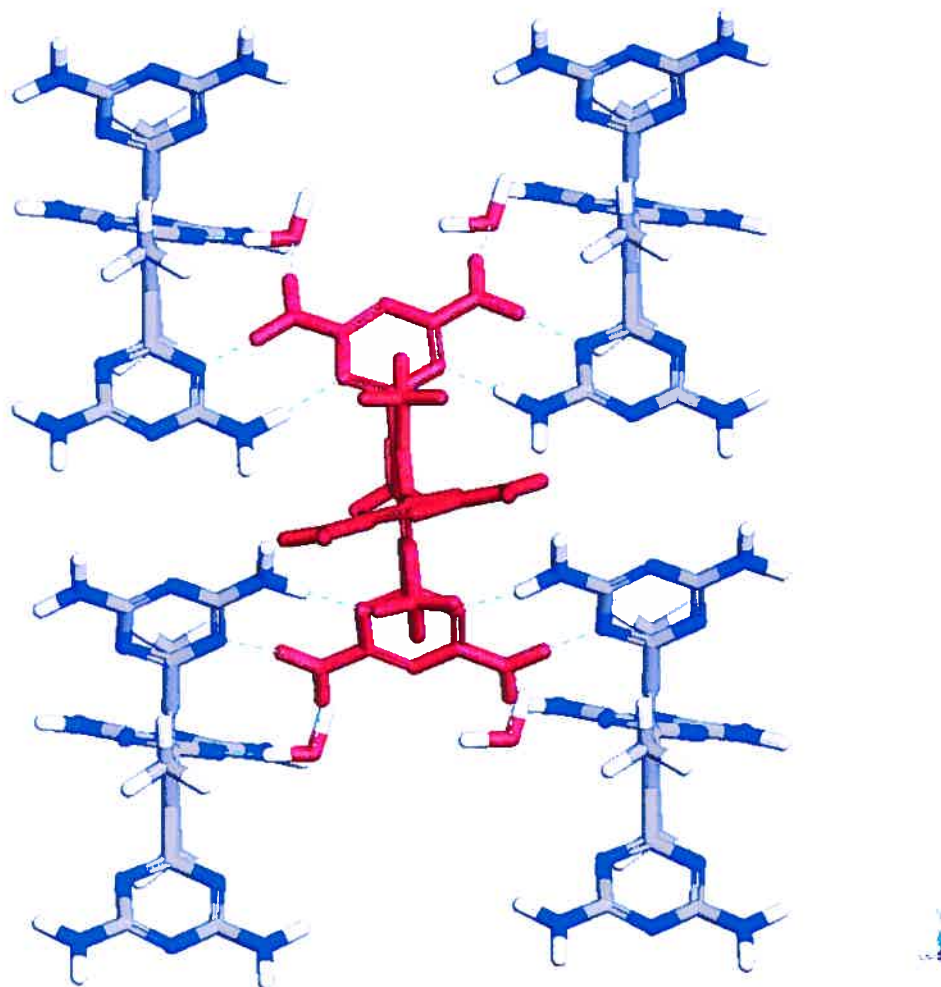


Figure 2.17.b: Vue selon l'axe c mettant en évidence la reconnaissance des diaminotriazines II du tecton T1 par les molécules d'eau à l'intérieur du feuillet. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

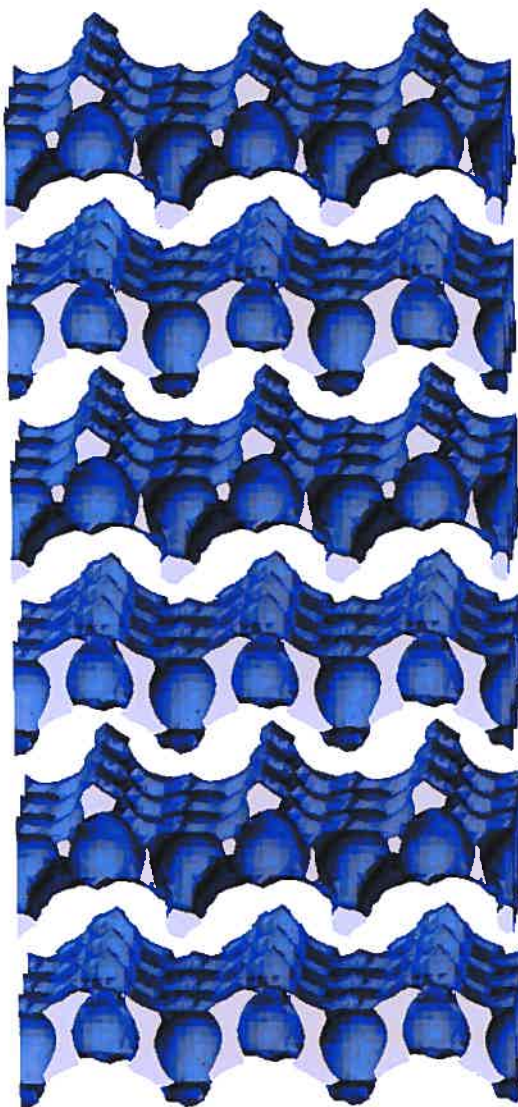


Figure 2.18: Représentation selon l'axe a des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.2 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange DMSO et chlorobenzène.²⁸

L'analyse de cette première structure cristalline du tecton **T1** obtenue par cristallisation dans un mélange DMSO et chlorobenzène montre bien que si on a réussi à imposer à l'unité tectonique la géométrie tridimensionnelle voulue, il n'a pas été possible d'obtenir un réseau tridimensionnel ce qui illustre bien la difficulté que représente l'ingénierie cristalline.

2.3 Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et de toluène:

La cristallisation du tecton **T1** dans un mélange DMSO et de toluène a aussi conduit à l'obtention de cristaux dont la qualité a permis une étude par diffraction des rayons-X (Annexe A2, Figures 2.19-2.25). L'étude a montré que le tecton **T1** cristallise dans un groupe d'espace différent de celui obtenu avec la structure formée par cristallisation dans le mélange DMSO et chlorobenzène. En effet le nouveau solide cristallin possède une symétrie qui appartient au groupe d'espace triclinique P-1. Les paramètres de la maille sont représentés dans le Tableau II.VI. Chaque maille contient deux unités tectoniques **T1**.

Tableau II.VI: Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) cristallisé dans un mélange DMSO/toluène.

Maille	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	10.8239(5)
b(Å)	12.0117(7)
c (Å)	15.8500(9)
α (°)	79.084(4)
β (°)	186.515(4)
γ (°)	69.273(4)
Volume (Å³)	1892.42(18)
Z	2

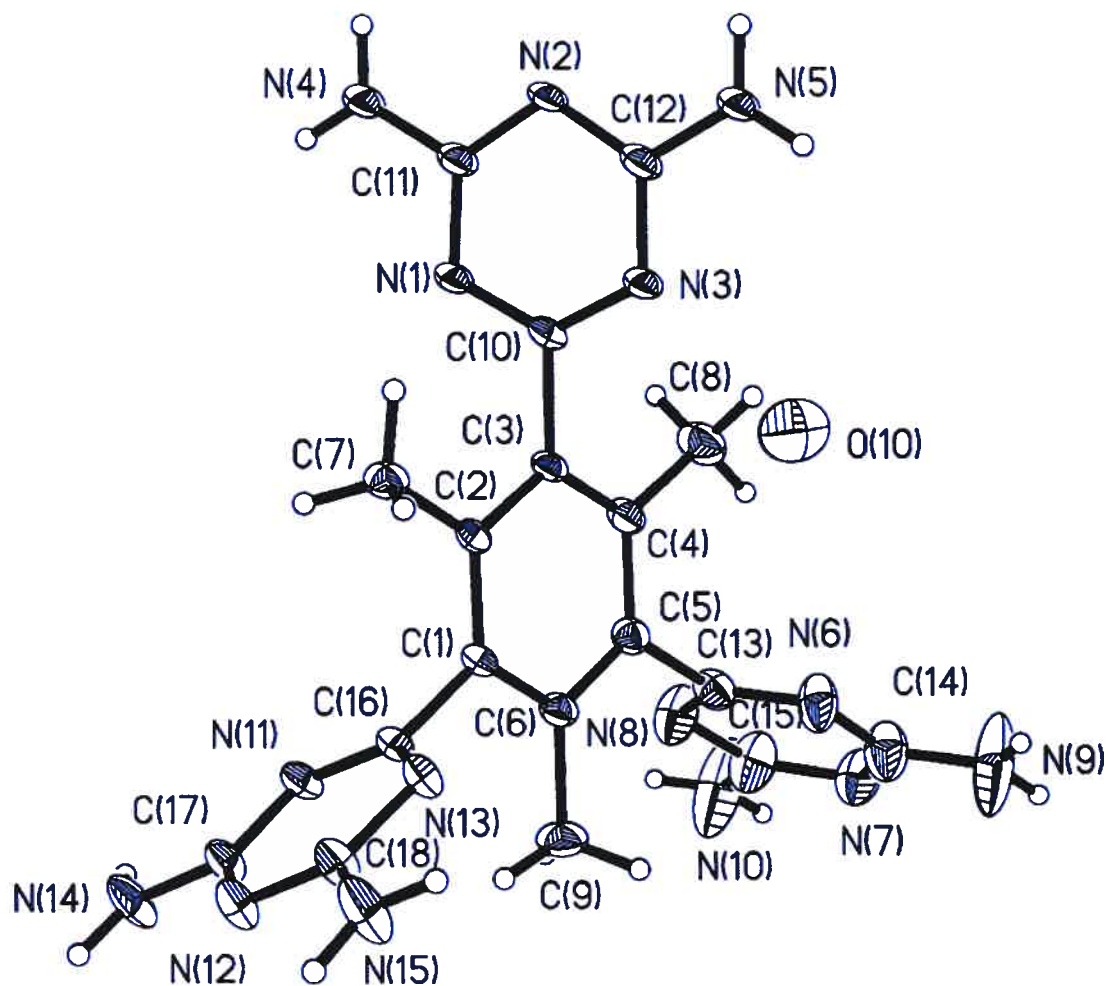


Figure 2.19: Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) cristallisé dans un mélange DMSO et toluène. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

Si le tecton **T1** cristallise dans un groupe d'espace différent de celui obtenu lors de la cristallisation dans le mélange DMSO et chlorobenzène, il adopte toujours une conformation dans laquelle les trois groupes diaminotriazine sont hors du plan du noyau benzénique central (Tableau II.VII), résultat de l'effet de la présence des trois groupements méthyles en positions 2, 4 et 6. Les trois groupes diaminotriazine sont ainsi prédisposés pour une reconnaissance selon une géométrie tridimensionnelle.

Tableau II.VII: Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine avec le plan du noyau benzénique central du tecton **T1** cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.19 et l'Annexe A2).

Angle de torsion (°)	
C(2)-C(3)-C(10)-N(1)	-70(7)
C(4)-C(3)-C(10)-N(1)	112(6)
C(2)-C(3)-C(10)-N(3)	109(6)
C(4)-C(3)-C(10)-N(3)	-68(7)
C(4)-C(5)-C(13)-N(6)	82(8)
C(6)-C(5)-C(13)-N(6)	-96(7)
C(4)-C(5)-C(13)-N(8)	-98(7)
C(6)-C(5)-C(13)-N(8)	84(8)
C(2)-C(1)-C(16)-N(11)	100(7)
C(6)-C(1)-C(16)-N(11)	-79(4)
C(2)-C(1)-C(16)-N(13)	-81(4)
C(6)-C(1)-C(16)-N(13)	100(4)

L'analyse du réseau cristallin obtenu par cristallisation du tecton **T1** dans le mélange DMSO-toluène a montré que le tecton s'autoassocie effectivement à l'aide de ses sites de reconnaissance en établissant des liens hydrogène à l'état solide. Le tecton **T1** s'associe avec six tectons voisins en impliquant ses trois sites adhésifs et en mettant en jeu dix ponts hydrogène selon différents motifs d'association des 2,4-aminotriazines (Figure 2.20).

Le voisinage du tecton est constitué de trois types de voisins selon leur mode d'association. En effet, chaque tecton reconnaît une première paire de tectons selon le mode d'association côté à côté dont les caractéristiques sont représentées dans le Tableau II.VIII (Figure 2.21). Le motif face à face est adopté dans la reconnaissance avec deux autres tectons voisins (Figure 2.21). Finalement l'unité tectonique lie deux autres tectons par un seul pont hydrogène simple chacun (Figure 2.22). La distance donneur-accepteur dans cette dernière association est légèrement supérieure à celle rencontrée dans la reconnaissance avec les quatre autres tectons voisins mais reste comparable aux distances observées lors de l'association des diaminotriazines.²⁻⁵

Tableau II.VIII: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton **T1** cristallisé dans un mélange DMSO-toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.20 et l'Annexe A2).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>Reconnaissance face à face:</u>				
N(5)-H(5B)	N(2)	0.87	2.11	2.98(7)
N(14)-H(14A)	N(12)	0.87	2.42	3.13(7)
<u>Reconnaissance côté à côté:</u>				
N(4)-H(4B)	N(1)	0.87	2.14	3.01(6)
N(15)-H(15B)	N(13)	0.87	2.19	3.05(7)
<u>Lien simple:</u>				
N(9)-H(9D)	N(12)	0.87	2.50	3.26(11)

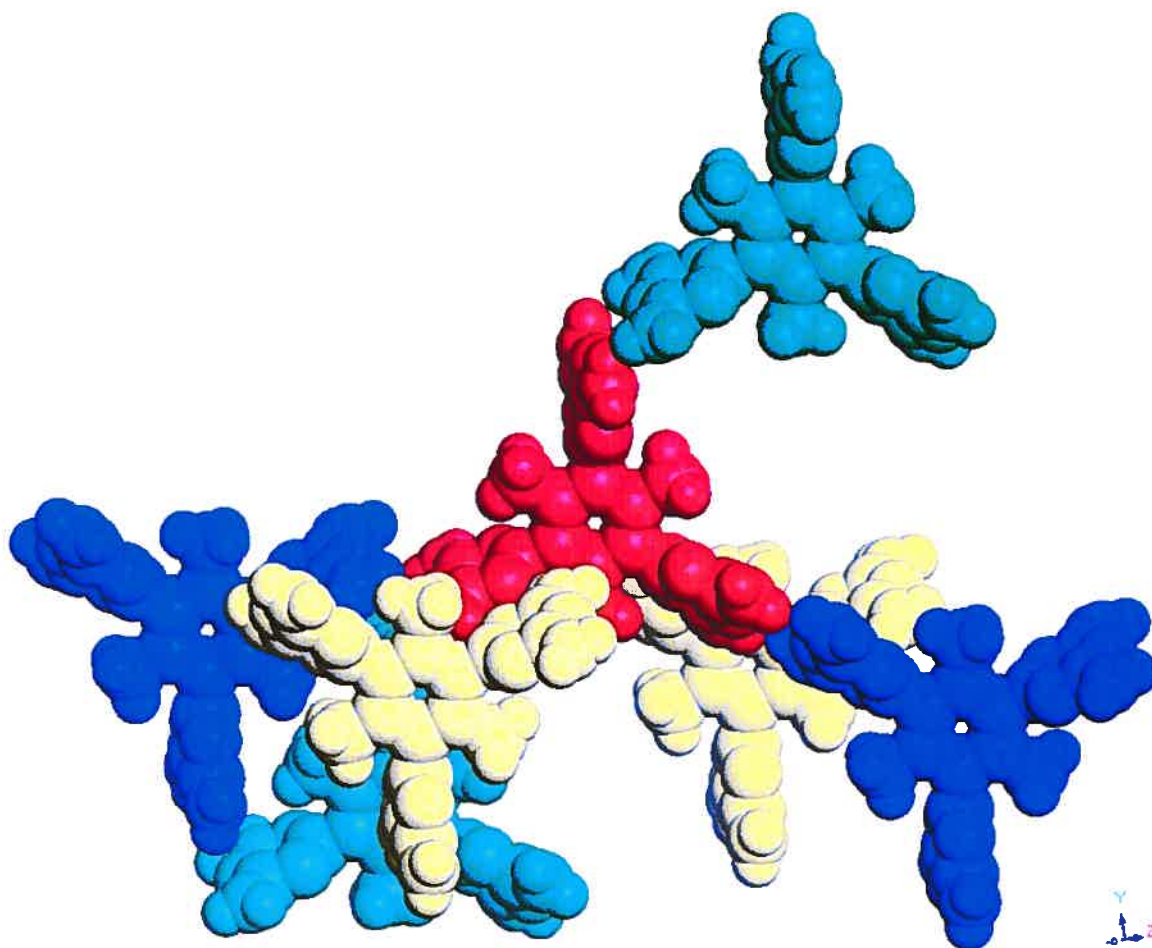


Figure 2.20: Interconnectivité du réseau généré par l'association du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) avec ses quatre voisins par dix ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central.

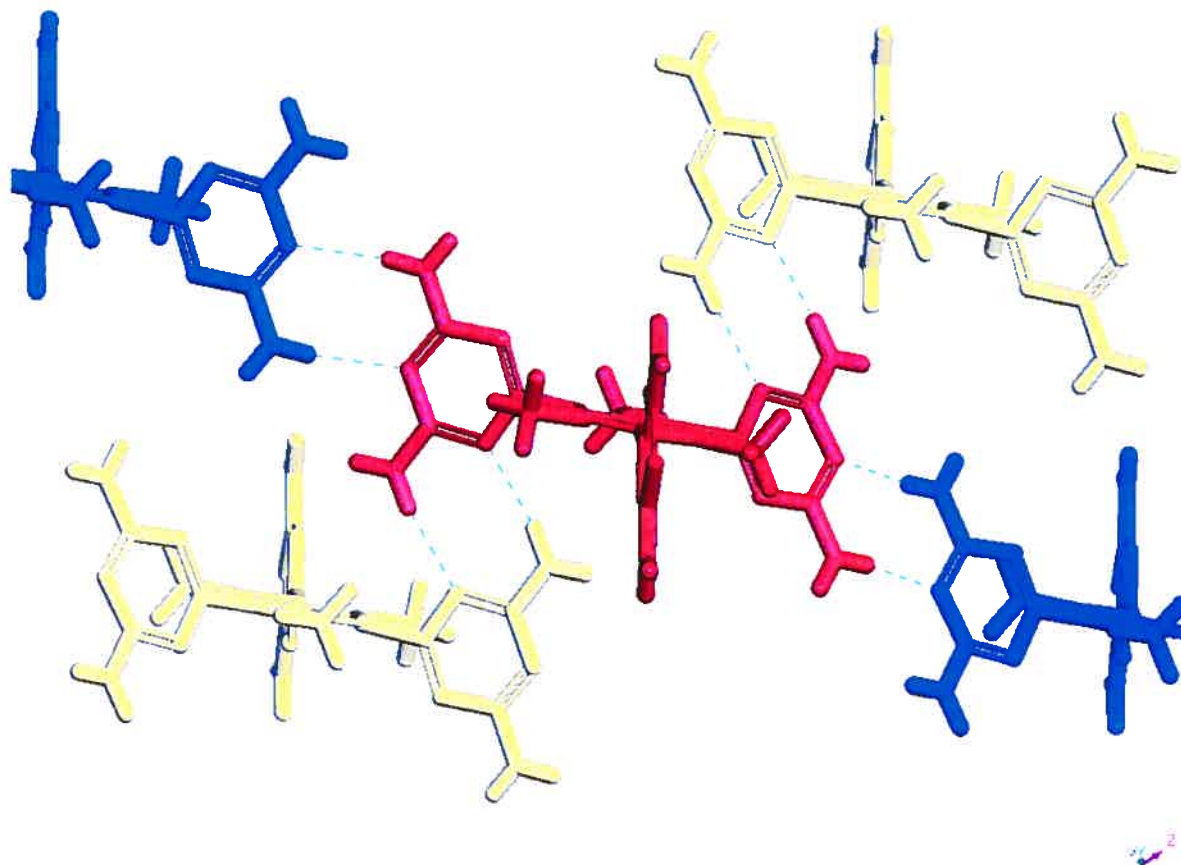


Figure 2.21: Vue selon l'axe *b* montrant le mode d'association face à face et côté à côté des diaminotriazines du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central.

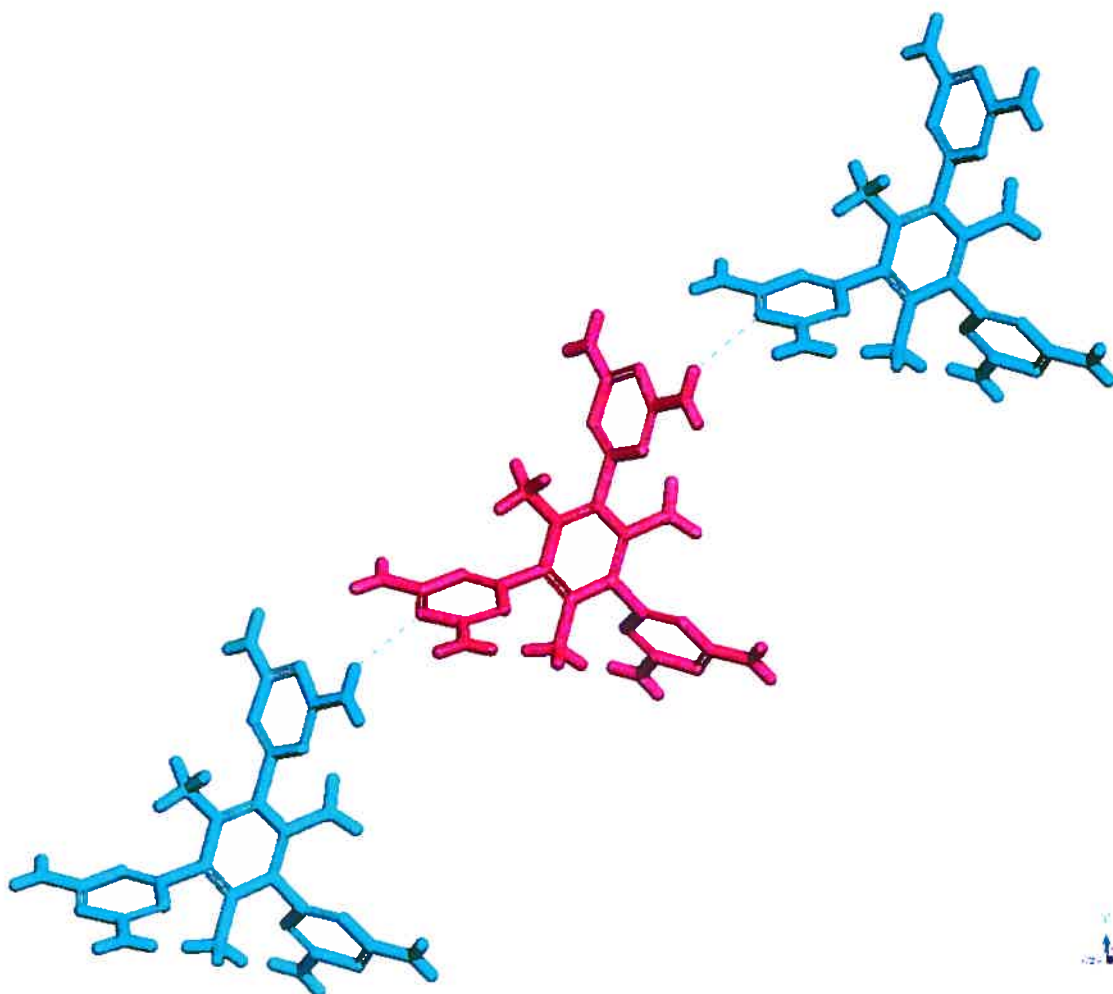


Figure 2.22: Vue selon l'axe c montrant l'association du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) avec deux voisins associés par deux ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins en vert.

Dans l'association face à face, les tectons voisins se placent à des distances de 14 Å environ par rapport au tecton central, alors que les voisins liés par l'association côté à côté se trouvent à 9.5 Å.²⁶ Cette différence de distance résulte de la différence de géométrie des deux motifs de reconnaissance face à face et côté à côté. Quant aux tectons liés par un simple pont hydrogène, ils se trouvent à 13 Å environs de l'unité centrale. Ces distances ont été estimées en considérant le barycentre du noyau benzénique central de chaque tecton (Figure 2.23).

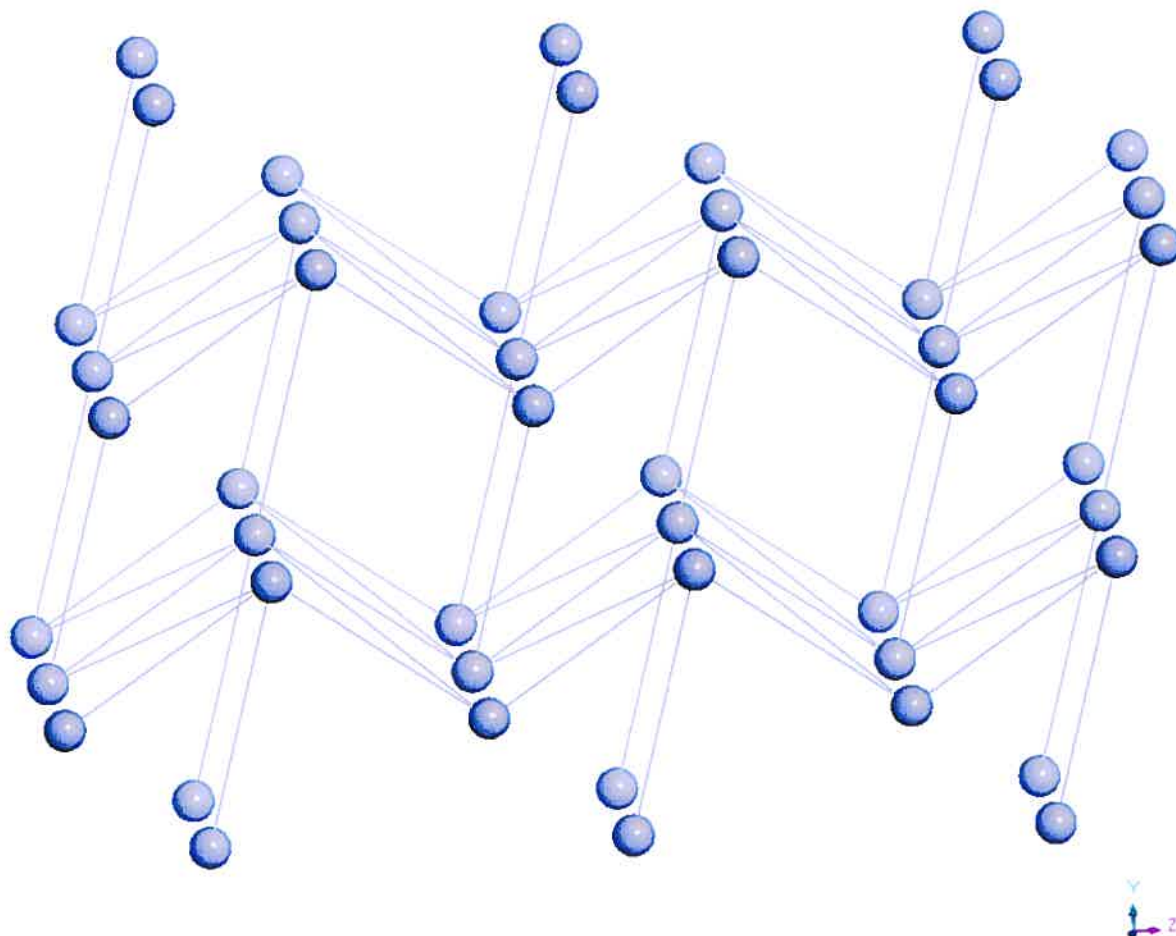


Figure 2.23: Représentations selon l'axe a montrant l'organisation au sein du réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (**T1**) dans un mélange DMSO-toluène. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent.

L'association du tecton T1 avec ses six voisins par l'intermédiaire des liaisons hydrogène a conduit à l'état solide à un assemblage tridimensionnel (Figure 2.24). L'édifice tectonique est poreux et présente des canaux parallèles selon l'axe a . La représentation des cavités en relief négatif, générée par la trajectoire du centre d'une sphère de diamètre 3.8 Å parcourant l'intérieur du réseau tridimensionnel obtenu, montre que les tectons s'organisent en formant des canaux parallèles de dimension 15 Å par 4 Å qui traversent le cristal selon l'axe a (Figure 2.25).²⁸

Les cavités sont remplies de molécules invitées qui sont dérivées du milieu de cristallisation. Les molécules invitées sont désordonnées et n'ont pas pu être localisées complètement par l'étude cristallographique, mais elles ont pu être estimées par RMN ^1H en solution. En effet, il s'est avéré que la structure tridimensionnelle est un complexe d'inclusion de composition approximative de $\text{T1}\cdot 4\text{DMSO}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ²⁹ et que le toluène est absent de l'assemblage. L'espace occupé par les molécules invitées représente ainsi 52% du volume du cristal.³⁰

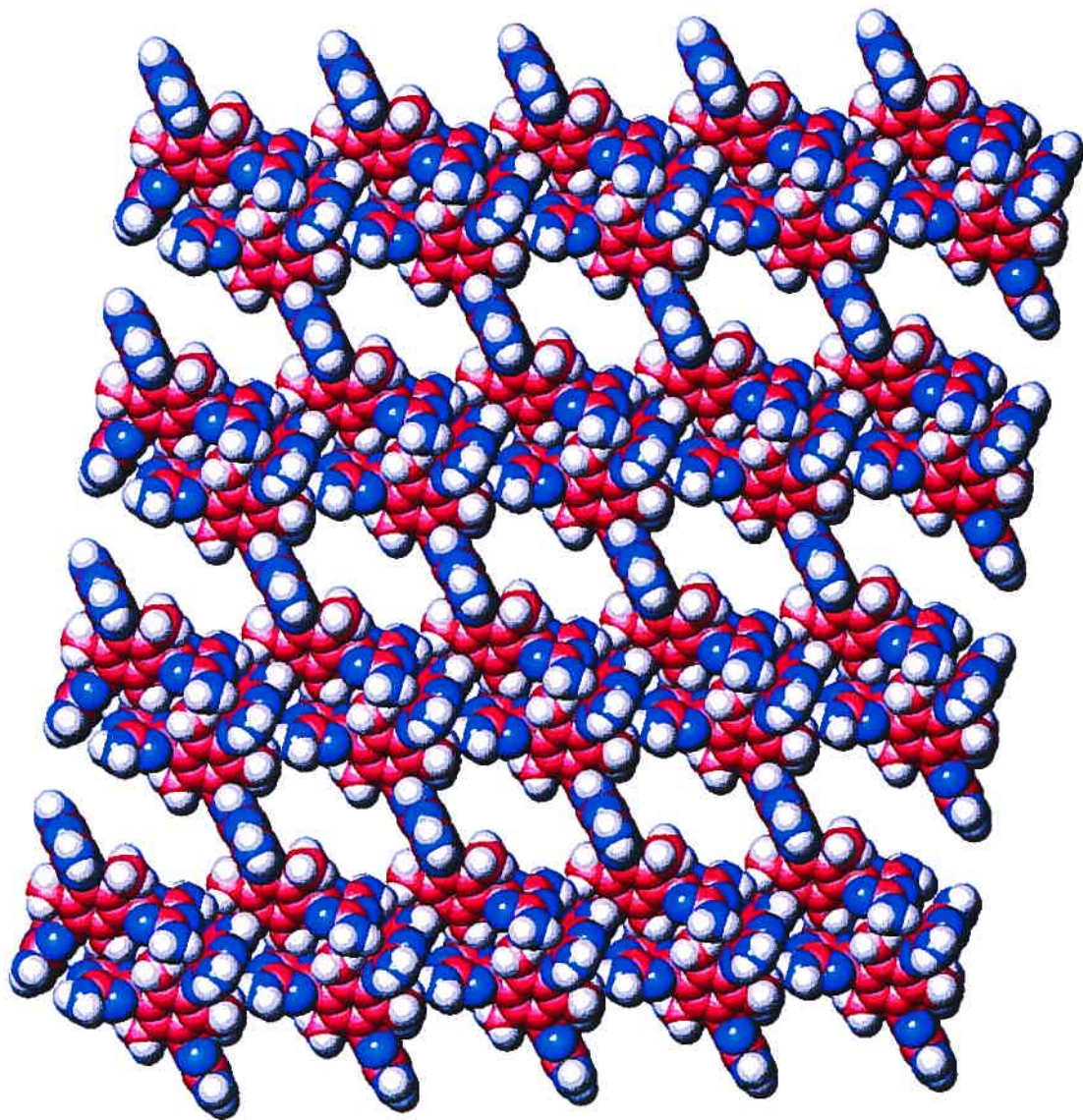


Figure 2.24: Représentation selon l'axe a du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange de DMSO et de toluène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en gris, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en rouge. Les molécules de solvants ont été omises par mesure de clarté.

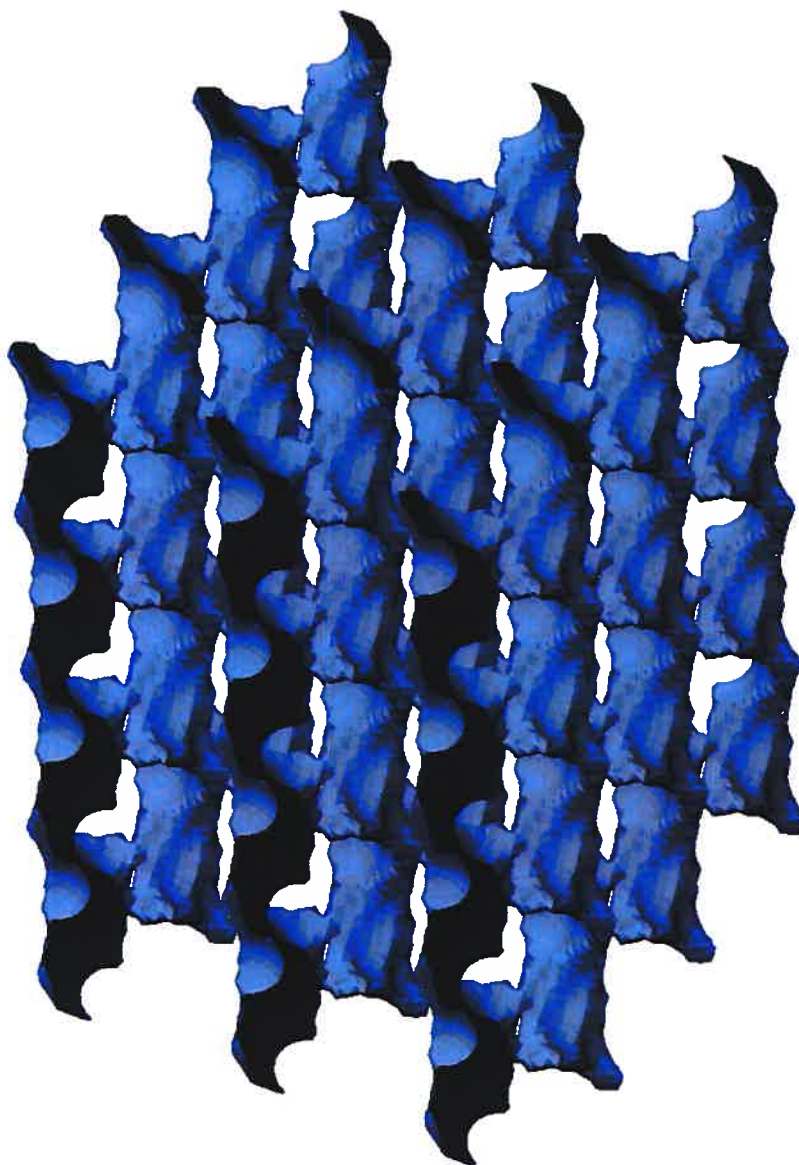


Figure 2.25: Représentation selon l'axe *b* des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.8 Å de diamètre, parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthylbenzène (T1) dans un mélange DMSO-toluène.²⁸

2.5 Étude cristallographique du réseau formé par le 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2):

Le tecton **T2** a été cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène. L'obtention de cristaux de qualité adéquate a permis l'étude du réseau par diffraction des rayons-X (Annexe C, Figures 2.26-2.31). Cette étude a révélé que le tecton **T2** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique P_{21} . Les paramètres de la maille sont représentés dans le Tableau 2.9. Chaque maille contient deux unités tectoniques **T2**.

Tableau II.IX: Les paramètres de la maille du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (**T2**) cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène.

Maille	Monoclinique
Groupe d'espace	P_{21}
a (Å)	11.8963(2)
b(Å)	13.2249(3)
c (Å)	14.5323(2)
α (°)	90
β (°)	102.4350(10)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2232.69(7)
Z	2

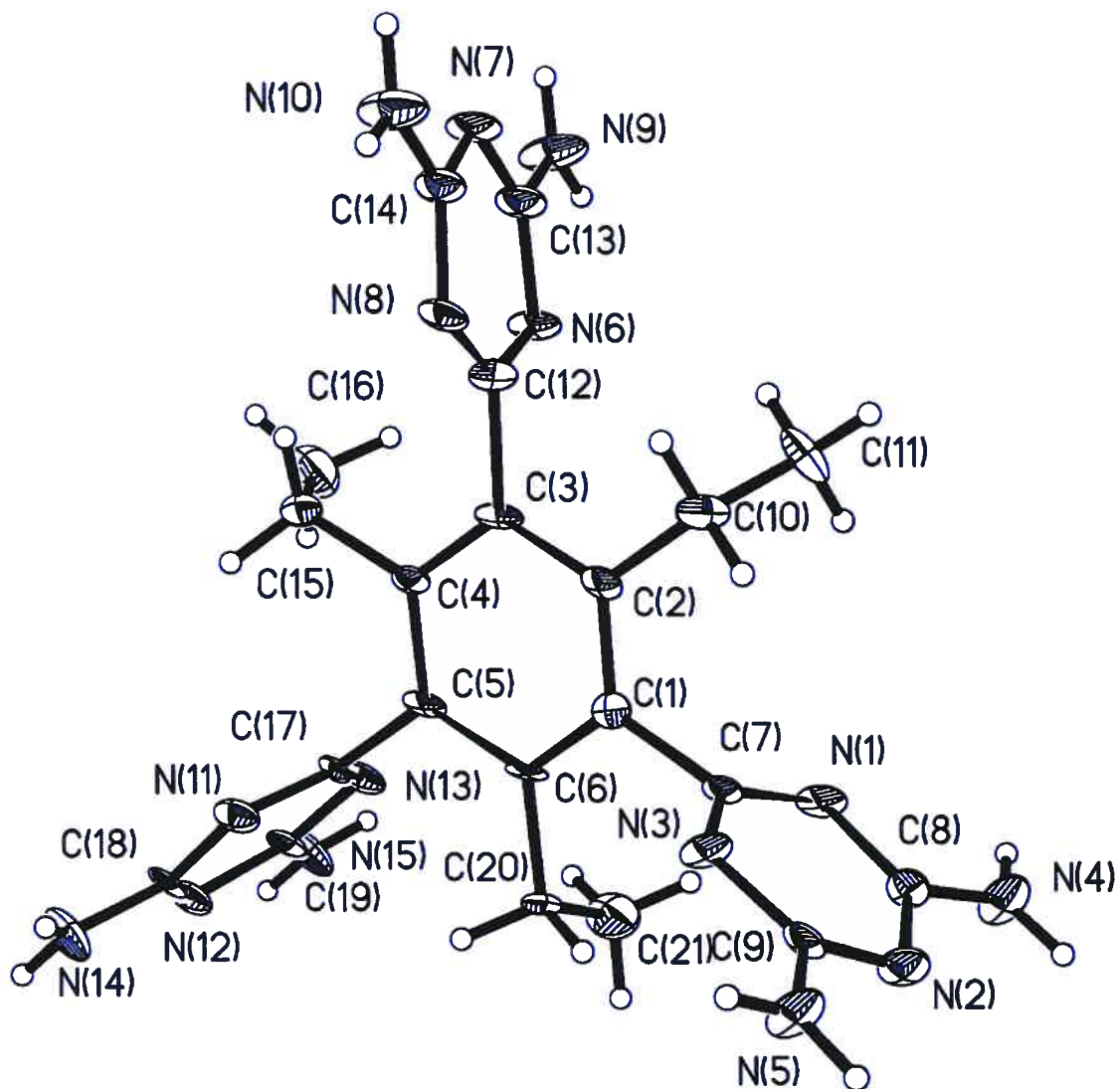


Figure 2.26: Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

La conformation moléculaire montre l'effet prévu des groupes éthyloxy présents dans les positions 2, 4 et 6 du noyau benzénique et qui obligent les groupes diaminotriazine à sortir du plan du cycle aromatique. Les trois groupes diaminotriazine se trouvent dans des plans presque à la normale du noyau aromatique central (Tableau II.X).

Tableau II.X: Les angles de torsion formés par les groupements diaminotriazine avec le plan du noyau benzénique central du tecton **T2** cristallisé dans un mélange de DMSO et de toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3).

Angle de torsion (°)	
C(2)-C(1)-C(7)-N(1)	-96.0(8)
C(6)-C(1)-C(7)-N(1)	86.9(8)
C(2)-C(1)-C(7)-N(3)	88.9(8)
C(6)-C(1)-C(7)-N(3)	-88.1(8)
C(2)-C(3)-C(12)-N(6)	97.4(8)
C(4)-C(3)-C(12)-N(6)	-77.9(9)
C(2)-C(3)-C(12)-N(8)	-83.4(1)
C(4)-C(3)-C(12)-N(8)	101.2(9)
C(4)-C(5)-C(17)-N(11)	-85.5(8)
C(6)-C(5)-C(17)-N(11)	92.4(8)
C(4)-C(5)-C(17)-N(13)	95.8(9)
C(6)-C(5)-C(17)-N(13)	-86.3(8)

Le tecton **T2** s'autoassocie à l'état solide en formant des ponts hydrogène par l'intermédiaire de deux de ses trois diaminotriazines. Il se lie à quatre tectons voisins par un total de huit liaisons hydrogène selon le motif de reconnaissance côté à côté des diaminotriazines (Figure 2.27, Tableau II.XI). La distance donneur-accepteur de ponts hydrogène se situe autour de 3 Å. L'association des tectons génère ainsi la formation d'une structure en feuillets parallèles au plan *ab* comme le montre la Figure 2.28 où chaque tecton est représenté par le baricentre de son noyau benzénique. Les distances séparant les barycentres des tectons voisins sont de 9.65(7) Å et 9.46(4) Å.²⁶ Les troisièmes diaminotriazines libres pointent de part et d'autre du feuillet (Figure 2.29).

Tableau II.XI: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les diaminotriazines du tecton **T2** cristallisé dans un mélange DMSO-toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(4)-H(4A)	N(13)	0.86	2.12	2.982(8)
N(5)-H(5B)	N(11)	0.86	2.20	3.039(9)
N(14)-H(14B)	N(3)	0.86	2.14	2.979(9)
N(15)-H(15D)	N(1)	0.86	2.14	2.991(8)

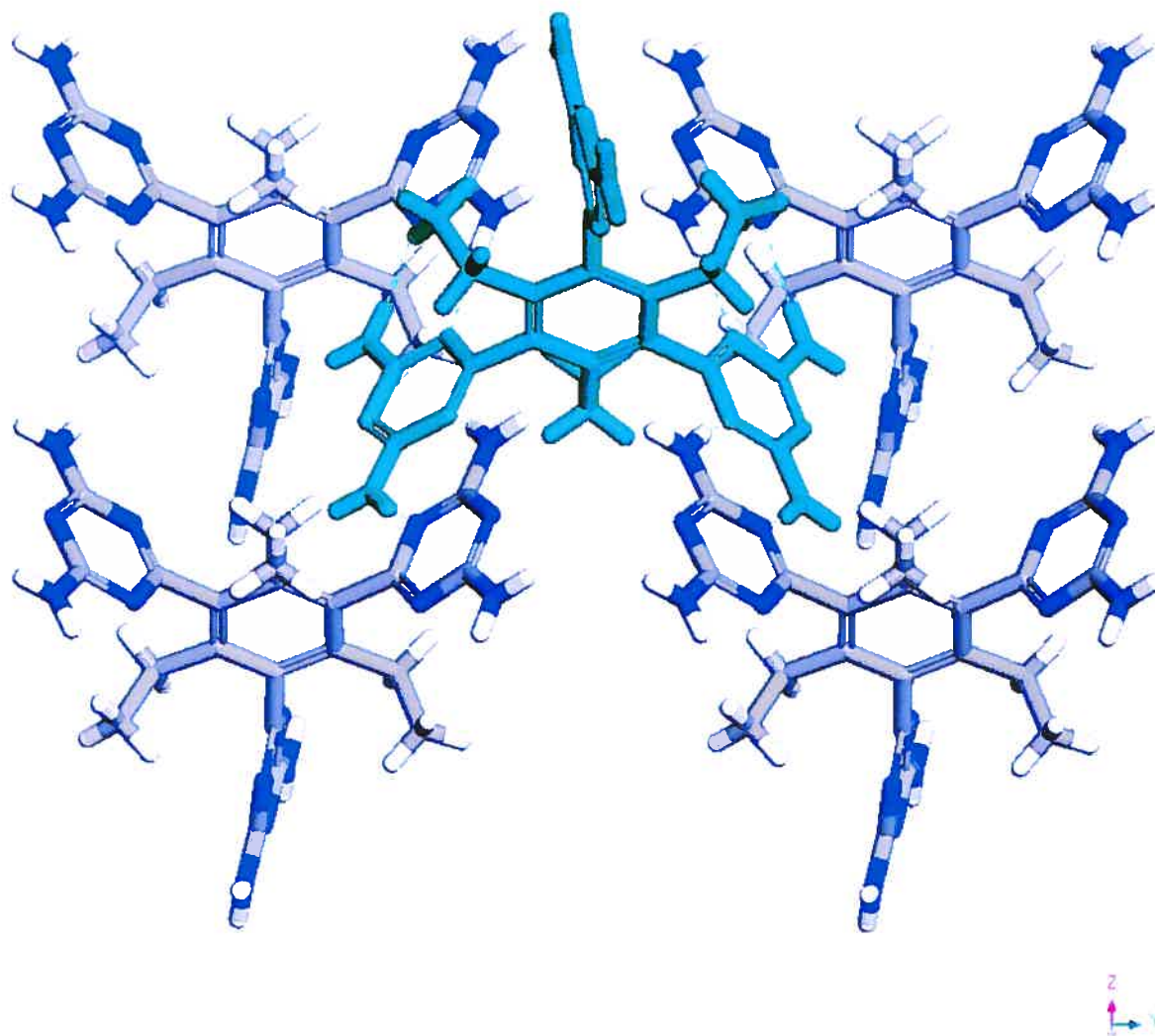


Figure 2.27: Interconnectivité du 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le vert. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

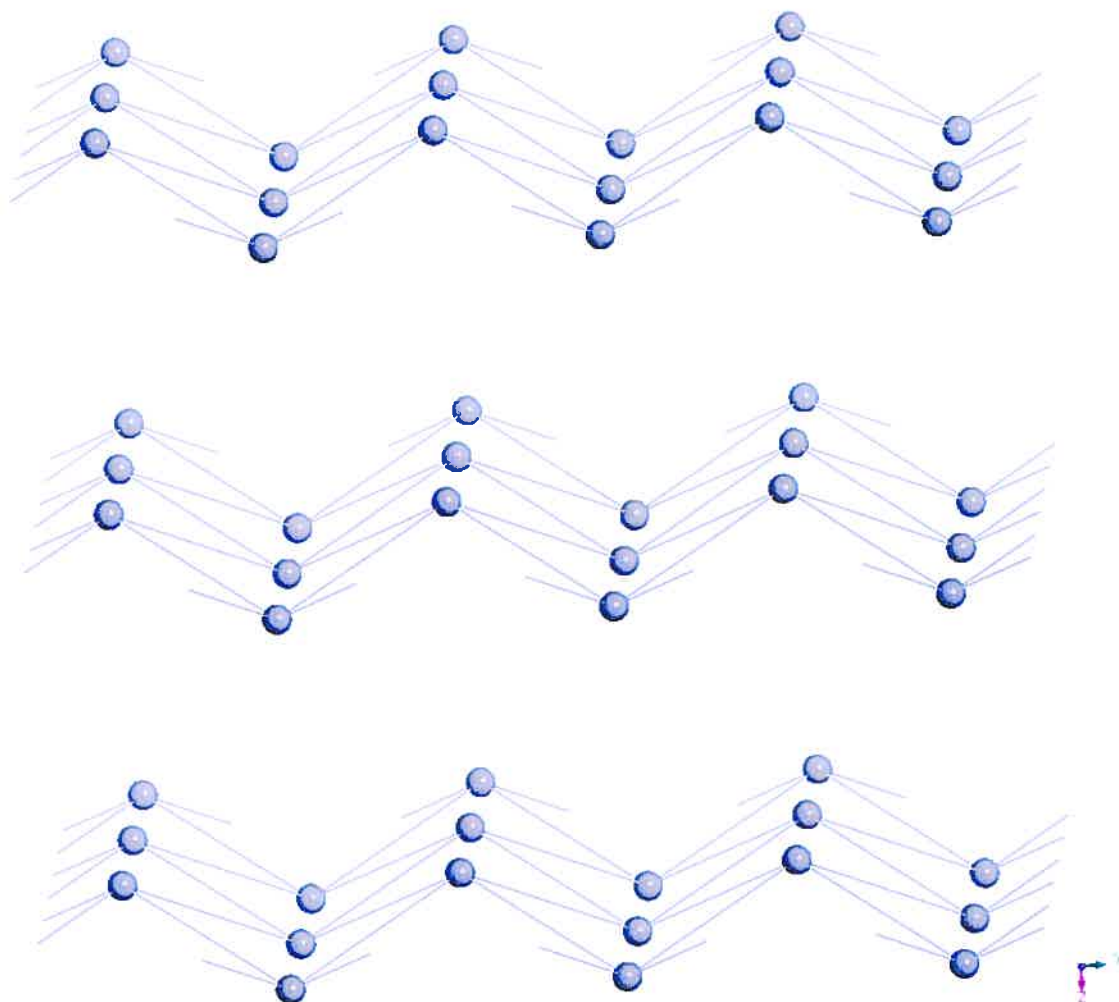


Figure 2.28: Représentation selon l'axe a montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton **T2**. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons.

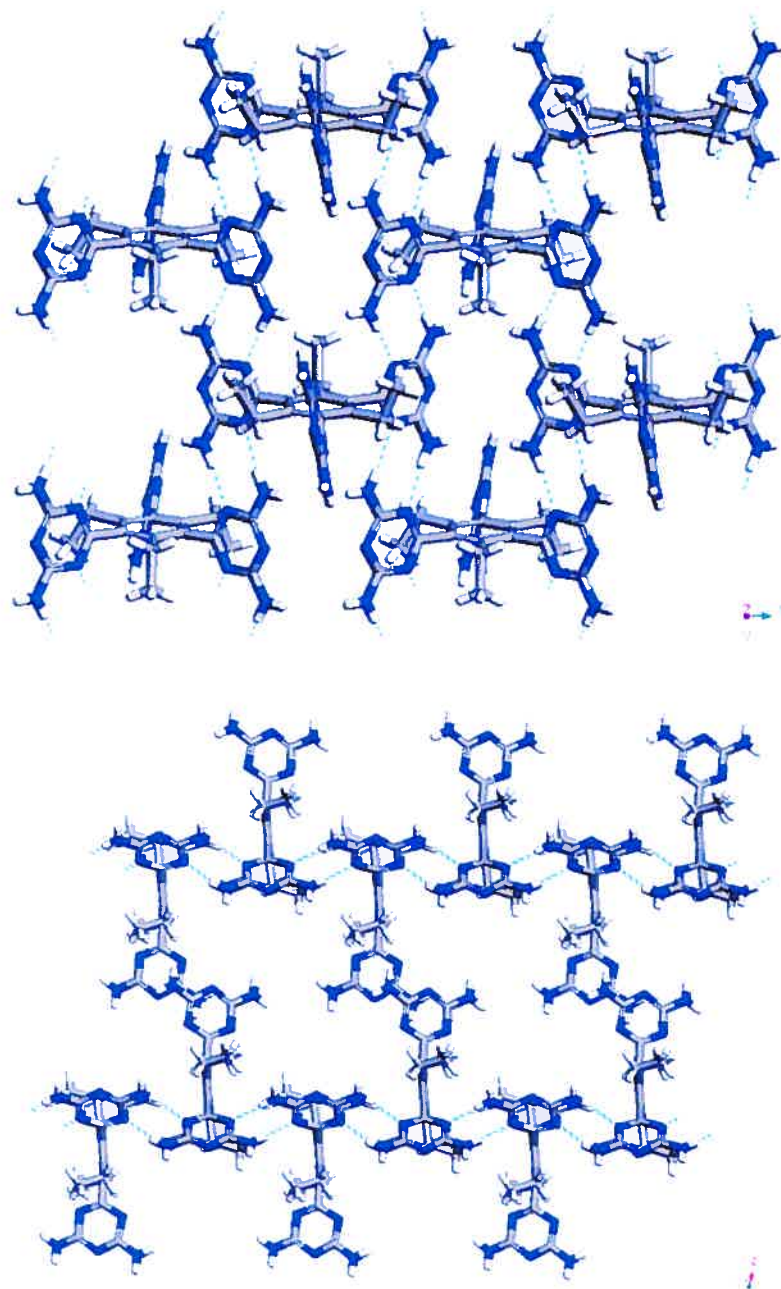


Figure 2.29: Représentations selon l'axe c et l'axe b montrant le mode d'association côté à côté des diaminotriazines au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton **T2**. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus. Les molécules de solvants ont été omises pour plus de clarté.

La diaminotriazine qui n'est pas impliquée dans la formation du feuillet forme des ponts hydrogène avec trois molécules de DMSO. Elle forme trois liens qui font intervenir un hydrogène du groupement amine et l'oxygène du DMSO comme accepteur. De part deux de ses azotes du noyau triazinyle, elle lie aussi deux molécules d'eau qui sont à leur tour impliquées dans quatre ponts hydrogène avec les sites de reconnaissance du feuillet (Figure 2.30, Tableau II.XII).

Tableau II.XII: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine du tecton T2 et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(9)-H(9A)	O(3)	0.86	1.95	2.794(9)
N(10)-H(10C)	O(1)	0.86	2.05	2.901(9)
N(10)-H(10D)	O(2)	0.86	2.06	2.897(10)
O(5)-H(51)	N(6)	1.05(9)	1.85(9)	2.876(8)
O(6)-H(62)	N(8)	1.09(6)	2.00(6)	2.928(6)

Au sein des couches, chaque tecton T2 est entouré par quatre tectons voisins appartenant au même feuillet et établit un total de huit ponts hydrogène selon le motif d'association côté à côté des diaminotriazines (Figure 2.29). L'hydrogène du groupement NH₂ restant fait un autre pont hydrogène avec une molécule d'eau qui est liée aussi à une autre diaminotriazine du même tecton voisin (Figure 2.30, Tableau II.XIII). Le tecton est ainsi connecté à treize voisins : quatre unités tectoniques, trois molécules de DMSO et six molécules d'eau par un total de dix-sept liens hydrogène.

Tableau II.XIII: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre la diaminotriazine du tecton **T2** et les molécules de DMSO et d'eau. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 2.26 et l'Annexe A3).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(4)-H(4B)	O(5)	0.86	2.11	2.968(10)
N(5)-H(5A)	O(6)	0.86	2.17	3.028(9)

L'organisation générale du réseau engendré par l'association du tecton **T2** à l'état cristallin ressemble à celle obtenue avec le tecton **T1** cristallisé dans le mélange de DMSO et de chlorobenzène. Le tecton **T2** s'associe pour former des feuillets bidimensionnels parallèles au plan *ab* d'où pointent un tiers des diaminotriazines. Cette organisation génère un espace libre comme le montre la Figure 2.31, qui représente la trajectoire d'une sphère de diamètre 3.2 Å qui parcourt le réseau tectonique vidé des molécules invitées.²⁸ Ces feuillets sont séparés par les molécules de DMSO et d'eau qui viennent se lier aux diaminotriazines qui pointent en dehors de la couche (Figure 2.32). Le réseau obtenu est un complexe d'inclusion de composition **T2**•4DMSO•3H₂O. L'espace occupé par les molécules invitées représente 54% du volume total du réseau tectonique.³⁰

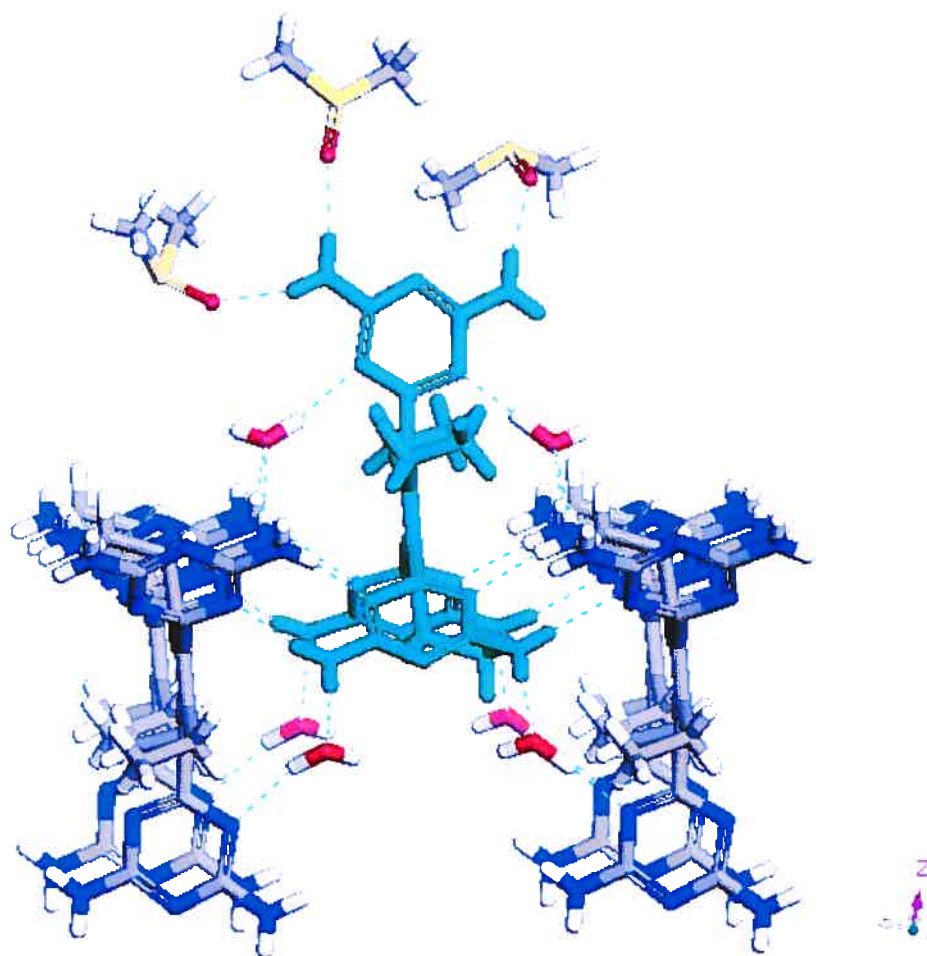


Figure 2.30: Vue montrant l'interconnectivité d'un tecton **T2** avec tous ses voisins. Le tecton central est représenté intégralement par le vert. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

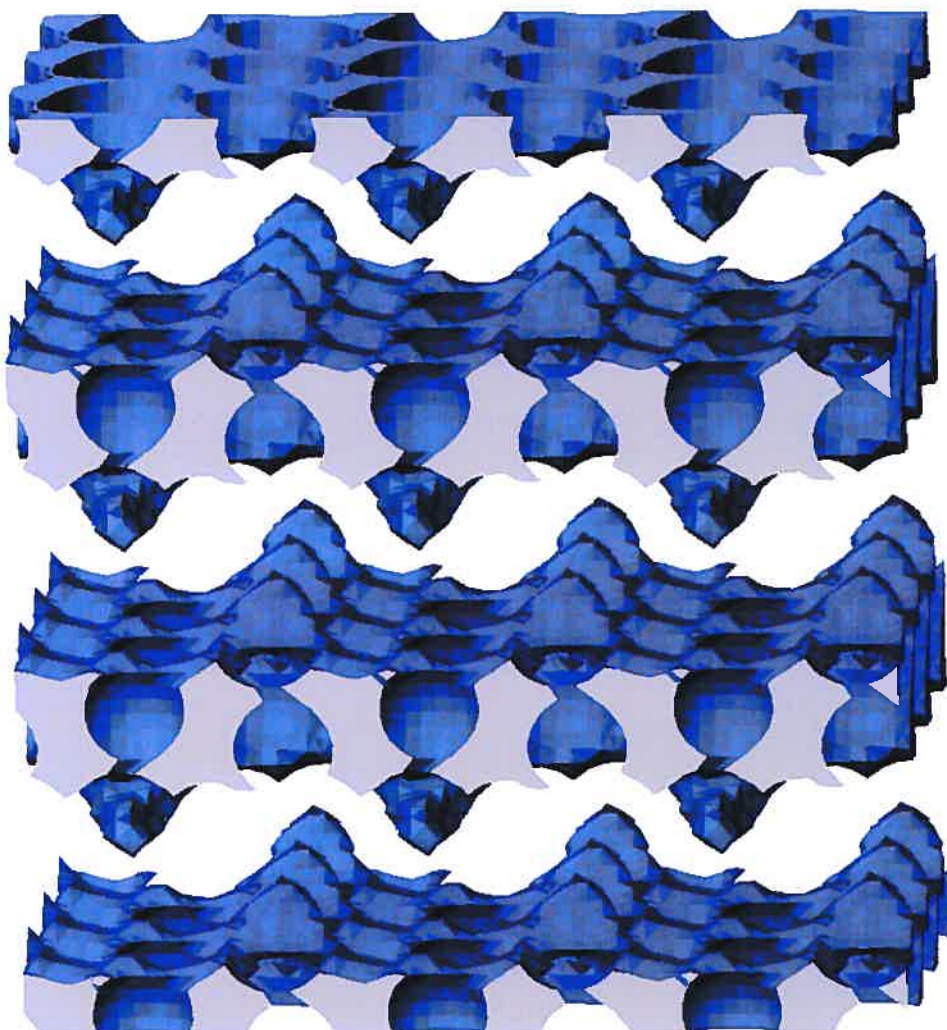


Figure 2.31: Représentation selon l'axe a des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3.2 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthylbenzène (T2) dans un mélange de DMSO et de toluène.²⁸

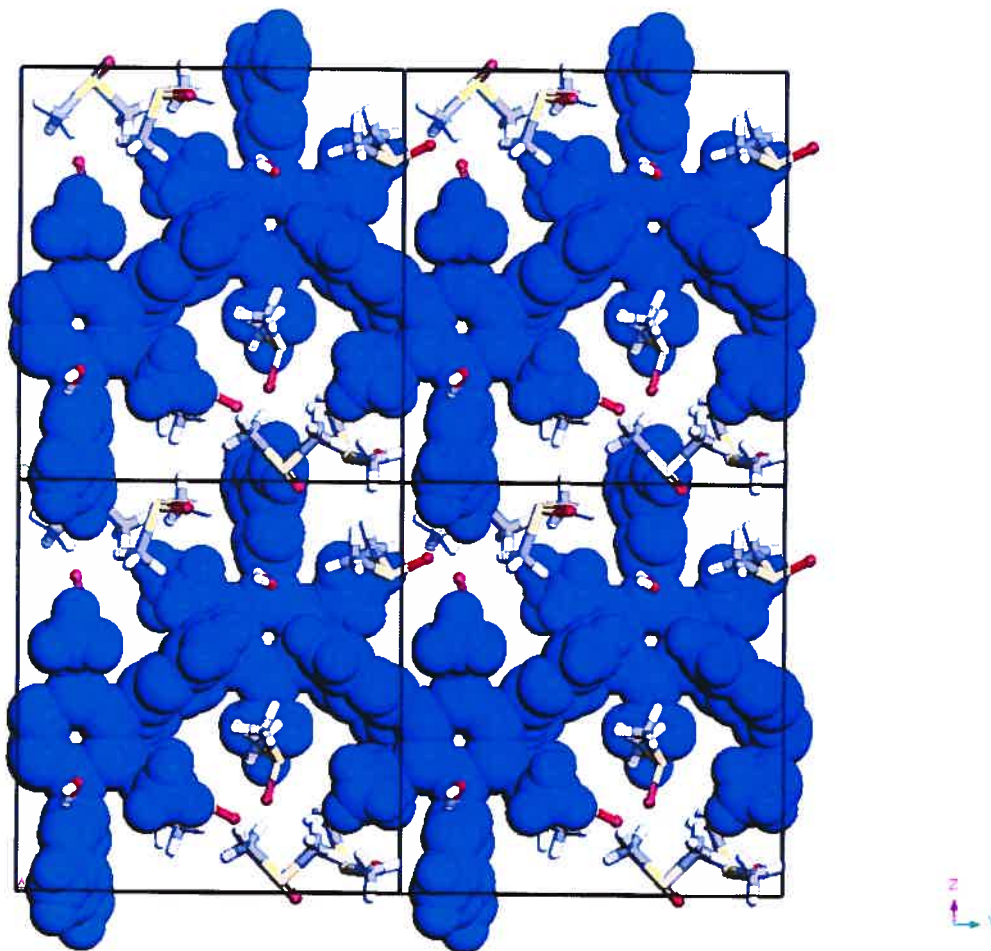


Figure 2.32: Représentation selon l'axe a de la structure cristalline en feuillets intercalés par les molécules de solvants obtenue par cristallisation du tecton **T2**. Les tectons sont présentés intégralement par le bleu. Pour les autres molécules, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris.

2.6 Conclusion:

Dans le but de construire des réseaux tridimensionnels basés sur l'association de tectons de géométrie trigonale, nous avons synthétisé les tectons **T1** et **T2**. Les deux tectons possèdent la particularité de présenter une géométrie qui permet à leurs sites de reconnaissance, qui sont des groupes diaminotriazine, de diriger l'association dans les trois directions de l'espace.

Le tecton **T1** a cristallisé dans deux mélanges de solvants pour conduire à deux organisations différentes. Dans le mélange DMSO-chlorobenzène, l'association des tectons aboutit à un assemblage bidimensionnel alors que dans le mélange DMSO-toluène, les tectons s'organisent pour conduire à un réseau tridimensionnel. Dans les deux structures, le tecton **T1** adopte la conformation prévue, où les trois diaminotriazines sont hors du plan du noyau aromatique central. Dans les deux systèmes, deux des trois groupes diaminotriazine s'associent à quatre tectons voisins selon des modes de reconnaissance dimérique soit côté à côté dans le réseau 2D et face à face et côté à côté dans le réseau 3D. La différence majeure entre les architectures réside dans l'association de la troisième diaminotriazine restante, qui se lie avec les molécules de DMSO dans la structure obtenue dans le mélange DMSO et chlorobenzène, alors que dans le mélange DMSO et toluène cette diaminotriazine forme un pont hydrogène avec un tecton de la couche adjacente, ce qui permet l'extension du réseau 2D et conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel.

La cristallisation du tecton **T2** dans un mélange DMSO et toluène a conduit à la formation d'un réseau tectonique similaire à celui obtenu par la cristallisation du tecton **T1** dans le mélange DMSO et chlorobenzène. En effet, dans les deux systèmes les unités tectoniques s'organisent en couches parallèles, intercalées par les molécules de solvants qui sont ordonnées et liées aux tectons par des ponts hydrogène. Au niveau de la reconnaissance intertectonique, le motif d'autoassociation côte à côte des 2,4-diaminotriazines est adopté dans les deux cas. Les angles de torsion formés par les diaminotriazines dans le tecton **T2** par rapport au noyau benzénique centrale sont supérieures à leur analogues rencontrés dans le cas du tecton **T1**. Cela peut être expliqué par la différence en taille entre les substituants éthyles et méthyles.

Il est intéressant de noter que dans les trois cas ni le chlorobenzène ni le toluène ne sont inclus dans les trois structures. Il est par conséquent difficile de rationaliser l'effet du cosolvant sur l'assemblage. Néanmoins, l'association des unités tectoniques reste principalement gouvernée par l'association de leur sites adhésifs, ce qui conduit à des matériaux organiques poreux contenant des molécules invités. Notre étude confirme qu'avec des unités de géométrie trigonale, il est possible d'obtenir des assemblages dont l'architecture est tridimensionnelle.

2.7 Bibliographie

Chapitre 2

- 1- a) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696. b) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1219. c) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chemistry* **1995**, *6*, 171. d) Vaillancourt, L. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **1997**.
- 2- Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737.
- 3- Malek, N. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2001**.
- 4- Fournier, J.-H. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2003**.
- 5- a) Quirke, J. M. E. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.; Rees, C. W., Eds.; Pergamon: Oxford, 1984; Vol. 3, p. 457. b) Smolin, E. M.; Rapoport, L. *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*; Weissberger, A., Eds.; Interscience: New York, 1959; Vol. 13.
- 6- a) Thallapally, P. K.; Katz, A. K.; Carrel, H. L.; Desiraju, G. R. *Chem. Commun.* **2002**, 344. b) Xu, Z.; Kiang, Y. H.; Lee, S.; Lobkovsky, E. B.; Emmott, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8376. c) Venkataraman, D.; Gardner, G. B.; Lee, S.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11600.
- 7- Cambridge Structure Database (CSD) Version 5.24, November 2002.
- 8- Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.
- 9- a) Herbstein, F. H.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2358. b) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1608. c) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1613. d) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1614. e) Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Reisner, G. M. *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 348. f)

- Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Reisner, G. M. *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 211. g)
- Herbstein, F. H. *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107. h) Herbstein, F. H. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F., Eds.; Pergamon: New York, Vol. 6. i) Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Shteiman, V. *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 692.
- 10- Kolotuchin, S.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E. E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2654.
- 11- Lynch, D. E.; Smith, G.; Byriel, K. A.; Kennard, C. H. *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 835.
- 12- Melendez, R. E.; Sharma, C. V.; Bauer, C.; Rogers, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2213.
- 13- Sharma, C. V.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1996**, 2655.
- 14- Sharma, C. V.; Bauer, C. B.; Rogers, R. D.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1559.
- 15- Kolotuchin, S.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E. E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537.
- 16- Plaut, D. J.; Lund, K. M.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2000**, 769.
- 17- Chatterjee, S.; Pedireddi, V. R.; Ranganathan, A.; Rao, C. N. R. *J. Mol. Struct.* **2000**, *520*, 107.
- 18- Rong, L.; Mok, K. F.; Valiyaveetil, S. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 890.
- 19- a) Ermer, O.; Neurdofl, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *25*, 890. b) Ermer, O.; Neurdofl, J. *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 1268.
- 20- Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Shteiman, V. *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 692.
- 21- Almeida Paz, F. A.; Bond, A.; Khimiyak, Y. Z.; Klinowski, J. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 381.
- 22- Palmans, A. A.; Vekemans, J. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Meijer, E. W. *Chem. Commun.* **1997**, 2247.
- 23- Chen, B.; Eddaoudi, M.; Hyde, S. T.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2001**, *291*, 1021.
- 24- a) Batten, S. R. *Cryst. Eng. Commun.* **2001**, *18*, 1. b) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *34*, 1460.
- 25- a) Friedman, H.; Shechter, H. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2522. b)- Ravindar, V.; Hemling, H.; Schumann, H.; Blum, J. *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 841.
- 26- La distance a été estimée à l'aide du logiciel Materials Studio.²⁷

27- Accelrys (2002). Materials Studio 2.2. Accelrys Inc., 9685 Scranton Rd. San Diego, CA. 92121.

28- *ATOMS*, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; www.shape-software.com.

29- Le nombre exact des molécules d'eau n'a pas pu être déterminé par cette méthode.

30- La porosité a été estimée à l'aide du logiciel *PLATON*.³¹

31- a) Spek, A. L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.

Chapitre 3

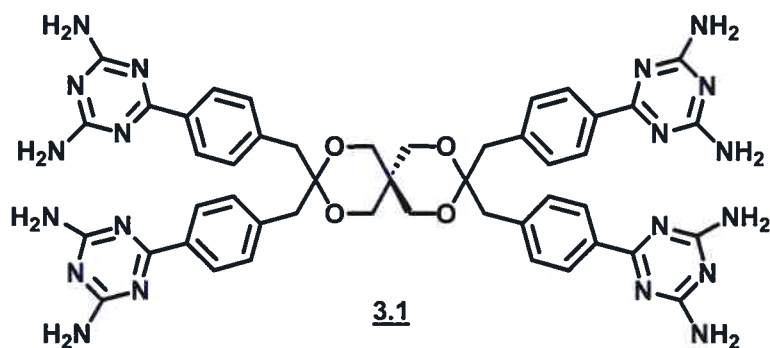
NOUVELLE FAMILLE DE TECTONS TRIGONAUX POSSÉDANT UN CERTAIN DEGRÉ DE FLEXIBILITÉ

3.1 Introduction:

Comme nous l'avons vu précédemment, la stratégie de la tectonique moléculaire repose sur la conception de molécules organiques qui comportent des sites adhésifs à la périphérie et qui sont reliés à un squelette central. Les sites adhésifs sont liés au centre tectonique par des espaceurs qu'on appelle *bras tectoniques*. Une grande variété de tectons possédant des bras tectoniques rigides ont été élaborés.^{1,2} Ces bras dirigent les sites de reconnaissance nécessaires à l'assemblage dans la géométrie voulue. Les squelettes rigides ont été largement utilisés pour la conception de nombreux réseaux tectoniques. Leur rigidité favorise une reconnaissance selon une géométrie bien déterminée, ce qui peut être un facteur favorisant la prédiction de l'organisation finale de la structure cristalline. Toutefois, il est possible de construire des réseaux supramoléculaires se basant sur des noyaux plus flexibles. Si ces derniers présentent un intérêt moindre au niveau de la prédictibilité de la structure cristalline, ils permettent néanmoins d'explorer de nouvelles architectures. De part leur flexibilité, ils peuvent posséder plusieurs conformations et par la suite offrir plus de possibilités pour l'organisation.

Certains tectons basés sur des dérivés du pentaérythritol ont été ainsi conçus et ont permis d'obtenir des réseaux tectoniques poreux.³ Le pentaérythritol constitue le principal noyau tectonique utilisé jusqu'à date pour générer des architectures tectoniques tétraédriques présentant un certain degré de flexibilité. Le tecton **3.1** dont le squelette est basé sur un dérivé du pentaérythritol a été synthétisé et cristallisé pour conduire à une architecture tridimensionnelle. Le réseau obtenu constitue ainsi une nouvelle structure basée sur une géométrie tétraédrique légèrement déformée. Malgré sa flexibilité, le

nouveau réseau tectonique forme un système poreux à plus de 60% et assez robuste pour permettre l'échange des molécules invitées sans perte de cristallinité.



Dans ce chapitre on va s'intéresser à une nouvelle famille de tectons trigonaux dont les bras tectoniques présentent un certain degré de flexibilité (Figure 3.1). Cette nouvelle famille de tectons pourrait être considérée comme *des tectons tripodes*. En effet, la géométrie du squelette tectonique choisi est basée sur celle d'un noyau aromatique central hexasubstitué auquel sont attachés des substituants espacés par un groupement méthylène. Les sites adhésifs sont portés par les bras tectoniques qui se situent aux positions 1, 3 et 5 du noyau aromatique central.

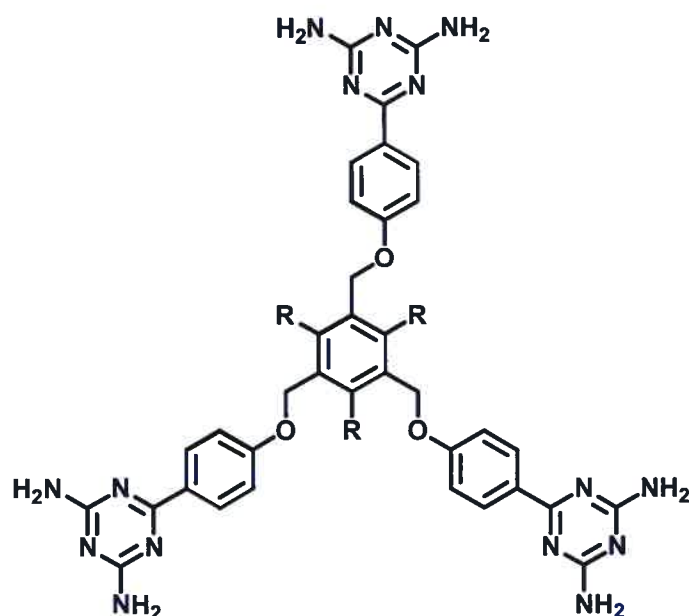


Figure 3.1: Structure générale de tectons trigonaux ciblés ayant des bras flexibles.

La géométrie tripode a suscité beaucoup d'intérêt tout au long des dernières années pour le design de systèmes supramoléculaires.⁴ De part leur structure qui s'apparente à celle de l'hexaéthylbenzène, ces dérivés ont souvent montré une prédisposition à adopter une conformation dans laquelle les six substituants s'alternent de part et d'autre du noyau aromatique central résultat de l'encombrement stérique. Cette conformation est désignée par l'appellation "ababab" (*a* : above, *b* : below) par analogie à la terminologie utilisée dans le cas de l'hexaéthylbenzène (Figure 3.2).⁵

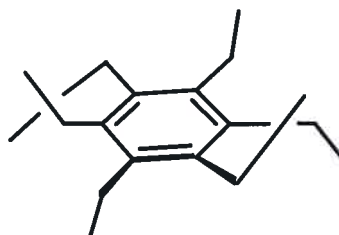
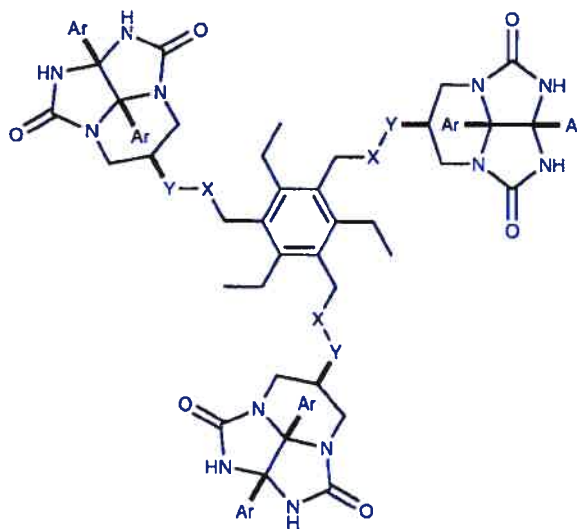


Figure 3.2: Conformation "ababab" (*a* : above, *b* : below) de l'hexaéthylbenzène.⁴

Plus particulièrement, les dérivés ayant les groupes éthyles en positions 1, 3 et 5 et les substituants comportant les groupes fonctionnels attachés aux positions restantes ont été souvent utilisés comme des ligands tripodes. Ces ligands ont montré une préorganisation dans les processus de macrocyclisation dirigée ainsi que dans l'autoassemblage de composés en cage ou capsules.^{4,6-9}

Par exemple, Rebek et ses collaborateurs ont synthétisé les dérivés **3.2** et **3.3** et ont étudié leur dimérisation en solution.⁶ Ils ont montré que ces dérivés adoptent la conformation *ababab* en solution, ce qui oriente les trois groupes glycoluriles à se trouver du même côté du cycle aromatique central. L'association des groupes glycoluriles par ponts hydrogène aboutit à la formation d'un agrégat qui possède ainsi la forme d'une cage (Figure 3.3). Les auteurs ont montré que la capsule permettait le piégeage de différents substrats comme les molécules de ferrocène et certains de ses dérivés.



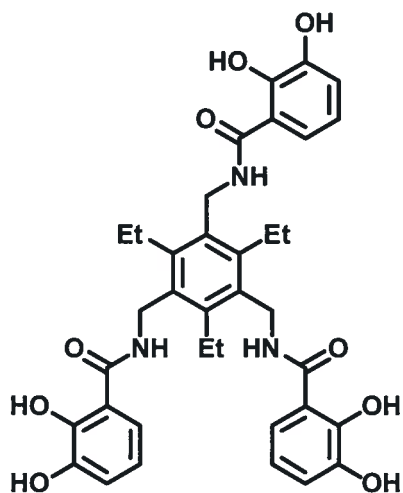
3.2 X = NH, Y = C(O)

3.3 X = C(O), Y = NH



Figure 3.3: Conformation "ababab" observée dans l'agrégat 3.2•3.3.⁶

Cette préférence conformationnelle a été utilisée par Raymond et ses collaborateurs pour le design du composé 3.4.⁷ Ils ont montré que le composé adopte la conformation "ababab" aussi bien à l'état solide qu'en solution, ce qui oriente ses trois groupes amide du même côté du cycle benzénique et prédispose le composé à présenter une grande affinité pour complexer les ions de fer (Figure 3.4).⁷



3.4

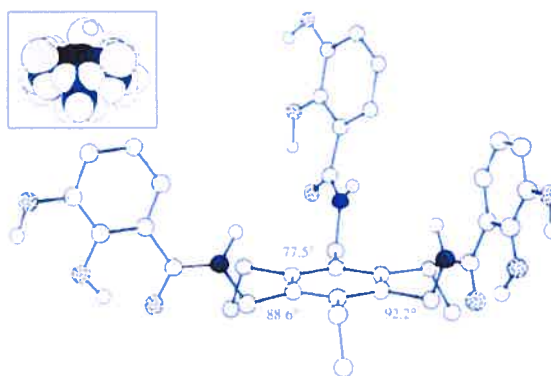
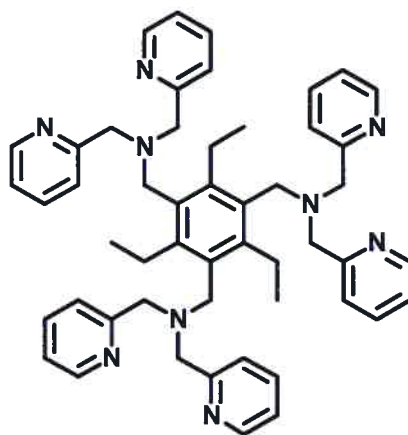


Figure 3.4: Représentation de la structure cristalline du composé **3.4** montrant l'organisation *ababab* autour du noyau benzénique central.⁷

Les travaux d'Anslyn et son groupe traduisent un grand intérêt pour les composés présentant une telle géométrie tripode.^{8,9} Tout au long des dernières années le groupe d'Anslyn a su tirer avantage de cette préférence conformationnelle pour construire de nombreux systèmes supramoléculaires pré-organisés. Récemment les auteurs ont rapporté la synthèse d'un complexe organométallique formé par le ligand **3.5** qui complexe simultanément trois ions de cuivre II. Ils ont montré que le ligand adopte la conformation voulue, ce qui place les trois centres métalliques dans une proximité bien définie (Figure 3.5). Ils ont ensuite étudié le complexe dans la catalyse des processus d'hydrolyse de l'ARN, comme il est connu chez certains enzymes qui présentent plus d'un centre métallique dans leur site actif.¹⁰ Si les auteurs ont obtenu un succès assez limité avec le ligand **3.5** comparativement à d'autres ligands plus flexibles dans cette catalyse, il n'en reste pas moins qu'ils ont été capables d'imposer au complexe la géométrie qu'ils ont ciblée pour leur étude.



3.5

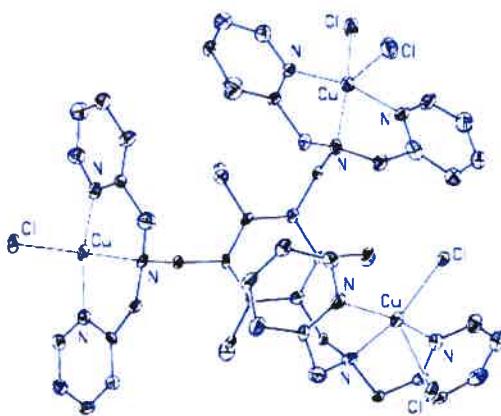


Figure 3.5: Représentation ORTEP de la structure cristalline du ligand **3.5** complexant trois atomes de CuCl₂.⁹ Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

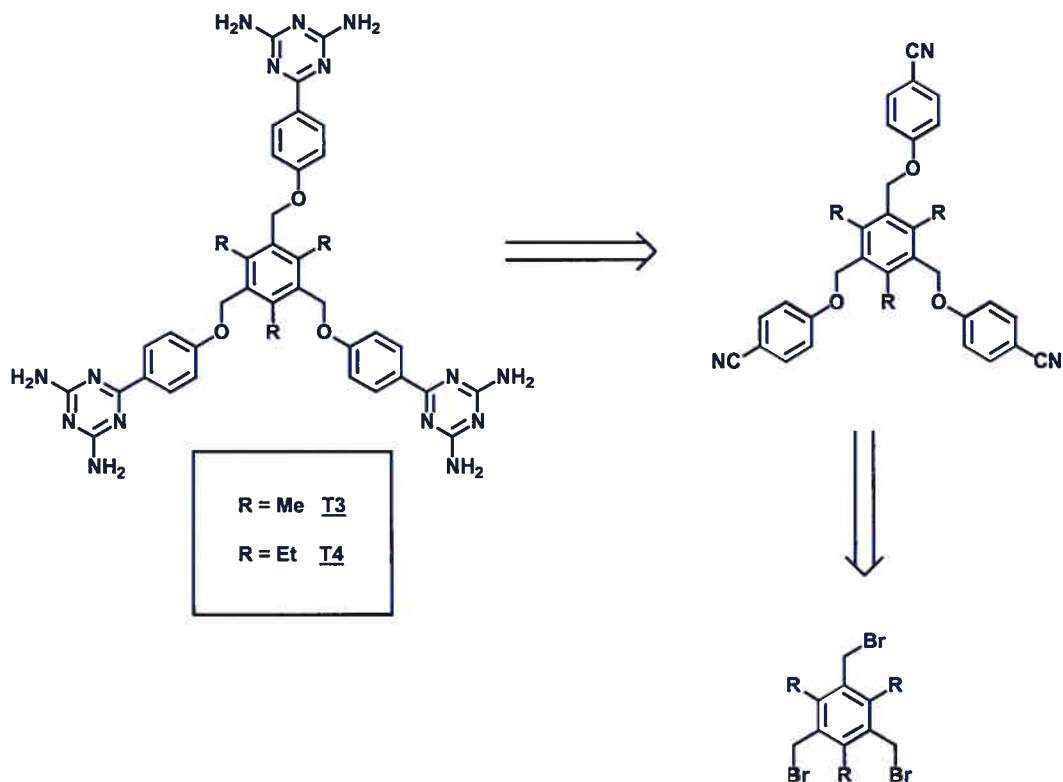
Notre objectif a été de synthétiser et cristalliser deux tectons trigonaux possédant ce type de géométrie afin d'explorer leur autoassociation dans le cadre de la tectonique moléculaire. En effet, on a été curieux de voir l'empilement que pourrait adopter un tecton qui présente une telle possibilité géométrique et dont l'autoassociation, dictée par les interactions entre ses sites adhésifs, favorise un empilement non compact tout en accommodant ou non sa préférence conformationnelle.

Ainsi notre étude se portera sur les tectons **T3** et **T4** qui possèdent respectivement des substituants méthyles et éthyles entre les trois bras tectoniques autour du noyau benzénique central. Les diaminotriazines joueront le rôle des sites adhésifs et seront portées par les bras tectoniques qui se situent aux positions 1, 3 et 5 du noyau aromatique central. Le tecton **T3** est supposé présenter une plus grande flexibilité comparée à celle au tecton **T4** qui aura une plus grande tendance à adopter la conformation *ababab*.

3.2 Synthèses des tectons cibles:

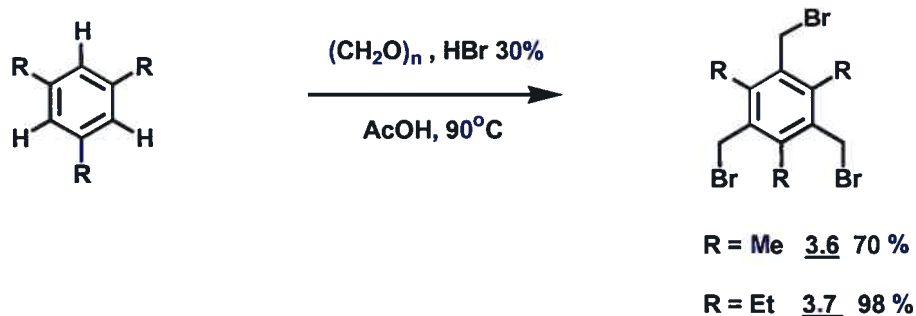
La voie de synthèse menant aux tectons choisis est composée de deux étapes principales (Schéma 3.1). La première consiste en une substitution des atomes de brome des composés tribromés par l'ion *p*-cyanophenolate. Ensuite, la réaction de cyclisation des groupements nitrile des produits obtenus avec la dicyandiamide permet de conduire aux tectons **T3** et **T4**.²

Schéma 3.1: Rétrosynthèse des tectons cibles.



Les produits de départ tribromés **3.6** et **3.7** ont été synthétisés respectivement à partir du mesitylène et du 1,3,5-triéthylbenzène par réaction avec le paraformaldéhyde et l'acide bromohydrique dans l'acide acétique glacial à 90°C selon la méthode publiée par Van der Made et collaborateurs (Schéma 3.2).¹¹

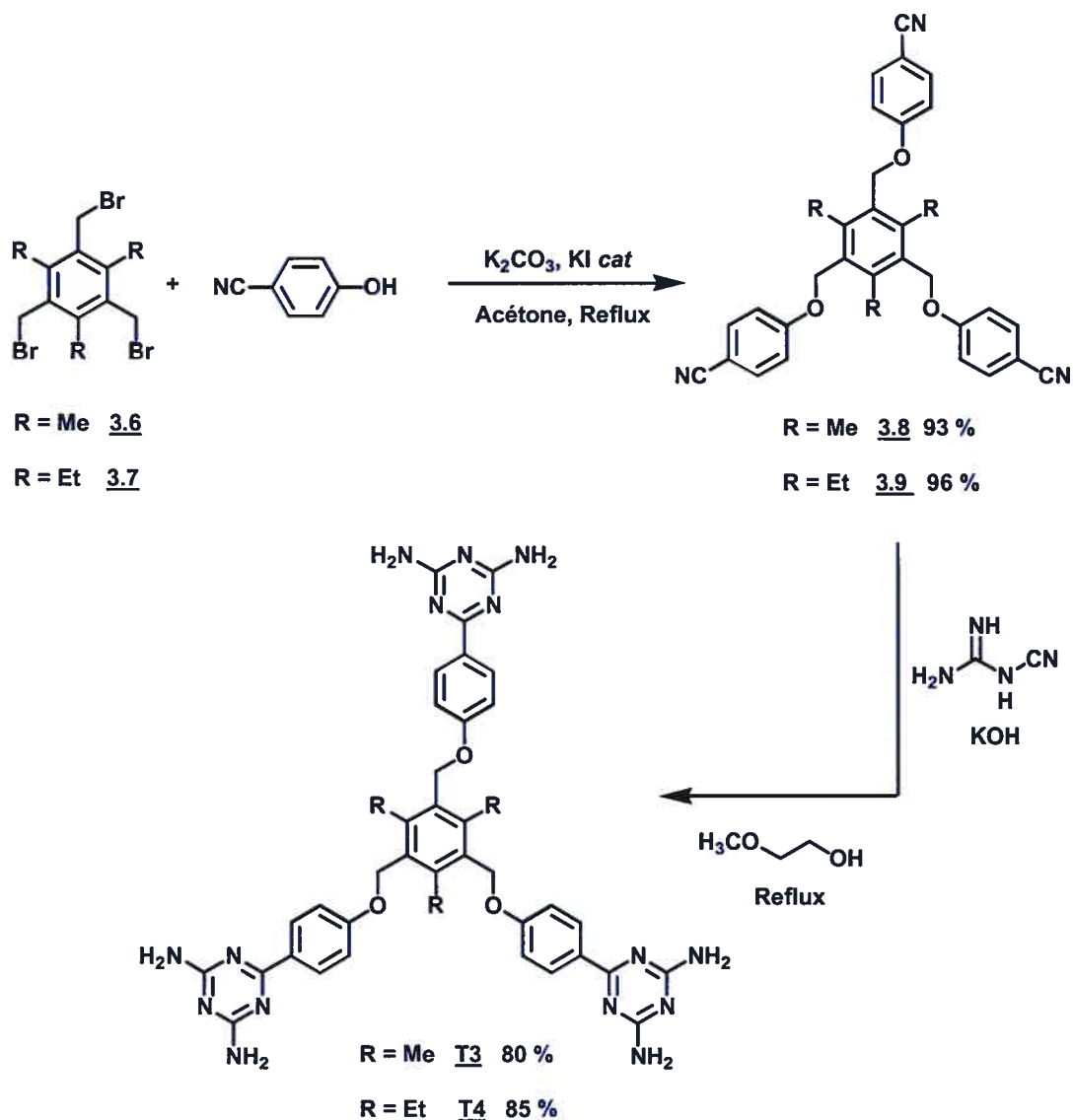
Schéma 3.2: Synthèse des précurseurs tribromés **3.6** et **3.7**.¹¹



Les précurseurs tribromés ont été ensuite traités par le *p*-cyanophenol en excès, le carbonate de potassium et l'iodure de potassium en quantité catalytique à reflux de l'acétone pendant six heures. Cette réaction permet d'obtenir les composés **3.8** et **3.9** purs avec des rendements de 93% et 96% (Schéma 3.3).

Les composés **3.4** et **3.5** réagissent avec la dicyandiamide en excès, en présence de l'hydroxyde de potassium en quantités catalytiques et à reflux du 2-méthoxyéthanol pendant une période de 10 heures. Les précipités obtenus doivent être filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau bouillante pour enlever la mélamine, générée par l'autocondensation de la dicyandiamide. Plusieurs lavages au méthanol permettent d'obtenir les deux tectons **T3** et **T4** comme des poudres blanches avec un rendement de 80% et 85%, respectivement (Schéma 3.3).

Schéma 3.3: Synthèse des tectons cibles.



3.3 Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3):

L'ajout du chlorobenzène à une solution de DMSO contenant le tecton **T3** a permis d'obtenir des cristaux incolores. L'étude cristallographique aux rayons-X montra que ce composé cristallise en donnant un réseau tridimensionnel infini (Annexe D, Figures 3.6-3.20). Les paramètres de la maille sont donnés dans le Tableau 3.1. En effet, **T3** cristallise dans le groupe d'espace triclinique P-1 (Tableau III.I). Chaque maille comprend quatre unités tectoniques de deux types différents **T3(A)** et **T3(B)** (Figure 3.6.a, Figure 3.6.b).

Tableau III: Paramètres de maille du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (**T3**) cristallisé dans un mélange DMSO et chlorobenzène.

Maille	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	15.6166(6)
b (Å)	18.1623(7)
c (Å)	24.4754(9)
α (°)	99.525(2)
β (°)	107.822(2)
γ (°)	109.074(2)
Volume (Å³)	5967.9(4)
Z	2

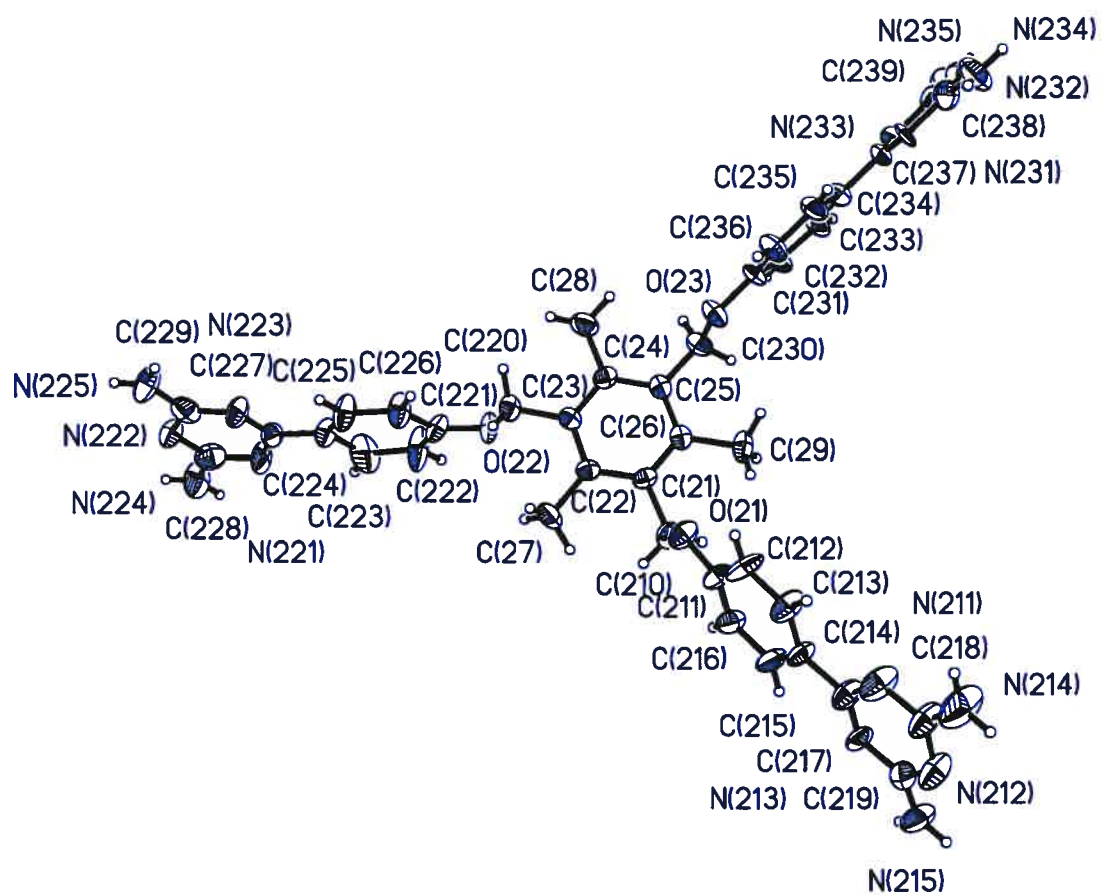


Figure 3.6.a: Représentation ORTEP du tecton T3(A) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

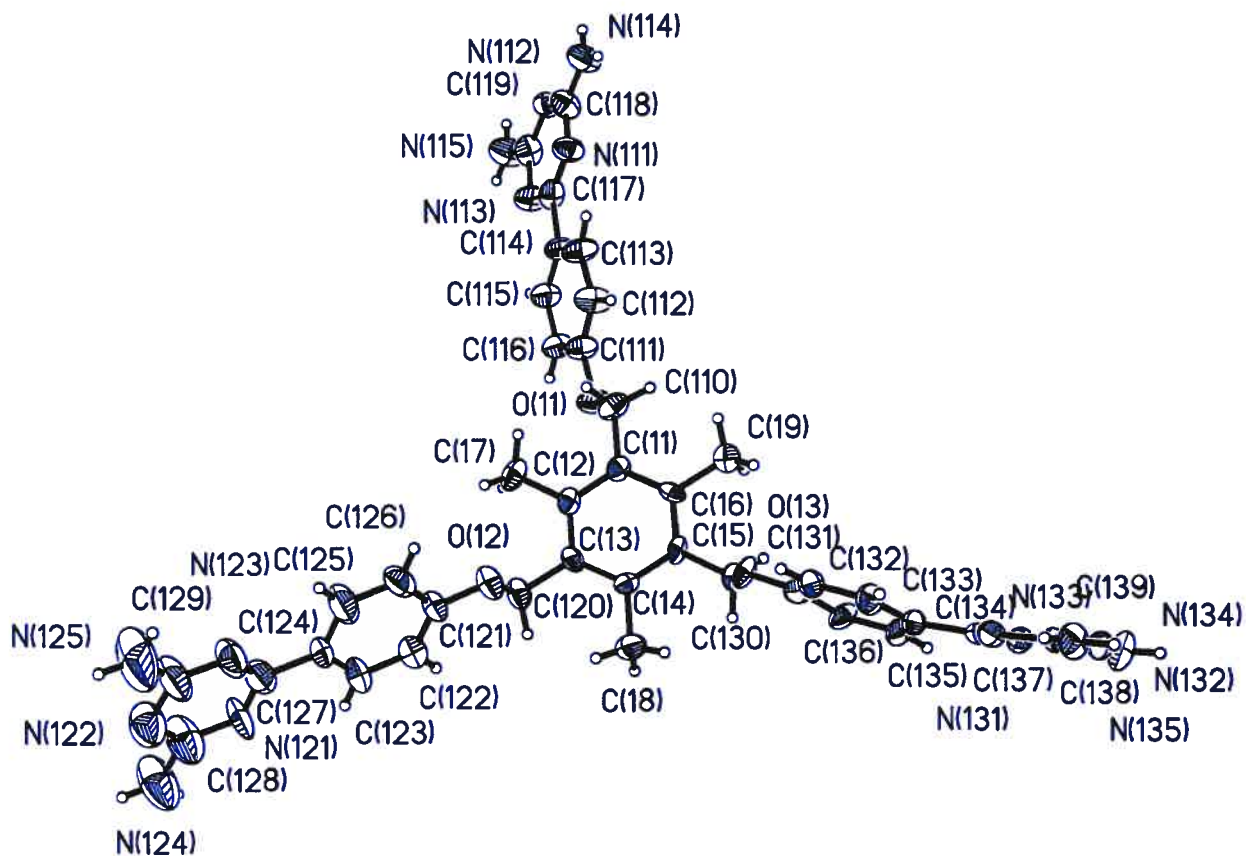


Figure 3.6.b: Représentation ORTEP du tecton T3(B) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

L'étude cristallographique a montré que la structure cristalline engendrée par le tecton **T3** est formée par deux types de molécules indépendantes **T3(A)** et **T3(B)**, représentées respectivement en rouge et en bleu dans la Figure 3.7. Malgré de légères différences au niveau des angles de torsion entre le noyau central et les bras tectoniques, les deux types de tectons adoptent des conformations similaires (Tableau III.II, Tableau III.III). Selon cette géométrie, les trois diaminotriazines ne se trouvent pas toutes du même côté du cycle aromatique centrale.

Tableau III.II: Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton **T3(A)** avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.6.a et l'Annexe A4).

Angle de torsion (°)	
C(22)-C(21)-C(210)-O(21)	94.3(5)
C(26)-C(21)-C(210)-O(21)	-82.9(7)
C(22)-C(23)-C(220)-O(22)	82.8(9)
C(24)-C(23)-C(220)-O(22)	-98.5(6)
C(24)-C(25)-C(230)-O(23)	-91.7(3)
C(26)-C(25)-C(230)-O(23)	86.7(9)

Tableau III.III: Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton **T3(B)** avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.6.b et l'Annexe A4).

Angle de torsion (°)	
C(12)-C(11)-C(110)-O(11)	112.3(8)
C(16)-C(11)-C(110)-O(11)	-67.8(4)
C(12)-C(13)-C(120)-O(12)	-79.9(8)
C(14)-C(13)-C(120)-O(12)	97.4(9)
C(14)-C(15)-C(130)-O(13)	-85.4(1)
C(16)-C(15)-C(130)-O(13)	91.6(5)

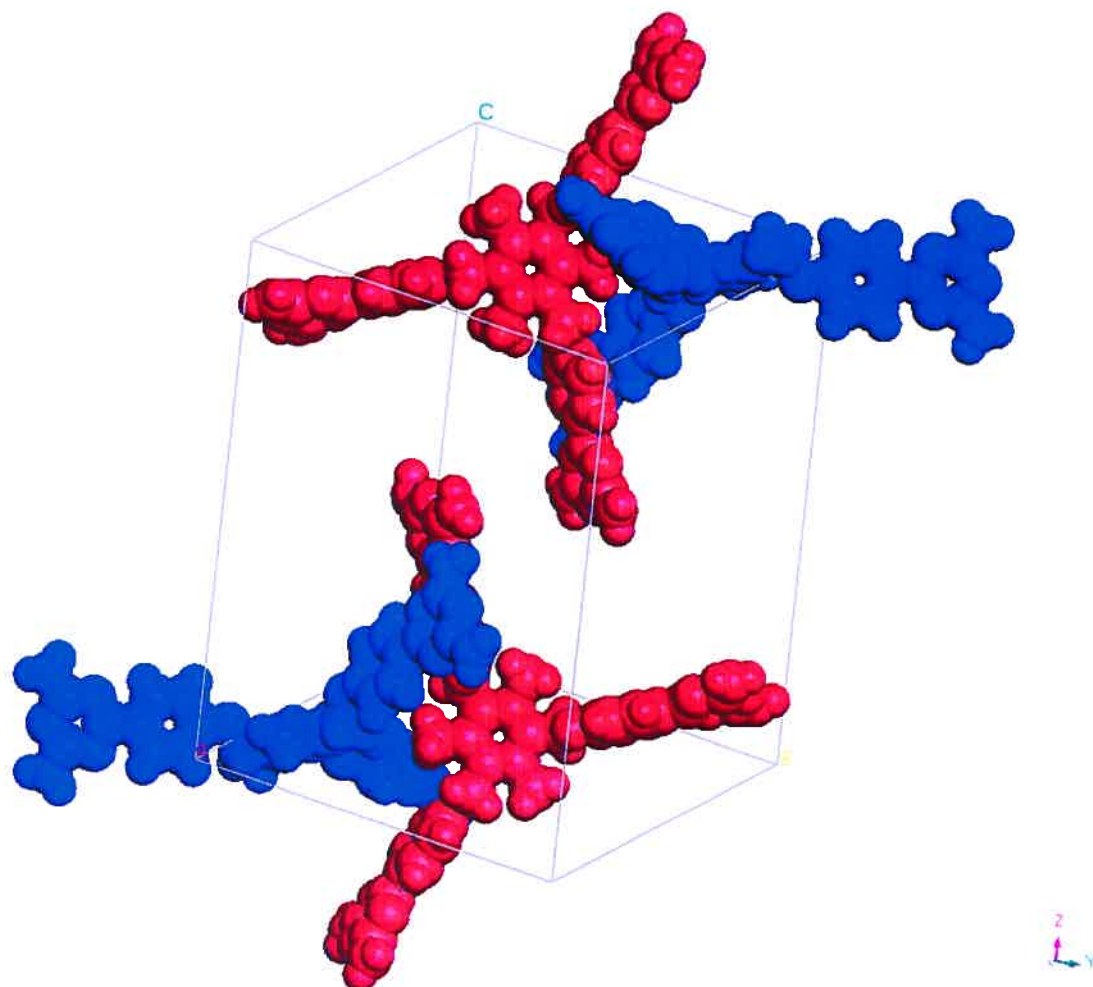


Figure 3.7: Représentation de la maille de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (**T3**) contenant quatre unités tectoniques. Les tectons **T3(A)** sont représentés en rouge alors que les tectons **T3(B)** en bleu.

Comme prévu, les diaminotriazines s'autoassocient par le biais de ponts hydrogène pour induire la formation du réseau tectonique. La distinction entre les deux types de tectons se reflète surtout dans le fait que chacune des deux familles possède une interconnectivité différente de l'autre et par conséquent un environnement distinct. En effet, le tecton **T3(A)** s'associe par un total de huit liaisons hydrogène avec cinq tectons voisins (Figure 3.8) alors que le tecton **T3(B)** se limite à deux tectons voisins avec lesquels il forme quatre ponts hydrogène (Figure 3.9).

Le tecton **T3(A)** est lié à cinq tectons voisins selon différents motifs d'association (Figure 3.8). Il s'associe avec deux tectons **T3(A)** selon le mode de reconnaissance dimérique face à face. Les deux diaminotriazines impliquées dans cette association ne sont pas dans le même plan et les deux liens engendrés n'ont pas la même longueur (Tableau III.IV, Figure 3.10). Il lie aussi deux autres tectons **T3(A)** avec lesquels il est impliqué par un simple pont hydrogène (Tableau III.IV, Figure 3.11). Finalement, le cinquième voisin du tecton **T3(A)** est un tecton **T3(B)** avec lequel il forme deux liens hydrogène selon le motif d'association face à côté des diaminotriazines (Tableau III.IV, Figure 3.12).

Le tecton **T3(B)** possède une interconnectivité différente. En plus de son association avec un tecton **T3(A)**, il lie un tecton **T3(B)** par une association face à face selon laquelle les deux diaminotriazines impliquées se trouvent dans le même plan et les deux ponts hydrogène possèdent la même longueur (Tableau III.V, Figure 3.13). Contrairement au tecton **T3(A)** dont les trois sites adhésifs sont impliqués dans la reconnaissance avec les différents voisins, seules deux diaminotriazines du tecton **T3(B)** forment des ponts hydrogène alors que la troisième reste libre. Les ponts hydrogène formés présentent différentes longueurs. La distance entre les groupes accepteurs et donneurs de liens hydrogène varie ainsi de 2.9 Å jusqu'à 3.2 Å et reste comparable à celle rencontrée généralement dans l'autoassociation des diaminotriazines et qui se situe entre 2.8 Å et 3.2 Å.²

Tableau III.IV: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton **T3(A)** avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir les Figures 3.5-3.6 et l'Annexe A4.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>Reconnaissance face-à-face:</u>				
N(225)-H(22F)	N(212)	0.86	2.33	2.975(10)
N(215)-H(21E)	N(222)	0.86	2.34	3.182(9)
<u>Lien simple:</u>				
N(235)-H(23E)	N(213)	0.86	2.46	3.218(10)
<u>Reconnaissance face-à-côté:</u>				
N(114)-H(11D)	N(213)	0.86	2.29	3.141(9)
N(215)-H(21F)	N(112)	0.86	2.48	3.241(10)

Tableau III.V: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton **T3(B)** avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir les Figures 3.5-3.6 et l'Annexe A4.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>Reconnaissance face-à-face:</u>				
N(134)-H(13D)	N(132)	0.86	2.21	3.072(8)
<u>Reconnaissance face-à-côté:</u>				
N(114)-H(11D)	N(213)	0.86	2.29	3.141(9)
N(215)-H(21F)	N(112)	0.86	2.48	3.241(10)

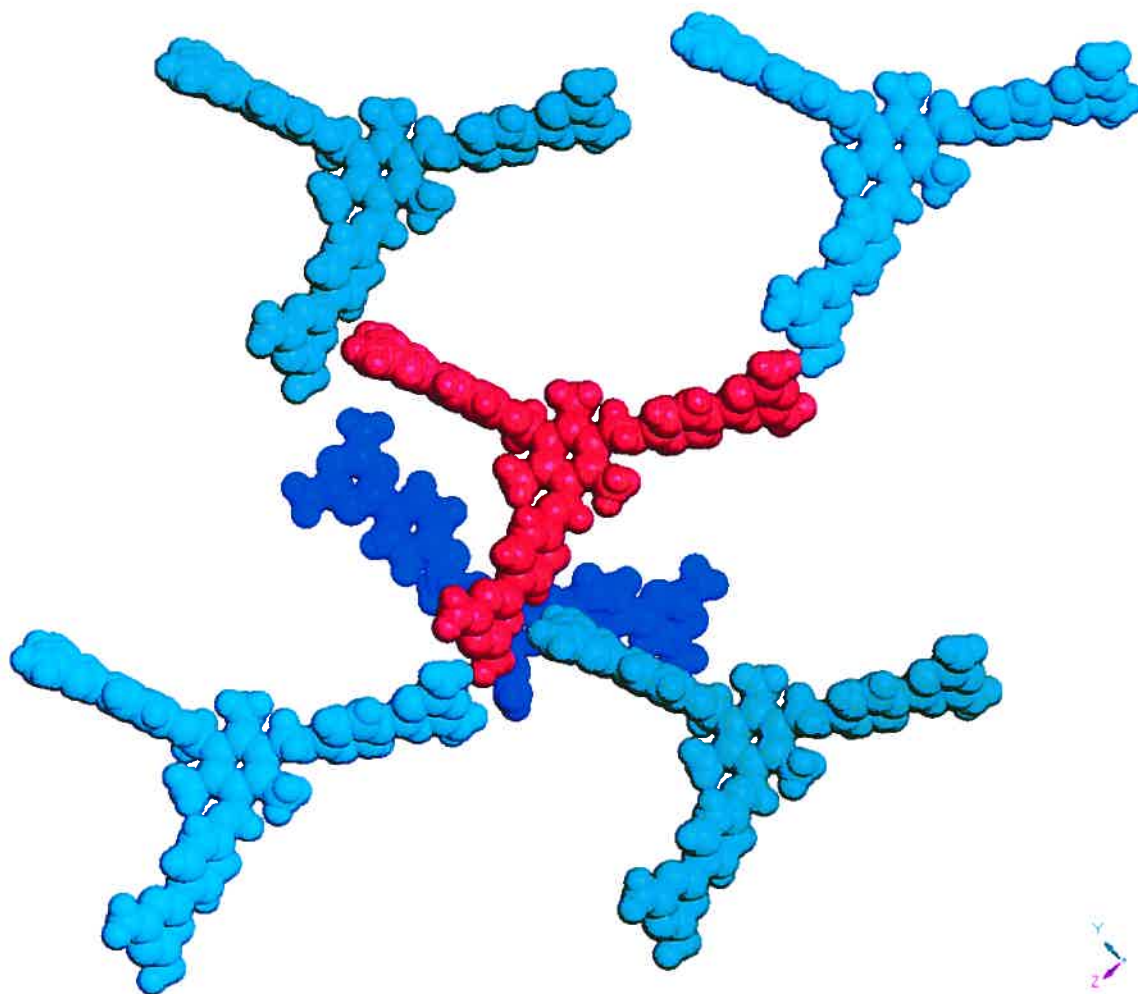


Figure 3.8: Interconnectivité du tecton T3(A) avec cinq voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central.

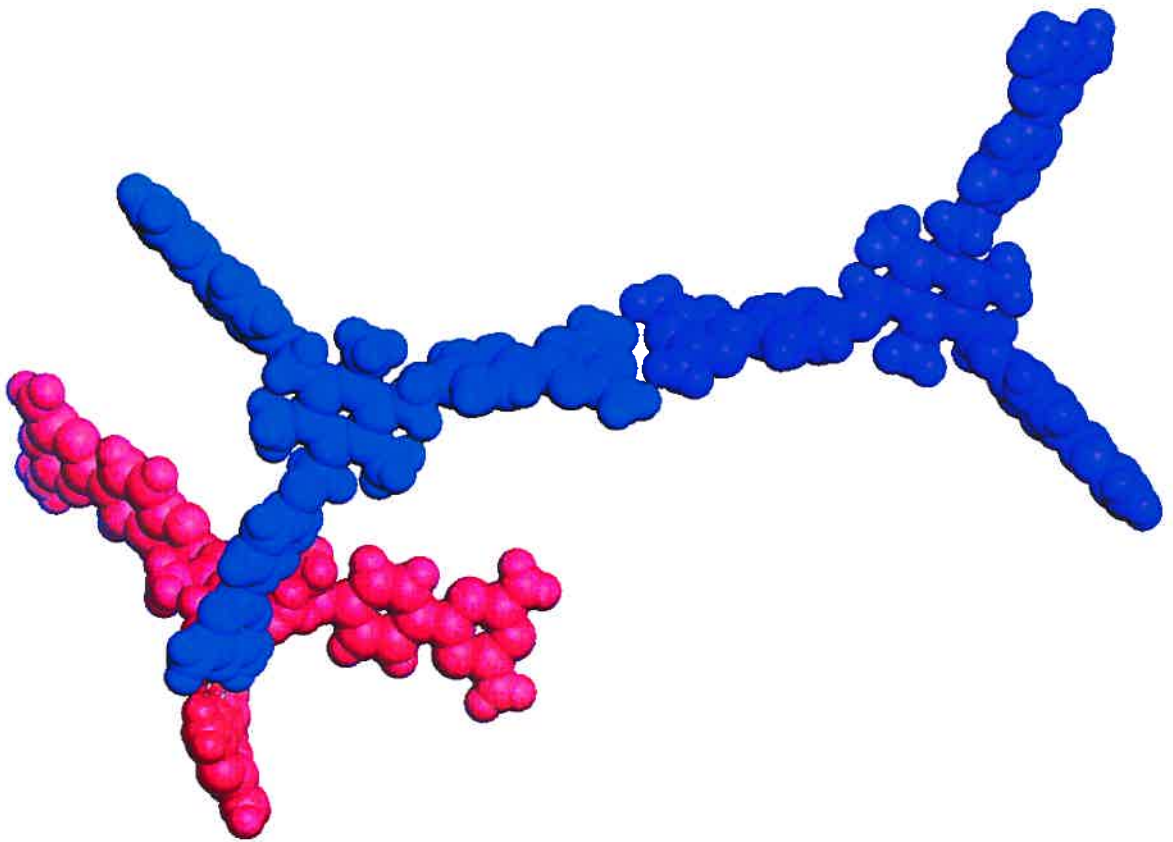


Figure 3.9: Interconnectivité du tecton T3(B) avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le bleu. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon le mode d'association des diaminotriazines avec le tecton central (violet : face à face, rouge : face à côté).

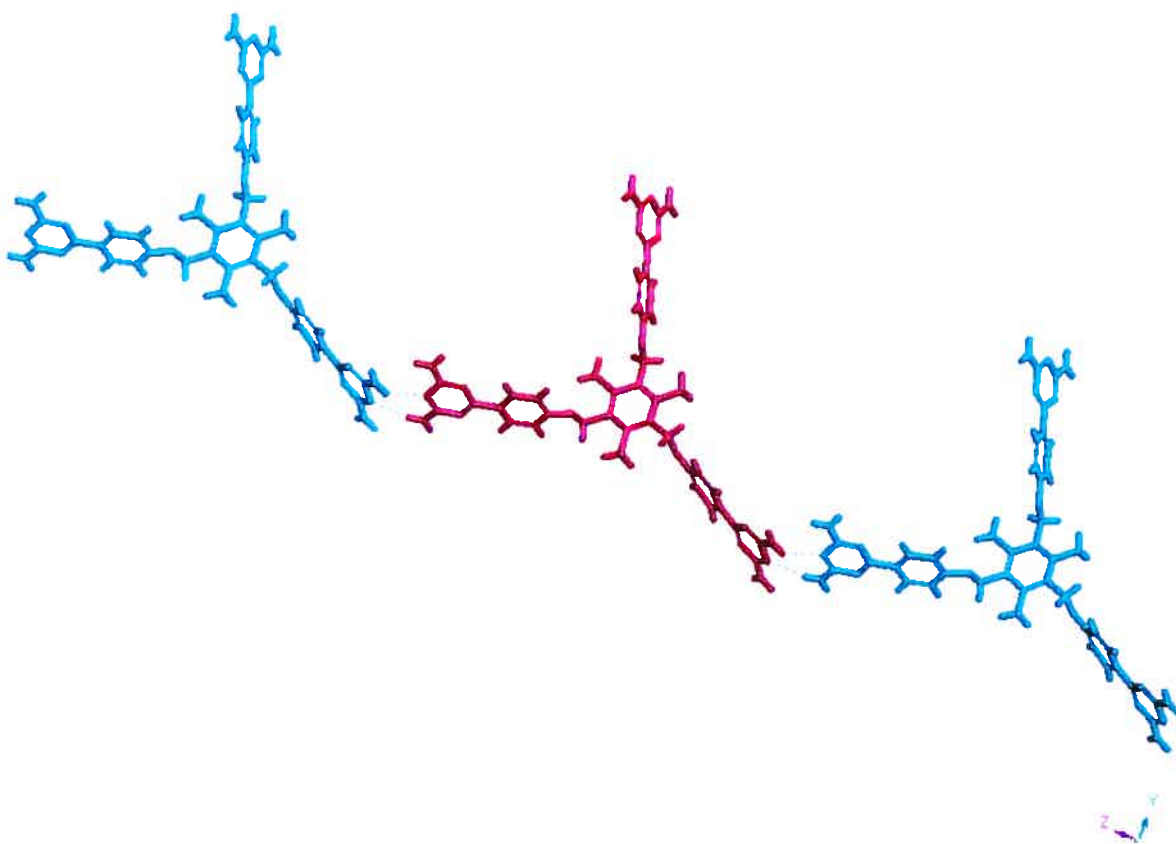


Figure 3.10: Vue selon l'axe a montrant le mode d'association face à face des diaminotriazines du tecton **T3(A)** avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins par le bleu clair.

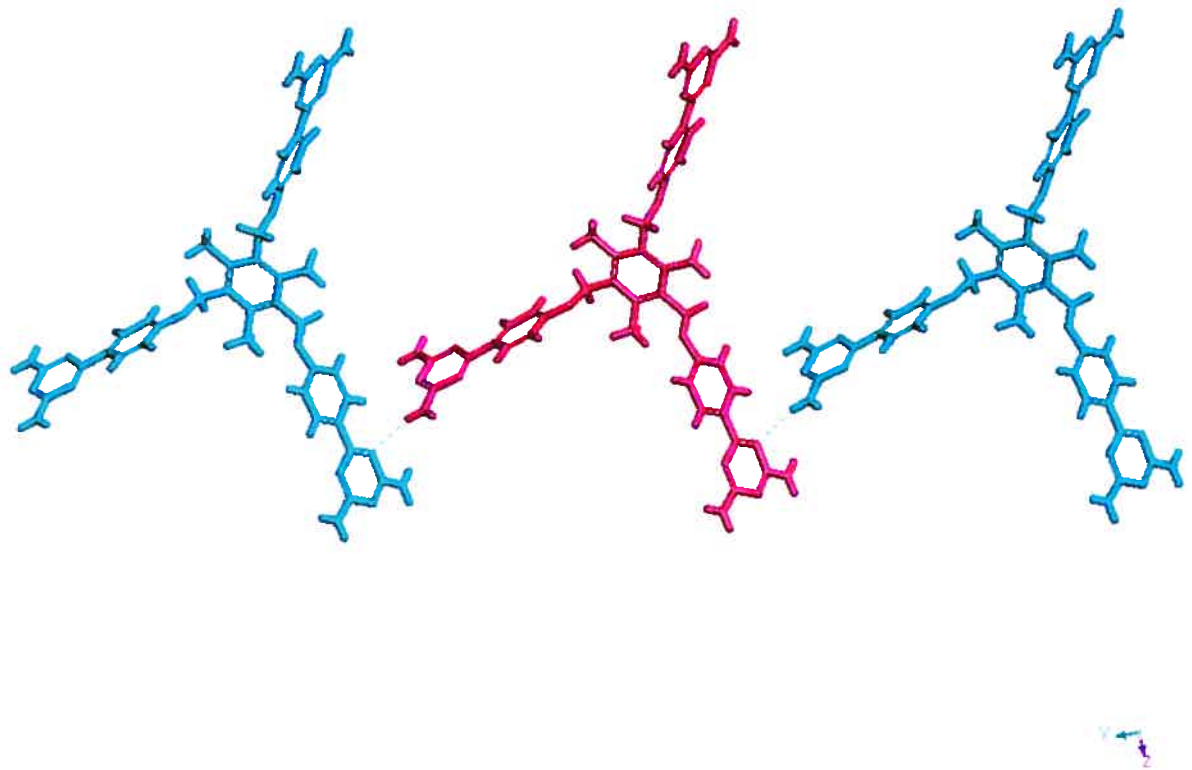


Figure 3.11: Vue selon l'axe a montrant le mode d'association des diaminotriazines du tecton T3(A) avec deux voisins associés par deux ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge et les tectons voisins par le vert.

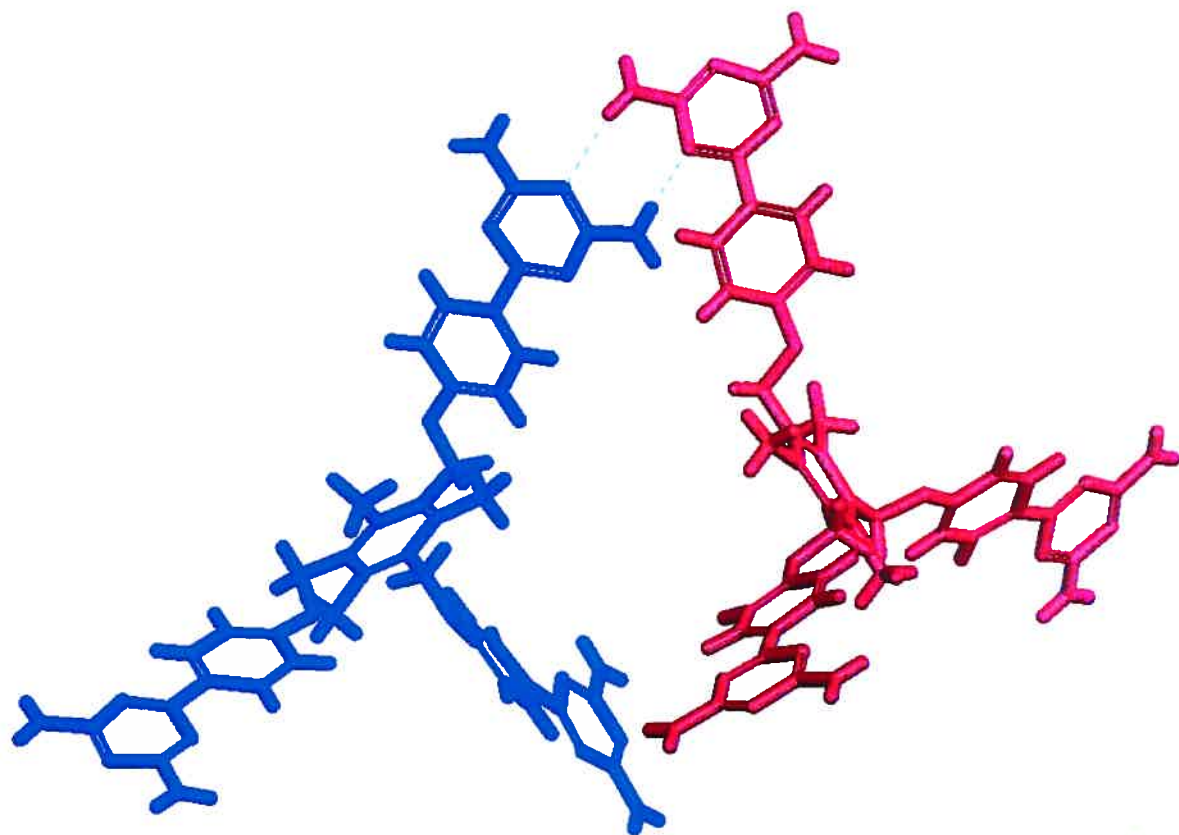


Figure 3.12: Reconnaissance selon le motif face à côté des diaminotriazines entre un tecton T3(A) et un tecton T3(B) représentés respectivement en rouge et bleu.

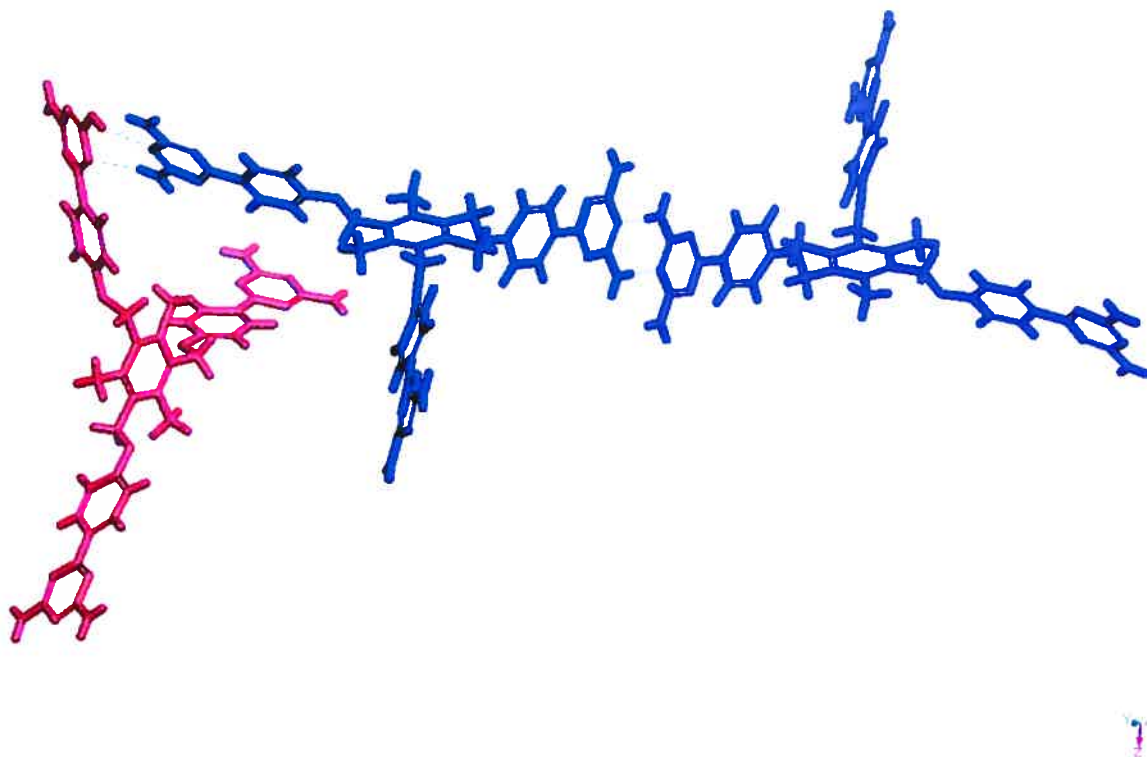


Figure 3.13: Vue selon la diagonale *ab* montrant le mode d'association face à face et face à côté des diaminotriazines du tecton **T3(B)** avec deux voisins associés par quatre ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le bleu. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon le mode d'association des diaminotriazines avec le tecton central (violet : face à face, rouge : face à côté).

L'analyse de l'interconnectivité entre les tectons **T3(A)** montre que ces derniers s'organisent entre eux pour former des couches bidimensionnelles parallèles au plan *bc*. En effet, une représentation dans laquelle les tectons **T3(A)** sont remplacés par le barycentre du noyau aromatique central¹² montre bien que les tectons **T3(A)** s'organisent en couche et se lient par le biais de ponts hydrogène de manière à occuper les coins d'un rectangle légèrement déformé dont les côtés ont été estimés à 24.4(7) Å et 18.1(6) Å (Figure 3.14).

La deuxième famille de tectons **T3(B)** s'attachent deux à deux par ponts hydrogène pour former des paires qui viennent assurer la connexion entre les deux couches formées par les tectons **T3(A)** en liant chaque tecton d'une couche à un deuxième d'une autre couche (Figure 3.15, Figure 3.16). La distance entre deux tectons voisins **T3(A)** et **T3(B)** est de l'ordre de 15.3(0) Å et de 26.8(2) Å entre deux tectons voisins **T3(B)**.¹²

Ainsi l'architecture générale de l'édifice supramoléculaire peut être décrite comme une succession infinie de réseaux indépendants. Chaque réseau indépendant est constitué de deux couches bidimensionnelles symétriques infinies et parallèles au plan *bc*, qui sont connectées entre elles par un seul côté (Figure 3.15). Chaque réseau est traversé par quatre autres réseaux indépendants, ce qui indique que l'édifice tectonique est cinq fois interpénétré (Figure 3.17).¹⁴

Le tecton **T3** s'autoassocie par formation de ponts hydrogène et l'édifice tectonique résultant est tridimensionnel et poreux. Il possède deux types de canaux selon la diagonale *ab* (Figure 3.18). Les deux canaux s'interconnectent tout en traversant le cristal et leurs dimensions respectives sont d'environ 15 Å par 4 Å et 10 Å par 4 Å. Une représentation des cavités en relief négatif où logent les molécules invitées permet de visualiser la forme des canaux et l'interconnectivité entre les deux types de canaux (Figure 3.19) et rend compte du volume accessible par une sphère de 3Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton **T3**.¹⁵

Les canaux sont remplis par les molécules de DMSO qui sont désordonnées et n'ont pas pu être localisées par l'étude par diffraction de rayons-X. L'analyse des cristaux par RMN H^1 en solution montre que le solide est un complexe d'inclusion de composition

approximative de $T3 \cdot 4DMSO \cdot nH_2O$.¹⁷ Les molécules invitées occupent ainsi un espace représentant 44% du volume du cristal.¹⁸

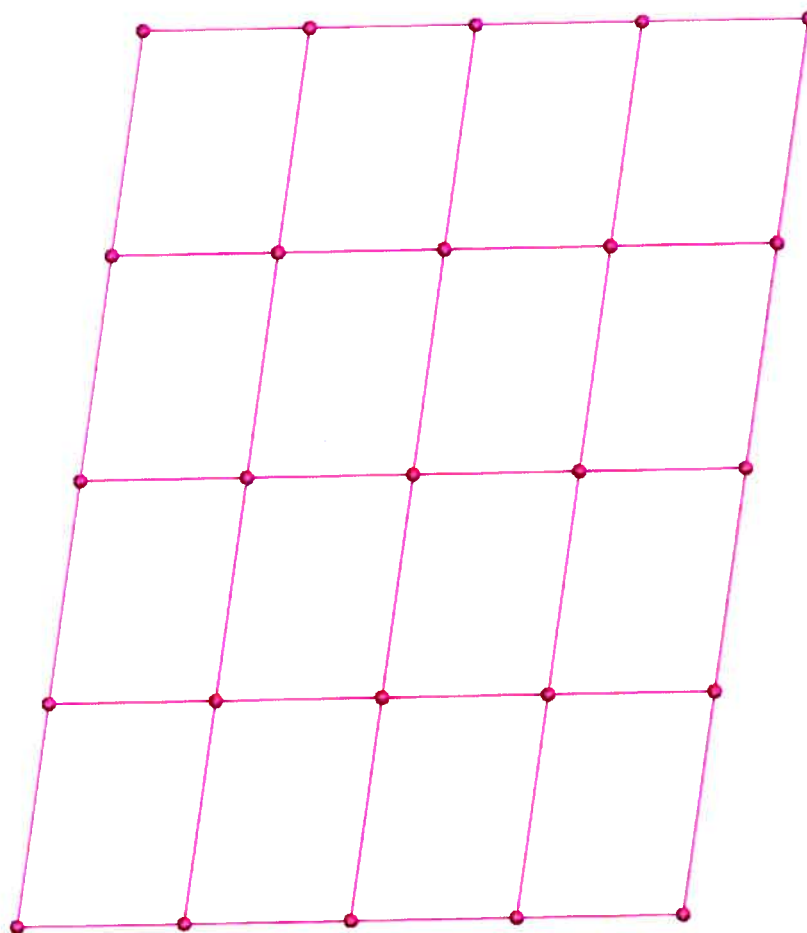


Figure 3.14: Représentation selon l'axe a de l'organisation au niveau d'une couche formée par association des tectons $T3(A)$. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues le barycentre, représenté par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'autoassocient.

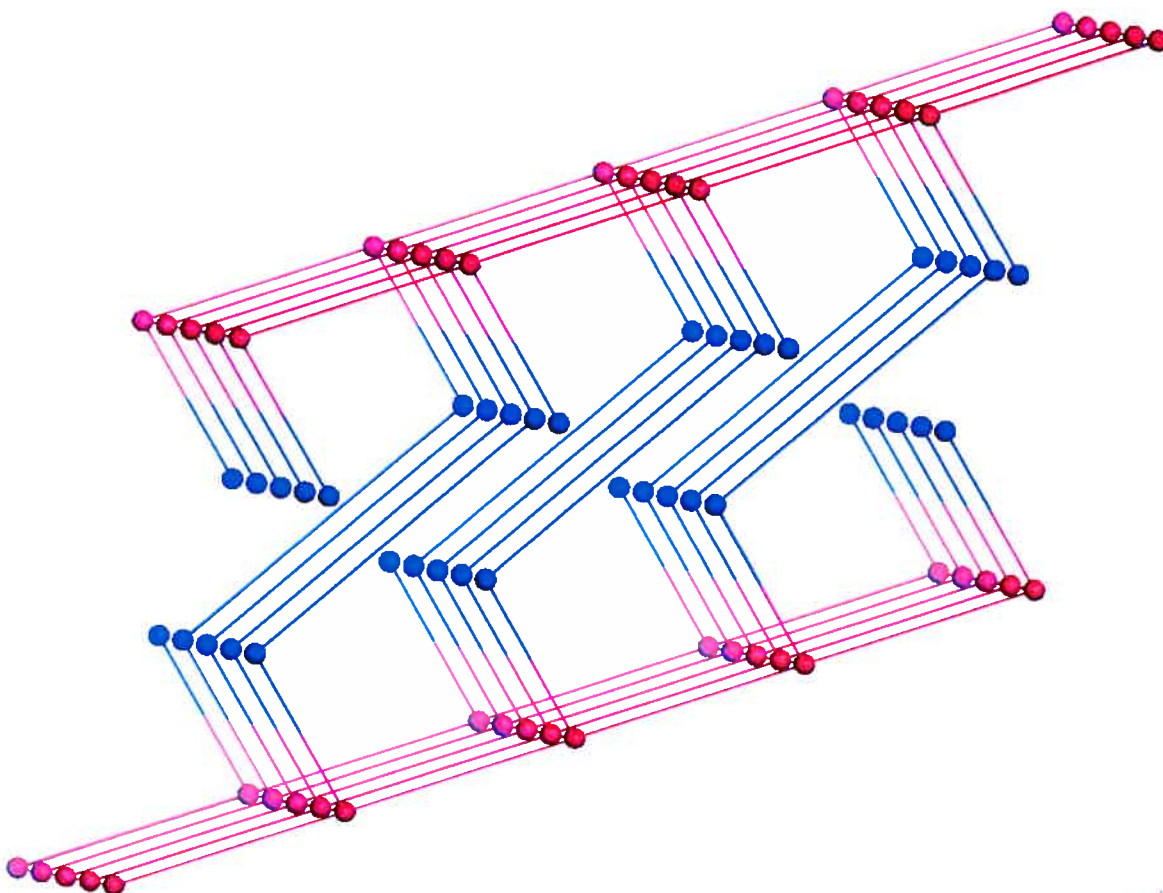
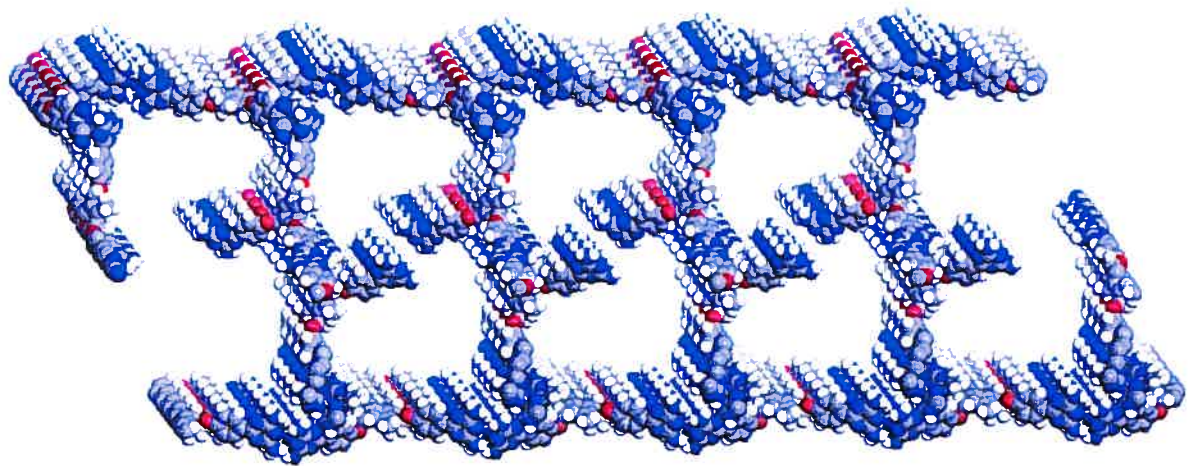


Figure 3.15: Représentation selon l'axe c d'un réseau tectonique indépendant obtenu par association du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (**T3**). Les tectons **T3(A)** formant la couche bidimensionnelle sont représentés en rouge alors que les tectons **T3(B)** sont en bleu. Par mesure de clarté les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central.



2

Figure 3.16: Représentation selon l'axe *b* d'un réseau tectonique indépendant généré par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxyméthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) dans un mélange DMSO et chlorobenzène.

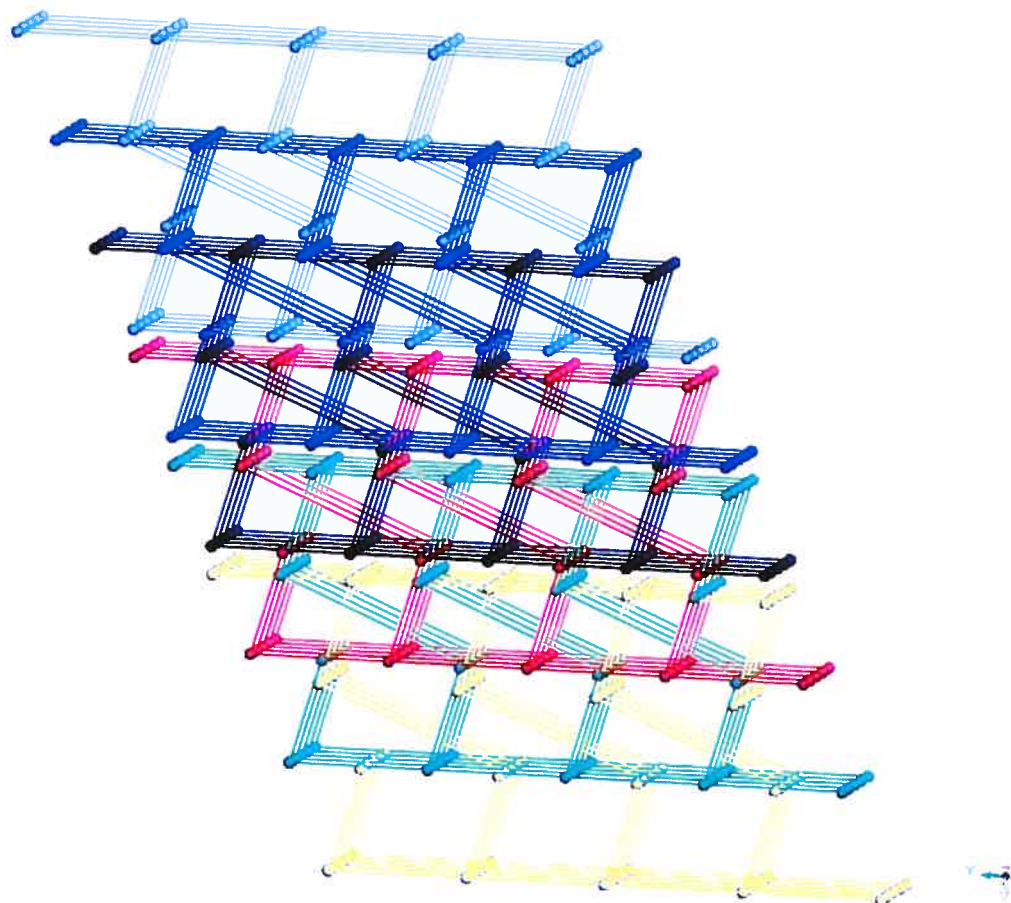


Figure 3.17: Représentation selon l'axe c de six réseaux tectoniques indépendants distinguables par des couleurs différentes, obtenus par cristallisation tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (**T3**) dans un mélange DMSO-chlorobenzène. Seuls les barycentres des noyaux benzéniques centraux sont localisés par une sphère de rayon arbitraire.

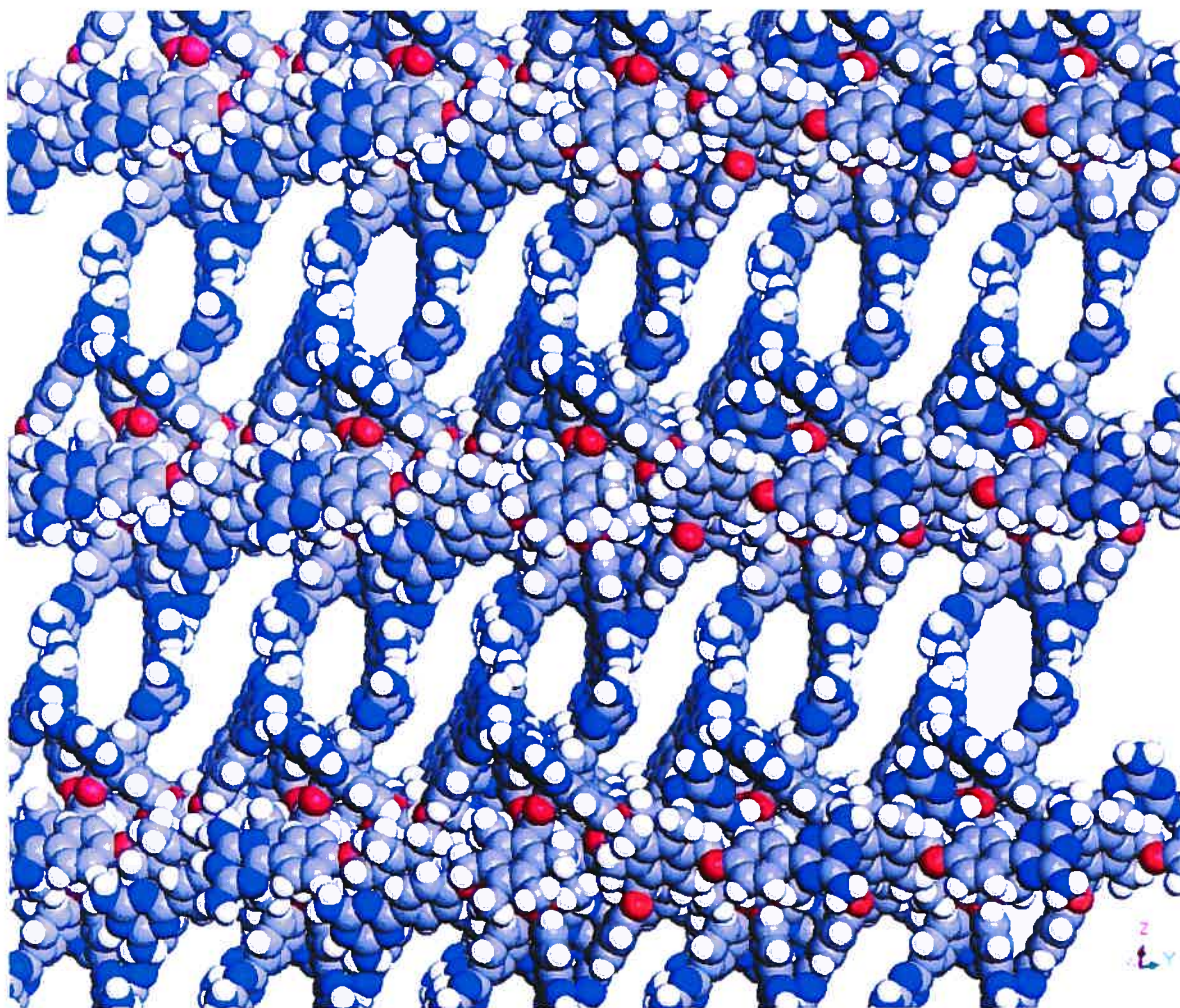


Figure 3.18: Représentation selon la diagonale *ab* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) dans un mélange DMSO et chlorobenzène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

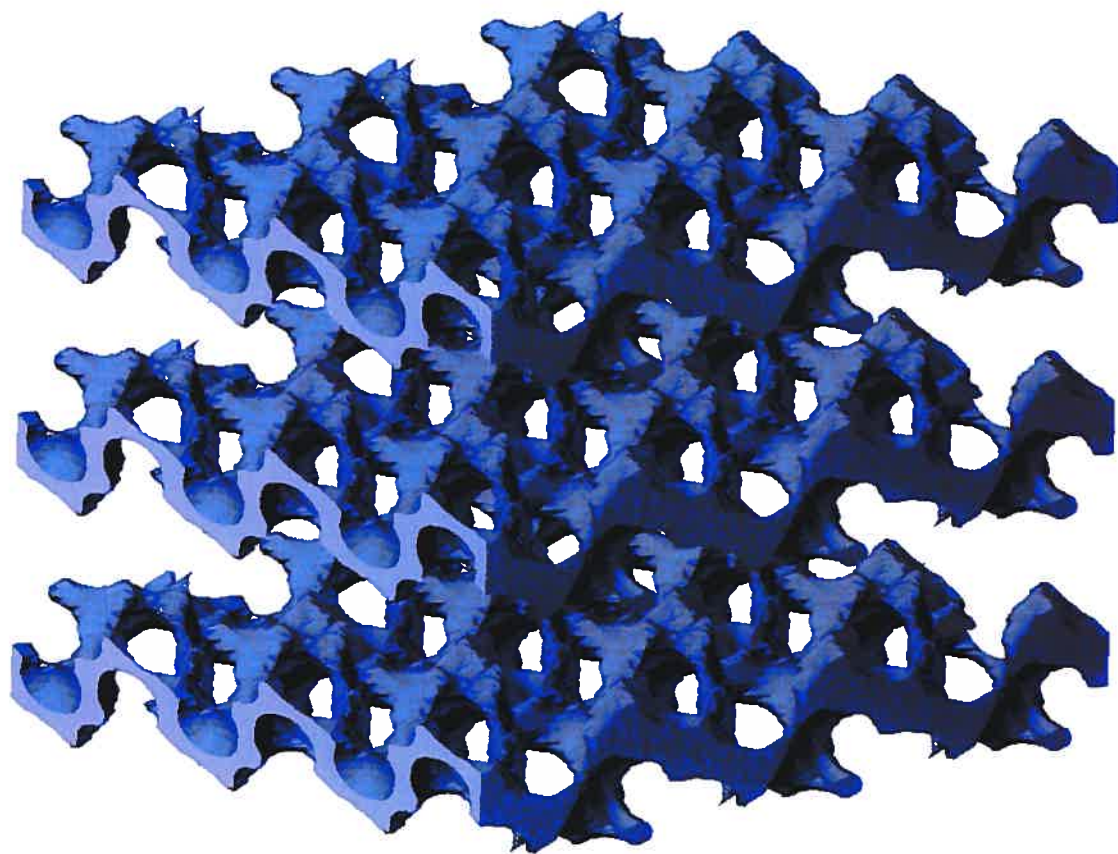


Figure 3.19: Représentation selon la diagonale *ab* des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 3Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triméthylbenzène (T3) dans un mélange DMSO-chlorobenzène.¹⁵

3.4 Analyse du réseau tectonique obtenu par la cristallisation du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4):

Le tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) a été cristallisé dans un mélange DMSO et de toluène. Les cristaux obtenus ont été soumis à une étude cristallographique par diffraction des rayons-X (Annexe A5, Figures 3.20-3.32). Le système cristallise dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$. Chaque maille contient quatre unités tectoniques et ses paramètres sont donnés dans le Tableau III.VI (Figure 3.20).

Tableau III.VI: Paramètres de maille de la structure du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) cristallisé dans un mélange DMSO et toluène.

Maille	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/n$
a (Å)	25.210(3)
b (Å)	9.0726(9)
c (Å)	36.4314(3) Å
α (°)	90
β (°)	98.291(9)
δ (°)	90
Volume (Å ³)	8245.4(12)
Z	4

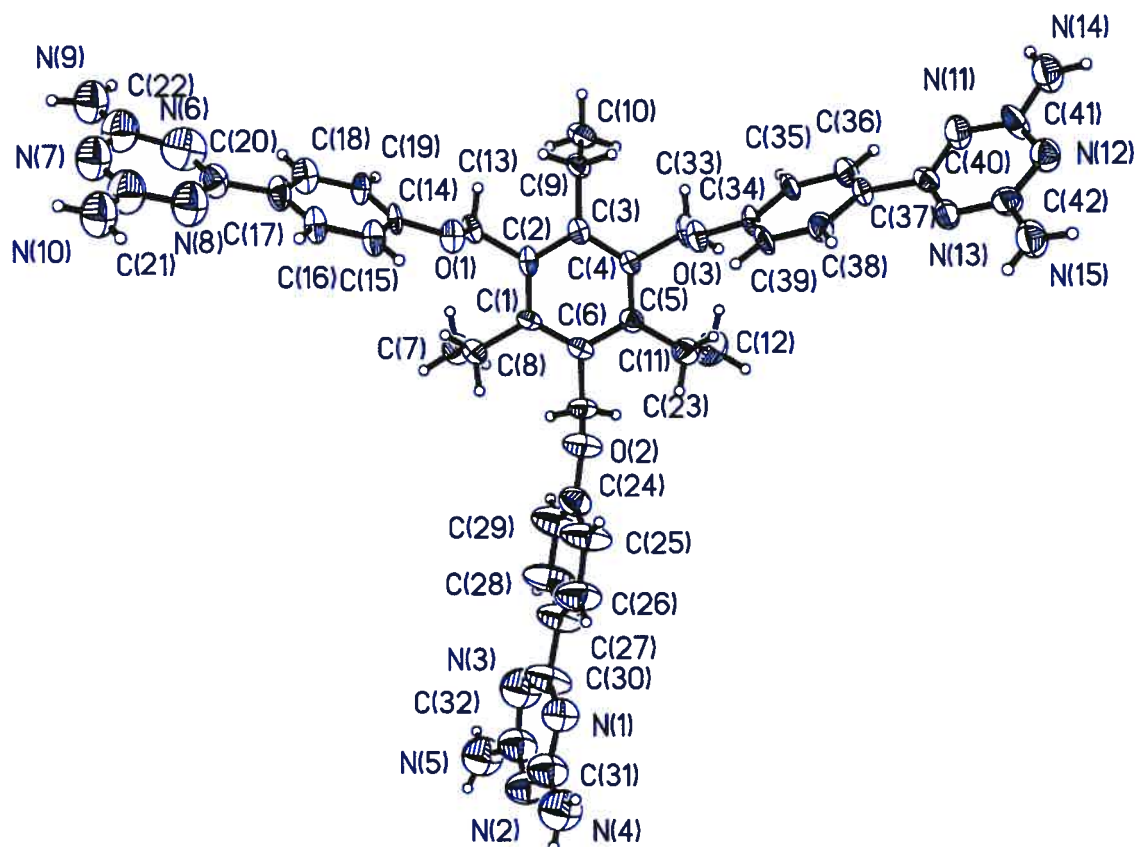


Figure 3.20: Représentation ORTEP du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (**T4**) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

Le tecton **T4** adopte dans cette structure une conformation où les trois bras comportant les sites adhésifs se trouvent du même côté par rapport au plan du noyau aromatique central en s'alternant avec les groupes éthyyles qui se trouvent dans la face opposée du noyau aromatique (Tableau III.VII, Figure 3.20). Les angles de torsion formés par les trois bras tectoniques et le noyau benzénique central se situent autour de 90° , rappelant la conformation *ababab* de l'hexaéthylbenzène.^{4,5}

Tableau III.VII: Les angles de torsion formés par les bras tectoniques du tecton **T4** avec le plan du noyau benzénique central. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)

Angle de torsion ($^\circ$)	
C(3)-C(2)-C(13)-O(1)	-90.9(5)
C(1)-C(2)-C(13)-O(1)	85.2(5)
C(5)-C(6)-C(23)-O(2)	88.9(7)
C(1)-C(6)-C(23)-O(2)	-95.1(7)
C(5)-C(4)-C(33)-O(3)	-87.7(6)
C(3)-C(4)-C(33)-O(3)	88.8(6)

L'association des diaminotriazines par ponts hydrogène conduit à l'état solide à une organisation où chaque unité tectonique possède cinq tectons voisins avec lesquels l'unité centrale est impliquée dans un total de douze ponts hydrogène (Figure 3.21). De part le mode d'association, le voisinage tectonique peut être distingué en trois catégories : les tectons **I**, **II** et **III** représentés, respectivement, en vert, jaune et bleu dans la Figure 3.21. L'interconnectivité du tecton avec chaque type de voisin est différente de celle adoptée avec les autres voisins.

En effet, l'unité tectonique **T4** s'associe avec les deux tectons **I** par le biais de deux bras en établissant quatre ponts hydrogène. Les sites adhésifs s'associent selon le motif de reconnaissance face à face des diaminotriazines (Tableau III.VIII, Figure 3.22). Pour chaque association, les deux liens hydrogène sont de la même longueur. Les diaminotriazines qui se reconnaissent se trouvent dans des plans parallèles.

Tableau III.VIII: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins **I** et le tecton **T4**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(14)-H(14A)	N(12)	0.86	2.23	3.070(11)
N(9)-H(9A)	N(7)	0.86	2.20	3.036(14)

L'association de l'unité tectonique **T4** avec le tecton de type **II** se fait selon le motif de reconnaissance face à côté des diaminotriazines mettant en jeu quatre liens hydrogène (Tableau III.IX, Figure 3.24). Ainsi deux bras du tecton central reconnaissent deux autres bras du même tecton **II** formant ainsi une boucle fermée sous la forme d'un carré déformé. Les deux associations sont équivalentes mais les diaminotriazines qui se reconnaissent ne sont pas parallèles.

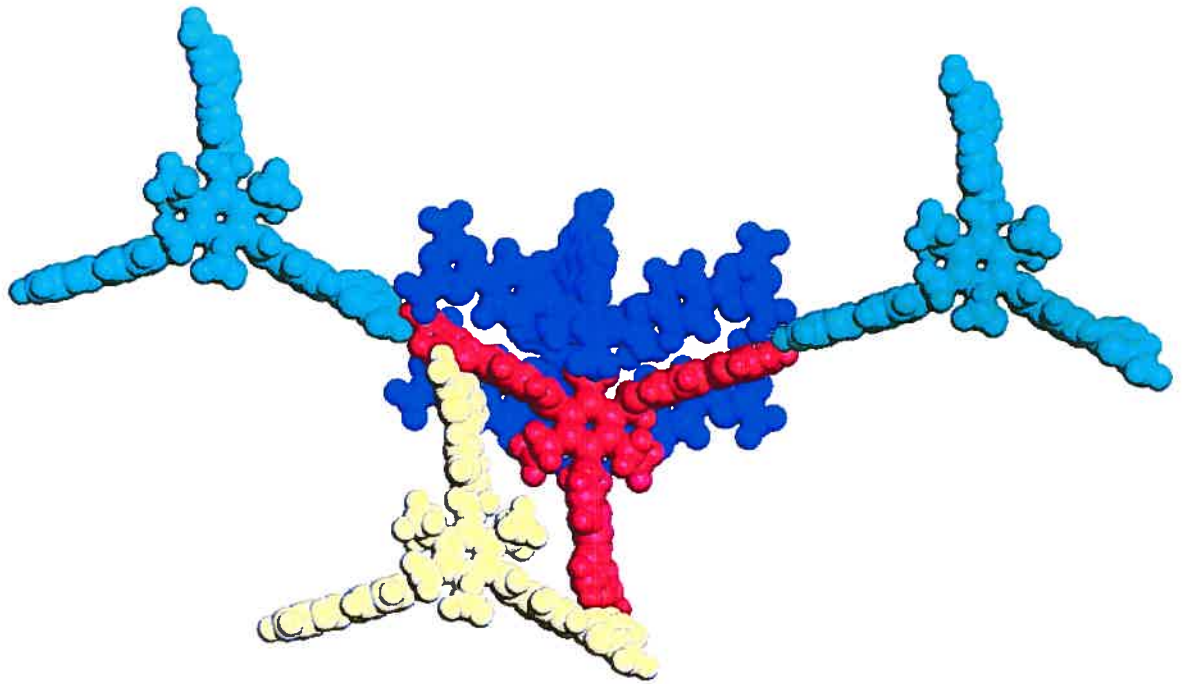
Tableau III.IX: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins **II** et le tecton **T4**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(4)-H(4A)	N(13)	0.86	2.24	3.093(13)
N(15)-H(15A)	N(2)	0.86	2.13	2.969(13)

L'unité tectonique lie finalement les deux tectons **III** en établissant quatre ponts hydrogène. Chaque diaminotriazine du tecton s'associe avec les deux tectons **III** en impliquant deux motifs de reconnaissance : une association entre l'hydrogène du groupement NH₂ et un azote du noyau triazinyle et une deuxième association qui implique deux groupements NH₂, l'un comme donneur de ponts hydrogène et l'autre comme accepteur. L'unité tectonique centrale est ainsi prise en sandwich entre deux tectons de type **III** (Tableau III.X, Figure 3.24).

Tableau III.X: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre les voisins **III** et le tecton **T4**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 3.20 et l'Annexe A5.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(9)-H(9B)	N(12)	0.86	2.70	3.329(11)
N(14)-H(14B)	N(10)	0.86	2.57	3.338(12)



Y
L₂

Figure 3.21: Représentation selon la diagonale *ac* de l'interconnectivité du 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) avec cinq voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Les tectons voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central.

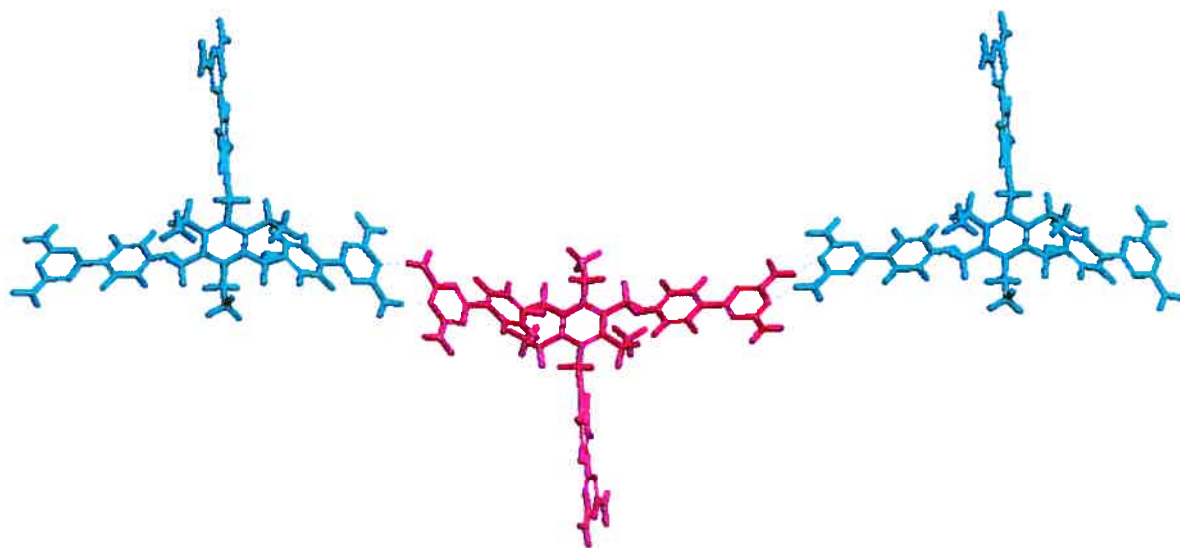


Figure 3.22: Vue selon l'axe *b* montrant le mode d'association face à face des deux diaminotriazines reliant le tecton **T4** représenté intégralement par le rouge avec deux tectons voisins de type **I** représentés en vert. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

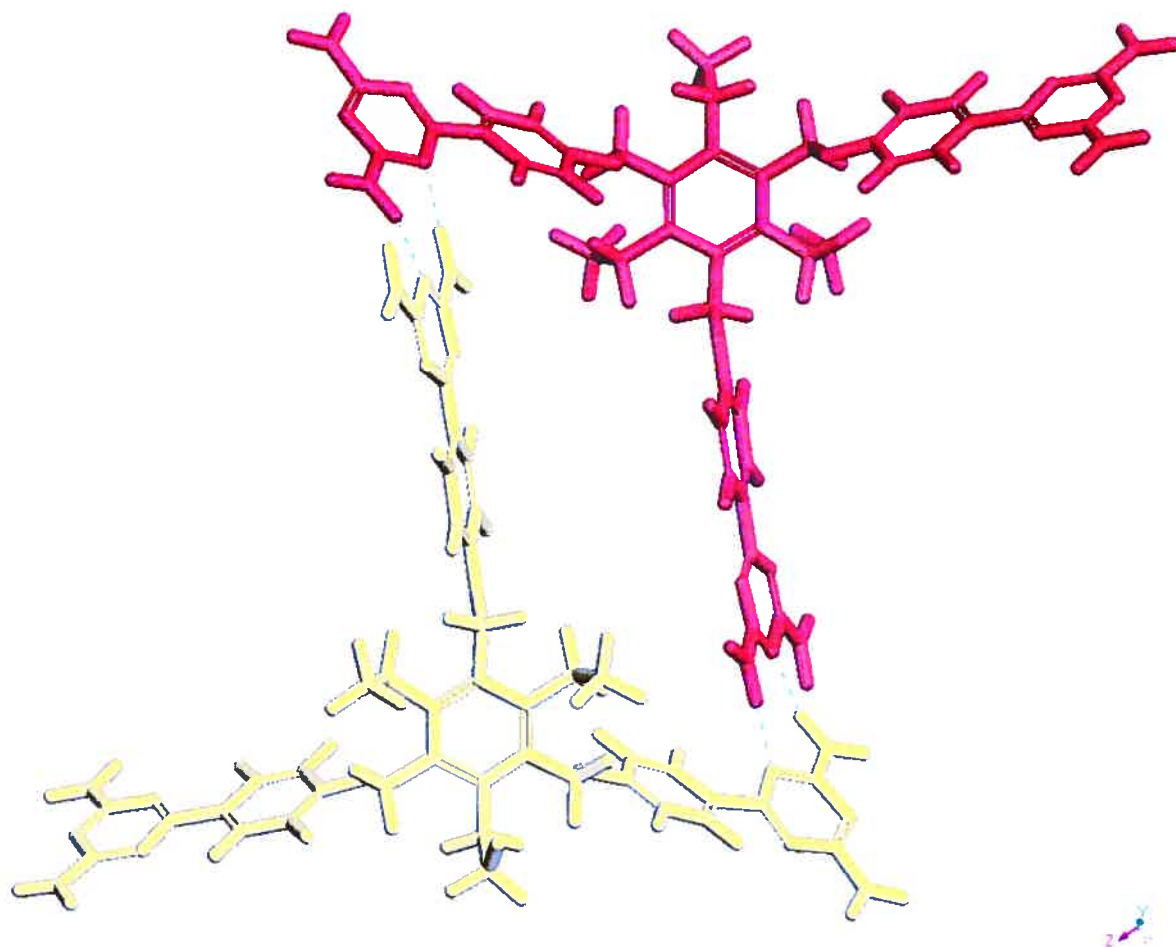


Figure 3.23: Vue selon l'axe *b* montrant la double association face à côté des deux diaminotriazines entre le tecton **T4** représenté intégralement par le rouge et un tecton voisin de type **II** représenté en jaune. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

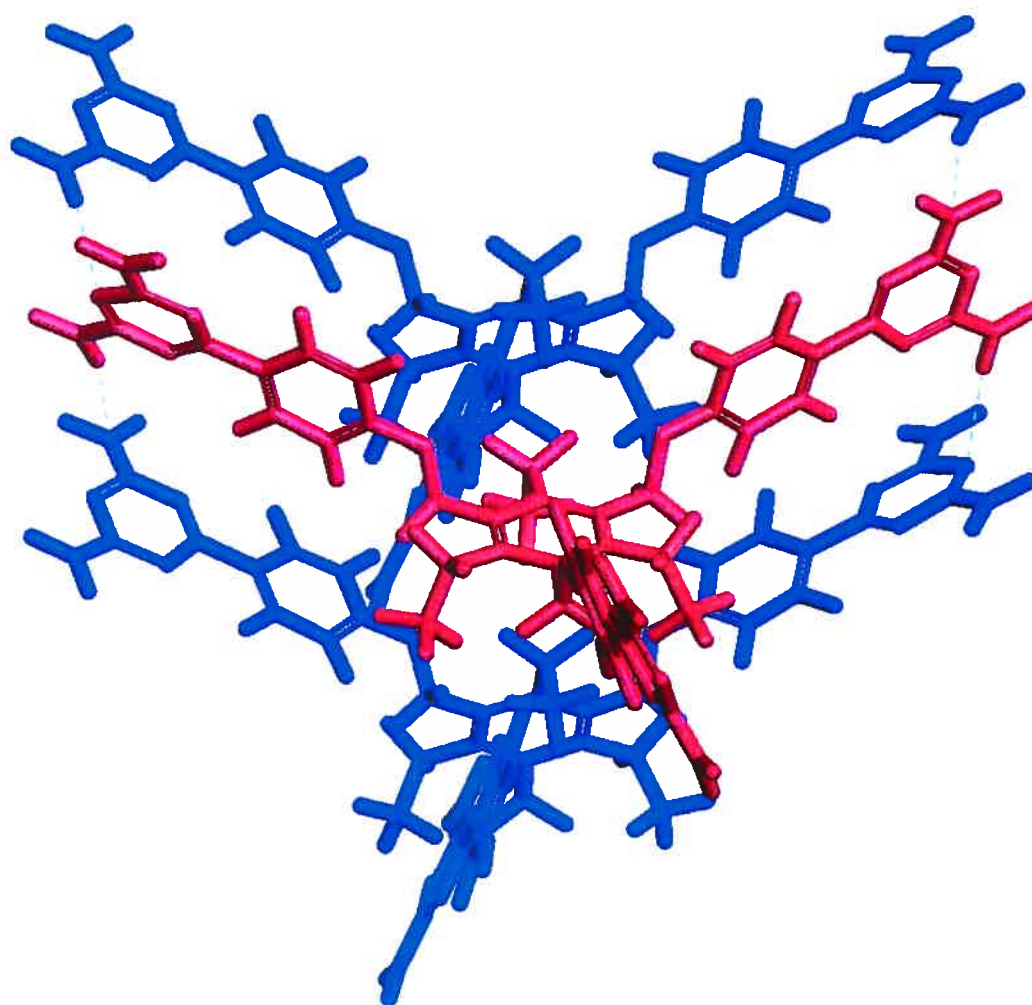


Figure 3.24: Vue selon la diagonale *ac* montrant l'association du tecton **T4** représenté intégralement par le rouge avec deux tectons voisins de type **III** représentés en bleu mettant en jeu quatre liaisons hydrogène. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Pour mieux analyser l'architecture obtenue par cristallisation du tecton **T4** et simplifier la complexité de l'interconnectivité existante entre les sous-unités tectoniques, on va considérer dans un premier temps uniquement les interactions qui unissent le tecton central aux voisins de type **I** et **II** et on ne tiendra pas compte des liens hydrogène latéraux établis avec les tectons **III** (Figure 3.21).

Dans ces conditions, les tectons s'autoassocient pour former une succession de couches bidimensionnelles non-planaires parallèles au plan *ac* (Figure 3.25, Figure 3.26). Les tectons s'organisent au sein du feuillet en formant avec leurs trois voisins des cycles à six membres en forme de chaise déformée comme le montre la Figure 3.27 où chaque tecton est remplacé par le barycentre de son noyau aromatique central. Les distances entre deux tectons voisins sont de 16.8(6) Å et 26.5(9) Å.¹² Ce système de couches parallèles est traversé par un autre système équivalent. L'édifice tectonique se compose ainsi de deux systèmes de réseaux qui s'interpénètrent, représentés en rouge et bleu dans la Figure 3.28. La distance séparant deux couches parallèles successives (rouges par exemple) est de l'ordre de 9.0(7) Å alors qu'elle est de l'ordre de 6.2(6) Å entre deux couches successives non-parallèles qui s'interpénètrent (rouge et bleu).

Finalement, les liaisons hydrogène latérales viennent assurer la connexion entre les deux systèmes de réseaux. Elles lient ainsi les tectons des couches qui se croisent (Figure 3.29, Figure 3.30.). Le réseau obtenu est tridimensionnel et poreux et il possède des canaux parallèles selon l'axe *b* (Figure 3.31). Les canaux présentent deux tailles et formes différentes. Leurs dimensions respectives sont d'environ 10 Å par 10 Å et 10 Å par 4 Å. La représentation en relief négatif des cavités symbolisée par la trajectoire du centre d'une sphère de diamètre 6.2 Å le long des canaux présents dans la structure, rend bien compte du volume libre.¹⁵ Ces canaux sont occupés par les molécules de solvants et représentent 60% du volume de l'édifice supramoléculaire (Figure 3.32).¹⁸

Les cavités sont remplies de molécules invitées qui proviennent du milieu de cristallisation. Les molécules invitées sont désordonnées et n'ont pas pu être localisées complètement par l'étude cristallographique, mais elles ont pu être estimées par RMN ¹H en solution. En effet, il s'est avéré que la structure tridimensionnelle est un complexe

d'inclusion de composition approximative de $T4 \cdot 4DMSO \cdot nH_2O$ et que le toluène est absent de l'assemblage.¹⁷

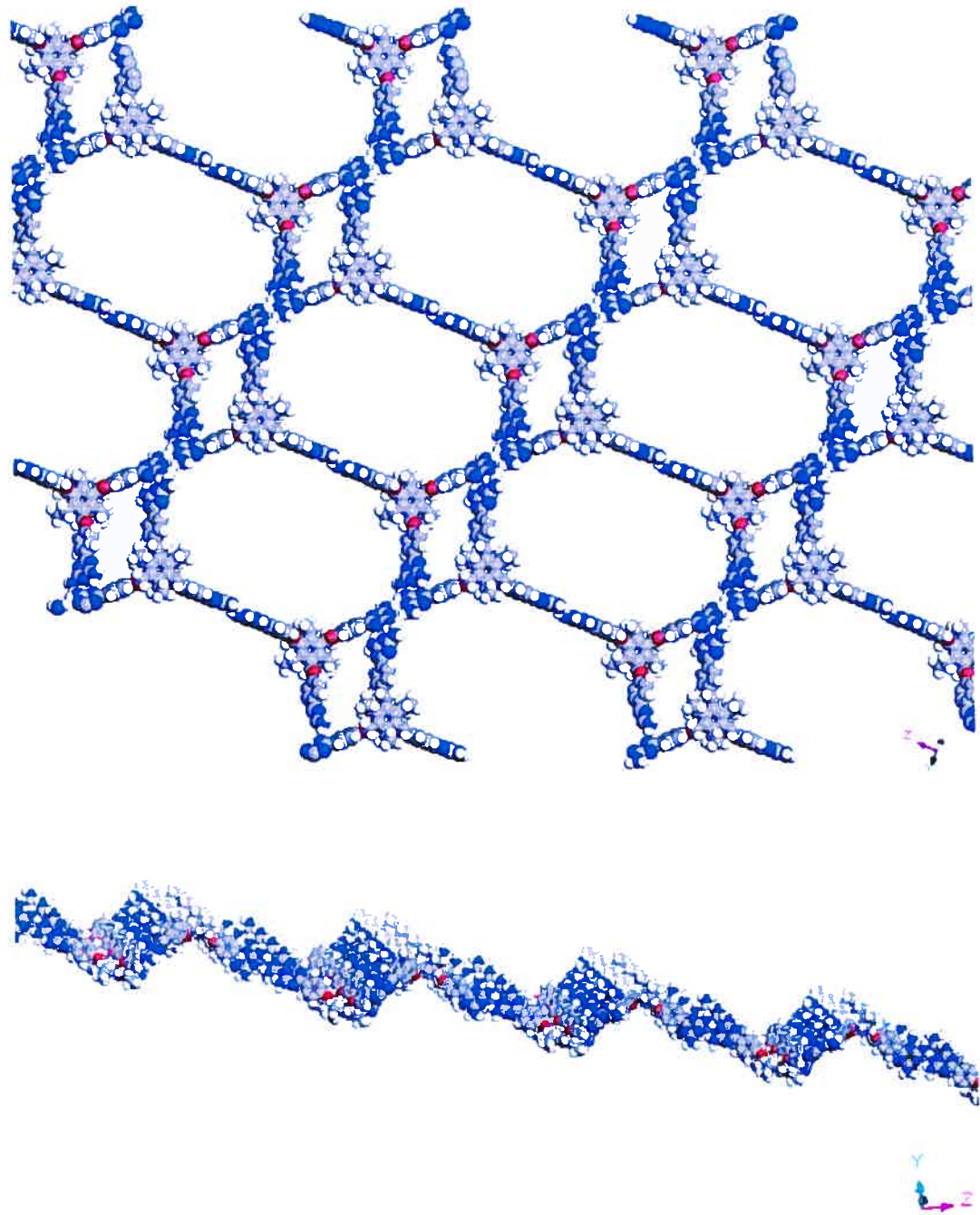


Figure 3.25: Représentations selon deux axes différents montrant l'organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris.

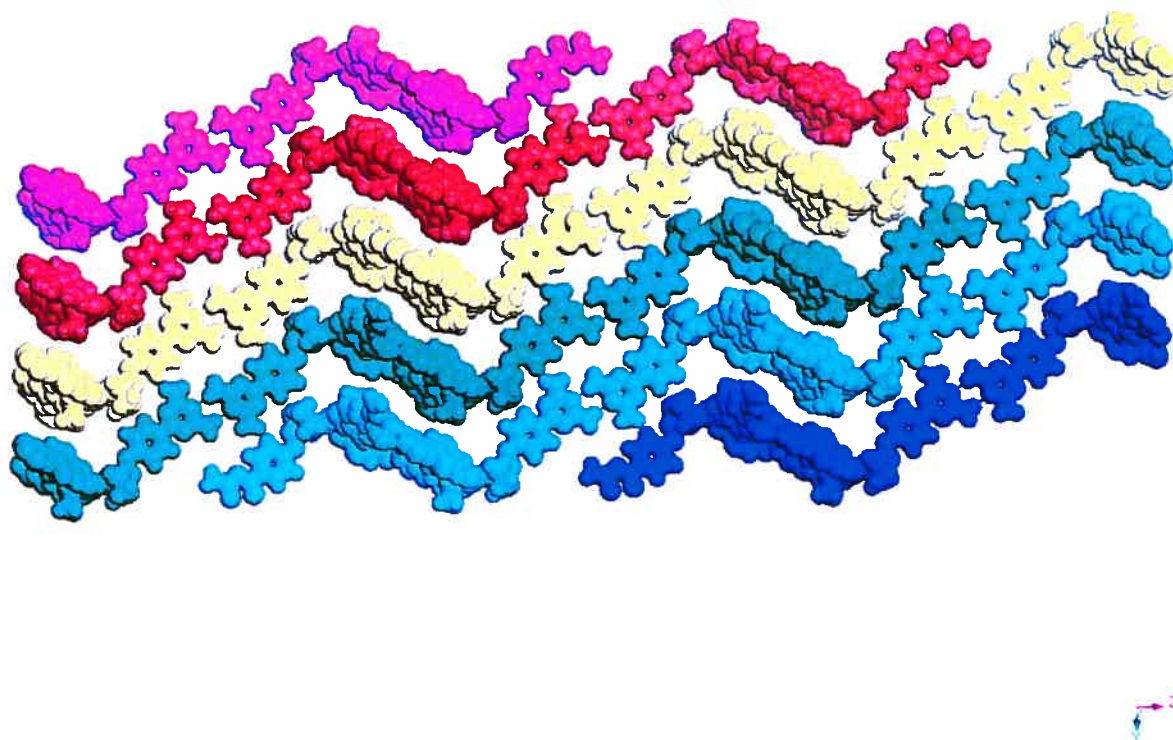


Figure 3.26: Représentation selon l'axe a de six couches parallèles non-planaires du même système de réseaux et distinguables par des couleurs différentes de la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales.

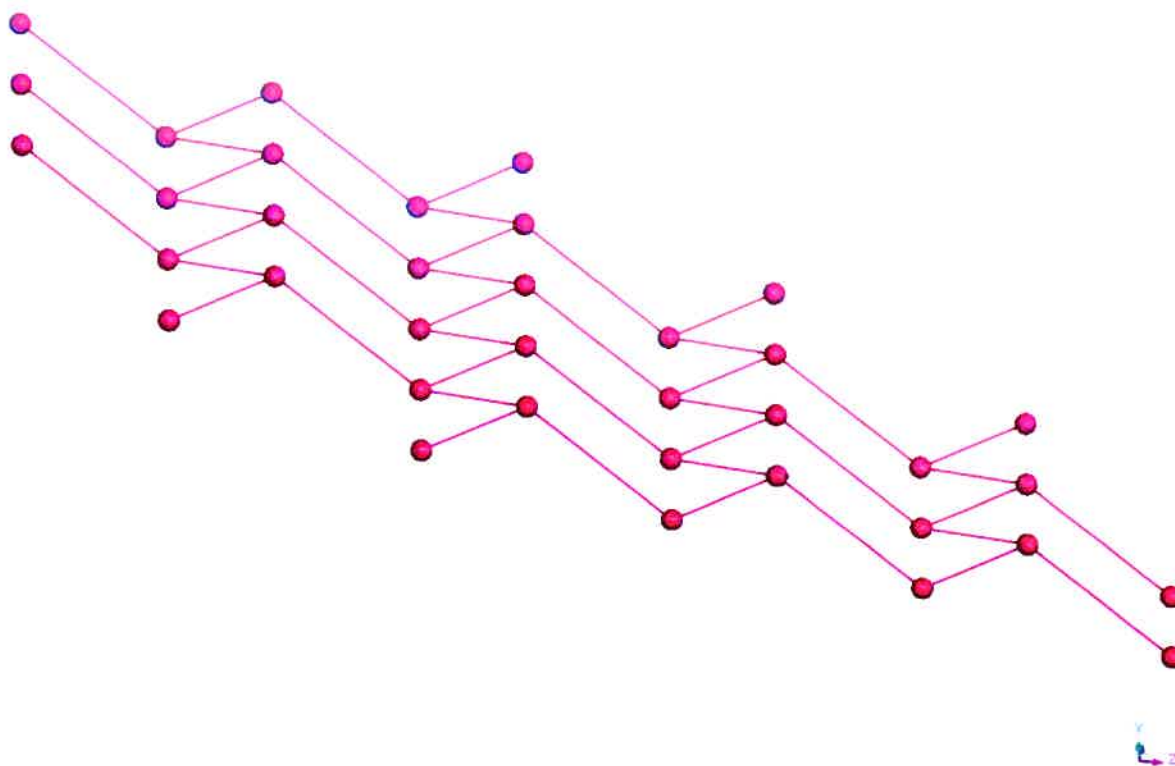


Figure 3.27: Représentation de l'organisation en cycle à six en forme de chaise au niveau d'une couche formée par association des tectons 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Le réseau est obtenu en reliant par des liaisons continues les barycentres, représentés par une sphère, des noyaux benzéniques centraux des tectons qui s'associent.

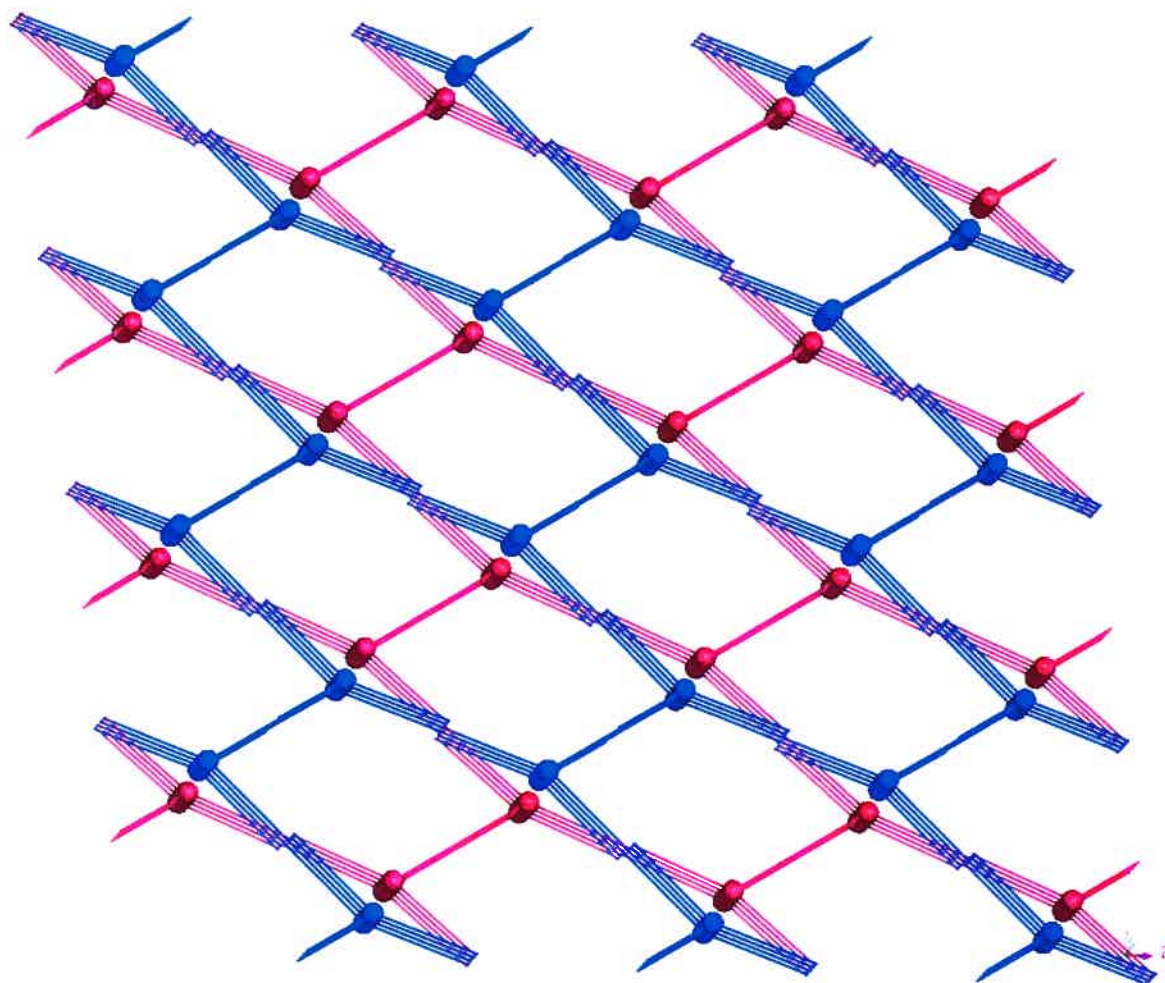


Figure 3.28: Représentation selon l'axe *b* des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont est constitué la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) en ne tenant pas compte des liaisons hydrogène latérales. Par mesure de clarté, les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central.

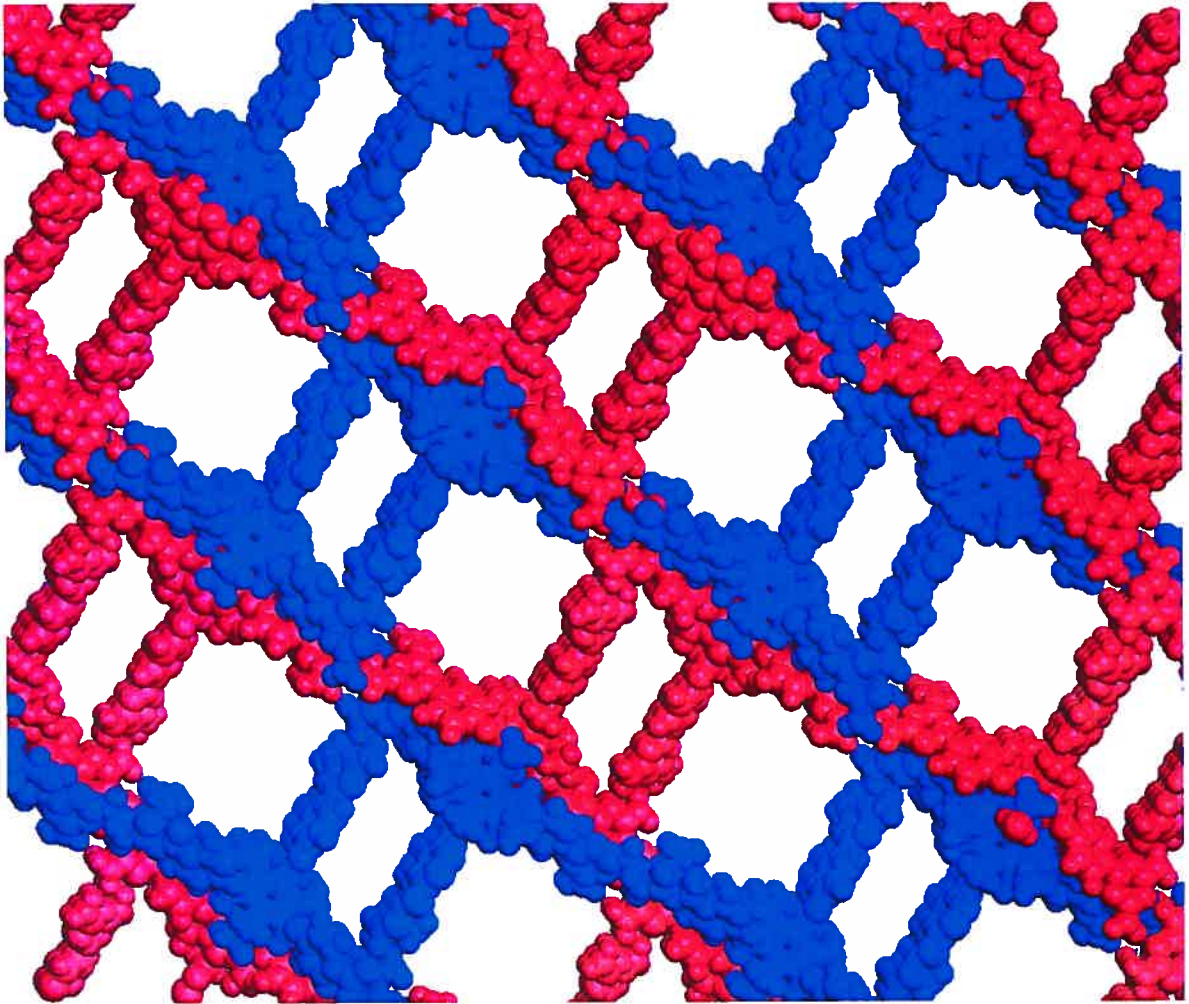


Figure 3.29: Représentation selon l'axe *b* des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont est constituée la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4). Par mesure de clarté, les molécules invitées ont été omises.

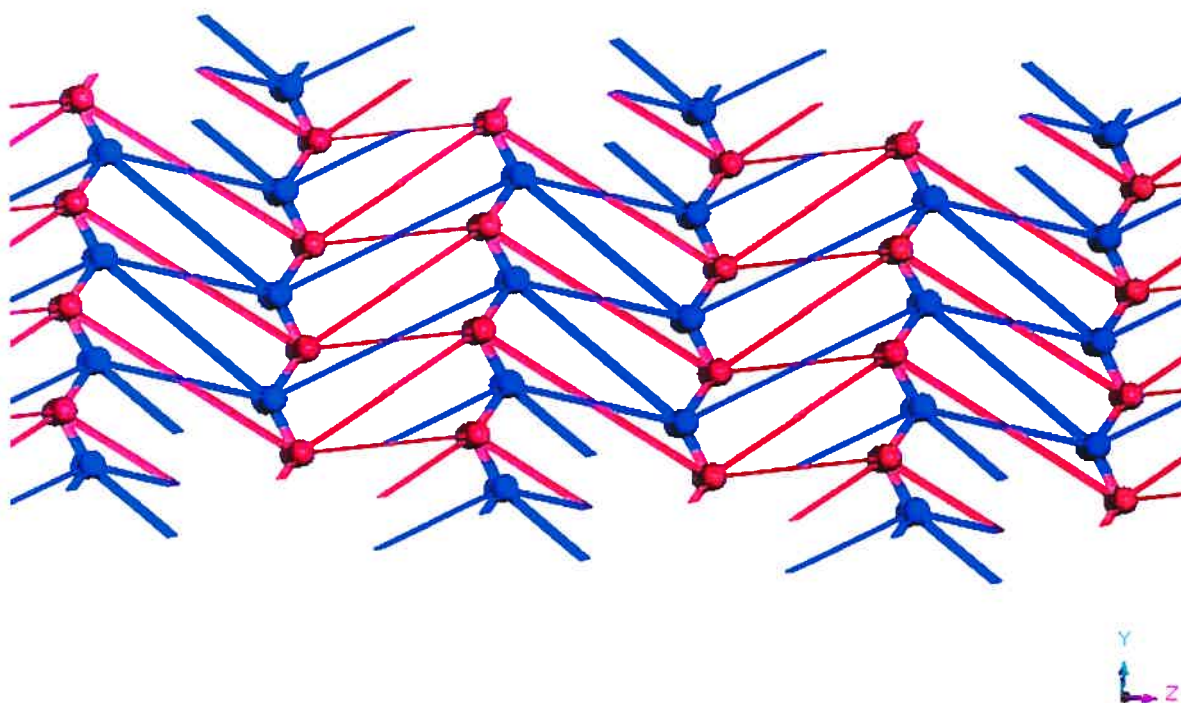


Figure 3.30: Représentation selon l'axe a des deux systèmes de réseaux présentés par des couleurs différentes (rouge et bleu) dont est constituée la structure cristalline du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4). Par mesure de clarté, les tectons ont été remplacés par le barycentre de leur noyau aromatique central. Le diamètre de la sphère est arbitraire.

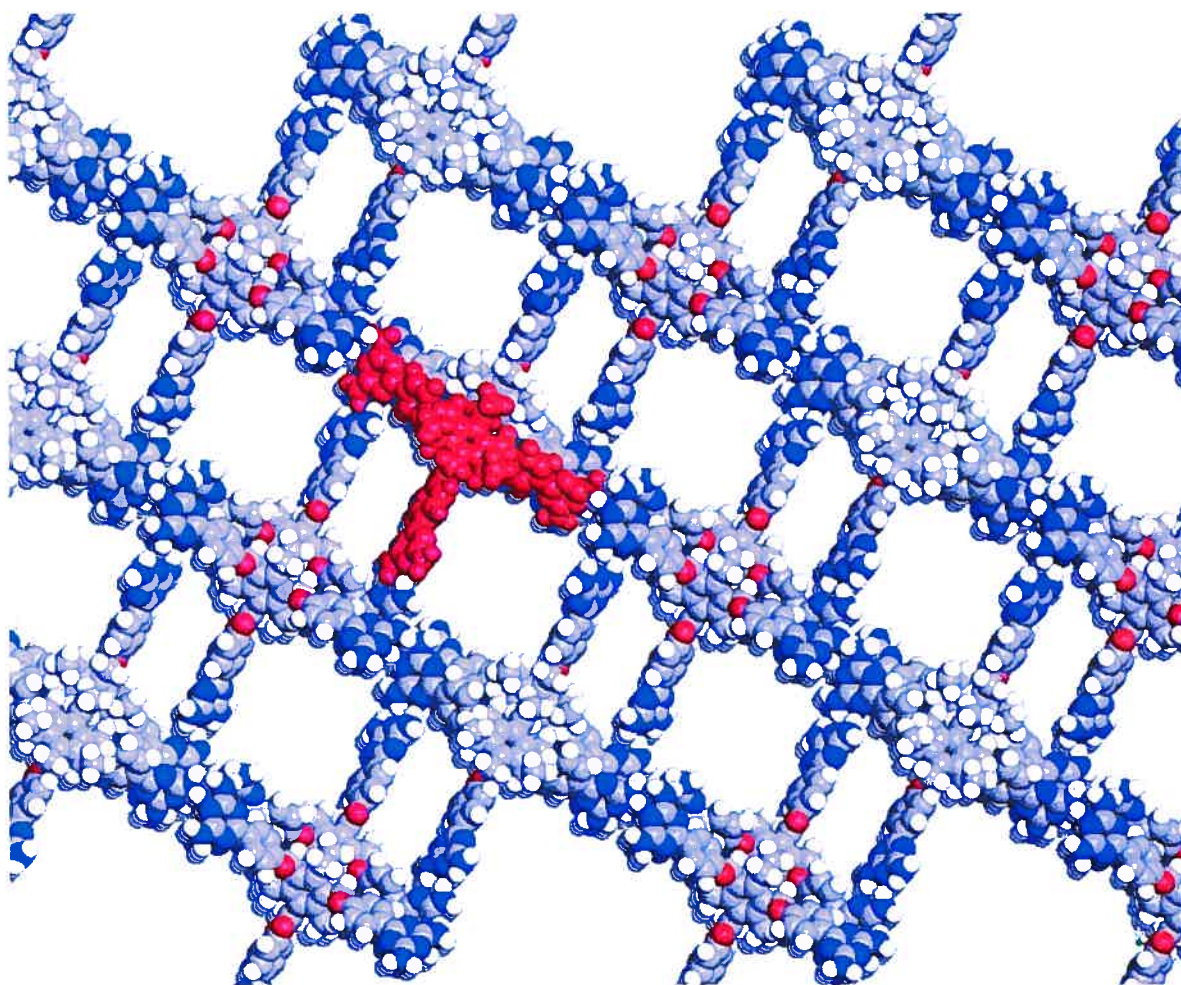


Figure 3.31: Représentation selon l'axe b du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) dans un mélange DMSO et toluène. Une unité tectonique est représentée intégralement en rouge. Pour les autres tectons, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris.

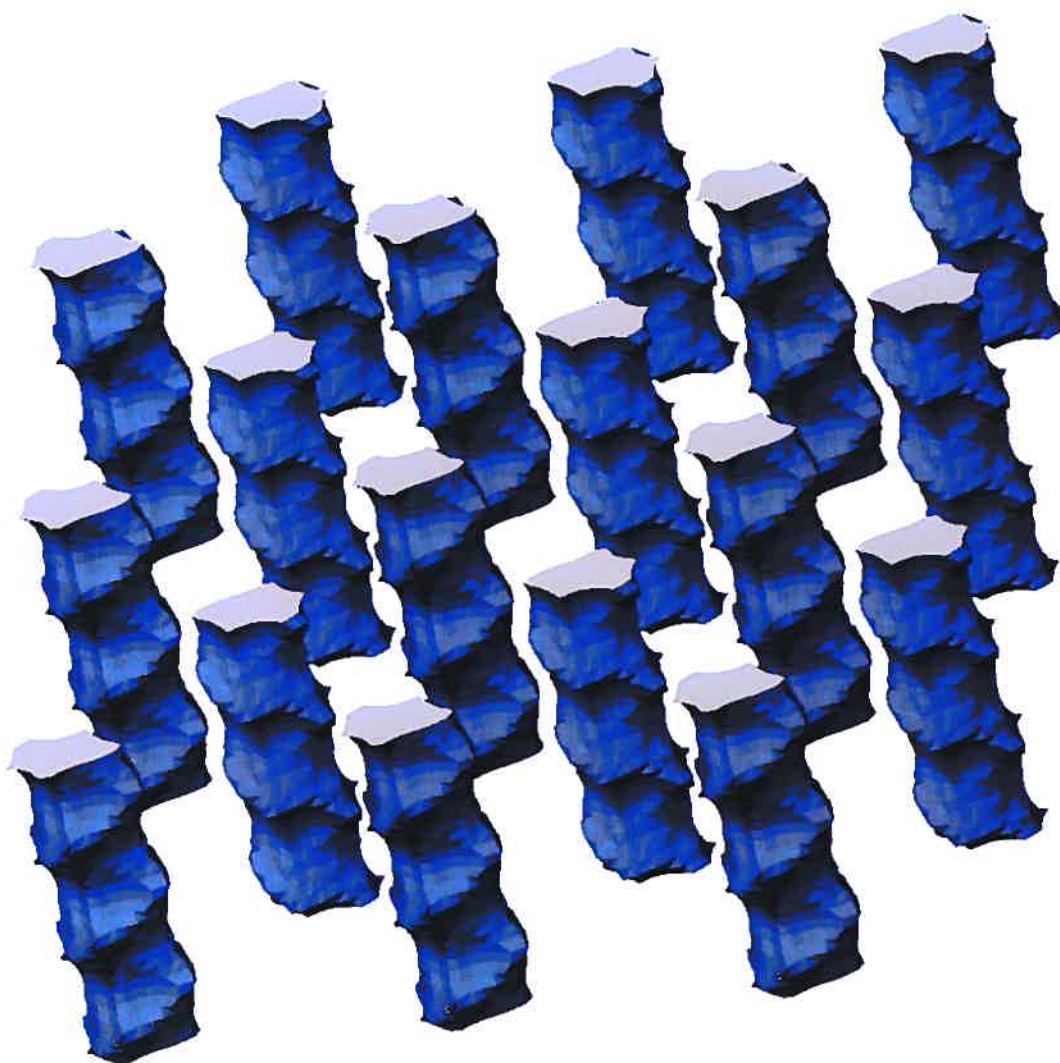


Figure 3.32: Représentation selon l'axe c des cavités en relief négatif, accessibles par une sphère de 6.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton 1,3,5-[4-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy-méthyl]-2,4,6-triéthylbenzène (T4) dans un mélange DMSO et toluène.¹⁵

3.5 Conclusion :

La synthèse et la cristallisation des tectons trigonaux **T3** et **T4** a permis la génération de nouvelles architectures en tectonique moléculaire. Le tecton **T4** adopte à l'état solide la conformation *ababab*, ce qui oriente ses trois bras tectoniques portant les sites adhésifs à se trouver du même côté par rapport au plan du noyau benzénique central. L'association par ponts hydrogène des diaminotriazines du tecton **T4** a conduit à l'état solide à une organisation dans laquelle cette préférence conformationnelle est respectée. Le matériau obtenu possède une architecture tridimensionnelle qui permet l'inclusion de molécules de DMSO et d'eau alors que les molécules de toluène présentes aussi lors de la cristallisation sont exclues. Les molécules invitées occupent ainsi 60% du volume total du solide cristallin. Le matériau ainsi généré par l'association du tecton trigonal **T4** est plus poreux que les zéolites où la porosité ne dépasse pas 50% dans les systèmes classiques.²⁰

Contrairement au tecton **T4**, le tecton **T3** n'adopte pas la conformation "*ababab*" en cristallisant, ce qui peut être expliqué par l'effet moins dirigeant des groupements méthyles par rapport aux groupements éthyles du tecton **T4**. L'association des tectons **T3** par liaisons hydrogène par le biais de ses diaminotriazines conduit à un agencement bien particulier en tectonique moléculaire. En effet, les tectons **T3** s'organisent en deux types d'unités tectoniques possédant chacun une interconnectivité distincte. Les deux familles de tecton **T3** s'associent et s'agencent pour édifier un réseau tectonique poreux. L'édifice moléculaire obtenu est un complexe d'inclusion qui renferme aussi des molécules de DMSO et d'eau comme dans le cas du tecton **T4**. Le réseau généré par le tecton **T3** est moins poreux (44%) que celui formé par le tecton **T4** (60%).

Si l'assemblage diffère dans les deux réseaux, il reste néanmoins gouverné par les interactions associatives des diaminotriazines. Cette association favorise un empilement non-compact. Les deux tectons ont conduit à des réseaux tridimensionnels poreux retenus par les ponts hydrogène même si la géométrie au niveau de l'unité tectonique est bien différente dans les deux structures.

3.6 Bibliographie

Chapitre 3

- 1- a) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696. b) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1219. c) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chemistry* **1995**, *6*, 171. d) Vaillancourt, L. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 1997. e) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535. f) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.
- 2- a) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737. b) Dumas, L. *Thèse de Maitrise*, Université de Montréal, 2002. c) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, en cours de publication. d) Fournier, J.-H. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, 2003.
- 3- a) Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240. b) Laliberté, D.; Maris, T.; Sirois, A.; Wuest, J. D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4787. c) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, en cours de publication. d) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2003**, en cours de publication. e) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, en cours de publication.
- 4- a) Abouderbala, L. O.; Boutelle, M. G.; Cragg, P. J.; Fabre, M.; Belcher, W. J.; Wallace, K. J. *Chem. Commun.* **2002**, 358. b) Tam-Chang, S.; Stehouwer, J. S.; Hao, J. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 334. c) Hartshorn, C. M.; Steel, P. J. *Chem. Commun.* **1997**, 541. d) Walsdorff, C.; Saak, W.; Pohl, S. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1997**, 1857. e) Walsdorff, C.; Saak, W.; Haase, D.; Pohl, S. *Chem. Commun.* **1997**, 1931. f) Walsdorff, C.; Saak, W.; Haase, D.; Pohl, S. *J. Chem. Res.* **1996**, 282. g) Hoskins, B. F.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2752. h) Stack, T. D.; Hou, Z.; Raymond, K. N. *Inorg. Chem. Acta* **1997**, *263*, 341. i) MacNicol, D. *Comprehensive Supramolecular Chemistry, Vo. 6*, **1996**, Oxford, Pergamon. j) Stack, T. D.; Weigel, J. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3745.
- 5- a) Iverson, D. J.; Hunter, G.; Blount, J. F.; Damewood, J. R., Jr.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6073. b) Hunter, G.; Blount, J. F.; Iverson, D. J.; Damewood, J. R., Jr.; Mislow, K. *Organometallics* **1981**, *1*, 448. c) Hounshell, W. D.; Iroff, L. D.; Iverson, D. J.; Mislow, K. *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 65. d) MacNicol, D.; Malinson, P. R. *Chem. Commun.* **1985**, 1649. e) Kiway, K. V.; Siegel, J. S. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3615.
- 6- Szabo, T.; O'Leary, B. M.; Rebek, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 3410.

- 7- Stack, T. D.; Hou, Z.; Raymond, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6466.
- 8- a) Bisson, A. P.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2340.
b) Metzger, A.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 911.
c) Metzger, A.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 862.
- 9- Komiyama, M.; Kina, S.; Matsumura, K.; Sumaoka, J.; Lynch, V. M.; Anslyn, E. V. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13731.
- 10- Sträter, N.; Lipscomb, W. N.; Klabunde, T.; Krebs, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2024.
- 11- Van der Made, A. W.; Van der Made, R. H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262.
- 12- La distance a été estimée à l'aide du logiciel Materials Studio.¹³
- 13- Accelrys (2002). Material Studio 2.2. Accelrys Inc., 9685 Scranton Rd. San Diego, CA. 92121.
- 14- a) Batten, S. R. *Cryst. Eng. Commun.* **2001**, *18*, 1. b) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *34*, 1460.
- 15- La représentation des cavités a été générée à l'aide du logiciel ATOMS.¹⁶
- 16- ATOMS, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; www.shape-software.com.
- 17- Le nombre exact des molécules d'eau n'a pas pu être déterminé par cette méthode.
- 18- La porosité a été estimée à l'aide du logiciel PLATON.¹⁹
- 19- a) Spek, A. L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
- 20- Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, 1978. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; John Wiley and Sons: New York, 1974. Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites, Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1985. Gould, F. R. *Molecular Sieve Zeolites-I*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1971. Mumpton, F. A. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of American Short Course Notes, Vol 4, 1977. Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. N.; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, 1992.

Chapitre 4

RÉSEAUX TECTONIQUES CHIRAUX

4.1 Introduction:

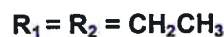
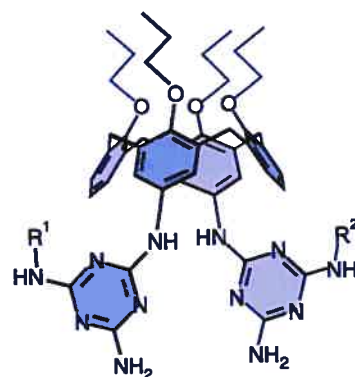
Le domaine des matériaux poreux connaît un grand développement vu toutes leurs applications possibles comme tamis moléculaires et dans la catalyse hétérogène. Dans ce domaine, les matériaux poreux moléculaires occupent une place importante parce qu'il est possible de modifier leurs caractéristiques et d'incorporer des nouvelles propriétés simplement en modifiant les composantes moléculaires individuelles. Cette possibilité revêt toute son importance quand il s'agit de la propriété de la chiralité. En effet, l'obtention de solides poreux chiraux offre la possibilité de différencier les molécules invitées à l'intérieur de ces matériaux non pas uniquement sur des critères de taille, charge ou fonctionnalité mais surtout au niveau de la configuration de la molécule invitée. Ces matériaux chiraux seraient capables de discriminer une molécule chirale de son image miroir. L'obtention de tels solides nécessite une construction supramoléculaire impliquant un agencement non symétrique des composantes moléculaires dans l'assemblage non covalent.

La chiralité supramoléculaire est abondante dans les systèmes biologiques, par exemple dans la double hélice de l'ADN et la triple hélice du collagène. Ces structures sont stabilisées par des ponts hydrogène inter-brins et leur hélicité est déterminée par la configuration des centres chiraux des nucléotides et des peptides. Profitant de la présence de la chiralité au sein des systèmes biologiques, certaines techniques impliquant les protéines ont permis d'obtenir des matériaux chiraux hautement poreux. Par exemple, la réticulation covalente des enzymes cristallines par diffusion des réactifs à l'état solide a conduit à des matériaux appelés *cross-linked enzyme crystals (CLECs)* ou plus généralement *cross-linked protein crystals (CLPCs)*.¹ Ces matériaux présentent une bonne stabilité mécanique malgré leur haut degré de porosité et ils ont été utilisés avec succès

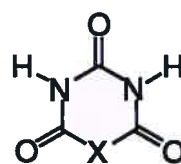
comme catalyseurs dans la synthèse péptidique et dans la formation de la liaison carbone-carbone.^{2,3,4}

Si les scientifiques continuent à exploiter les possibilités que présentent les systèmes biologiques en les étudiant et en les modifiant, les chimistes s'en inspirent surtout pour construire de nouvelles architectures chirales. Ainsi, plusieurs groupes de recherche s'intéressent à la construction des assemblages présentant une chiralité supramoléculaire en solution ou à l'état solide.^{5,6,7}

Par exemple, le groupe de Timmerman et Reinhoudt a montré que grâce à un judicieux design, il est possible de générer un système supramoléculaire chiral.^{8,9} Ils ont étudié l'association du calixarène **4.1** comportant deux noyaux mélamine avec l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (**4.2**). Ils se sont inspirés des études faites sur la grande complémentarité qui existe entre les dérivés de la mélamine et ceux de l'acide cyanurique (Figure 4.1).^{10,11}



4.1



4.2

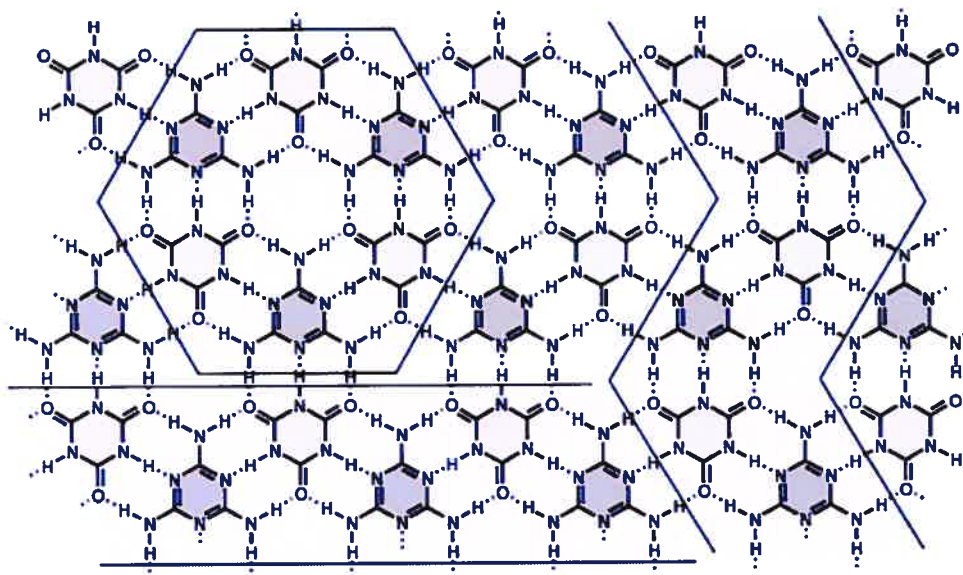


Figure 4.1: Formation de rosette infinie par association de la mélamine et de l'acide cyanurique prédite par Whitesides et collaborateurs.¹⁰ Les trois motifs d'association (en rosette, ruban linéaire et zigzag) sont représentés en gris.

Il est possible de prédire, pour l'association d'une mélamine disubstituée avec l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (**4.2**), la formation d'un assemblage cyclique fini de type rosette (Figure 4.2). Effectivement, le mélange contenant le calixarène **4.1** et l'acide **4.2** dans un rapport 1 à 2 respectif dans le chloroforme a conduit à l'association en solution de trois molécules du calixarène **4.1** avec six molécules de l'acide **4.2** (Figure 4.3). L'assemblage est induit par la formation de trente-six ponts hydrogène permettant la formation de deux rosettes parallèles. Du fait que les deux groupes mélamine portés par le même calixarène adoptent une conformation décalée et non éclipsée, l'arrangement est chiral. En effet, deux orientations sont possibles pour l'assemblage et conduisent chacune à un énantiomère distinct. Quand les deux groupes mélamine sont orientés dans le sens d'une aiguille d'une montre, l'énantiomère *P* est obtenu alors que dans le cas de l'orientation contraire, l'énantiomère *M* est formé.¹³ L'assemblage final est racémique et composé des deux énantiomères à parts égales.

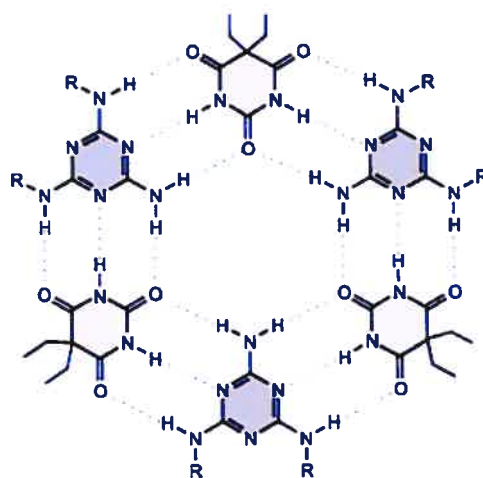


Figure 4.2: Assemblage en rosette finie de l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (4.2) avec une mélamine disubstituée.

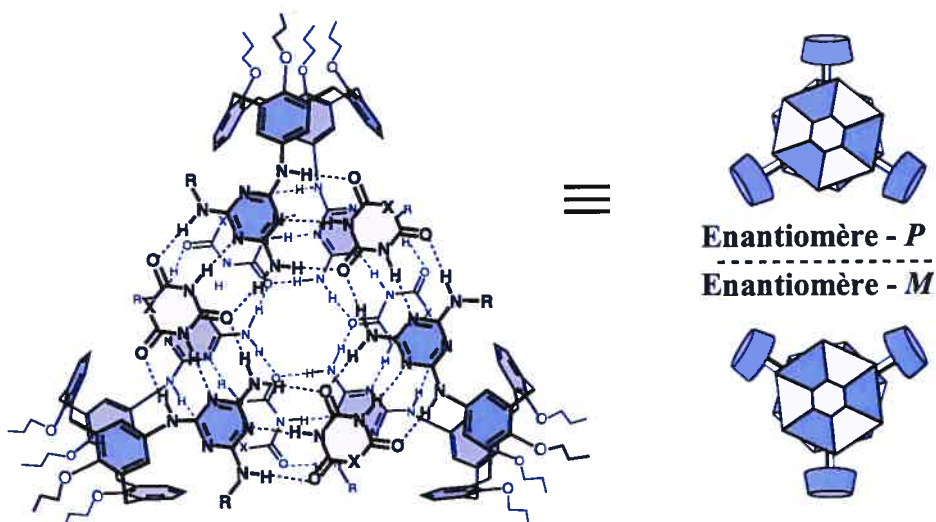
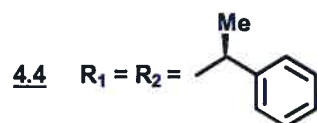
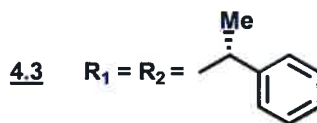
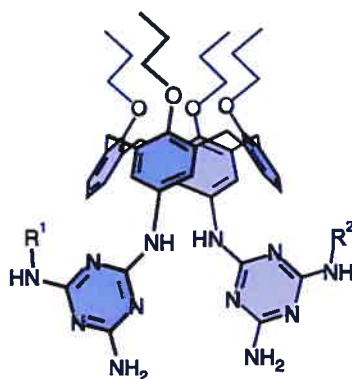
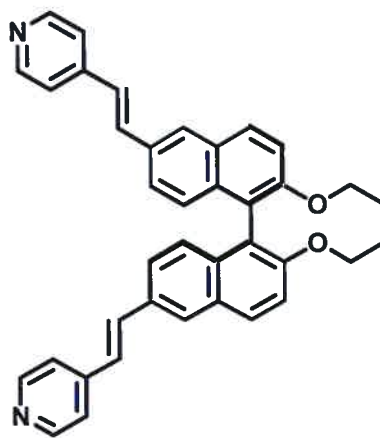


Figure 4.3: Association en double rosette de l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (4.2) et le calixarène 4.1 conduisant à l'obtention des deux énantiomères *P* et *M*.^{8,9}

En 1999, Timmerman, Reinhoudt et al. ont rapporté une étude de l'interaction du calixarène **4.3**, contenant deux groupes (*R*)-phényléthylamine portés par les groupes mélamine à la place du calixarène **4.1** achiral, avec l'acide 5,5-diéthylbarbiturique (**4.2**). Cette interaction conduit en solution à un assemblage chiral énantiomériquement pur.¹⁴ En effet, l'association a conduit comme prévu à la formation d'un assemblage fini de type double rosette comme dans le cas du calixarène **4.1** où les deux groupes triazinyles adoptent une conformation décalée au niveau de chaque calixarène. Vu que le calixarène est chiral, les deux orientations possibles des groupes mélamine ne conduisent pas à une paire d'énantiomères mais plutôt à un couple de diastéréoisomères *P* et *M*. Les auteurs ont montré que seul le diastéréoisomère *M* a été formé. De la même manière, l'assemblage ne contenant que le diastéréoisomère *P* est obtenu à partir du calixarène **4.4** portant la (*S*)-phényléthylamine. Ainsi en utilisant cette stratégie, Timmerman, Reinhoudt et al. ont pu construire des assemblages supramoléculaires chiraux énantiomériquement purs en solution. Ils continuent actuellement à étudier les différentes possibilités qu'offrent de tels systèmes pour la reconnaissance et la sélectivité vis à vis des molécules chirales notamment pour la séparation de mélanges racémiques de certains acides carboxyliques.¹⁵



Un autre exemple de l'intérêt que porte la communauté scientifique aux assemblages supramoléculaires chiraux et plus particulièrement à ceux qui conduisent à des matériaux poreux chiraux est traduit par les travaux de Lin et ses collaborateurs.¹⁶ Ces derniers se sont intéressés à la construction de différents édifices organométalliques en utilisant des dérivés du binaphtol. Récemment, Lin et al. ont publié une étude dans laquelle ils rapportaient le design et la synthèse de deux matériaux poreux et chiraux.¹⁷ Ils ont montré que le ligand **4.5** énantiomériquement pur de configuration *S* est capable de complexer les ions de nickel pour conduire au complexe organométallique de composition $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.5})] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

**4.5**

L'étude cristallographique montra que chaque molécule **4.5** complexe par le biais de ses deux groupes pyridine un atome de nickel pour conduire à une chaîne infinie qui s'empile sous la forme d'une hélice (Figure 4.4a). L'orientation de l'hélice est dictée par la configuration du binaphtol (Figure 4.4b). L'association de cinq hélices de manière parallèle permet de former un canal de type cylindrique de dimension 2 nm x 2 nm (Figure 4.4c). Chaque nanotube ainsi formé est interpénétré par quatre autres tubes pour induire une architecture tridimensionnelle infinie (Figure 4.4d). L'édifice supramoléculaire résultant est poreux et possède des canaux ouverts qui sont parallèles et chiraux. Le système possède une porosité de 45 %.

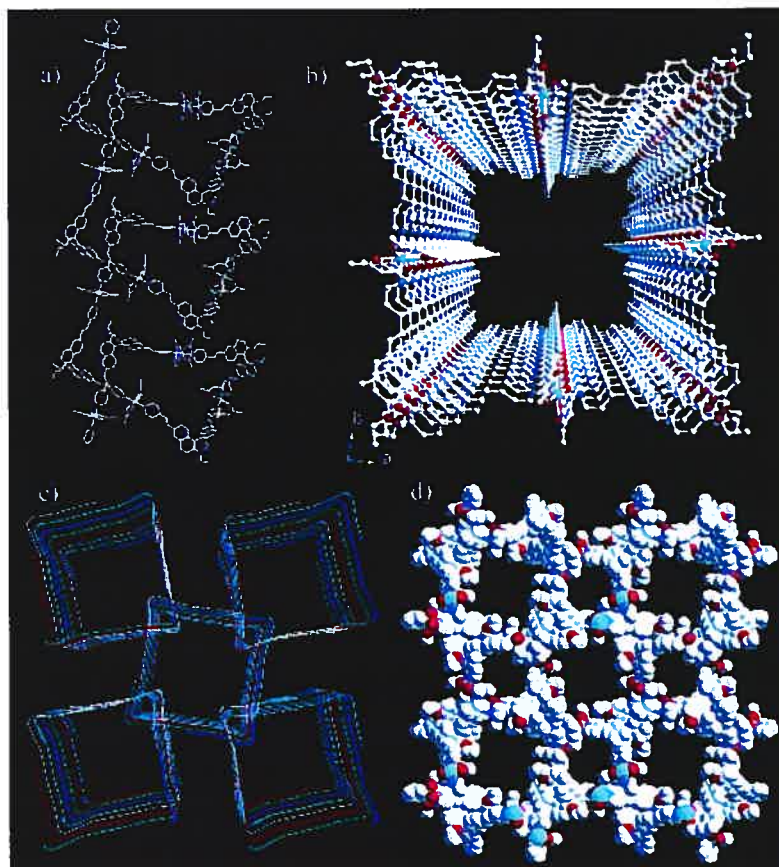
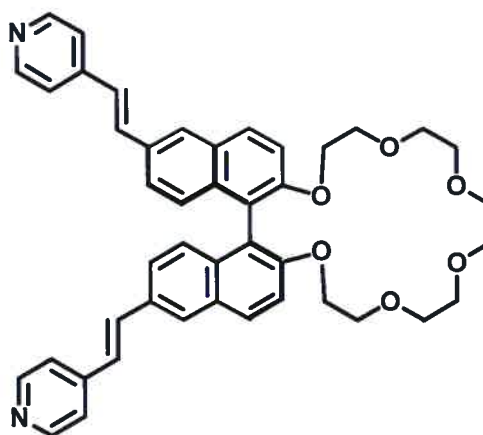


Figure 4.4: Différentes représentations du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.5})] \cdot 3\text{CH}_3\text{CN} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (voir texte ci-dessus).¹⁷

Profitant de l'emplacement du groupement éthyloxy qui pointent vers l'intérieur des cavités, Lin et ses collaborateurs ont eu l'idée de substituer les positions 1 et 1' du ligand **4.5** par d'autres groupements fonctionnels qui pourraient ainsi induire le matériau avec des nouvelles propriétés. En faisant réagir des ions de nickel avec le ligand **4.6**, analogue au composé **4.5** mais qui porte un groupe éther-couronne, ils ont obtenu le complexe $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.6})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



4.6

L'assemblage induit est analogue au premier. L'interaction entre les groupes pyridine et les atomes de nickel induit la formation d'hélices infinies dont l'orientation est contraire à celle présente dans l'assemblage du ligand 4.5 vu que le ligand 4.6 est de configuration *R* (Figure 4.5). Les hélices s'organisent en groupe de cinq de manière parallèle pour former des nanotubes qui font 2 nm x 2 nm de section (Figure 4.5a,b). Ces nanotubes s'interlacent pour former le réseau tridimensionnel chiral avec tous les groupes éther-couronne qui pointent à l'intérieur des tubes adjacents (Figure 4.5c). Le réseau présente une porosité approximative de 40 %, qui est inférieure à celle du réseau obtenu avec le ligand 4.5. Néanmoins, il présente l'avantage de posséder des canaux ouverts possédant des sites catalytiques accessibles aux molécules invitées. Lin et ses collaborateurs pourraient ainsi utiliser ces matériaux dans les procédés associés à la chimie des éthers-couronnes chiraux, notamment dans la complexation des cations ammonium comme les acides aminés protonés.¹⁸ Ils ont montré qu'ils sont capables de construire des assemblages supramoléculaires chiraux qui pourraient être utilisés dans la séparation asymétrique et dans la catalyse énantiosélective.

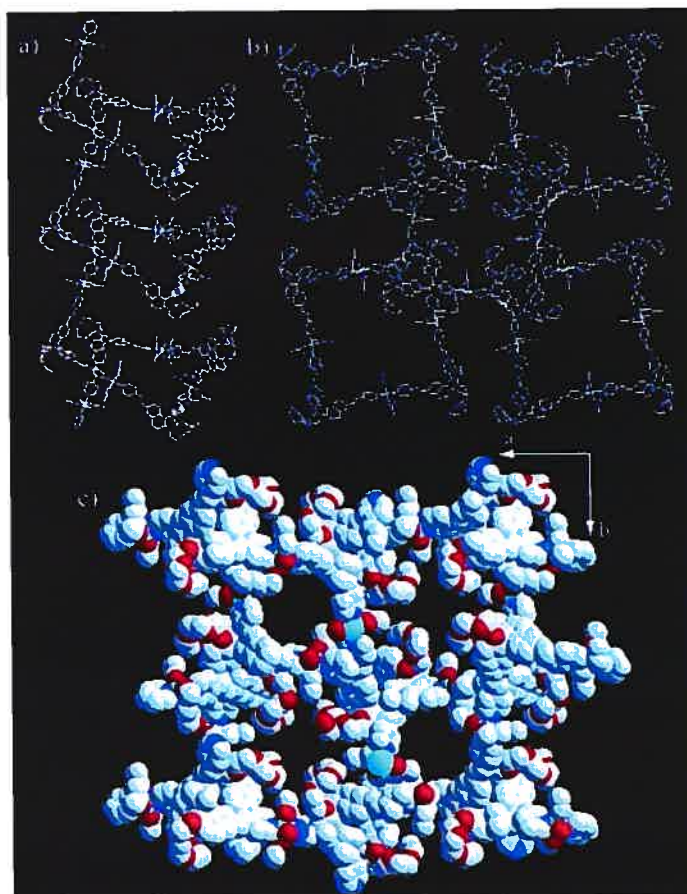


Figure 4.5: Différentes représentations du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du complexe $[\text{Ni}(\text{acac})_2(\mathbf{4.6})] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (voir texte ci-dessus).¹⁷

Notre but dans le présent projet a été de construire un assemblage organique poreux chiral tout en utilisant la stratégie de la tectonique moléculaire. Il a été montré qu'il est possible, grâce à cette stratégie, de générer des constructions supramoléculaires comportant différentes géométries et qu'il est possible d'induire ces matériaux avec des nouvelles propriétés en procédant par des simples modifications au niveau de la sous-unité qui est le tecton.¹⁹ À cette fin, nous avons décidé de synthétiser des molécules chirales qui possèdent des sites adhésifs capables de s'auto-associer à l'état solide par formation de ponts hydrogène pour induire un assemblage infini chiral.

4.2 Design des réseaux tectoniques chiraux:

Notre stratégie pour obtenir des réseaux tectoniques chiraux se base sur la modification simple d'un système achiral dont la structure cristalline a déjà été étudiée dans le cadre de la tectonique moléculaire. Le tecton choisi était le tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**), qui a été synthétisé et cristallisé par Stéphanie Hetzel.²⁰ La conception du tecton chiral se base alors sur le remplacement d'une des deux fonctions amine du groupe 2,4-diaminotriazine par une amine chirale sur chaque bras du tecton **T5** (Figure 4.6).

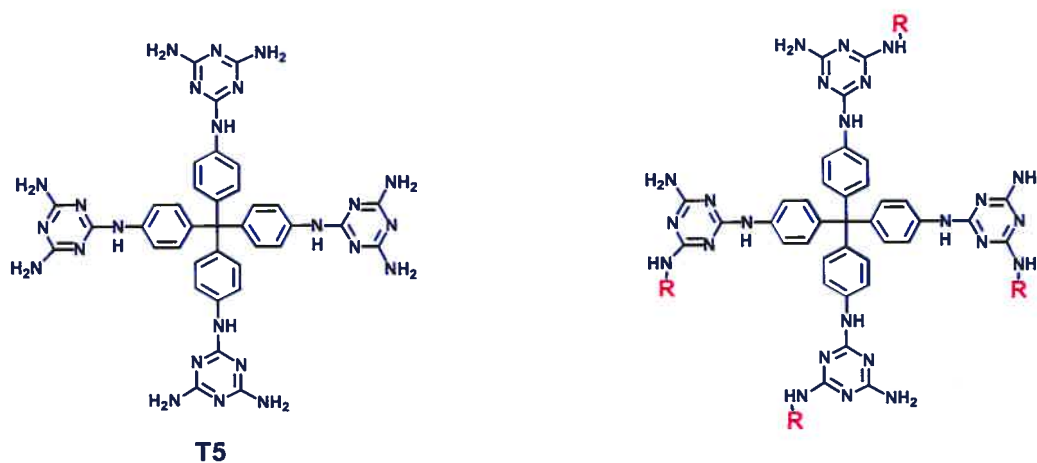


Figure 4.6: Design des tectons chiraux. Le groupe R désigne le groupement chiral.

Des cristaux du tecton **T5** furent obtenus par diffusion du méthanol dans une solution d'acide formique. L'étude cristallographique aux rayons-X montra que ce composé cristallise en donnant un réseau tridimensionnel infini (Figures 4.7-4.13). Les paramètres de la maille sont donnés dans le Tableau IV.I. En effet, le tecton **T5** cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $I4_1/a$. Chaque maille comprend quatre unités tectoniques **T5** sous forme tétra-protonée et trente-deux molécules d'acide formique dont la moitié est sous forme de formate (Figure 4.7).

Tableau IV.I: Paramètres de maille du tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**) cristallisé dans un mélange acide formique-méthanol.

Maille	Tetragonal
Groupe d'espace	I 4 ₁ /a
a (Å)	28.818(10)
b (Å)	28.818(10)
c (Å)	7.025(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å³)	5834(5)
Z	4

D'après l'analyse de la structure cristalline, chaque tecton **T5** est impliqué dans la formation de huit ponts hydrogène avec quatre tectons voisins selon le motif de reconnaissance dimérique face à face des diaminotriazines (Figure 4.8, Tableau IV.II). Les deux liens hydrogène formés sont de la même longueur et les deux triazines se trouvent dans le même plan.

Tableau IV.II: Distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance entre le tecton **T5** avec ses voisins. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 4.7)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(15)-H(15A)	N(12)	0.87	2.09	2.947 (3)

Les tectons **T5** qui se reconnaissent s'organisent en formant un réseau tridimensionnel diamantoïde dont les côtés sont de 21.38(8) Å de longueur (Figure 4.9, Figure 4.10). Ce réseau diamantoïde de dimension importante est traversé par huit autres réseaux équivalents indépendants (Figure 4.11).²¹

Malgré que le système soit neuf fois interpénétré, il reste poreux et présente des cavités de taille importante selon l'axe *c*. La représentation en relief négatif des cavités symbolisée par la trajectoire du centre d'une sphère de diamètre 3 Å, le long des cavités présentes dans la structure, montre la présence de canaux parallèles ouverts qui traversent le cristal selon l'axe *c* (Figure 4.12).²² À l'intérieur des canaux s'organisent les molécules d'acide formique et les anions formate vu que le tecton **T5** se trouve sous la forme tétra-protonée (Figure 4.13). L'édifice cristallin est un complexe d'inclusion de composition $(\text{T5H}_4)^{4+} \cdot 4(\text{HCOO}^-) \cdot 4\text{HCOOH}$, retenu par ponts hydrogène où l'espace occupé par les molécules invitées représente 40% du volume total du cristal.²⁴

Il est à noter que les groupes NH_2 ne sont pas tous impliqués dans la reconnaissance intertectonique. En effet, les tectons se reconnaissent en formant des ponts hydrogène selon le motif d'association face à face des diaminotriazines. Par conséquent, un groupe NH_2 sur deux reste libre et peut ainsi porter le groupement chiral (Figure 4.8).

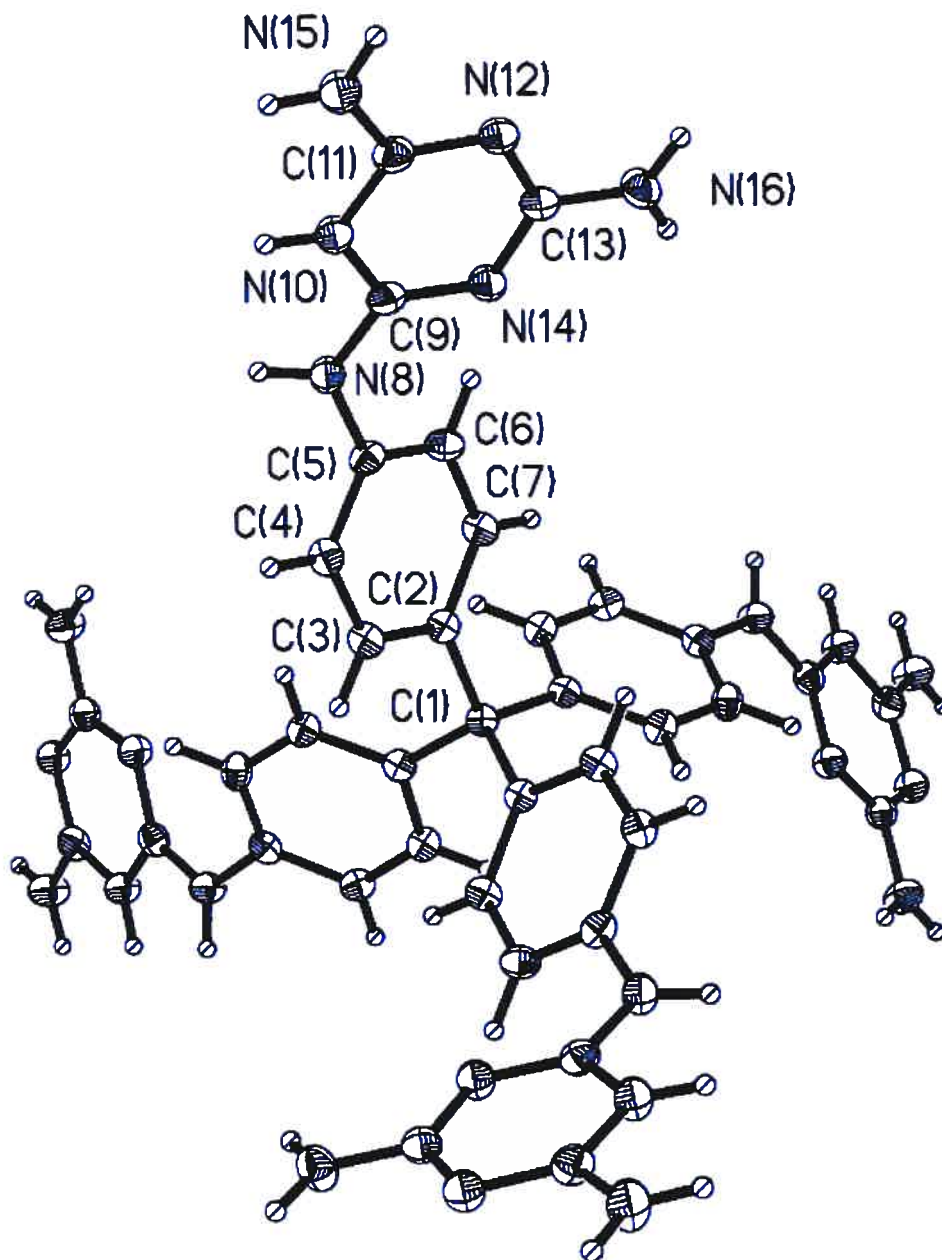


Figure 4.7: Représentation ORTEP du tecton tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (T5) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

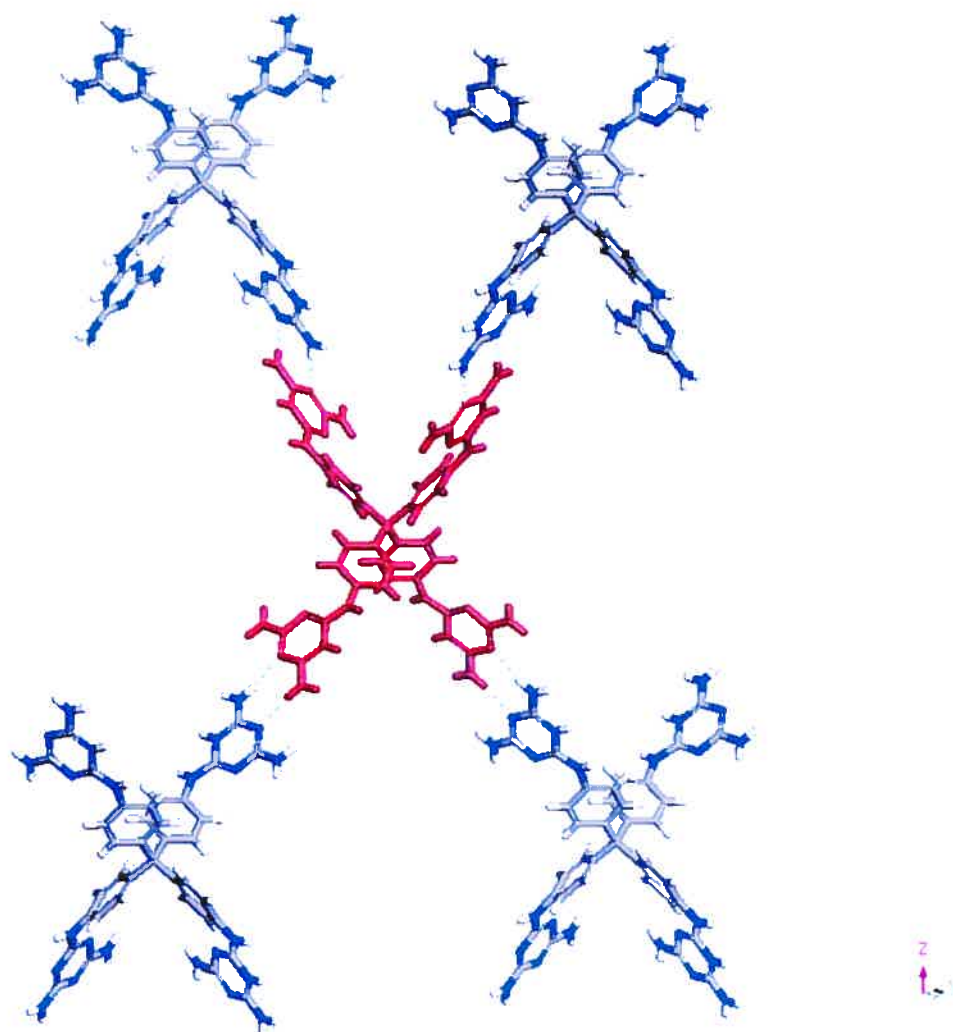


Figure 4.8: Représentation de l'interconnectivité du tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**) avec ses quatre voisins associés par huit ponts hydrogène. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

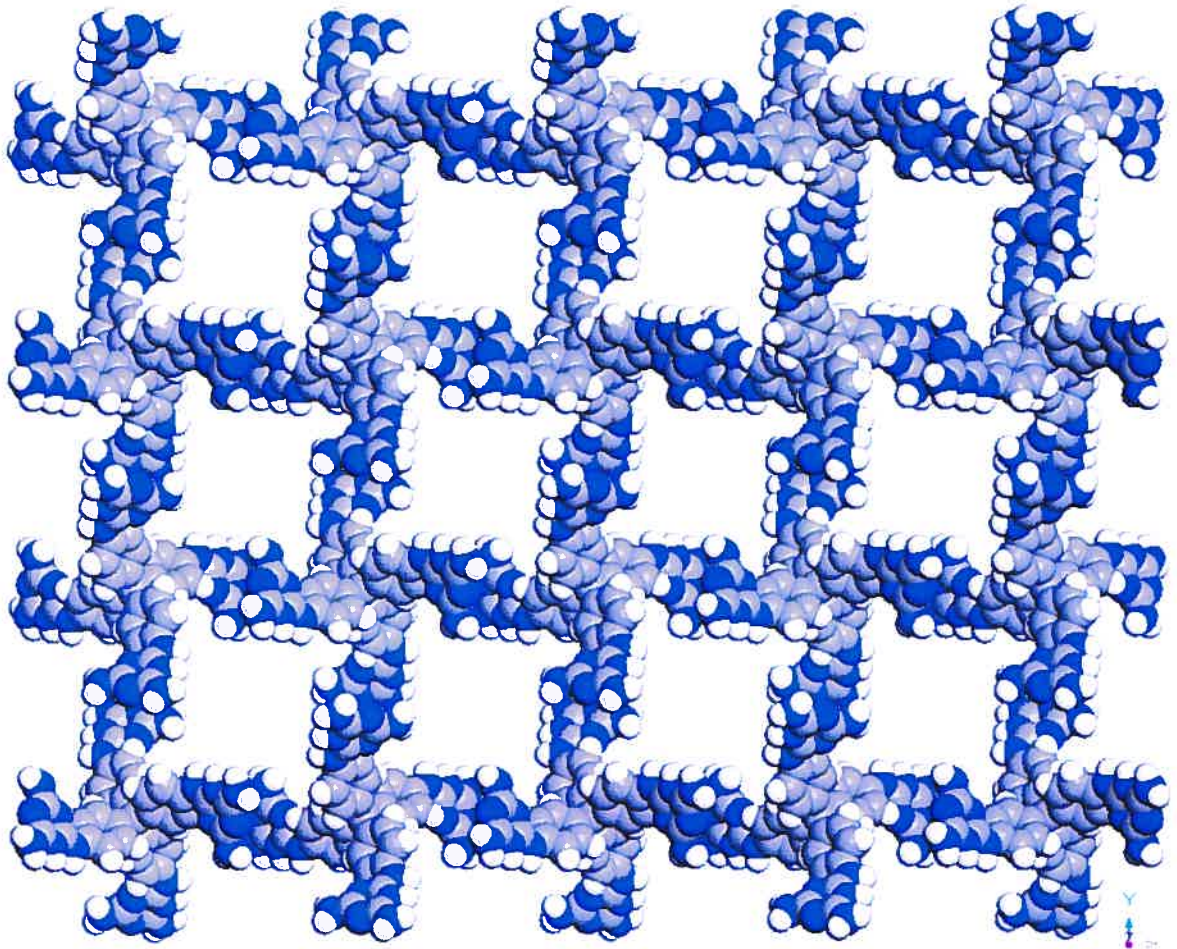


Figure 4.9: Vue selon l'axe c du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**) dans un mélange acide formique-méthanol. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris.

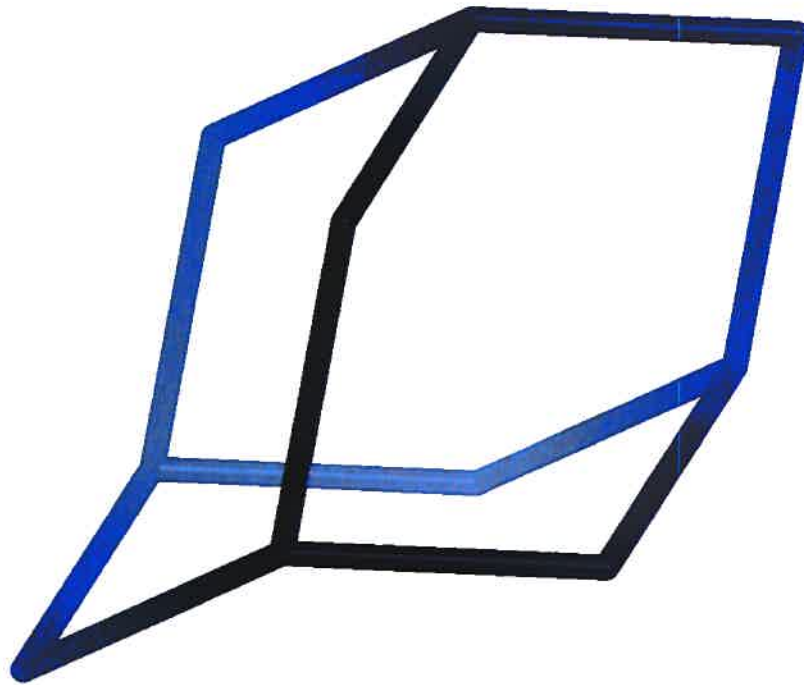


Figure 4.10: Vue selon l'axe *b* de l'organisation en réseau diamantoïde formé par dix tectons tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**) qui se reconnaissent par ponts hydrogène. Les dix sommets du réseau diamantoïde correspondent aux carbonnes centraux des tectons **T5** qui se reconnaissent par ponts hydrogène.

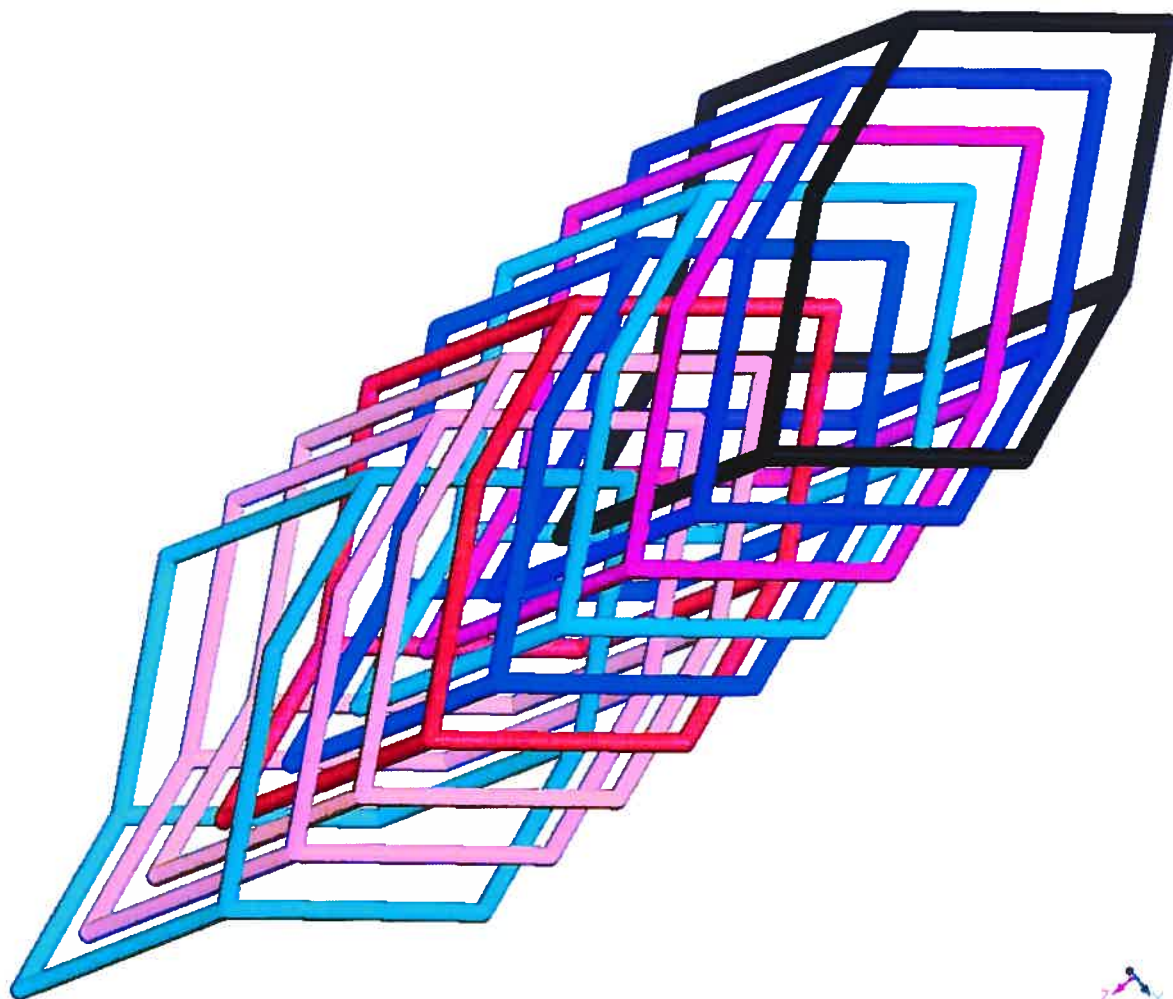


Figure 4.11: Vue selon l'axe a de l'organisation en réseaux diamantoïdes neuf fois interpénétrés de la structure cristalline du tecton tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (T5).

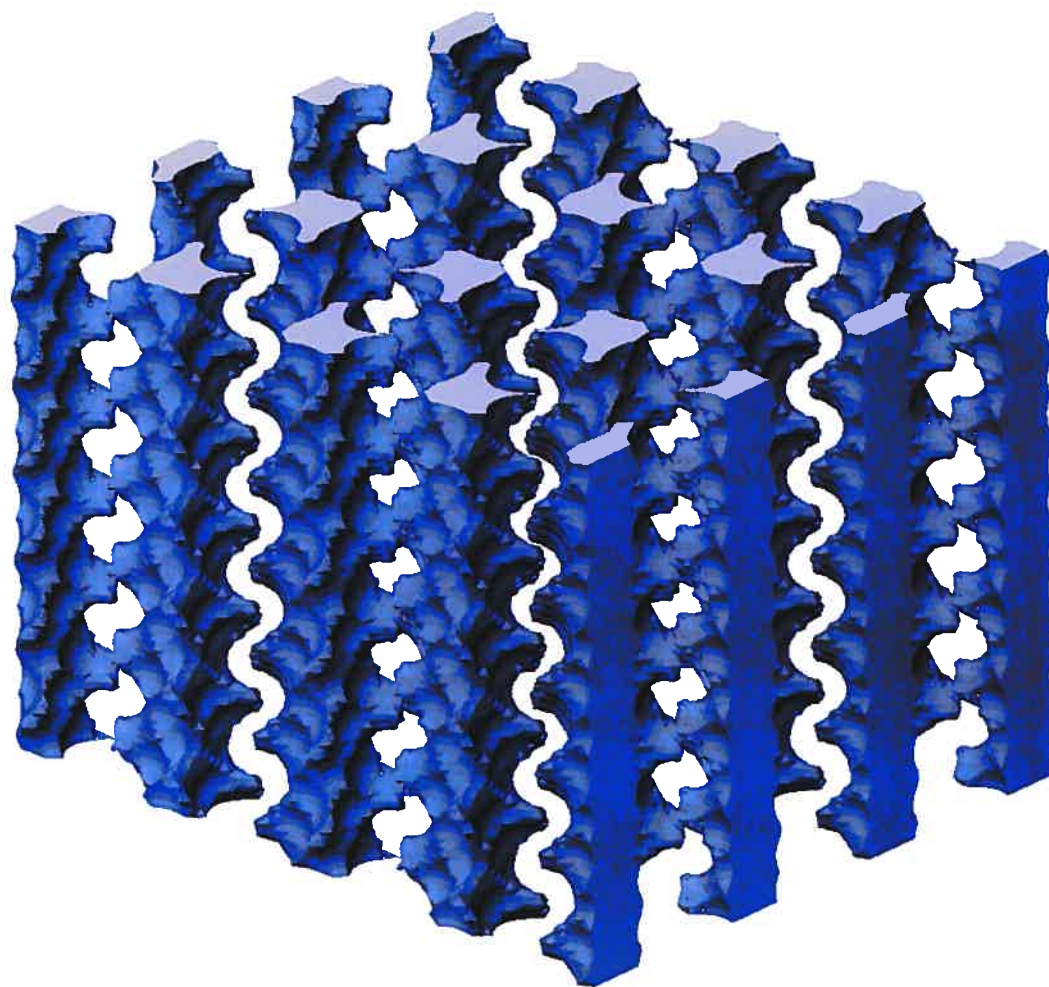


Figure 4.12: Vue selon l'axe a des cavités en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 3 Å de diamètre, parcourant le réseau obtenu par cristallisation du tecton tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**).²²

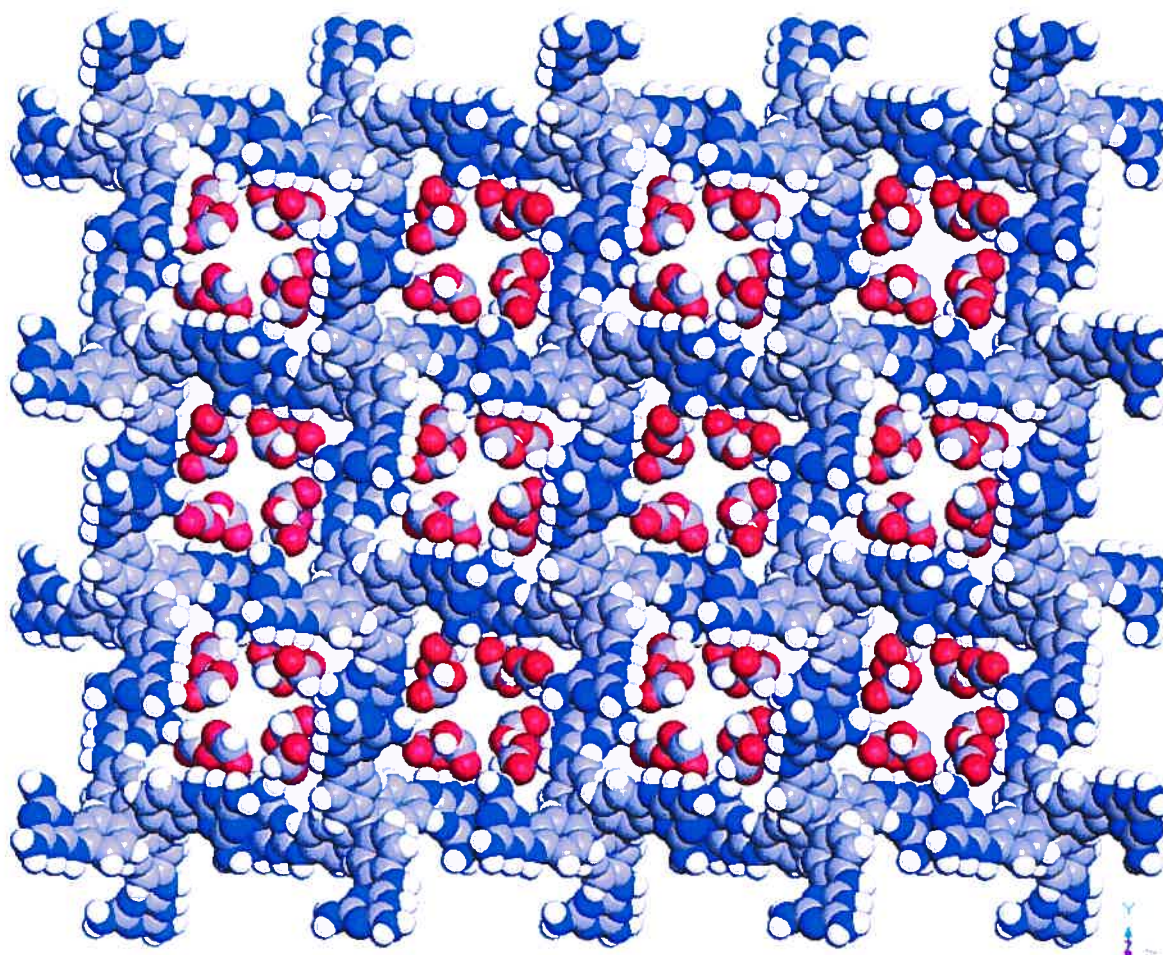
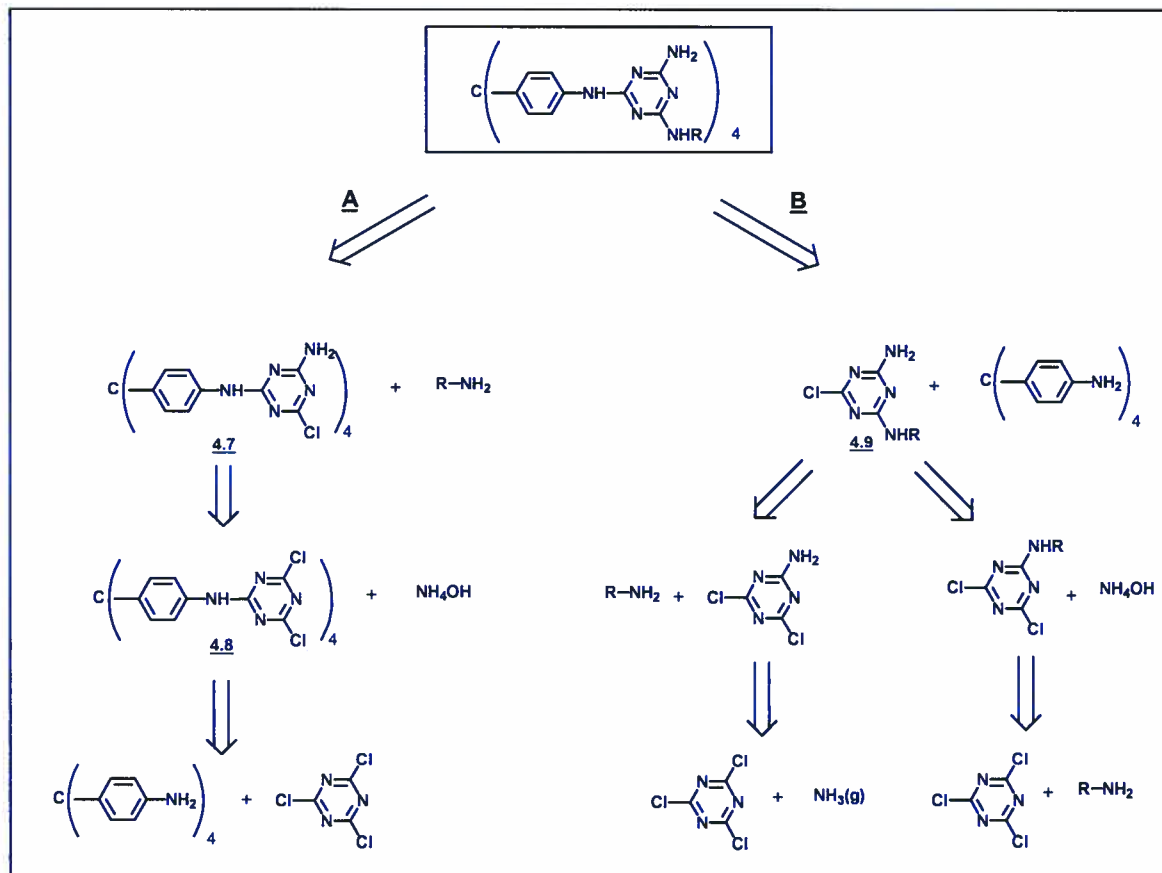
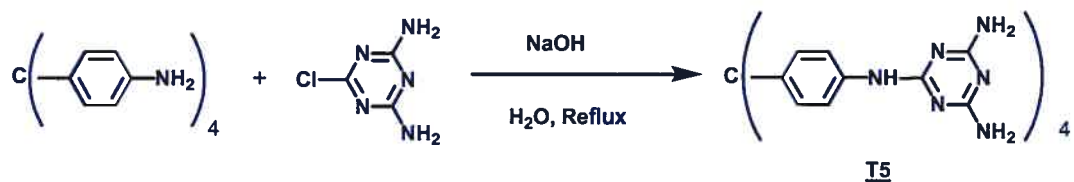


Figure 4.13: Vue selon l'axe c du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton tétrakis[4-[N-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T5**), montrant l'organisation des molécules invitées au sein des canaux présents dans la structure. Les atomes d'hydrogène sont représentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris.

4.3 Synthèse des tectons chiraux ciblés:

Les tectons chiraux ciblés peuvent être obtenus par deux voies de synthèse générales selon le Schéma 4.1. Les deux méthodes se basent sur le tétrakis(4-aminophenyl)méthane²⁶ et le trichlorotriazine comme produits de base. Seul l'ordre des réactions de substitution des trois chlores autour la triazine diffère. Le tecton **T5**, par exemple, a été synthétisé par Hetzel selon la méthode **B** en faisant réagir le tétrakis(4-aminophenyl)méthane avec le diaminochlorotriazine en présence de NaOH dans l'eau à reflux (Schéma 4.2).²⁰

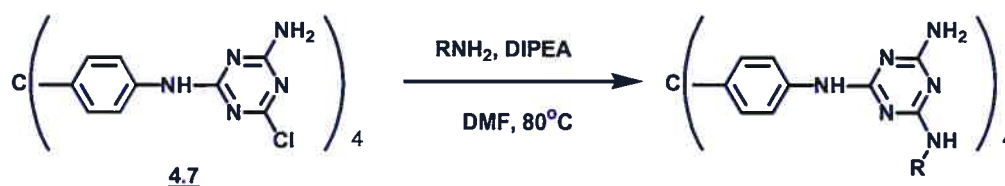
Si les deux voies **A** et **B** semblent équivalentes en comportant le même nombre d'étapes, la voie **A** offre un avantage certain quand il est question de synthétiser une famille de tectons chiraux qui diffèrent par la nature du groupement **R**. Le chemin synthétique **B** implique la synthèse d'autant d'intermédiaires **4.9** que de tectons cibles, qui doivent ensuite réagir avec le tétrakis(4-aminophenyl)méthane, alors que dans le cas de la voie **A** le même intermédiaire **4.7**, déjà connu,²⁶ peut réagir avec différentes amines pour conduire aux différents tectons désirés.

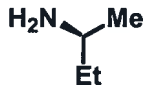
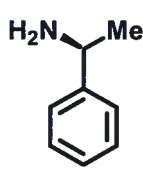
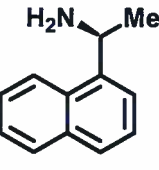
Schéma 4.1: Retrosynthèse des tectons chiraux ciblés.**Schéma 4.2:** Synthèse du tecton T5.²⁰

4.3.1 Synthèse des premiers tectons chiraux:

Les premiers tectons chiraux ciblés sont les tectons **T6**, **T7** et **T8** qui contiennent respectivement la (*S*)-*sec*-butylamine, la (*S*)-1-phényléthylamine et la (*S*)-1-naphtyléthylamine comme source de chiralité. Les trois amines, qui sont commercialement disponibles, présentent des tailles différentes. Les synthèses des tectons sont faites selon le chemin synthétique **A** à partir de l'intermédiaire **4.7** par substitution du chlore par l'amine correspondante. Le composé **4.7** réagit avec l'amine en excès, en présence de la diisopropyléthylamine (DIPEA) à 80 °C dans le DMF pendant 10 heures. Les tectons **T6**, **T7** et **T8** furent ainsi obtenus avec des rendements respectifs de 70%, 78% et 68% (Schéma 4.3).

Schéma 4.3: Synthèse des tectons chiraux **T6**, **T7** et **T8**.



R-NH ₂	Tecton	Rendement
	T6	70%
	T7	78%
	T8	68%

Ayant synthétisé les tectons **T6**, **T7** et **T8**, nous nous sommes intéressés à leur association à l'état solide. Nous avons donc entrepris des tentatives de cristallisation. Les tectons **T6**, **T7** et **T8** présentent une plus grande solubilité comparée à celle du tecton **T5**, qui n'est soluble que dans le DMSO et les acides carboxyliques. Par conséquent, ils offrent une plus grande gamme de solvants pour les essais de cristallisation. Malheureusement, toutes les tentatives pour obtenir des cristaux qui pourraient faire l'objet d'une étude cristallographique aux rayons-X se sont avérées infructueuses.

4.3.2 Exploration d'une nouvelle famille de tectons contenant huit amines chirales:

Nous nous sommes intéressés à une deuxième famille de tectons chiraux analogues aux premiers tectons synthétisés. Les tectons ciblés dans cette partie comportent deux groupes amine chirale sur chaque diaminotriazine (Figure 4.14).

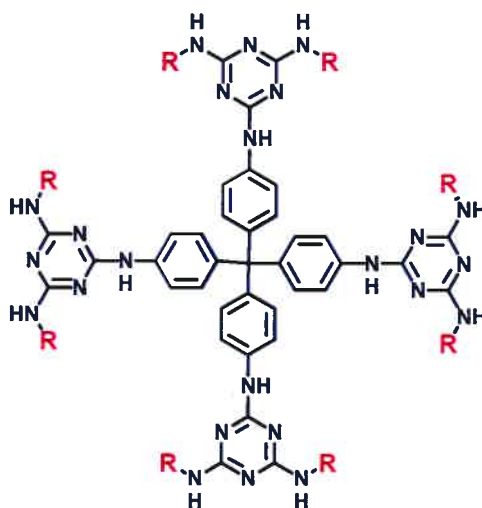


Figure 4.14: Design de la deuxième famille de tectons chiraux. Le groupe R désigne le groupement chiral.

La synthèse de cette deuxième famille de tectons se fait à partir du composé **4.8**²⁶ qui réagit avec douze équivalents d'ammine en présence de huit équivalents de DIPEA à 80°C dans le 1,4-dioxane pendant 10 heures (Schéma 4.4). Tous les tectons furent obtenus avec des bons rendements allant de 76 % à 86 %. Tous les tectons de cette deuxième série offrent une plus grande solubilité comparée à celle des tectons ne contenant que quatre groupements chiraux.

Schéma 4.4: Synthèse des tectons comportant huit groupements chiraux.



R-NH ₂	Tecton	Rendement
	T9	86%
	T10	78%
	T11	76%

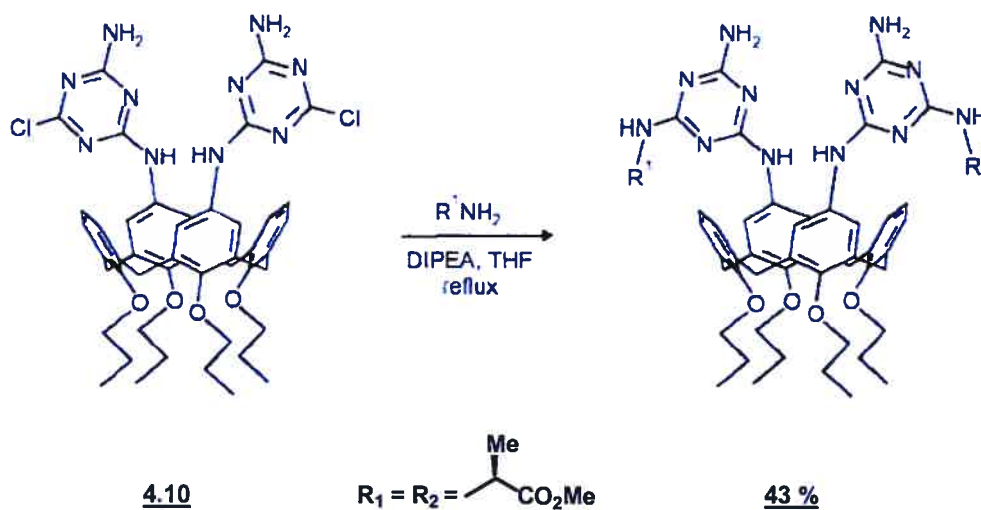
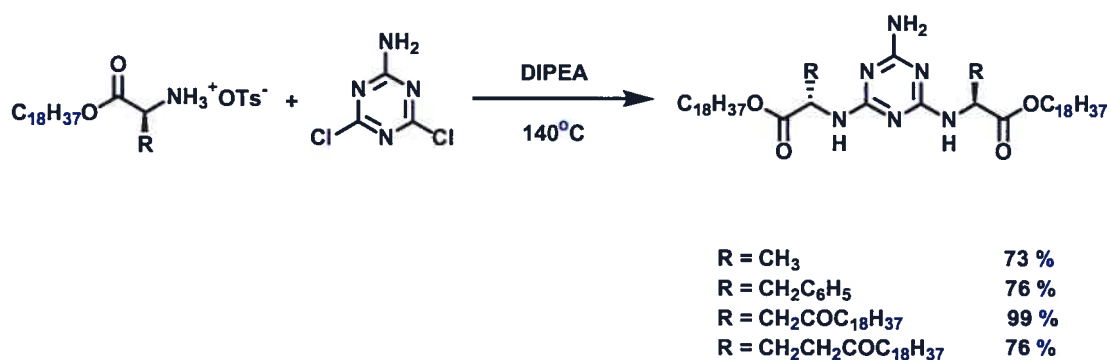
Malgré un grand nombre des essais de cristallisation des tectons **T9**, **T10** et **T11**, il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux qui pourraient faire l'objet d'une étude cristallographique.

4.3.3 Synthèse des premiers tectons chiraux contenant des dérivés d'acides aminés:

Devant ce constat d'échec, nous avons entrepris de changer la nature du groupement chiral R. Nous avons utilisé une autre famille de composés comme source de chiralité : les esters aminés et les aminoalcools. Les acides aminés et leurs dérivés constituent une bonne source de composés énantiomériquement purs. Les réseaux tectoniques qui en découleraient pourraient s'apparenter aux protéines. En effet, grâce à la stratégie de la tectonique moléculaire, ces matériaux contiendraient des pores et des canaux qui seraient possiblement capables de piéger sélectivement les molécules invitées et pourraient ainsi même catalyser des réactions stéréosélectives à l'intérieur des cavités. Ils pourraient agir comme des enzymes artificielles.

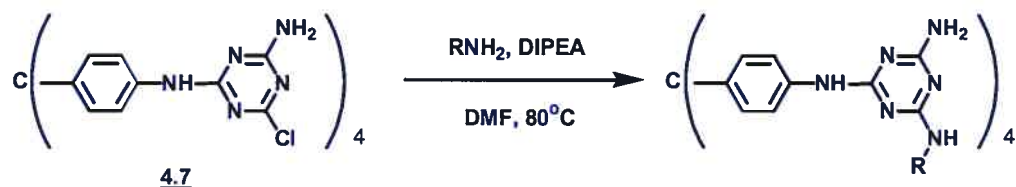
Pour la synthèse de tels tectons, on s'est basé sur les travaux du groupe de Timmerman et Reinhoudt qui rapportaient la synthèse de dérivés de calixarène contenant des noyaux triazinyles substitués par un ester α -aminé.^{15a} Les auteurs ont montré que le composé **4.10** pouvait réagir avec un excès de l'ester méthylique de la l-alanine en présence de la DIPEA à reflux dans le THF pour conduire au produit de substitution correspondant avec un rendement de 43% (Schéma 4.5).

Würthner et son groupe ont utilisé une procédure analogue pour introduire différents esters des acides α -aminés sur le noyau triazinyle.²⁷ Ils ont fait réagir le 2-amino-4,6-dichlorotriazine avec 2.5 équivalents de l'ester d'acides aminés sous sa forme de sel *p*-toluenesulfonate en présence de 5 équivalents de DIPEA à 140 °C. Ils ont montré que la réaction se fait dans un très bon rendement et sans racémisation du centre chiral (Schéma 4.6).

Schéma 4.5:**Schéma 4.6:**

Nous avons fait réagir le composé **4.7** avec (*R*)-alaninol en excès, en présence de cinq équivalents de DIPEA à 80 °C dans le 1,4-dioxane (Schéma 4.7). Le tecton **T12** a été obtenu avec 83% de rendement. De la même manière, nous avons obtenu les tectons **T13** et **T14** à partir du (*S*)-valinol et du (*S*)-leucinol dans des rendements respectifs de 78% et 80%.

Schéma 4.7: Synthèse des tectons chiraux **T12**, **T13** et **T14**.

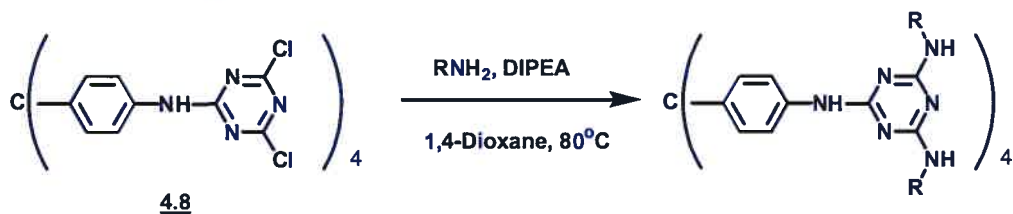


R-NH ₂	Tecton	Rendement
	T12	83%
	T13	78%
	T14	80%

Nous sommes intéressés aux tectons contenant huit centres chiraux et nous avons alors synthétisé les tectons **T15**, **T16** et **T17** en faisant réagir le composé **4.8** en présence de neuf équivalents de DIEA avec neuf équivalents des esters méthyliques de la l-alanine, la l-valine et la l-leucine respectivement (Schéma 4.8). Les trois tectons furent obtenus dans de bons rendements allant de 71% à 75%.

De la même manière nous avons synthétisé les dérivés comprenant huit centres chiraux dérivés des aminoalcools. Les tectons **T18**, **T19** et **T20** ont été obtenus avec un rendement allant de 73% à 83% à partir du (*R*)-alaninol, (*S*)-valinol et du (*S*)-leucinol respectivement (Schéma 4.8).

Nous avons tenté un nombre important de cristallisations afin de pouvoir étudier l'association de ces nouveaux tectons à l'état solide, mais nous n'avons pu obtenir de cristaux qui pourraient conduire à une étude cristallographique.

Schéma 4.8: Synthèse des tectons chiraux T15-T20.

R-NH ₂	Tecton	Rendement
	T15	71%
	T16	73%
	T17	75%
	T18	81%
	T19	73%
	T20	83%

4.5 Conclusion:

Afin d'accéder à des matériaux organiques poreux chiraux qui pourraient agir comme tamis moléculaires énantiosélectifs, nous avons synthétisé une grande variété de molécules comportant des sites chiraux. Le design de ces composés découle d'un tecton choisi (**T5**) qui a été étudié dans le cadre de la tectonique moléculaire. Les tectons ciblés comportent ainsi des sites adhésifs qui sont des groupes 2,4-diaminotriazine substitués par un ou deux groupements chiraux. Ces sites de reconnaissance sont connus pour former des ponts hydrogène afin d'assurer l'association entre les tectons et la formation d'un réseau tridimensionnel. La présence des sites chiraux devrait assurer un assemblage supramoléculaire chiral et une inclusion énantiosélective.

Afin d'identifier le meilleur groupement qui accommoderait l'association à l'état solide, nous avons employé des substituants de différente taille (**T6-T8** et **T9-T11**) et de différente nature (**T12-T14** et **T15-T20**). Malheureusement, il a été impossible d'étudier l'association à l'état solide de ces tectons vu que les tentatives de cristallisation n'ont pas permis d'obtenir des cristaux qui pourraient faire l'objet d'une étude cristallographique aux rayons-X.

Il est très difficile de trouver une explication concernant ce résultat extrêmement décevant. Si l'association des groupements diaminotriazine ayant des groupements achiraux est bien caractérisée, celle des dérivés analogues portant des substituants chiraux est beaucoup moins documentée. Les travaux de Timmerman et ses collaborateurs concernant l'association des dérivés comprenant des groupements diaminotriazine ayant des substituants chiraux constituent une très bonne partie de cette littérature.¹⁵ Ces travaux ont porté sur l'association de calixarènes ayant des groupements diaminotriazine chiraux seulement en solution. Sur le grand nombre des calixarènes étudiés, ils ont réussi une seule étude cristallographique qui a confirmé le type d'association observé en solution.⁹

4.6 Bibliographie

Chapitre 4

1-a) Quiococho, F. A.; Richards, F. M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1964**, *52*, 833. b) St. Clair, N.; Navia, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7314. c) Vilenchik, L. V.; Griffith, J. P.; St. Clair, N.; Navia, M. A.; Margolin, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4290.

2- a) Govardhan, C.; Margolin, A. L. *Chem. Ind.* **1995**, 689. b) Persichetti, R. A.; Griffith, J. P.; St. Clair, N.; Navia, M. A.; Margolin, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2732. c) Khalaf, N.; Govardhan, C.; Lalonde, J. L.; Persichetti, R. A.; Wang, Y. F.; Margolin, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5494. d) Margolin, A. L. *Trends Biotechnol.* **1996**, *14*, 223.

3- a) Lalonde, J. L.; Govardhan, C.; Khalaf, N.; Martinez, O. G.; Visuri, K. J.; Margolin, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6845. b) Wang, Y. F.; Yakovlevky, K.; Margolin, A. L. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5317.

4- a) Zelinski, T.; Waldman, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 722. b) Sobolov, S. B.; Bartoszko-Malik, A.; Montebiano, M. M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7751.

5- a) Ghadiri, M. R.; Milligan, R. A.; McRee, D. E.; Khazanovich, N. *Nature* **1993**, *366*, 324. b) Conn, M. M.; Rebek, J. Jr. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647. c) Rivera, J. M.; Martin, T.; Rebek, J. Jr. *Science* **1998**, *279*, 1021. d) van Gorp, J. J.; Vekemens, J. M.; Meijer, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14759.

6- a) Geib, S. J.; Fan, E.; Vincent, C.; Hamilton, A. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 119. b) Hanessian, S.; Gomtsyan, A.; Simard, M.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4496. c) Hanessian, S.; Simard, M.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7630. d) Atwood, J. L.; MacGillivray, L. R. *Nature* **1997**, *389*, 469. e) Saurez, M.; Branda, N.; Lehn, J.-M.; De Cian, A.; Fisher, J. *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1. f) Hanessian, S.; Saladino, R.; Margarita, M.; Simard, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2169. g) Custelcean, R.; Ward, M. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1724.

7- a) Zarges, W.; Hall, J.; Lehn, J.-M.; Bolm, C. *Helv. Chim. Acta.* **1991**, *74*, 1843. b) Woods, C. R.; Bengalia, M.; Cozzi, F.; Seigel, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1993**, *32*, 119. c) Mamula, O.; von Zelwsky, A.; Bernadinelli, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 289. d) Kaes, C.; Hosseini, M. W.; Rickard, C. F.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *110*, 970. e) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jung, S. I.; Oh, J.; Jeon,

- Y. J.; Kim, K. *Nature* **2000**, *404*, 982. f) Albrecht, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3457. g) Prior, T. J.; Rosseinsky. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1564.
- 8- Vreekamp, R. H.; van Duynhoven, J. P. M.; Hubert, M.; Verboon, W.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 1215.
- 9- Timmerman, P.; Vreekamp, R. H.; Hulst, R.; Verboon, W.; Rissanen, K.; Udachin, K. A.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1823.
- 10- Ranganathan, A.; Pedireddi, V. R.; Rao, C. N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1752.
- 11- a) Whitesides, G. M.; Simanek, E. E.; Zerkowski, J. A.; Seto, C. T.; Chin, D. N.; Mammen, M.; Gordon, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3416. b) Whitesides, G. M.; Seto, C. T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3416.
- 12- a) Lehn, J.-M.; Mascal, M.; DeCian, A. *Chem. Commun.* **1990**, 479. b) Drain, C. M.; Roussel, K. C.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **1990**, 338.
- 13- Prelog, V.; Helmchen, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 567.
- 14- Prins, L. J.; Huskens, J.; De Jong, F.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Nature* **1999**, *398*, 498.
- 15- a) Prins, L. J.; Jolliffe, K. A.; Hulst, R.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3627. b) Prins, L. J.; De Jong, F.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Nature* **2000**, *408*, 181. c) Prins, L. J.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2382. d) Prins, L. J.; Timmerman, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3191. e) Prins, L. J.; De Jong, F.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10153. f) Ishi-i, T.; Crego-Calama, M.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1924. g) Prins, L. J.; Hulst, R.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2288. h) Prins, L. J.; Verhage, J.; De Jong, F.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2302. i) Ishi-i, T.; Crego-Calama, M.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14631. k) Prins, L. J.; Neuteboom, E. E.; Paraschiv, V.; Crego-Calama, M.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N.; Shinkai, S. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4808. l) Arduini, M.; Crego-Calama, M.; Timmerman, P.; Reinhoudt, D. N. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1097.
- 16- a) Cui, Y.; Evans, O. R.; Ngo, H. L.; White, P. S.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1159. b) Cui, Y.; Ngo, H. L.; Lin, W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5940. c) Cui, Y.; Ngo, H. L.; White, P. S.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2002**, 1666. d) Ayyappan, P.; Evans, O. R.; Lin, W. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3328. e) Ngo, H. L.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14299. f) Lee, J. S.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4554. g) Ma, L.; White, P.

- S.; Lin, W. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7586. h) Jiang, H.; Lee, J. S.; Lin, W. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2149. i) Cui, Y.; Ngo, H. L.; White, P. S.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2003**, 994. j) Jiang, H.; Hu, A.; Lin, W. *Chem. Commun.* **2003**, 96. k) Cui, Y.; Ngo, H. L.; White, P. S.; Lin, W. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 652.
- 17- Cui, Y.; Lee, J. S.; Lin, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4554.
- 18- a) Cram, D. J.; Cram, J. M. *Container Molecules and Their Guests*, Royal Society of Chemistry: Cambridge, U. K.; 1994. b) Pu, L. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2405.
- 19- a) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696. b) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1219. c) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chemistry* **1995**, *6*, 171. d) Vaillancourt, L. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **1997**. e) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737. f) Malek, N. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2001**. g) Fournier, J. -H. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2003**. h) Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Enright, G. D.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240.
- 20- Hetzel, S.; Wuest, J. D. *Résultats non publiés*.
- 21- a) Batten, S. R. *Cryst. Eng. Commun.* **2001**, *18*, 1. b) Batten, S. R.; Robson, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *34*, 1460.
- 22- La représentation des cavités a été générée à l'aide du logiciel *ATOMS*.²³
- 23- *ATOMS*, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kingsport, TN 37663; www.shape-software.com.
- 24- La porosité a été estimée à l'aide du logiciel *PLATON*.²⁵
- 25- a) Spek, A. L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, 2001. b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194.
- 26- a) Le Fur, E. *Mémoire de Maîtrise*, Université de Montréal, 2000. b) Le Fur, E.; Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, 29660.
- 27- Thalacker, C.; Würthner, F. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 209.

Chapitre 5

DÉSIGN ET SYNTHÈSE D'UN RÉSEAU TECTONIQUE CHIRAL: DEUXIÈME APPROCHE

5.1 Introduction:

Dans le Chapitre 4, nous avons exposé une première approche pour construire des réseaux supramoléculaires chiraux. La stratégie consistait à greffer de manière covalente des substituants contenant des centres asymétriques sur un tecton connu dont l'assemblage à l'état solide a conduit auparavant à la formation d'un réseau tectonique poreux renfermant des molécules invitées.

Dans le présent chapitre, nous allons opter pour une nouvelle approche qui consiste à considérer un réseau tectonique donné et à y introduire une nouvelle espèce chirale qui participera avec le tecton dans la construction d'un réseau. Dans ce cas-ci, il s'agit d'un réseau hétérotectonique. Le choix du site adhésif du tecton ainsi que celui de l'espèce complémentaire est d'une importance cruciale dans une telle construction. En plus d'être chirale, l'espèce complémentaire doit répondre aux critères qu'exige l'assemblage tectonique. Elle doit comporter des fonctions ou sites adhésifs capables de former des interactions non covalentes lui permettant ainsi de s'insérer entre les unités tectoniques tout en assurant l'édification et la continuité du réseau tectonique.

La stratégie consiste à co-cristalliser les deux molécules choisies à fin d'aboutir à un solide cristallin résultat de l'association tecton-espaceur. Dans cette organisation supramoléculaire, le tecton jouerait le rôle de la charpente et l'espaceur apporterait la propriété de la chiralité (Figure 5.1).

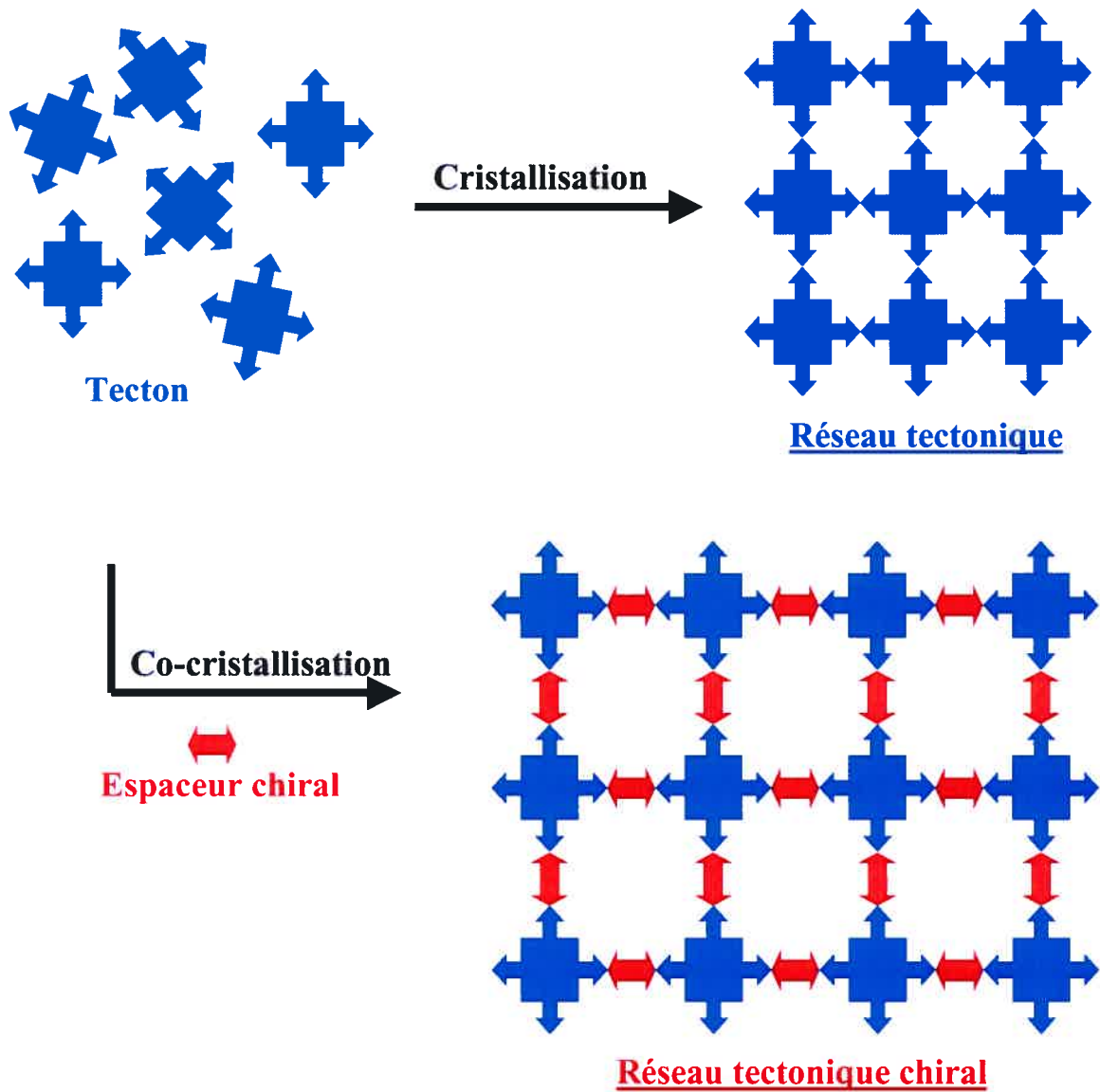


Figure 5.1: Stratégie pour obtenir un réseau tectonique chiral par co-cristallisation d'un tecton achiral avec un espaceur chiral.

En utilisant le pont hydrogène comme interaction non covalente pour l'assemblage supramoléculaire, la stratégie de la tectonique moléculaire nous offre un grand choix de sites de reconnaissance (Figure 5.2). Certains groupements fonctionnels, comme les acides carboxyliques, les acides boroniques, des dérivés de l'urée et des noyaux aromatiques comportant des hétéroatomes, ont été utilisés avec succès comme site adhésif pour la reconnaissance intertectonique.¹⁻⁵

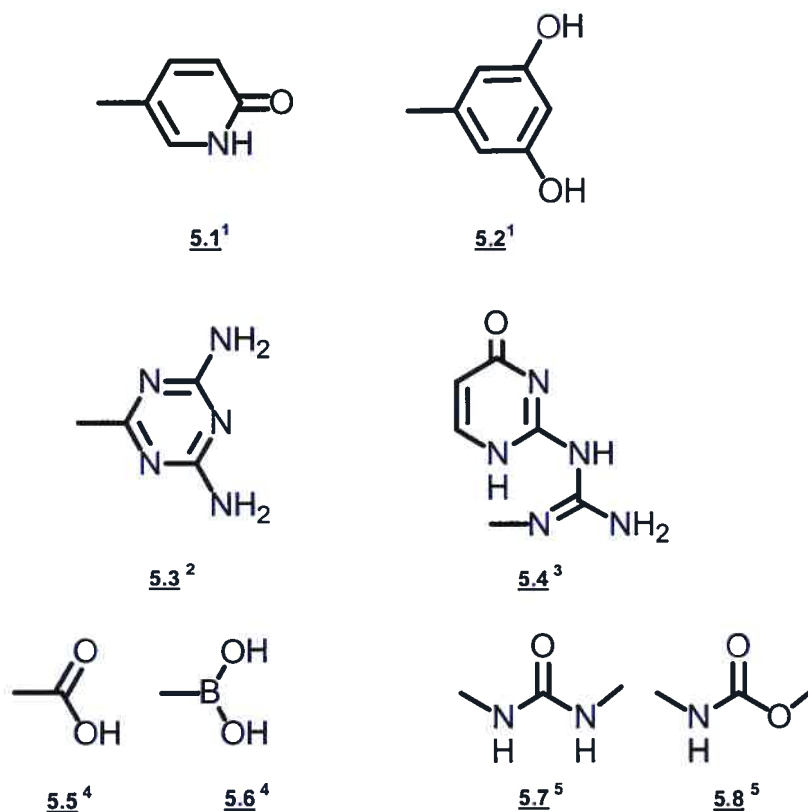


Figure 5.2: Exemples de groupements fonctionnels utilisés comme site de reconnaissance en tectonique moléculaire.¹⁻⁵

Parmi le grand choix des groupements fonctionnels qui peuvent être utilisés comme site de reconnaissance pour l'assemblage supramoléculaire et qui pourraient éventuellement accommoder la présence d'une deuxième fonction qui proviendrait de l'espaceur, la fonction acide carboxylique nous a semblé la plus appropriée. En effet, le groupement acide carboxylique est connu pour former des dimères par ponts hydrogène et ainsi a été à la base de la conception de plusieurs édifices supramoléculaires. Il a aussi été utilisé en concert avec d'autres fonctions, notamment les amines, pour aboutir à des constructions supramoléculaires très variées.

5.2 La fonction acide carboxylique : un outil de choix pour la construction supramoléculaire:

La fonction acide carboxylique est une des unités de reconnaissance les plus étudiées dans le domaine de la chimie supramoléculaire.⁶⁻⁹ De par sa simplicité et sa force, l'association par ponts hydrogène des groupes carboxyliques constitue un outil de choix pour la construction à l'échelle supramoléculaire. Le groupe carboxylique COOH présente l'avantage de posséder à la fois un site donneur (O-H) et accepteur (O) de ponts hydrogène qui lui permettent ainsi de s'autoassocier (Figure 5.3).

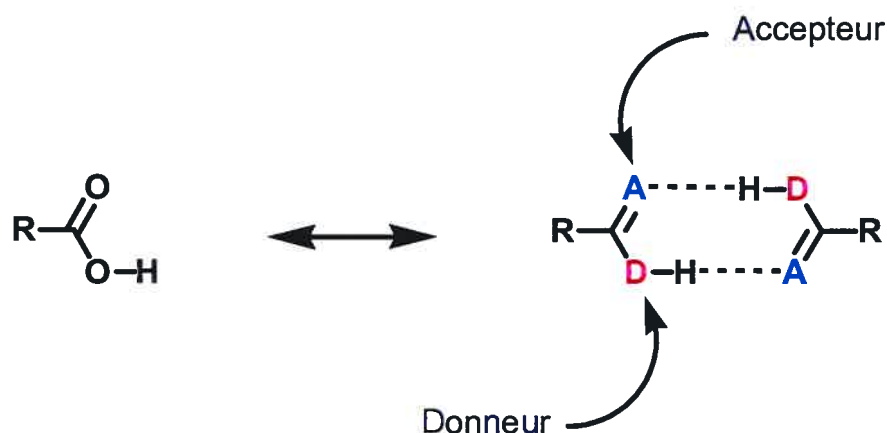


Figure 5.3: Représentation du caractère donneur et accepteur de ponts hydrogène du groupement acide carboxylique.

En général, les acides carboxyliques s'organisent à l'état solide selon deux modes d'association, en formant des dimères ou des catemères (Figure 5.4). Dans la forme dimérique cyclique, deux acides carboxyliques se complètent et se lient en établissant deux liens hydrogène entre le proton hydroxylique et l'oxygène du carbonyle ($\text{O-H}\cdots\text{O}$). Dans le mode catemère, chaque fonction carboxyle est engagée avec deux autres acides par une liaison hydrogène simple ($\text{O-H}\cdots\text{O}$) selon un motif acyclique, ce qui conduit à la formation de chaînes linéaires qui peuvent être finies ou infinies.

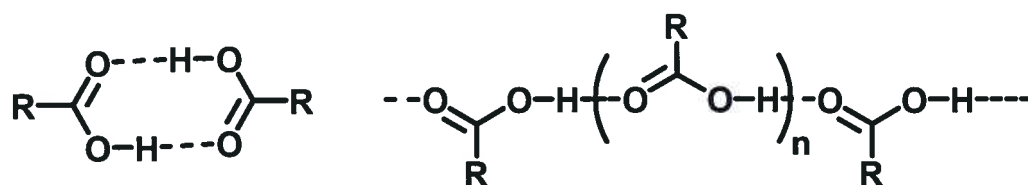


Figure 5.4: Deux motifs d'association entre groupements d'acide carboxylique: le motif dimérique cyclique et le motif catemère linéaire.

Le groupe carboxyle peut adopter deux conformations: *syn*-plane et *anti*-plane (Figure 5.5). Si de part la nature de la double association dans le motif dimérique cyclique, les deux groupes carboxyles adoptent la conformation *syn*-planaire, dans le motif catemère les deux conformations *syn*-planaire et *anti*-planaire sont envisageables. Dans le cas de l'association catemère, trois arrangements distincts sont alors possibles: *syn-syn*, *syn-anti* et *anti-anti* (Figure 5.6).

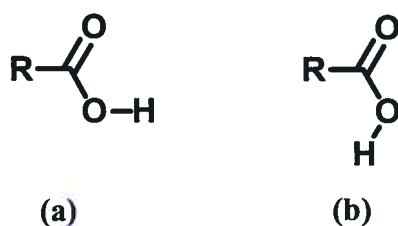


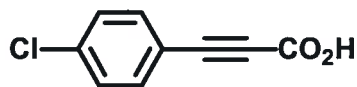
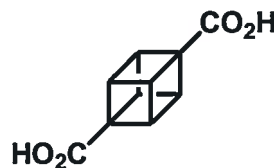
Figure 5.5: Deux conformations du groupement acide carboxylique. (a) La conformation *syn*-plane. (b) La conformation *anti*-plane.

Dans le motif catémère, l'association des acides carboxyliques conduit à des chaînes infinies ou finies impliquant l'organisation d'un plus grand nombre d'unités carboxyliques sous une forme *polymérique*, ce qui peut être un phénomène défavorisé entropiquement comparé au processus analogue qui aboutirait à la formation du dimère. Cet effet pourrait expliquer en partie l'abondance du motif dimérique aux dépens des motifs catémère.

L'observation de Desiraju que la fréquence du motif d'association dimérique cyclique dépasse les 96 % dans la phase cristalline constitue une confirmation et une suite des autres études précédentes, notamment celles de Gavezzotti et al. et d'Etter et collaborateurs.⁸⁻⁹ Ces travaux constituent un témoignage de plus de l'intérêt que la communauté scientifique n'a cessé de manifester à l'égard de l'association des groupements carboxyles depuis les premières études de Woodward et ses collaborateurs.¹⁰ Ces études ont démontré le grand potentiel de la fonction acide carboxylique dans le domaine de l'ingénierie cristalline, mais elles ont également illustré que les règles normales ont certaines exceptions.

Il s'est avéré, par exemple, que le motif catémère est plus fréquent dans le cas des acides mono-carboxyliques de petite taille comme c'est le cas de l'acide formique dont la structure cristalline fut déterminée en 1953 par Holtzberg et al. et qui fut d'ailleurs la première structure cristalline d'acide carboxylique obtenue par diffraction de rayons-X.¹¹

Le motif catémère n'est pas exclusif aux acides petits. Par exemple, l'acide 4-chlorophénylprop-2-ynoïque (**5.9**) et l'acide 1,4-cubanedicarboxylique (**5.10**), de plus grande taille, cristallisent selon le motif catémère extrêmement rare *syn-anti*.¹²⁻¹³

**5.9****5.10**

En 1992, Etter et Frankenbach ont montré, dans une étude portant sur 139 acides carboxyliques benzoïques choisis de la banque de données *CSD*, que sur les 118 acides carboxyliques qui adoptent le mode d'association dimérique, 98% cristallisent dans un groupe d'espace centrosymétrique alors que sur les 21 restants formant des chaînes catemère, 52% cristallisent dans un groupe d'espace non-centrosymétrique et 90% possèdent un substituant en position ortho.¹⁴ Les acides choisis pour cette étude étaient tous achiraux. Ainsi Etter et Frankenbach ont montré qu'il existe une nette corrélation entre le mode d'association des acides benzoïques et la symétrie de l'architecture cristalline finale.

Voilà quelques exemples des informations intéressantes dont la littérature recèle sur la reconnaissance entre fonctions carboxyliques et qui constituent un solide point d'appui pour le chimiste qui désire faire le design et l'élaboration de systèmes supramoléculaires basés sur cette forme d'association.

5.3 Exemples de constructions supramoléculaires par ponts hydrogène inter-carboxyliques:

La structure cristalline de l'acide trimésique reste sans équivoque un exemple type qui reflète la puissance et l'attrait de l'association par ponts hydrogène de la fonction acide carboxylique à l'état solide.¹⁵⁻¹⁸ Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 2, la disposition des trois groupements carboxyles sur le noyau aromatique selon une géométrie trigonale symétrique, ainsi que l'association via le motif dimérique plan, confèrent à l'acide trimésique une structure bidimensionnelle infinie sous forme de *nid d'abeille* à l'état solide. L'agencement hexagonal définit des cavités allant jusqu'à 14 Å de diamètre qui sont traversées par trois autres feuilletts équivalents et indépendants (Figure 5.7).¹⁵

Depuis la publication de la première étude cristallographique de cette structure en 1969 par Duchamp et Marsh,¹⁵ beaucoup de travaux ont vu le jour concernant l'organisation de l'acide trimésique. Ces publications portent généralement sur les différentes stratégies permettant de prévenir le phénomène de l'interpénétration afin de pouvoir profiter de la présence des cavités de taille importante, ainsi que sur le design de

nouvelles molécules dont la géométrie s'apparente à celle de l'acide trimésique et qui pourraient donner lieu à des organisations analogues.¹⁶⁻¹⁷

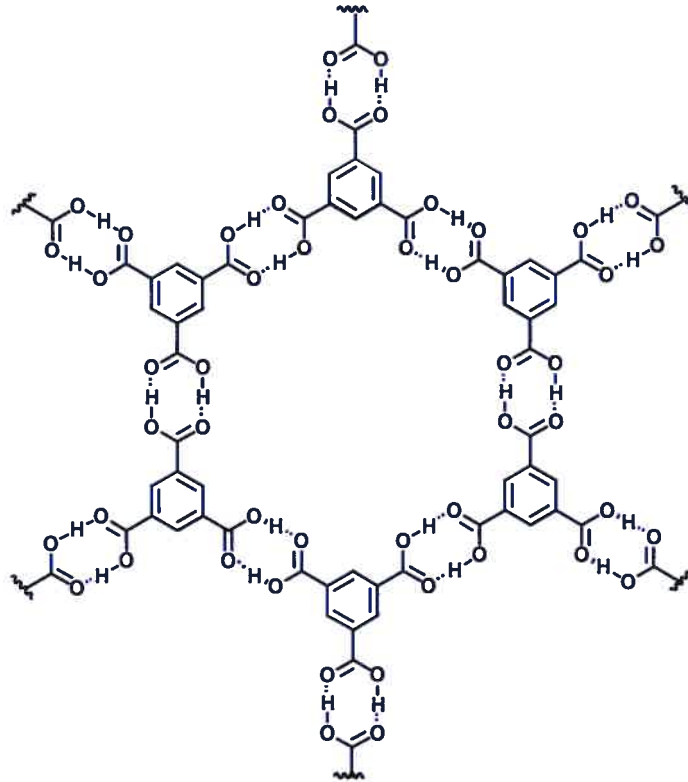
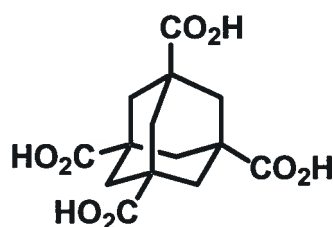


Figure 5.7: Organisation en *nid d'abeille* au sein d'un feuillet de la structure cristalline de l'acide trimésique.¹⁵

En plus de l'intérêt qu'a suscité la structure cristalline de l'acide trimésique en tant que solide cristallin permettant l'obtention de matériaux hautement poreux, elle a été sur un niveau purement d'organisation une source d'inspiration pour la conception de nouvelles architectures plus complexes mais toutes aussi raffinées :

*"It was in fact the beautiful crystal structure of trimesic acid that inspired us to think about how to add the third dimension to the system, having in mind as an analogy the formal structural transformation of graphite into diamond."*¹⁹

Telle fût en 1988 l'introduction d'Ermer pour décrire la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (5.11) une vingtaine d'années après l'obtention de celle de l'acide trimésique.¹⁸ Ermer, un des pionniers de l'ingénierie cristalline, prévoyait que si une molécule possède quatre fonctions carboxyliques dirigées selon une orientation tétraédrique comme c'est le cas de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique, la reconnaissance selon le motif dimérique symétrique lors de l'assemblage par ponts hydrogène conduirait à une structure qui s'apparente à celle du diamant.



5.12

En effet, la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique confirme la prévision d'Ermer et montre que ce tétra-acide s'autoassocie à l'état solide en formant des ponts hydrogène selon le motif dimérique cyclique pour conduire à un réseau tridimensionnel infini de type diamantoïde (Figure 5.8) :

“The adamantine cages play the role of the carbon atoms of diamond and are interconnected via pairs of hydrogen bonds between the carboxylic groups as usually (yet not always) observed in crystalline carboxylic acids.”¹⁹

La distance moyenne entre deux molécules du tétra-acide **5.11** qui s'associent est d'environ 10.1 Å, ce qui définit des cavités immenses au sein de cette structure. L'espace important créé par cette géométrie est rempli par quatre autres réseaux équivalents et indépendants qui s'imbriquent les uns dans les autres comme le montre la Figure 5.9.

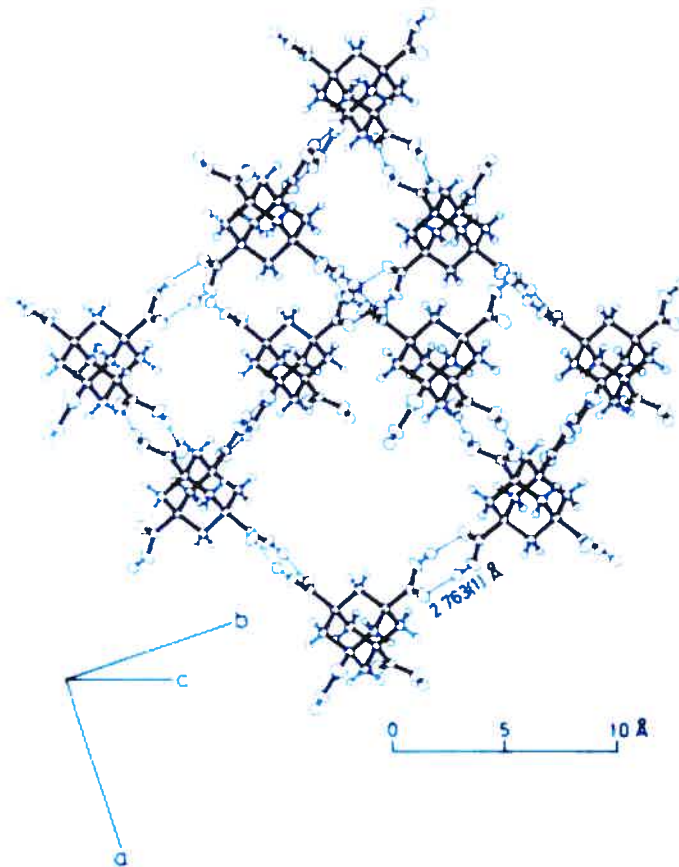


Figure 5.8: Association à l'état cristallin par ponts hydrogène selon le motif dimérique cyclique des groupements carboxyliques de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (**5.11**) générant un réseau tridimensionnel diamantoïde.¹⁹

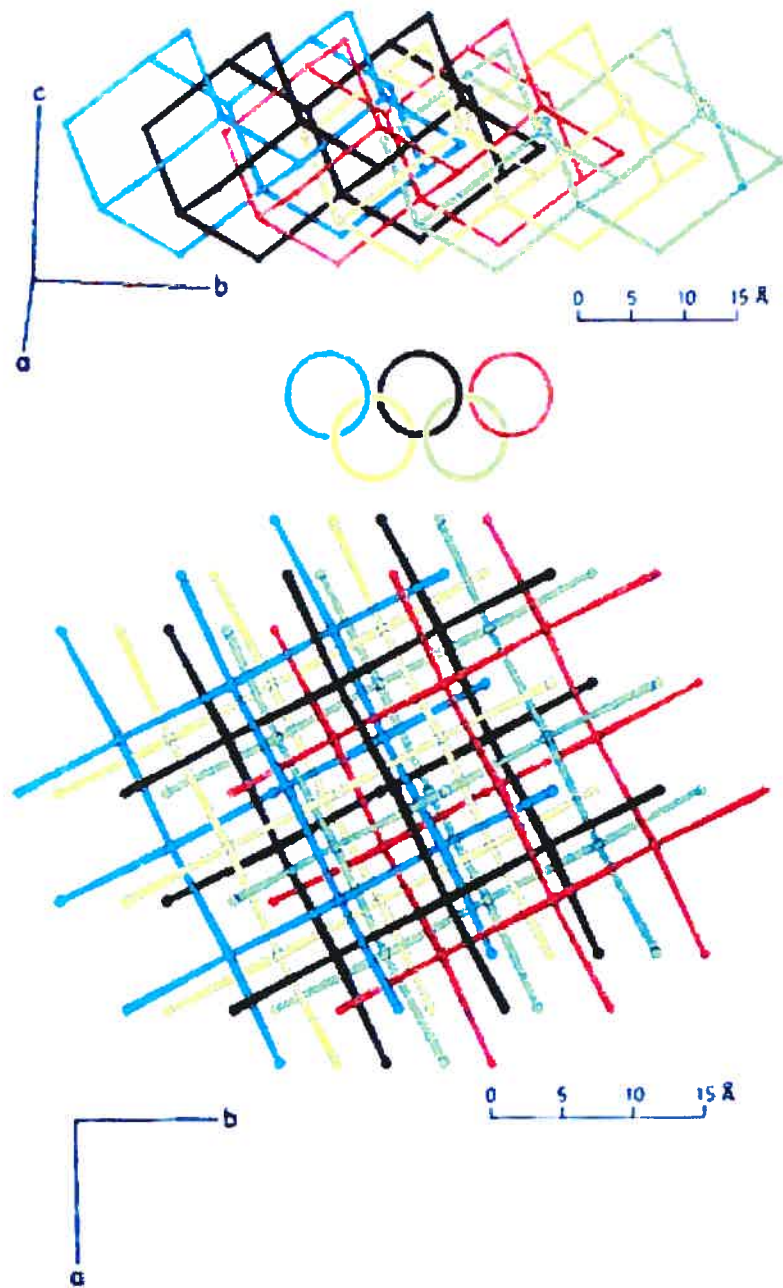
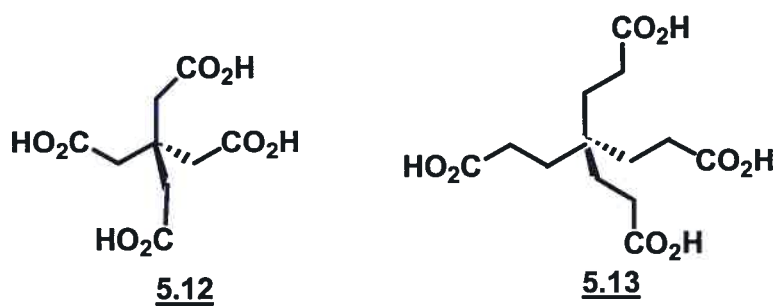


Figure 5.9: Vues selon les axes a et c de l'organisation en réseaux diamantoïdes cinq fois interpénétrés de la structure cristalline de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique. Les réseaux indépendants sont représentés chacun par une couleur différente comme les cinq cercles olympiques.¹⁹

L'analyse de la structure de l'acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique marqua ainsi le début d'études plus systématiques sur le mode d'empilement de différents tétra-acides portés par des squelettes tétraédriques.²⁰⁻²² En effet, Ermer et ses collaborateurs ont montré que l'acide méthantétracétique (**5.12**) exhibe le même arrangement diamantoïde à l'état solide avec un degré d'interpénétration de 3.²¹ En 2003, ils ont montré qu'en considérant l'acide méthantétrapropionique (**5.13**) que l'organisation diamantoïde est toujours respectée (Figure 5.10).²² Le phénomène d'interpénétration devient plus important dans le cas du tétra-acide **5.13** et atteint la valeur de 5, vu qu'il possède des bras plus allongés que son homologue **5.12**, ce qui augmente la distance entre les molécules d'acide qui s'autoassocient. Cette distance devient 11.5 Å au lieu de 8.8 Å pour le tétra-acide **5.12** (Figure 5.11).



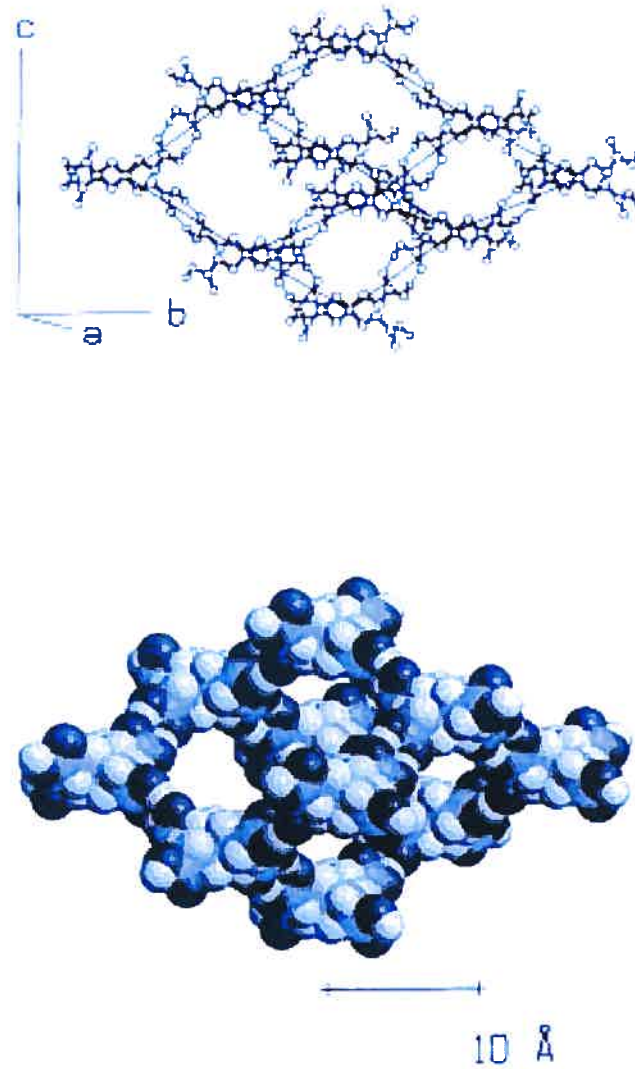


Figure 5.10: Association à l'état cristallin par ponts hydrogène selon le motif dimérique cyclique des groupements carboxyliques de l'acide méthanetétracétique (5.13) générant un réseau tridimensionnel diamantoïde.²²

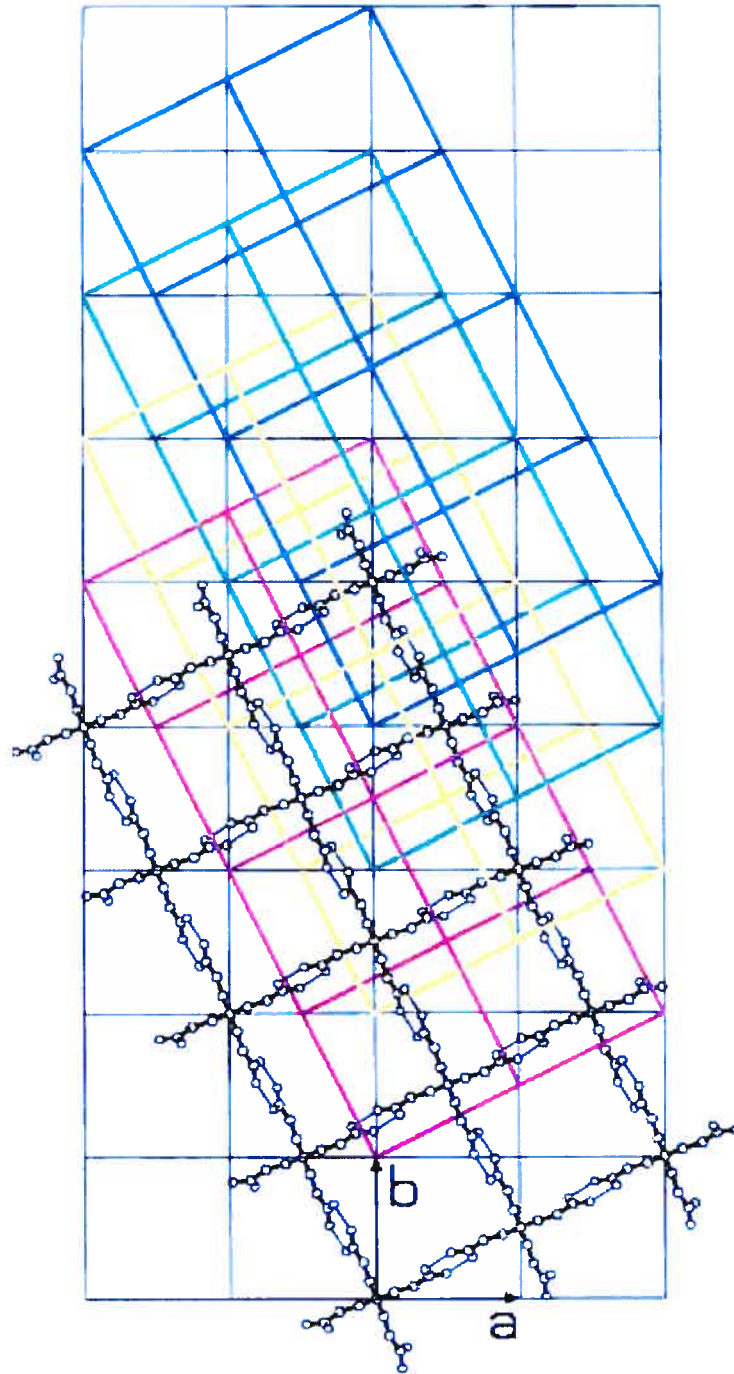
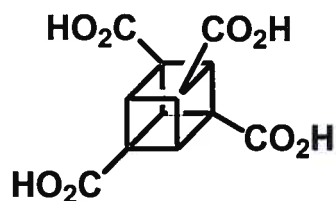


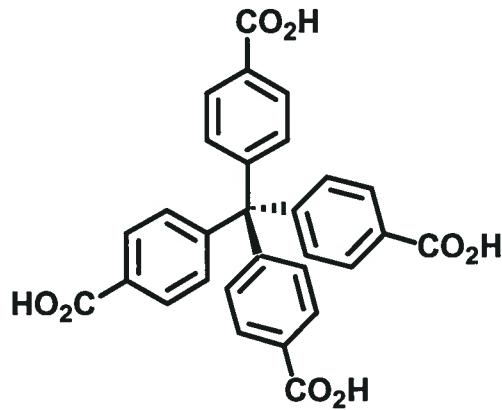
Figure 5.11 : Vue selon l'axe c de l'organisation en réseaux diamantoïdes cinq fois interpénétrés de la structure cristalline de l'acide méthantétrapropionique (5.13). Les réseaux indépendants sont représentés chacun par des couleurs différentes.²²

La présence des quatre fonctions carboxyliques sur un squelette tétraédrique à elle seule n'est pas garant de l'obtention de l'architecture tridimensionnelle diamantoïde mais elle doit être combinée à la reconnaissance via le motif dimérique symétrique comme le montre l'exemple de l'acide cubane-1,3,5,7-tétracarboxylique (**5.14**).²³ Bashir-Hashemi et son groupe ont effectué la synthèse et la cristallisation du tétra-acide **5.14** afin d'étudier son mode d'empilement à l'état solide. L'analyse par diffraction aux rayons-X montra que trois des quatre groupes COOH adoptent la conformation *syn* alors que le quatrième est de conformation *anti*. Il s'est avéré que les groupes COOH sont tous impliqués dans des ponts hydrogène. Deux se reconnaissent selon le motif catémère *syn-anti* alors que les deux autres se lient à deux molécules d'eau, ce qui conduit à une organisation bidimensionnelle en couches. La structure présente ainsi la particularité que le motif dimérique symétrique, pourtant très répandu, y est inexistant. Voilà un exemple des subtilités de la chimie supramoléculaire difficiles à prédire et auxquelles le chimiste doit faire face et en tenir compte.



5.14

À la lumière de ces résultats, nous avons décidé d'étudier l'assemblage à l'état cristallin de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**). En effet, cette molécule possède quatre fonctions acides carboxyliques portées chacune par un noyau aromatique. Elle présente une structure tétraédrique comme les tétra-acides d'Ermer et elle est aussi aromatique comme l'acide trimésique. Elle pourrait s'assembler en réseau tridimensionnel diamantoïde ou en une autre structure analogue et pourrait alors conduire à un matériau supramoléculaire tridimensionnel poreux si l'interpénétration le permet.

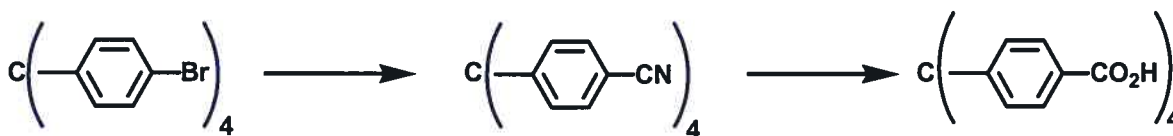


T21

5.4 L'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane en chimie supramoléculaire:

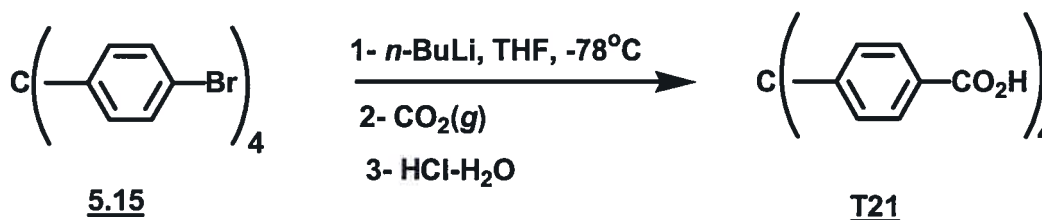
La synthèse de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane fut décrite pour la première fois par Grimm et ses collaborateurs en 1986.²⁴ Ils ont montré que le composé **T21** peut être obtenu à partir du tétrakis(4-bromophényl)méthane (**5.15**) par une réaction de cyanation suivie d'une hydrolyse en milieu basique (Schéma 5.1).

Schéma 5.1 : Synthèse de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane par Grimm et al.²⁴



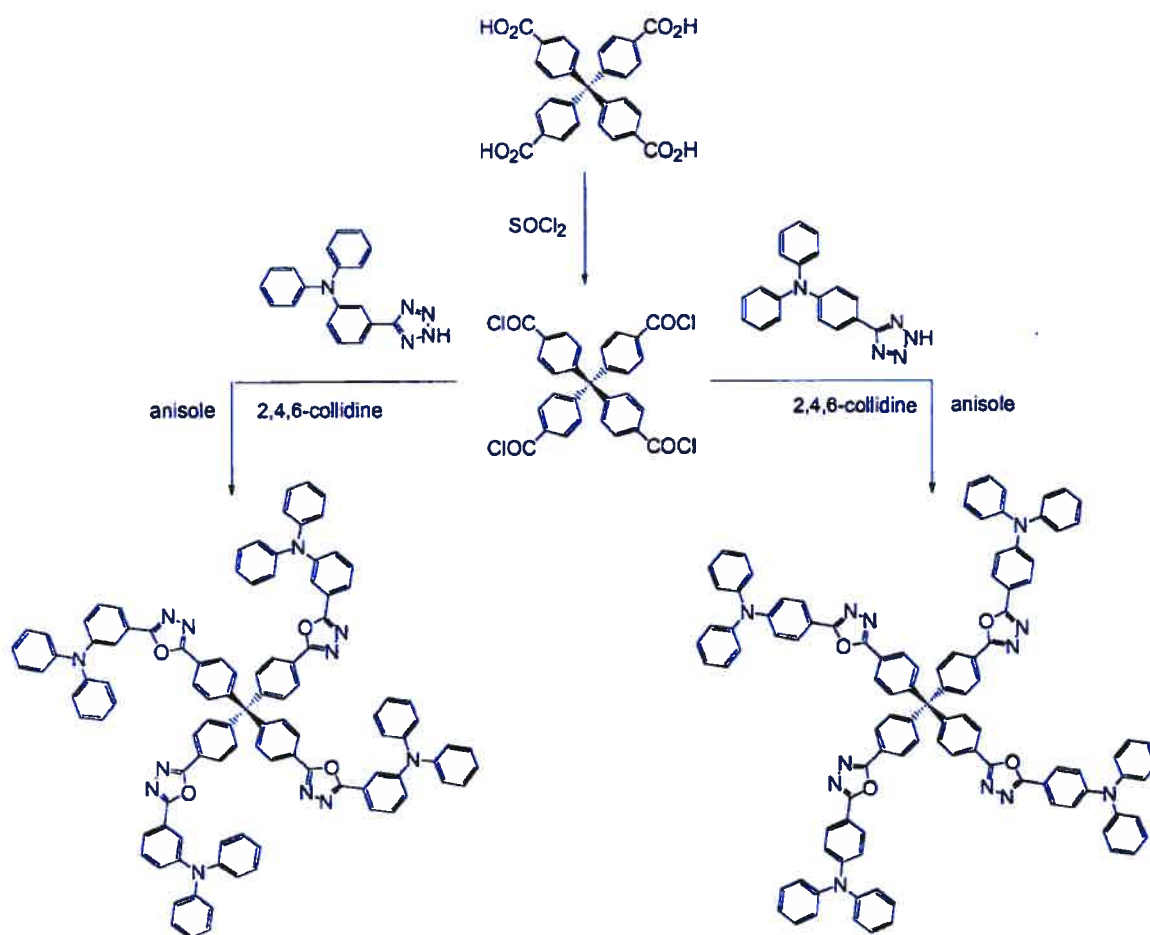
Nous avons réussi à synthétiser le composé **T21** à partir du même précurseur tétrakis(4-bromophényl)méthane (**5.15**) en une seule étape. Nous avons procédé à une réaction de lithiation exhaustive à basse température. L'intermédiaire obtenu a ensuite réagi avec du dioxyde de carbone. La synthèse se fait avec un rendement global de 96% (Schéma 5.2).

Schéma 5.2 : Nouvelle synthèse de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane.



De par sa géométrie, le composé **T21** a été souvent employé dans la chimie des matériaux. Il a été ainsi utilisé pour aboutir à des molécules plus sophistiquées ayant des propriétés physiques très intéressantes. Par exemple, le groupe de Yeh a synthétisé à partir du composé **T21** une série de molécules qui peuvent être utilisées comme photo-émetteurs pour la construction des diodes organiques (Schéma 5.3).²⁵

Schéma 5.3 : Synthèse de deux molécules utilisables pour la construction des diodes organiques à partir de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane.²⁵



Yaghi et ses collaborateurs se sont intéressés à la structure du **T21** et plus particulièrement sous sa forme tétra-carboxylate : méthantétrabenzoate (MTB).²⁶ Ils ont fait réagir le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane avec $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dans un mélange de DMF, éthanol et eau. L'étude cristallographique du complexe $\text{Zn}_2(\text{MTB})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_5$ obtenu montra que les groupements COO^- complexent les atomes de zinc. Ces derniers s'organisent sous forme de dimères qui sont pontés par quatre groupes carboxylates (Figure 5.12). Le complexe résultant est un réseau tridimensionnel infini qui définit des canaux de 5 Å x 5 Å parallèles à l'axe c . Ces cavités sont remplies des molécules de DMF et d'eau (Figure 5.13).

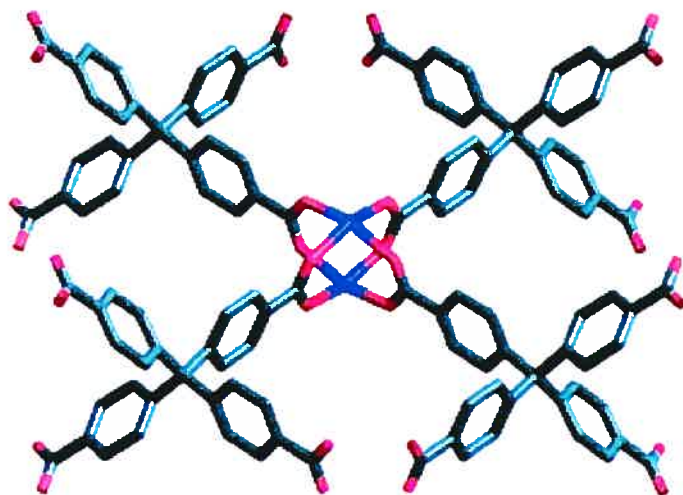


Figure 5.12: Représentation selon l'axe c de la structure cristalline du complexe $\text{Zn}_2(\text{MTB})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_5$. Les atomes de carbone sont représentés en vert, les atomes d'oxygène en orange et les atomes de zinc en violet. Par mesure de clarté, les molécules de DMF et d'eau ont été omises.²⁶

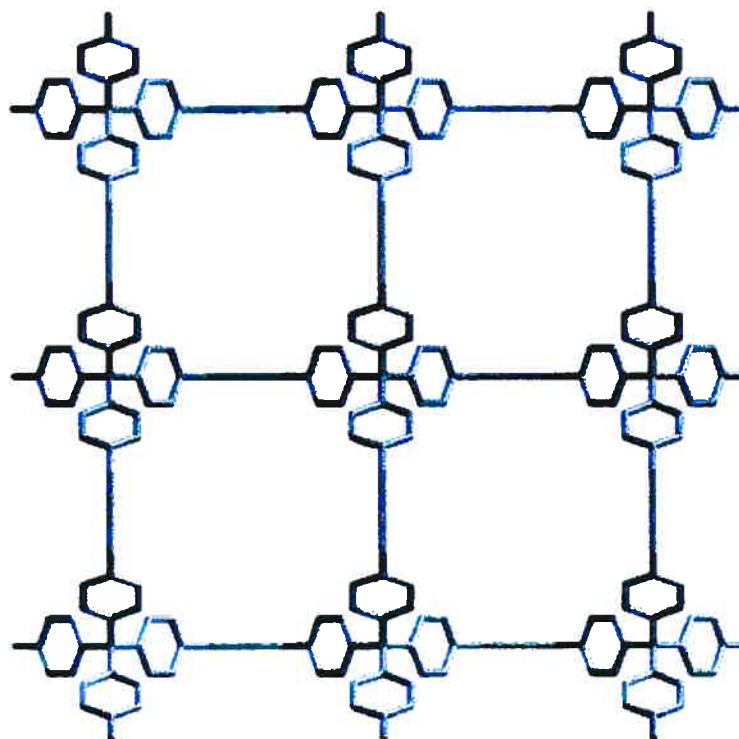


Figure 5.13: Représentation selon l'axe *c* des canaux présents dans la structure cristalline du complexe $\text{Zn}_2(\text{MTB})(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_5$. Par mesure de clarté, les molécules de DMF et d'eau ont été omises, et seulement les unités tétraphénylméthyles et leurs interconnexions sont illustrées.²⁶

Bien que le composé **T21** soit connu depuis les années 80, sa structure cristalline n'est pas rapportée dans la littérature. À notre connaissance, la seule étude précédant la présente a été effectuée au sein de notre groupe.²⁷ Dans cette étude initiale, le composé **T21** a été cristallisé dans un mélange DMSO-toluène. L'analyse par diffraction aux rayons-X a montré qu'il n'y a aucun contact direct entre les fonctions carboxyliques et par conséquent aucune reconnaissance inter-carboxylique de type dimère ni catemère. Les groupes carboxyles préfèrent se lier aux molécules de DMSO en formant un pont hydrogène entre l'hydrogène de l'hydroxyle et l'atome d'oxygène du DMSO, ce qui empêche la formation d'un réseau tectonique infini. Malgré ce premier résultat, nous avons entrepris notre étude sur le composé **T21** en effectuant d'autres essais de cristallisation en variant les conditions, notamment les combinaisons de solvants.

5.5 Analyse du réseau tectonique obtenu à partir de la cristallisation de l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21):

Le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) a été cristallisé dans un mélange DMF-chloroforme. L'étude cristallographique aux rayons-X révéla que le tecton T21 génère un réseau tridimensionnel infini (Figures 5.14-5.19, Annexe A6). Les paramètres de la maille sont donnés dans le Tableau V.I. En effet, le tecton T21 cristallise dans le groupe d'espace tétragonal $P4_2/n$ et chaque maille comprend deux unités tectoniques.

Tableau V.I: Paramètres de maille du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) cristallisé dans un mélange DMF et chloroforme.

Maille	Tétragonal
Groupe d'espace	$P4_2/n$
a (Å)	13.084(8)
b (Å)	13.084(8)
c (Å)	8.153(4)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å³)	1395.7(14)
Z	2

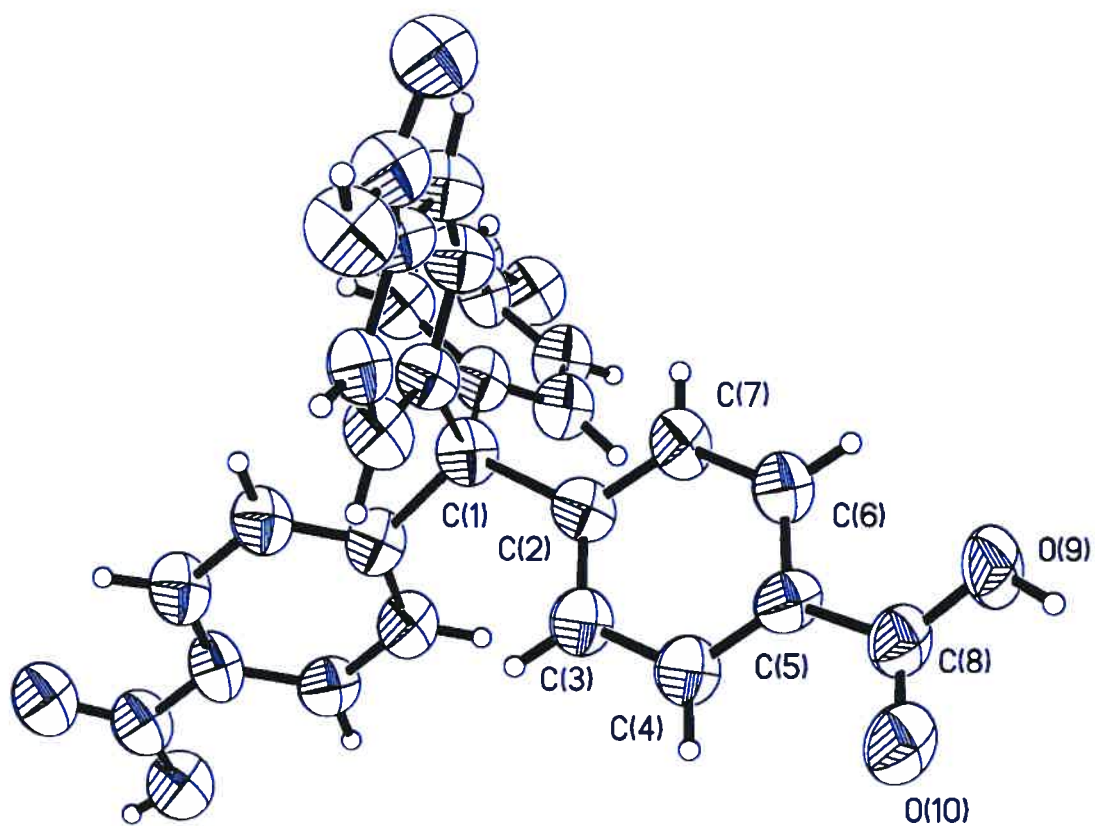


Figure 5.14: Représentation ORTEP du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

L'analyse de la structure cristalline obtenue par diffraction aux rayons-X révèle que les quatre bras du tecton **T21** ne définissent pas un tétraèdre parfait. Ils forment deux angles différents de 112 ° et 103 ° (Tableau V.II, Figure 5.15a,b). Chaque molécule **T21** est engagée dans la formation de huit ponts hydrogène avec quatre tectons voisins via le motif dimérique cyclique symétrique (Figure 5.15a).

Tableau V.II: Les angles formés par les bras tectoniques du tecton **T21**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.14 et l'Annexe A6.)

Angle (°)	
C(2)#1-C(1)-C(2)#2	112.8(3)
C(2)#1-C(1)-C(2)	112.8(3)
C(2)#2-C(1)-C(2)	103.0(6)
C(2)#1-C(1)-C(2)#3	103.0(6)
C(2)#2-C(1)-C(2)#3	112.8(3)
C(2)-C(1)-C(2)#3	112.8(3)

Opérations de symétrie utilisées pour générer les atomes équivalents:

#1 $-y+3/2, x, -z+5/2$ #2 $-x+3/2, -y+3/2, z$ #3 $y, -x+3/2, -z+5/2$

Les caractéristiques des ponts hydrogène formés sont présentées dans le Tableau V.III. La distance entre les deux atomes oxygène donneur et accepteur est de 2.67 Å et reste similaire à la valeur moyenne fournie par la littérature pour les ponts hydrogène rencontrés dans les structures cristallines des acides mono-carboxyliques (Tableau V.IV).⁹ Par exemple, cette distance est de l'ordre de 2.63 Å et de 2.65 Å pour l'acide méthanététraacétique (5.12) et l'acide méthanététrapropionique (5.13) respectivement.²¹⁻²²

Il est à noter que les deux groupements carboxyles qui se reconnaissent ne se trouvent pas sur le même plan. Ils définissent ainsi deux plans parallèles séparés par une distance approximative de 1 Å (Figure 5.15b). Les deux ponts hydrogène définissent ainsi un angle de 32 ° par rapport aux plans des deux fonctions carboxyliques.

Tableau V.III: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans l'autoassociation des tectons **T21**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.14 et l'Annexe A6.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
O(9)-H(1)	O(10)	0.82	1.64	2.670(8)

Tableau V.IV: Paramètres géométriques moyens de la liaison hydrogène dans les structures cristallines d'acides mono-carboxyliques.⁹

Distances interatomiques	
O...O	2.643(25) Å
O...H	1.66(4) Å

Le tétra-acide **T21** s'organise ainsi à l'état solide en une structure tridimensionnelle diamantoïde comme les tétra-acides d'Ermer (Figure 5.16). La distance moyenne entre les atomes de carbone centraux de deux tectons **T21** qui se reconnaissent est de l'ordre de 15 Å, ce qui définit des cavités de taille importante. L'espace libre engendré par cette organisation est rempli par cinq autres réseaux équivalents et indépendants, ce qui conduit à une structure cristalline six fois interpénétrée (Figure 5.17).

Le réseau tridimensionnel résultant définit néanmoins des canaux parallèles qui traversent le cristal selon l'axe *c* (Figure 5.18). Les dimensions de ces cavités sont d'environ 5 Å x 5 Å. Leur forme est représentée, en relief négatif, par la trajectoire du centre d'une sphère de 3 Å de diamètre qui parcourt l'espace libre à l'intérieur du cristal laissé par les six réseaux du tecton **T21** qui s'imbriquent les uns dans les autres (Figure 5.19).²⁸ Le volume accessible aux molécules incluses représente 23% du volume total du cristal.²⁹ L'analyse par RMN des cristaux démontre que ni les molécules de DMF

ni celles du chloroforme ne sont présentes dans le cristal et que seules les molécules d'eau sont incorporées dans les canaux.³¹

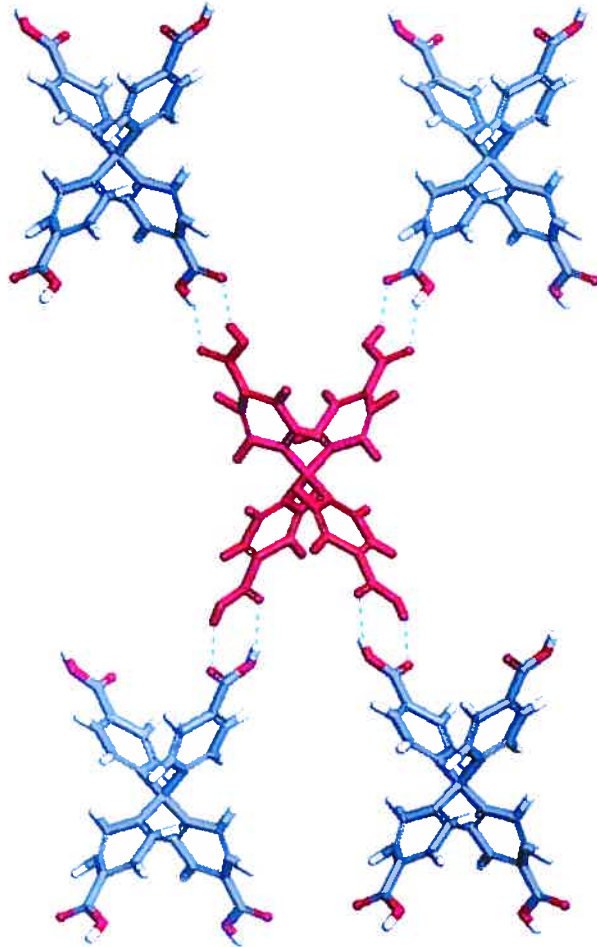


Figure 5.15a: Interconnectivité du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène via le motif dimérique symétrique des acides carboxyliques. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

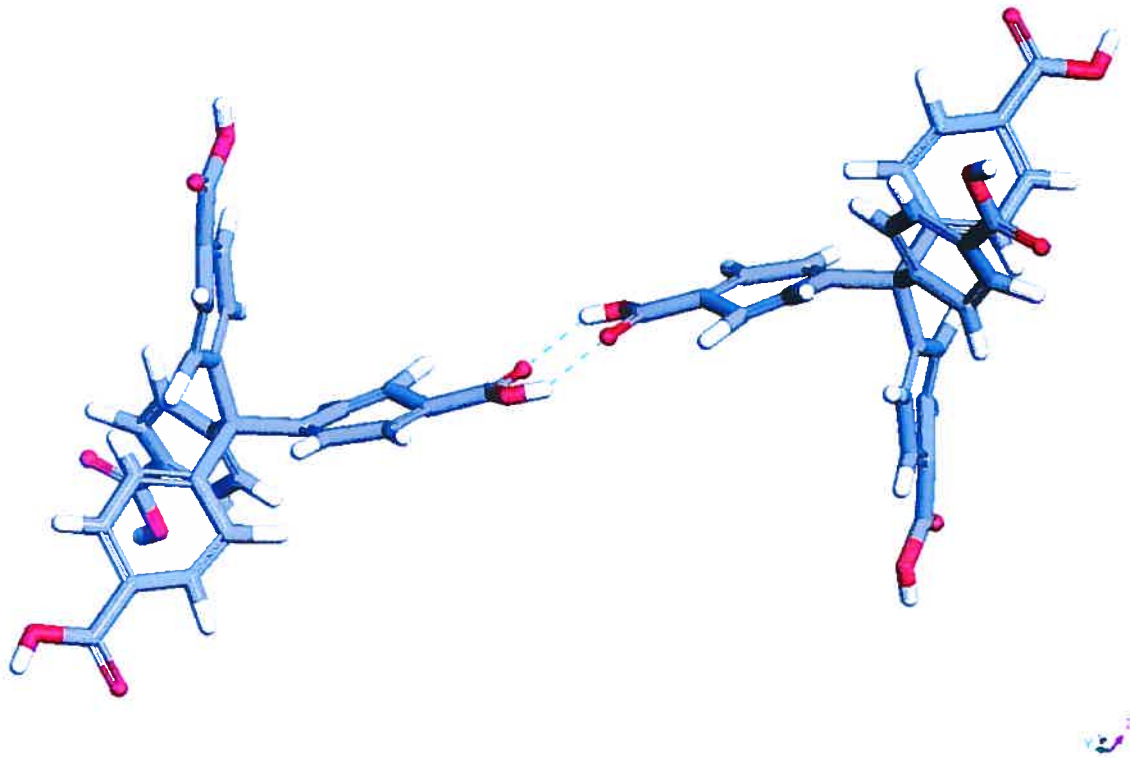


Figure 5.15b: Interconnectivité du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec quatre voisins associés par huit ponts hydrogène via le motif dimérique symétrique des acides carboxyliques. Le tecton central est représenté intégralement par le rouge. Pour les tectons voisins, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

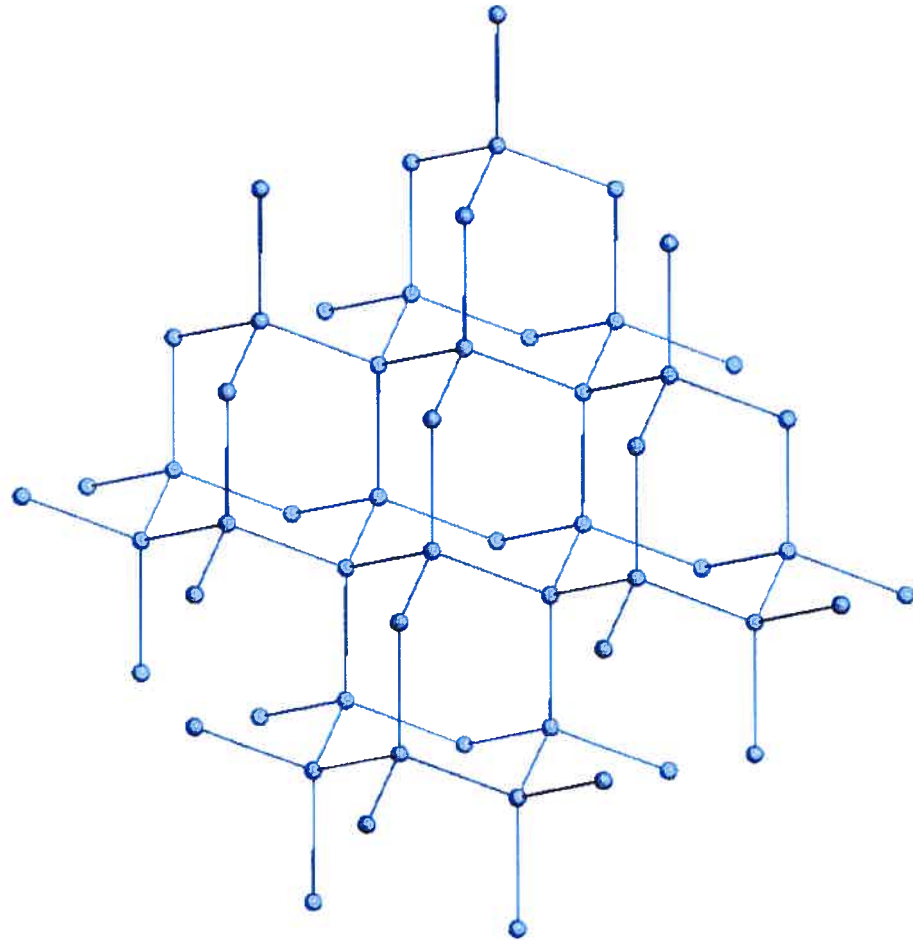


Figure 5.16: Représentation selon la diagonale *ab* de l'association de 5 motifs adamantane formant un réseau tridimensionnel généré par la cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) dans la DMF-chloroforme. Le réseau représenté en gris est obtenu en reliant par des liaisons continues les atomes de carbone centraux des tectons entre eux et seul ces atomes de carbone sont localisables par des sphères.

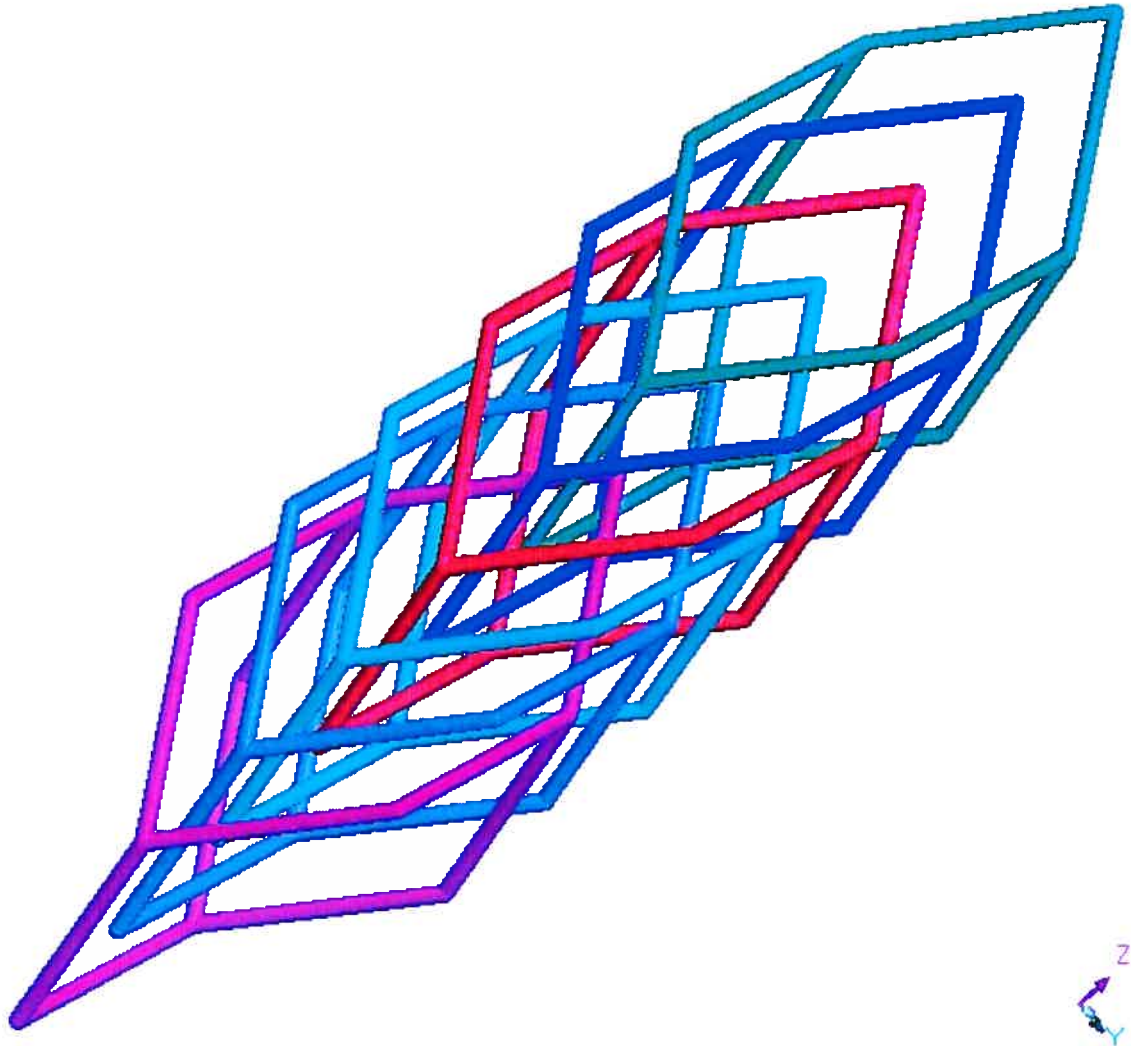


Figure 5.17: Vue selon la diagonale bc de l'organisation en réseaux diamantoïde six fois interpénétrés de la structure cristalline du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) cristallisé dans un mélange DMF-chloroforme. Les six réseaux indépendants sont représentés chacun par une couleur différente.

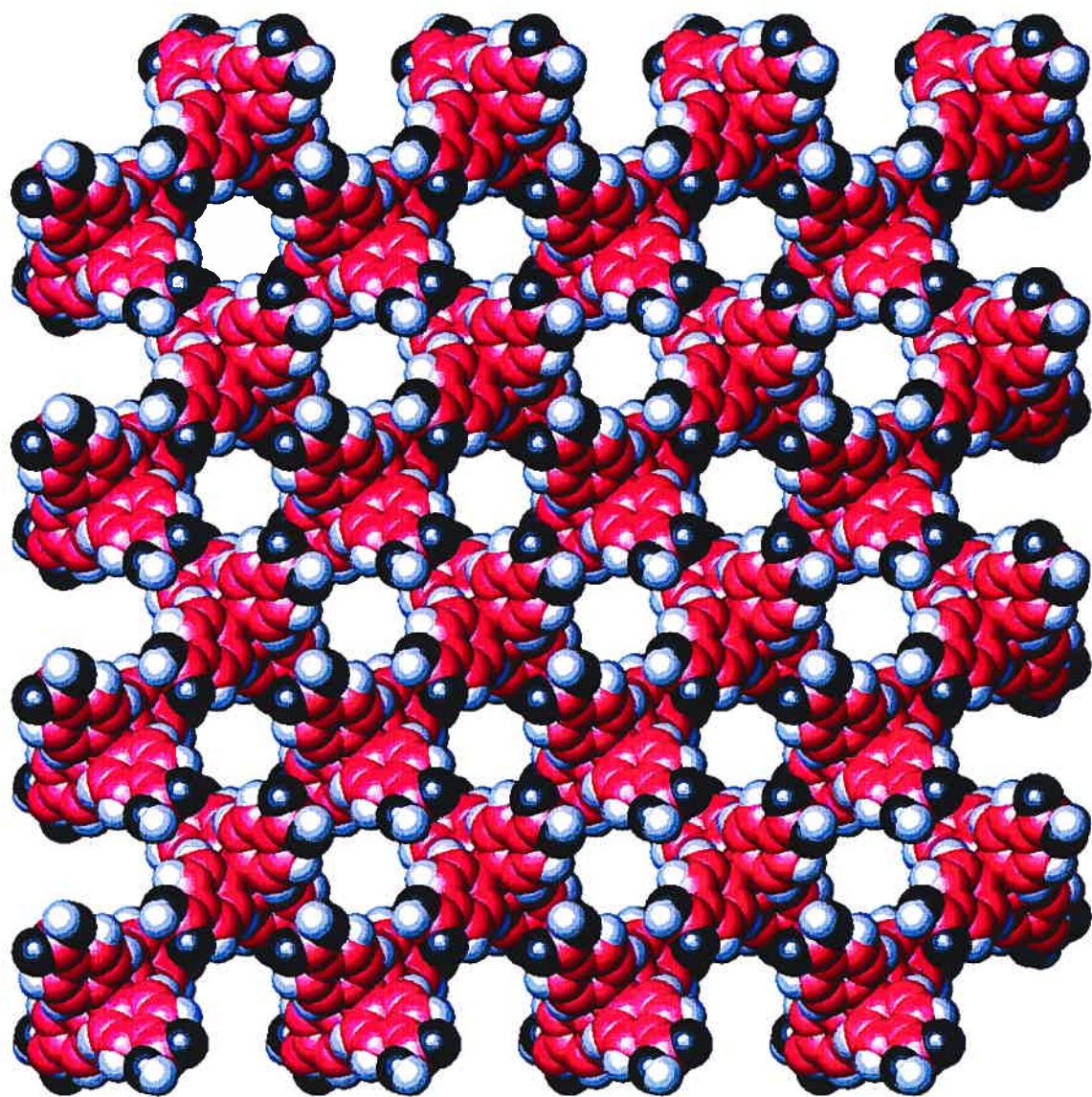


Figure 5.18: Vue selon l'axe c du réseau tridimensionnel infini obtenu par cristallisation du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) dans un mélange DMF et chloroforme. Les atomes de carbone sont représentés en rouge par des sphères de rayons de van der Waals, les atomes d'hydrogène en gris et les atomes d'oxygènes en noir. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

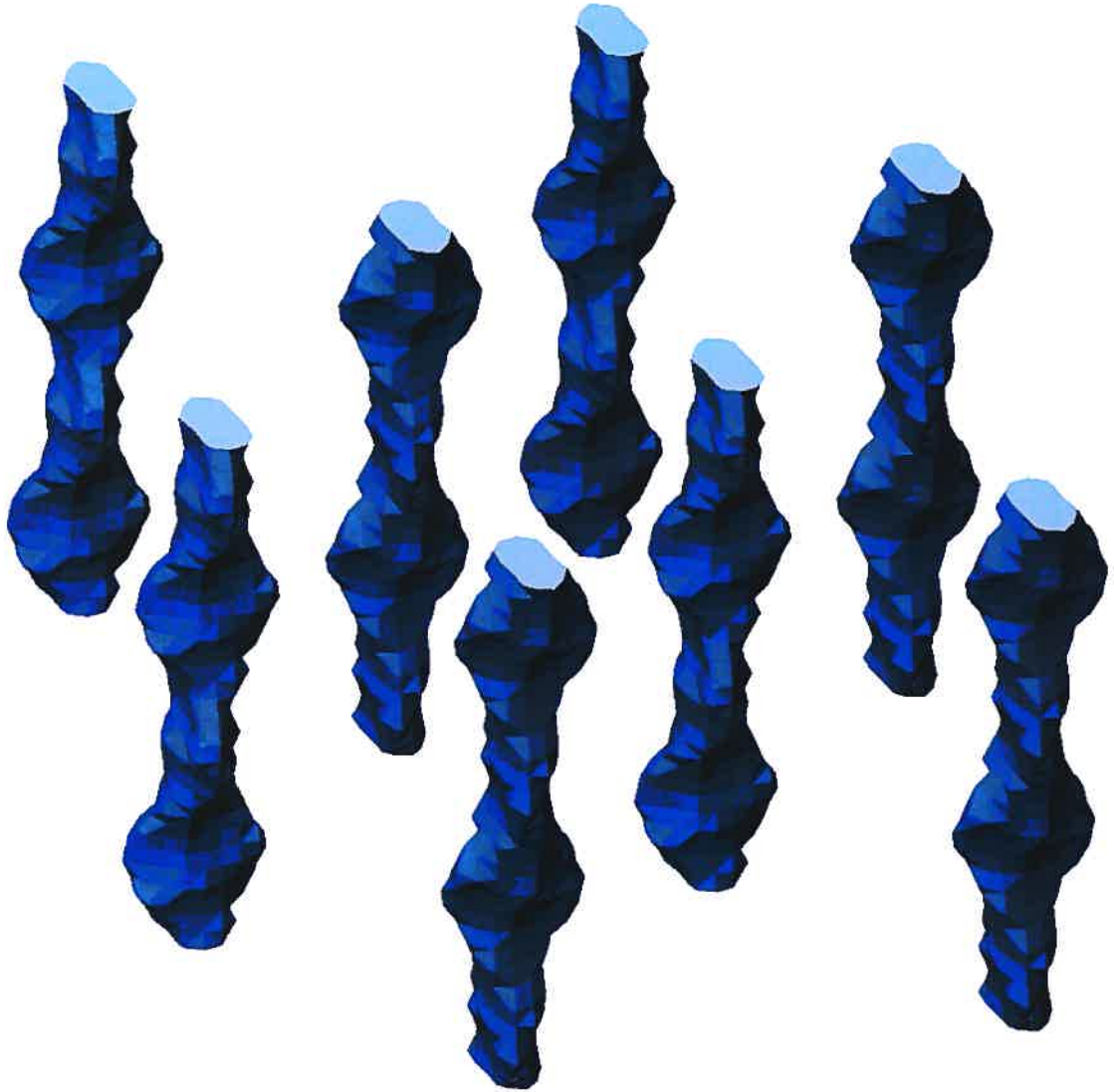


Figure 5.19: Vue selon l'axe a des cavités en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 3 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) dans un mélange DMF et chloroforme.²⁸

5.6- Design et synthèse d'un réseau tectonique tridimensionnel chiral:

Nous avons montré que l'acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) cristallisé dans un mélange DMF-chloroforme démontre un comportement prévisible. Son assemblage à l'état solide est gouverné par les forces associatives des ponts hydrogène impliquant les fonctions carboxyliques, ce qui induit la formation de structure cristalline présentant des cavités. Dans le cas du composé **T21**, l'espace libre engendré a été rempli en grand partie par la présence d'autres réseaux équivalents et indépendants. Notre stratégie pour aboutir à un réseau tectonique tridimensionnel chiral infini est d'introduire un groupement chiral qui est au fait une amine qui viendrait s'insérer entre les groupements carboxyliques du tecton **T21** qui s'autoassocient.

Cette stratégie a été adoptée auparavant par Zaworotko et ses collaborateurs pour prévenir le phénomène de l'interpénétration dans la structure cristalline de l'acide trimésique.^{17c,d} En effet, l'acide trimésique cristallise en formant des feuillets bidimensionnels contenant des cavités hexagonales de 14 Å de diamètre mais qui sont remplies par trois autres couches indépendantes. L'interpénétration empêche la formation d'un matériau organique poreux.

Zaworotko et al. ont pensé à co-cristalliser l'acide trimésique avec des dialkylamines pour introduire des espaceurs qui s'intercaleraient entre les groupements carboxyliques. Deux motifs d'association acide-amine ou plutôt association ion carboxylate-sel d'ammonium par ponts hydrogène sont les plus répandus (Figure 5.20). Dans le motif **A**, un seul oxygène du groupement carboxyle est impliqué et reconnaît conjointement deux hydrogènes du sel d'ammonium. Dans l'association **B**, les deux atomes d'oxygène du groupement carboxyle sont impliqués et lient chacun un hydrogène du sel d'ammonium. Dans les deux motifs, les amines viennent s'insérer entre les fonctions carboxyles et leurs substituants pointent de part et d'autre du plan de l'association.

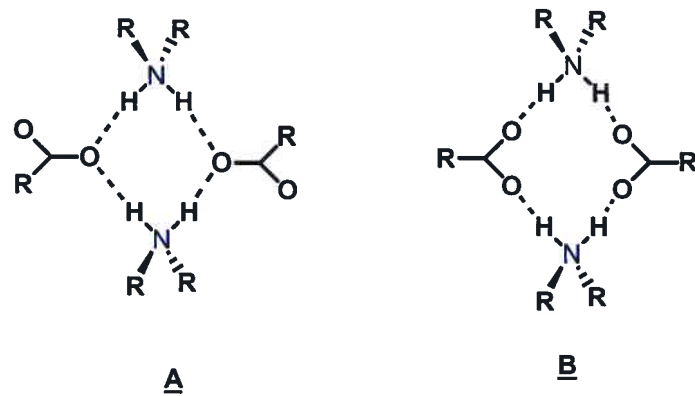


Figure 5.20: Deux motifs d'association ion carboxylate-sel d'ammonium par ponts hydrogène.^{17c,d}

Zaworotko et ses collaborateurs ont co-cristallisé l'acide trimésique avec la dicyclohexaneamine dans un rapport 1:3 respectivement dans un mélange de 1-butanol-méthanol 1:1. L'analyse des cristaux obtenus par diffraction aux rayons-X a montré que les trois fonctions carboxyliques de l'acide trimésique se trouvent sous forme de carboxylate et qu'elles reconnaissent les groupes ammonium selon le motif cyclique A (Figure 5.21).

L'organisation générale du sel obtenu reste bidimensionnelle, sous forme de feuillets parallèles. Les groupes cyclohexyles pointent vers l'intérieur des cavités, de par et d'autre des plans des couches, ce qui prohibe que d'autres couches ne viennent occuper l'espace généré par les cavités. Les nouvelles cavités formées sont plus petites (11.2 Å) comparées à celles de l'acide trimésique (14 Å) et ne sont pas toujours superposées pour avoir des canaux continus traversant le cristal. Néanmoins, en adoptant cette stratégie le groupe de Zaworotko a pu atteindre son but et prévenir complètement le phénomène de l'interpénétration.

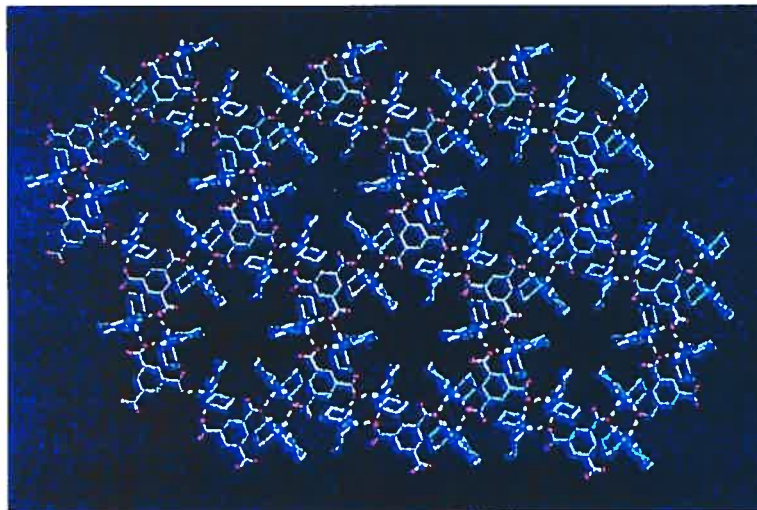


Figure 5.21: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les molécules de solvant ont été omises par mesure de clarté.^{17c}

En 2000, Ward et son groupe ont publié une nouvelle étude cristallographique obtenue après co-cristallisation de l'acide trimésique avec trois équivalents de la dicyclohexylamine dans une solution de méthanol dans laquelle ont diffusé des vapeurs d'acétone.³² L'organisation bidimensionnelle *hexagonale* est toujours respectée. Les molécules de dicyclohexylamine sous forme de sel d'ammonium viennent s'intercaler dans la reconnaissance inter-carboxylique selon le motif **B** et non le motif **A** rencontré dans la structure obtenue par Zaworotko et ses collaborateurs (Figure 5.22). Avec cette nouvelle organisation, la structure cristalline est non interpénétrée et définit des canaux parallèles à l'axe *a*. L'édifice supramoléculaire est alors poreux et constitue un complexe d'inclusion qui renferme des molécules de méthanol et d'acétone, solvants de cristallisation. Ward et ses collaborateurs ont montré que le réseau est un système ouvert et assez robuste pour permettre le vidage partiel des molécules invitées sans que son intégrité structurale ne soit altérée.

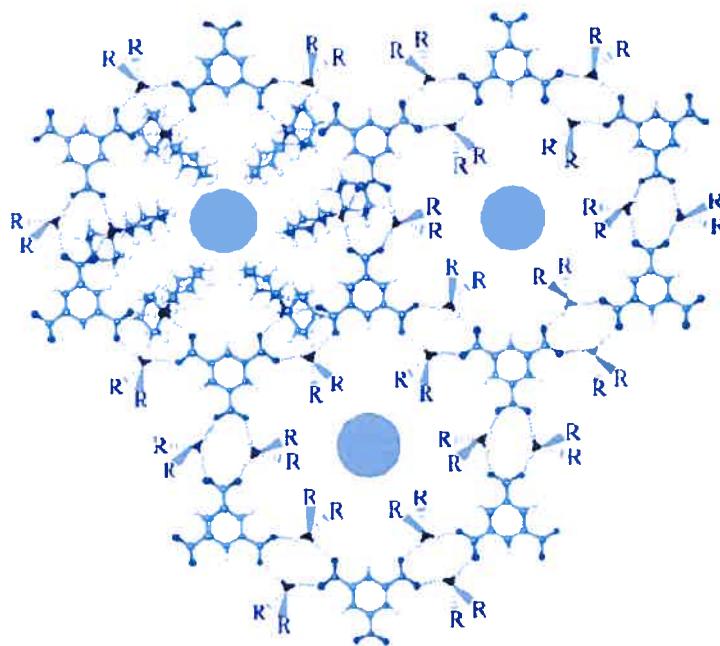


Figure 5.22: Organisation au sein d'un feuillet de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide trimésique avec la dicyclohexylamine. Les sphères représentent les molécules invitées d'acétone et de méthanol qui sont désordonnées.³²

La co-cristallisation des acides avec des amines a été souvent utilisée pour différentes applications. Parmi ces applications sont la séparation des mélanges racémiques dans le cas des acides et amines chiraux, et la construction supramoléculaire afin d'obtenir des solides cristallins ayant des architectures et des propriétés intéressantes.³³⁻³⁸

La séparation d'un mélange racémique d'une amine chirale peut être accomplie par la co-cristallisation du mélange avec un acide carboxylique chiral sous sa forme énantiomériquement pure. Si l'amine est suffisamment basique pour déprotoner l'acide carboxylique, le sel carboxylate d'ammonium correspondant est obtenu. La co-cristallisation permet dans ce cas la formation de deux sels diastéreoisomères qui possèdent des propriétés physiques différentes telles que leur point de fusion ou leur solubilité relative par rapport à un solvant donné.

Ces différences permettent alors la séparation des deux sels et par conséquent les deux énantiomères de l'amine. Ainsi les deux énantiomères de la *trans*-1,2-diaminocyclohexane ont été résolues de manière efficace par co-cristallisation avec l'acide tartrique. La différence de solubilité dans l'eau entre les deux sels obtenus a rendu possible leur séparation.³⁹

Hanessian et ses collaborateurs ont montré dans un élégant travail que chaque énantiomère de l'acide tartrique cristallise avec la (*R,R*)-1,2-diaminocyclohexane pour conduire à deux constructions supramoléculaires distinctes (Figure 5.23).⁴⁰ Les deux réseaux sont chargés. Ils sont retenus par des ponts hydrogène entre les protons ammonium et les oxygènes des groupements carboxylate et ceux des groupements hydroxyles, mais les connectivités sont bien différentes dans les deux structures.

En effet, la structure du sel le moins soluble obtenu par co-cristallisation avec l'acide de configuration (*R,R*) indique une très bonne complémentarité entre l'acide et l'amine, ce qui conduit à la formation d'une hélice (Figure 5.24), alors que la structure du sel formé avec l'acide de configuration (*S,S*) présente une moins bonne complémentarité, ce qui se traduit par l'incorporation des molécules d'eau qui viennent s'insérer entre les molécules du cristal et remplir en quelque sorte le défaut dû au mauvais empilement. Ces différences d'organisation peuvent expliquer la différence de solubilité des deux sels comme l'explique Hanessian et ses collaborateurs :

*"We believe that the actual driving force for the efficient resolution of the racemic diamine with tartaric acid is the optimal recognition that occurs between the matched pair of partners in the self-assembly of the supramolecular hydrogen-bonded structure."*⁴⁰

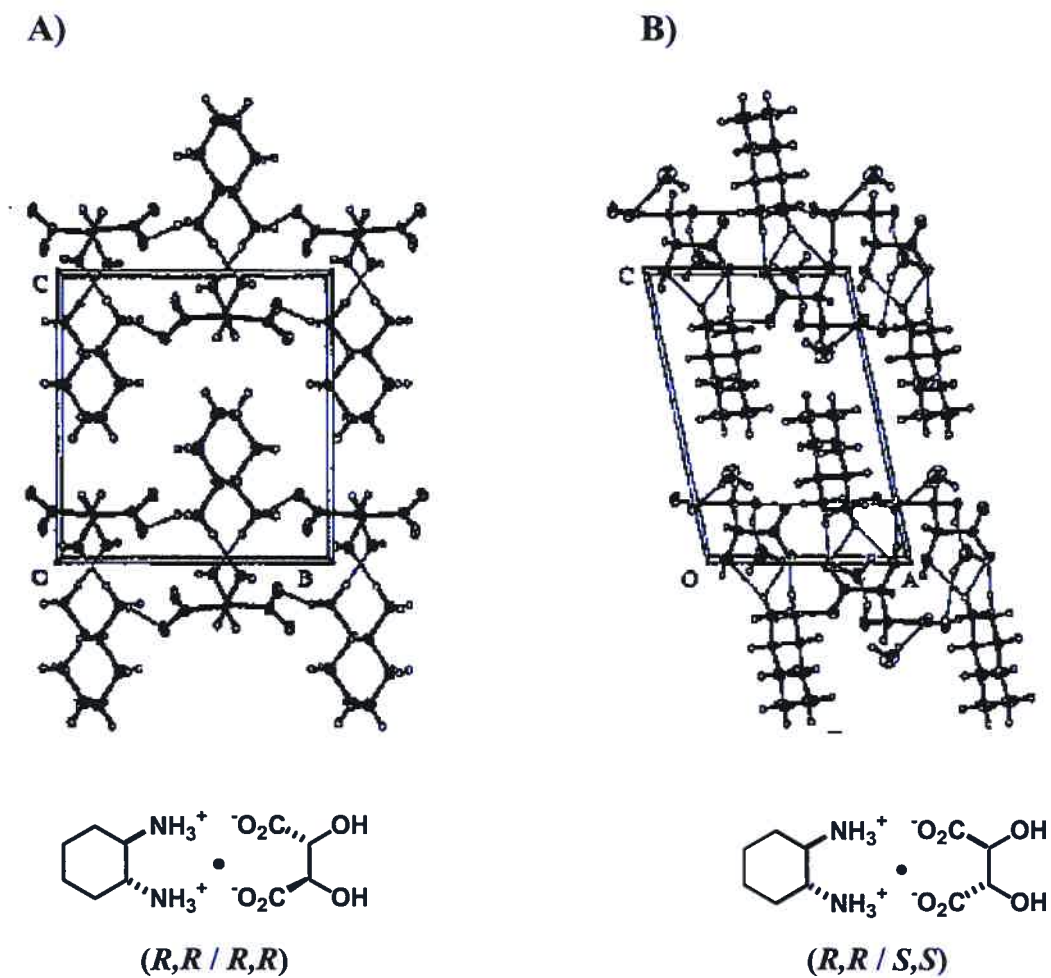


Figure 5.23: Représentation des deux structures cristallines obtenues par co-cristallisation de la *(R,R)*-1,2-diaminocyclohexane avec les deux énantiomères de l'acide tartrique.⁴⁰

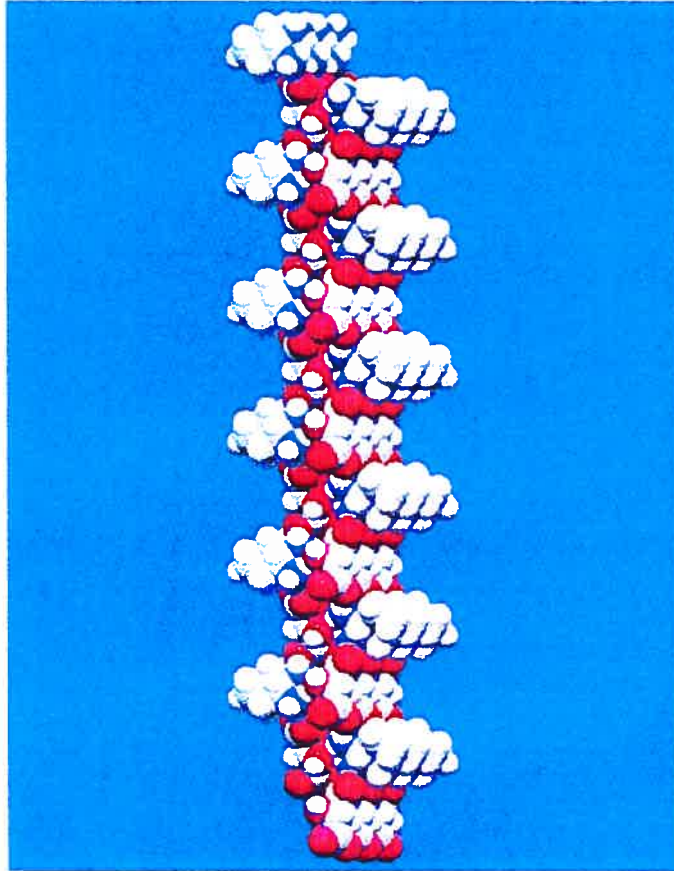
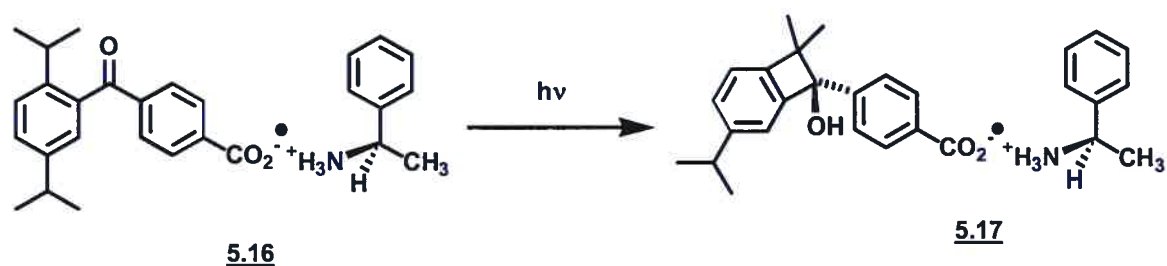


Figure 5.24: Organisation en hélice de la structure cristalline obtenue par co-cristallisation de l'acide *(R,R)*-tartrique avec la *(R,R)*-1,2-diaminocyclohexane.⁴⁰ Les atomes de carbone sont représentés en gris clair, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc.

Koshima et ses collaborateurs se sont intéressés à la réaction de photocyclisation de Norrish de l'acide 2,5-diisopropyl-4'-carboxybenzophénone (**5.16**) à l'état cristallin.⁴¹⁻⁴² L'irradiation des cristaux du sel obtenu par co-cristallisation de l'acide **5.16** avec la (*R*)-méthylbenzylamine (**MBA**) permet d'accéder au produit de cyclisation **5.17** de configuration *S* avec un excès énantiomérique de 92% et un taux de conversion de 100% (Schéma 5.4, Figure 5.25). L'énantiomère de configuration *R* du composé **5.17** est obtenu avec un excès énantiomérique de 90% dans les mêmes conditions lorsque la (*S*)-méthylbenzylamine est utilisée pour former le sel.

Ainsi Koshima et al. ont réussi à effectuer la réaction de Norrish de manière énantiospécifique à l'état cristallin avec un excellent rendement grâce à la stratégie de co-cristallisation de l'acide **5.16** avec une amine chirale. Ils ont montré qu'il est possible de contrôler la configuration du nouveau centre chiral en choisissant l'énantiomère *R* ou *S* de la méthylbenzylamine.

Schéma 5.4: Réaction de photocyclisation de Norrish du sel **5.16**•(*R*)-**MBA** à l'état cristallin.⁴²



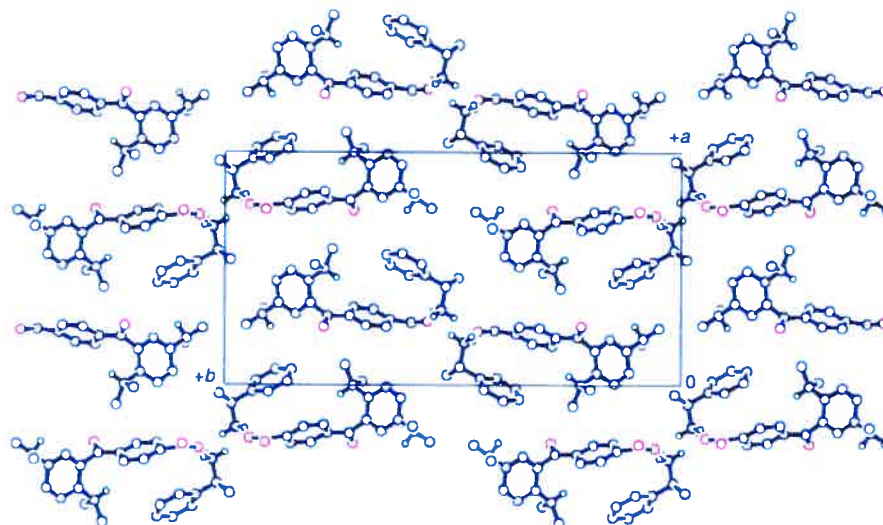
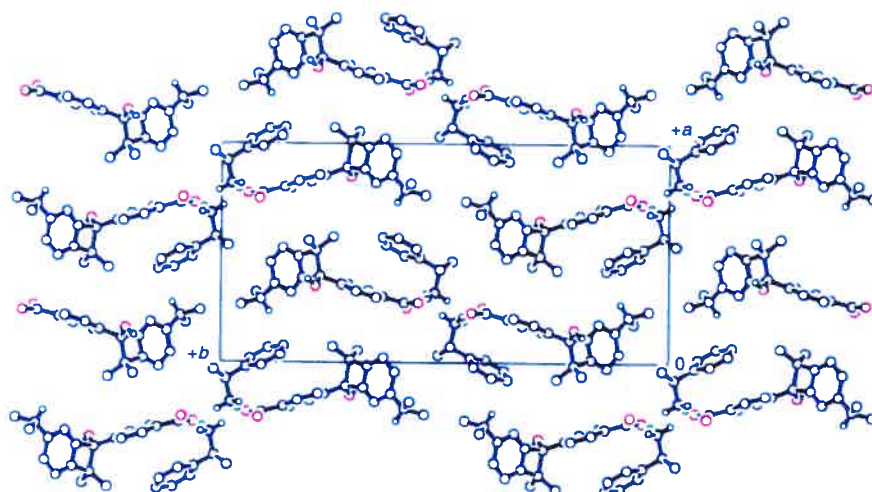
A) Avant réaction:**B) Après réaction:**

Figure 5.25: Représentations selon l'axe c à l'état cristallin (A) du sel **5.16•(S)-MBA** et (B) du sel **5.17•(S)-MBA**. Les atomes de carbone sont présentés en noir, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris.⁴²

Notre construction supramoléculaire s'inspire de ces exemples de co-cristallisation d'un acide avec une amine. Nous avons choisi deux amines: la méthylbenzylamine (**MBA**) et son homologue secondaire la N-benzyl(méthylbenzyl)amine (**BMBA**).

La **MBA** est une des amines les plus utilisées pour co-cristalliser avec les acides carboxyliques aromatiques. Une recherche effectuée dans la banque de données *CSD* a révélé l'existence d'au moins 33 études cristallographiques se rapportant à 23 publications concernant la co-cristallisation de la **MBA** avec des acides carboxyliques aromatiques substitués en position para.⁴³

Nous avons alors tenté plusieurs co-cristallisations du tétra-acide **T21** avec la **MBA** sous sa forme énantiomériquement pure *R* et *S* dans différentes stœchiométries et différentes combinaisons de solvants. Nous avons réussi à obtenir des cristaux de composition **T21•2(S)-MBA** dans un mélange de DMSO-*m*-xylène et d'autres de composition **T21•3(S)-MBA** dans un mélange de DMSO et toluène.

Nous avons aussi effectué des essais de co-cristallisation du tecton **T21** avec quatre équivalents de l'amine secondaire **BMBA**. Nous avons pensé ainsi obtenir une structure supramoléculaire où l'acide et l'amine s'organiseraient selon le motif de reconnaissance carboxylate-ammonium **A** ou **B** (Figure 5.20). Malheureusement, tous les essais de co-cristallisation avec la **BMBA**, même avec d'autres stœchiométries, n'ont pas pu conduire à la formation de cristaux qui pourraient faire l'objet d'une étude cristallographique.

5.7 Analyse du réseau tectonique obtenu par co-cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec deux équivalents de la (S)-méthylbenzylamine:

La co-cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) avec deux équivalents de la (**S**)-MBA dans un mélange DMSO et *m*-xylène conduit à la formation de cristaux ayant la forme de pyramide à base carrée. L'étude cristallographique aux rayons-X a montré que le sel **T21•2(S)-MBA** cristallise dans le groupe d'espace monoclinique C_2 (Annexe A7, Figures 5.26-34). Les paramètres de la maille sont donnés dans le Tableau V.V.

Tableau V.V: Paramètres de maille du sel **T21•2(S)-MBA** cristallisé dans un mélange DMSO et *m*-xylène.

Maille	Monoclinique
Groupe d'espace	C_2
a (Å)	18.379(2)
b (Å)	25.169(3)
c (Å)	13.0686(14)
α (°)	90
β (°)	133.901(3)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	4355.9(8)
Z	2

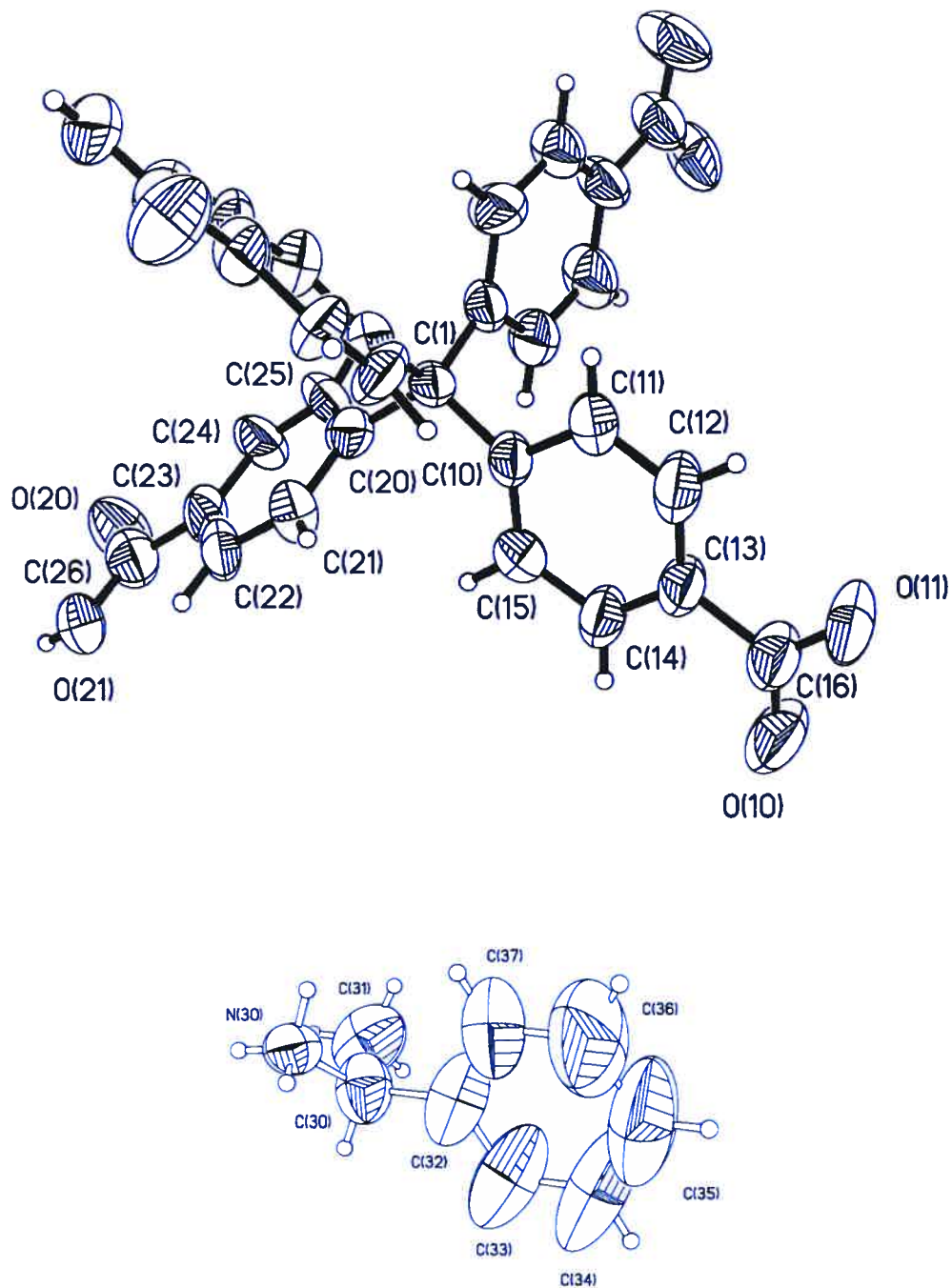


Figure 5.26: Représentation ORTEP du sel T21·2(S)-MBA à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

L'analyse de la structure cristalline du sel **T21•2(S)-MBA** obtenu montre que deux des quatre fonctions acides du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane se trouvent sous forme de carboxylate (Figure 5.26, Figure 5.27), alors que toutes les amines incluses dans le réseau se trouvent sous forme de sel d'ammonium. Le réseau obtenu est chargé et, comme prévu, démontre la présence de ponts hydrogène reliant les groupes ammonium aux atomes d'oxygène du tecton **T21** (Figures 5.28-5.29, Tableau V.VI).

Chaque groupe ammonium s'associe avec trois voisins **T21** en mettant en jeu trois liaisons hydrogène distinctes. Il se lie à un premier voisin en établissant un lien hydrogène avec un oxygène de type carboxylate. La distance donneur-accepteur (**D-A**) du lien est de l'ordre 2.8 Å et reste comparable à celle retrouvée dans la littérature concernant les ponts hydrogène reliant les oxygènes carboxylate aux protons ammonium. Cette valeur varie de 2.7 Å à 2.8 Å.³⁴ Le groupe ammonium se lie aussi à deux autres voisins **T21** via deux liens hydrogène, en mettant en jeu un oxygène de groupement carbonyle et l'autre un oxygène hydroxyle de longueurs **D-A** respectives de 2.7 Å et 2.8 Å approximativement.

Tableau V.VI: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.26 et l'Annexe A7).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>N-H...O=C</u>				
N(30)-H(30C)	O(20)	0.90	1.78	2.659(4)
<u>N-H...O-H</u>				
N(30)-H(30A)	O(21)	0.90	1.91	2.786(5)
<u>N-H...O-C</u>				
N(30)-H(30B)	O(11)	0.90	1.92	2.805(4)

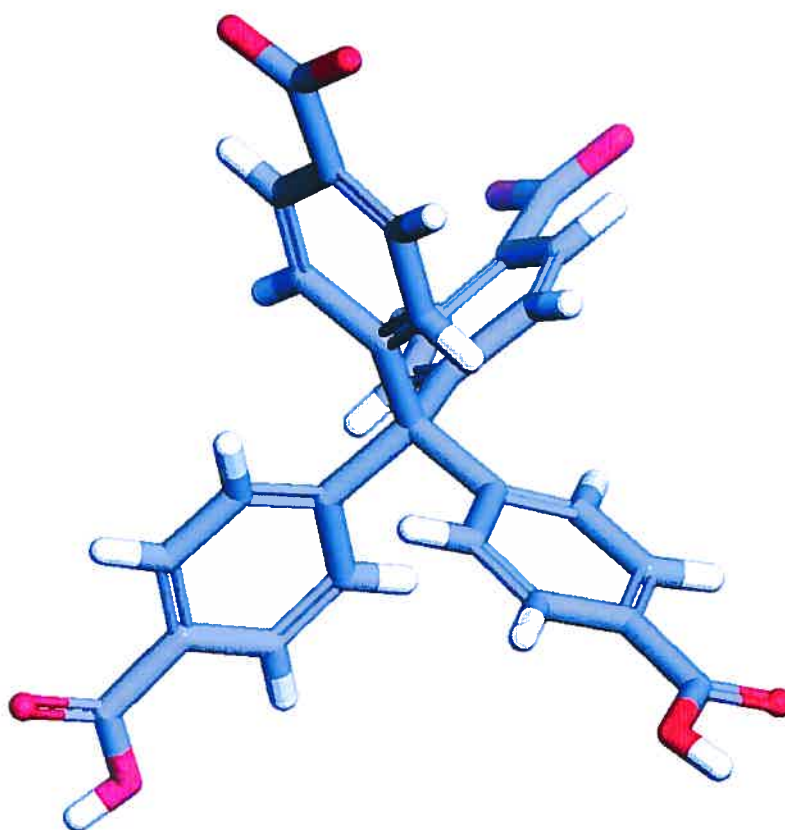


Figure 5.27: Représentation selon la diagonale *ac* de la structure cristalline du **T21** dans le sel **T21·2(S)-MBA** ayant deux des quatre fonctions carboxyliques déprotonées. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

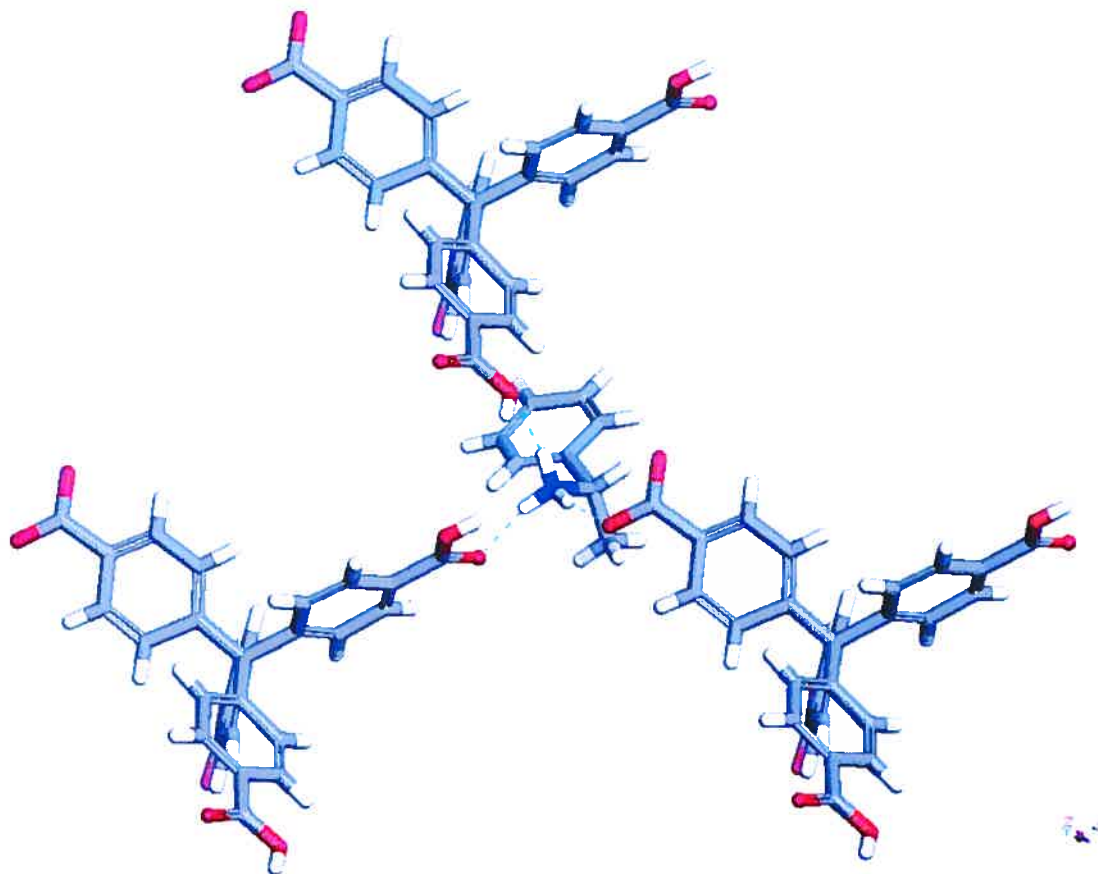


Figure 5.28: Interconnectivité au sein de la structure cristalline du sel **T21•2(*S*)-MBA**, montrant le cation (*S*)-méthylbenzylammonium avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

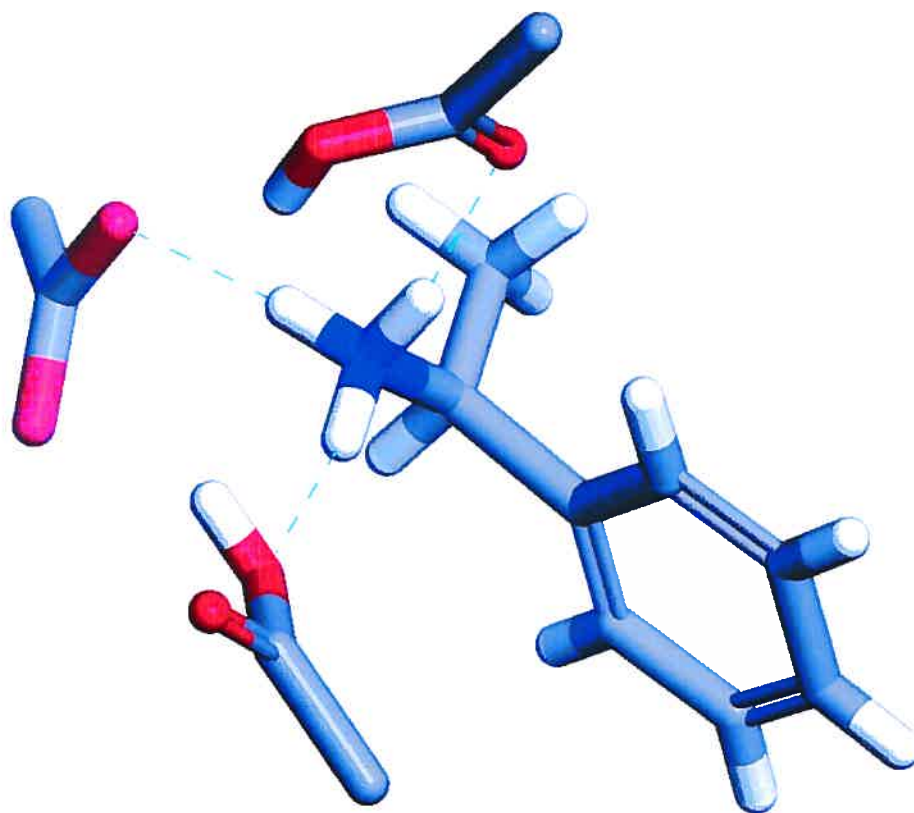


Figure 5.29: Représentation selon l'axe c des trois ponts hydrogène mettant en jeu trois différents types d'oxygène présents dans la structure cristalline du sel $T21 \cdot 2(S)\text{-MBA}$. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Les tectons **T21** jouent le rôle des anions et orientent les quatre sites adhésifs selon une géométrie tétraédrique. Chaque tecton **T21** possède ainsi six voisins ammonium avec lesquels il est lié avec un total de six ponts hydrogène (Figure 5.30). Il est intéressant de remarquer que même si le tecton **T21** possède deux fonctions acides qui ne sont pas déprotonées, il n'y a aucune reconnaissance inter-carboxylique. Les groupements ammonium jouent comme prévu le rôle de *connecteur* en s'insérant entre les unités tectoniques **T21** (Figure 5.31).

Cette organisation conduit à un réseau tridimensionnel retenu par des ponts hydrogène (Figure 5.32). La structure est chirale et présente des cavités de taille importante. Ces cavités sont reliées entre elles et définissent des canaux parallèles à l'axe *c* atteignant 17 Å de diamètre selon la section la plus large. Elles sont visualisées en relief négatif par la trajectoire du centre d'une sphère de 5.2 Å de diamètre qui parcourt l'intérieur du cristal comme le montre la Figure 5.33.²⁸ La structure cristalline présente ainsi un volume disponible pour les molécules invitées qui dépasse 64% du volume total du cristal.²⁹

Au sein de ces cavités chirales s'organisent des molécules de DMSO, qui se lient au tecton **T21** par un pont hydrogène (Figure 5.34). Cette liaison hydrogène dont les données sont présentées dans le Tableau V.VII implique l'oxygène du DMSO et le proton hydroxyle des fonctions acides non déprotonées.

Tableau V.VII: Les différentes distances du pont hydrogène impliquant les molécules de DMSO et les molécules du dianion **T21** au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA**. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.26 et l'Annexe A7.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
N(30)-H(30C)	O(20)	0.90	1.78	2.659(4)

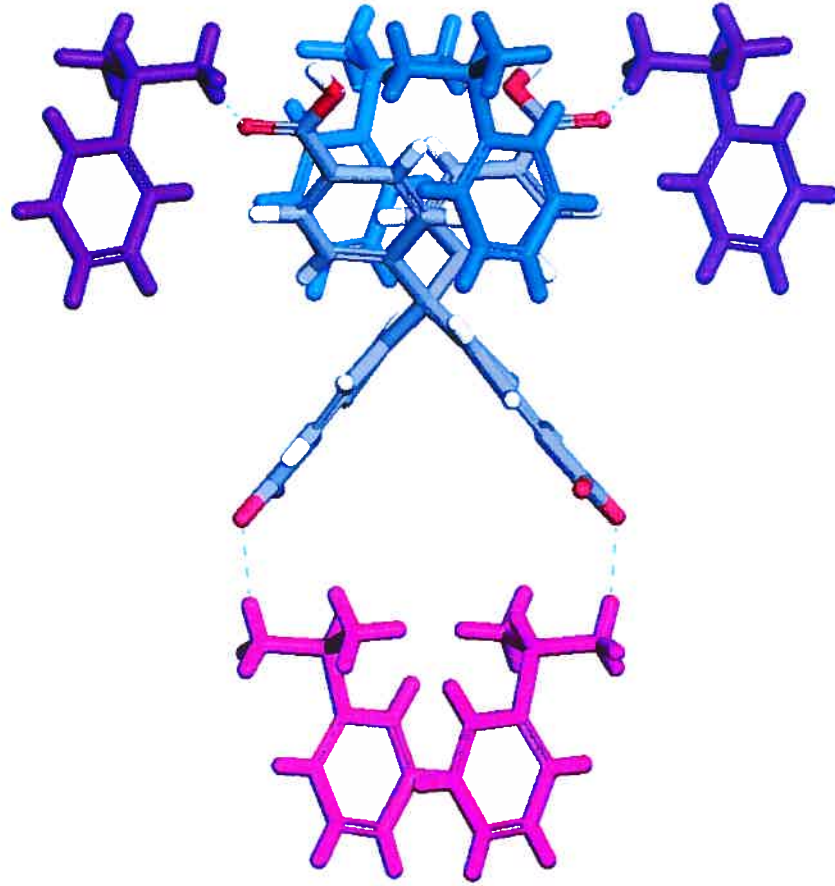


Figure 5.30: Représentation selon l'axe a de l'interconnectivité du tecton **T21** dans la structure cristalline du sel **T21·2(S)-MBA**, avec six voisins (*S*)-méthylbenzylammonium associés par six ponts hydrogène. Pour le tecton **T21**, les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en gris. Les groupements ammonium voisins sont représentés par des couleurs différentes selon leur mode d'association avec le tecton central. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

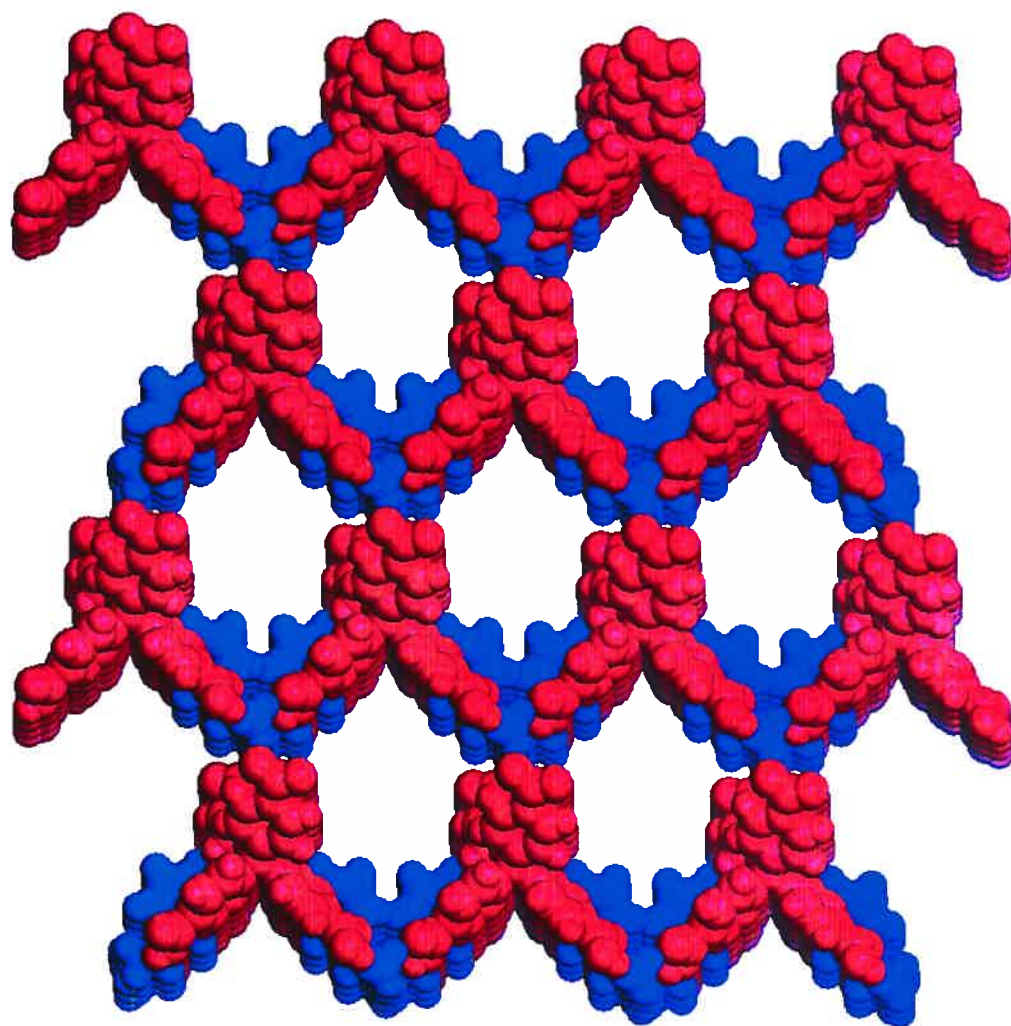


Figure 5.31: Représentation selon l'axe c du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel $T22 \cdot 2(S)$ -MBA dans un mélange DMF et m -xylène. Les dianions $T21$ sont représentés en rouge avec les atomes représentés par des sphères de rayons van der Waals, alors que les cations (S) -méthylbenzylammonium sont en bleu. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

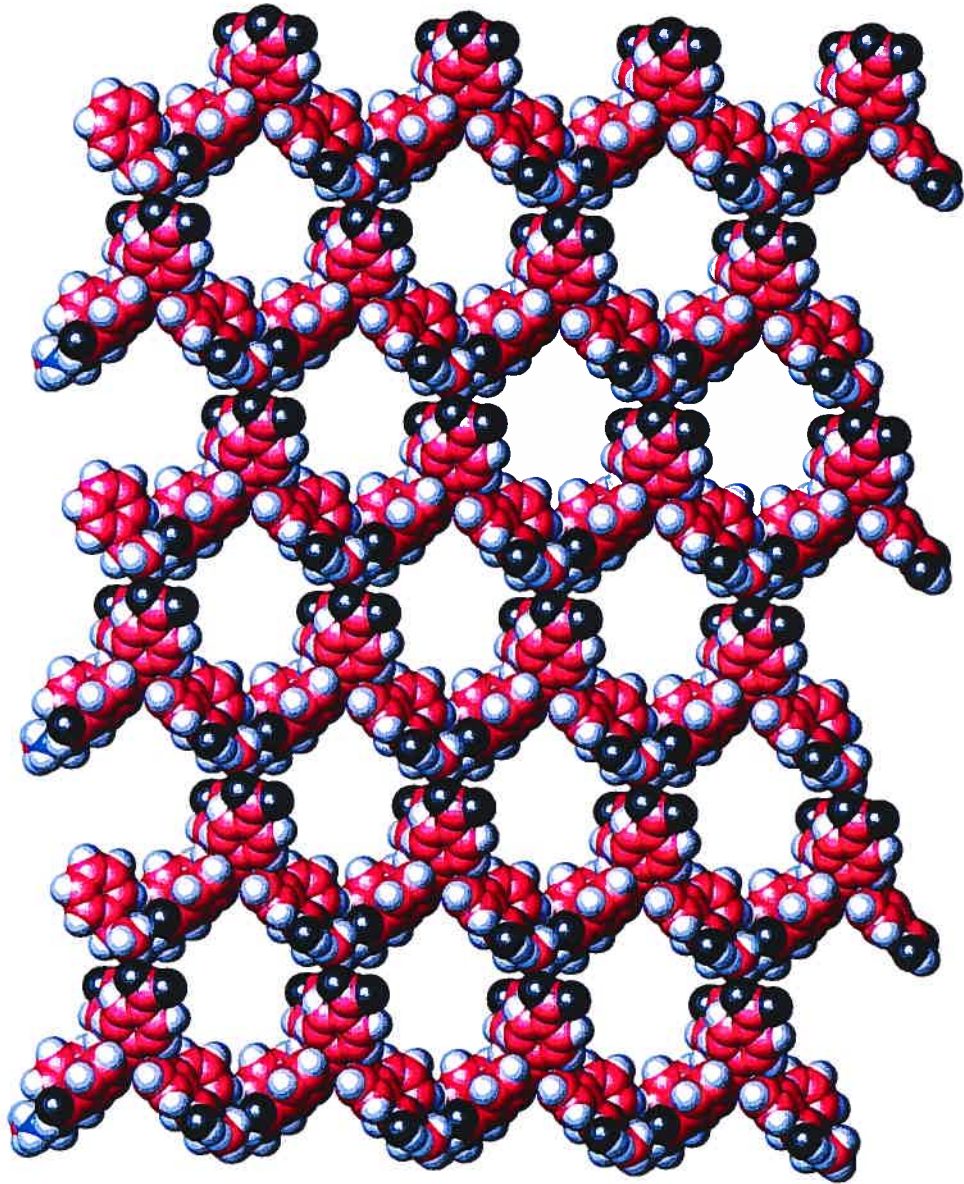


Figure 5.32: Représentation selon l'axe c du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel $T21 \cdot 2(S)\text{-MBA}$ dans un mélange de DMSO et m -xylène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en gris par des sphères de rayons van der Waals, les atomes d'oxygène en noir, les atomes d'azote en bleu et les atomes de carbone en rouge. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

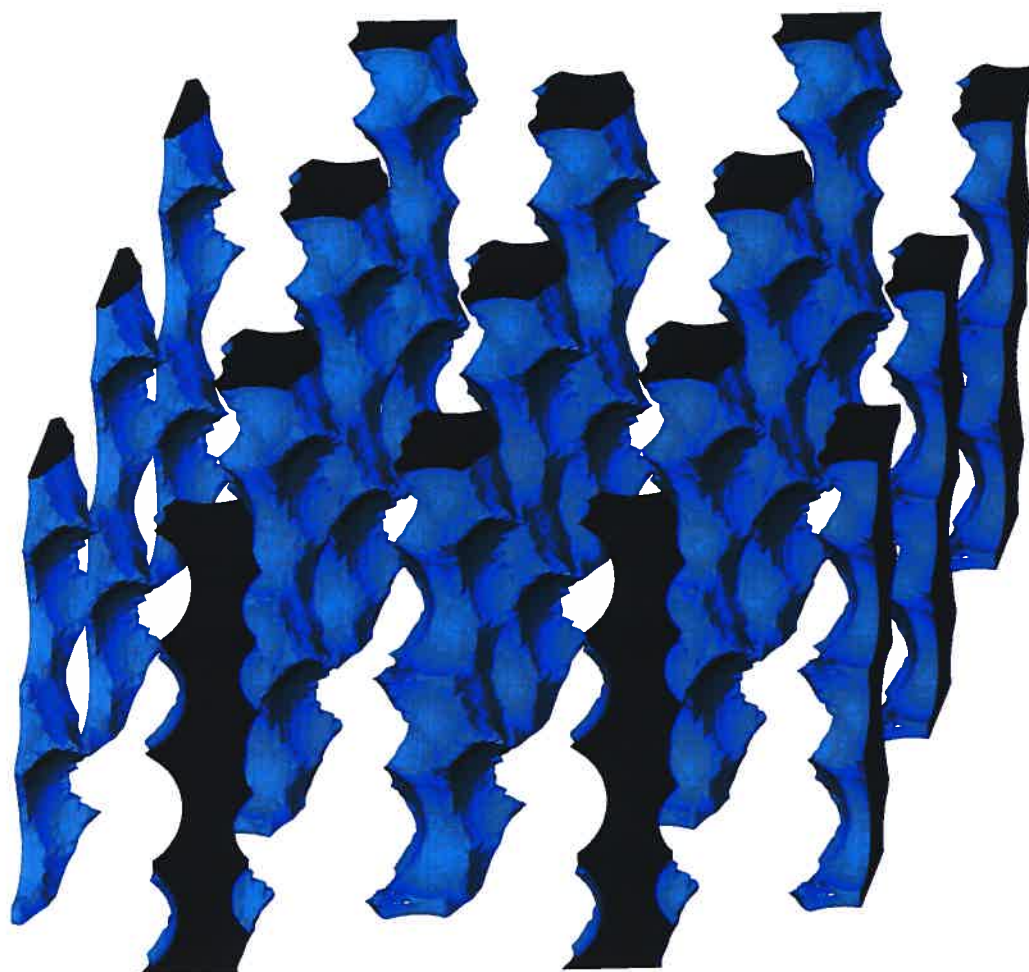


Figure 5.33: Vue selon l'axe a des canaux en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 5.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel $T21 \cdot 2(S)$ -MBA dans un mélange DMSO et *m*-xylène.²⁸

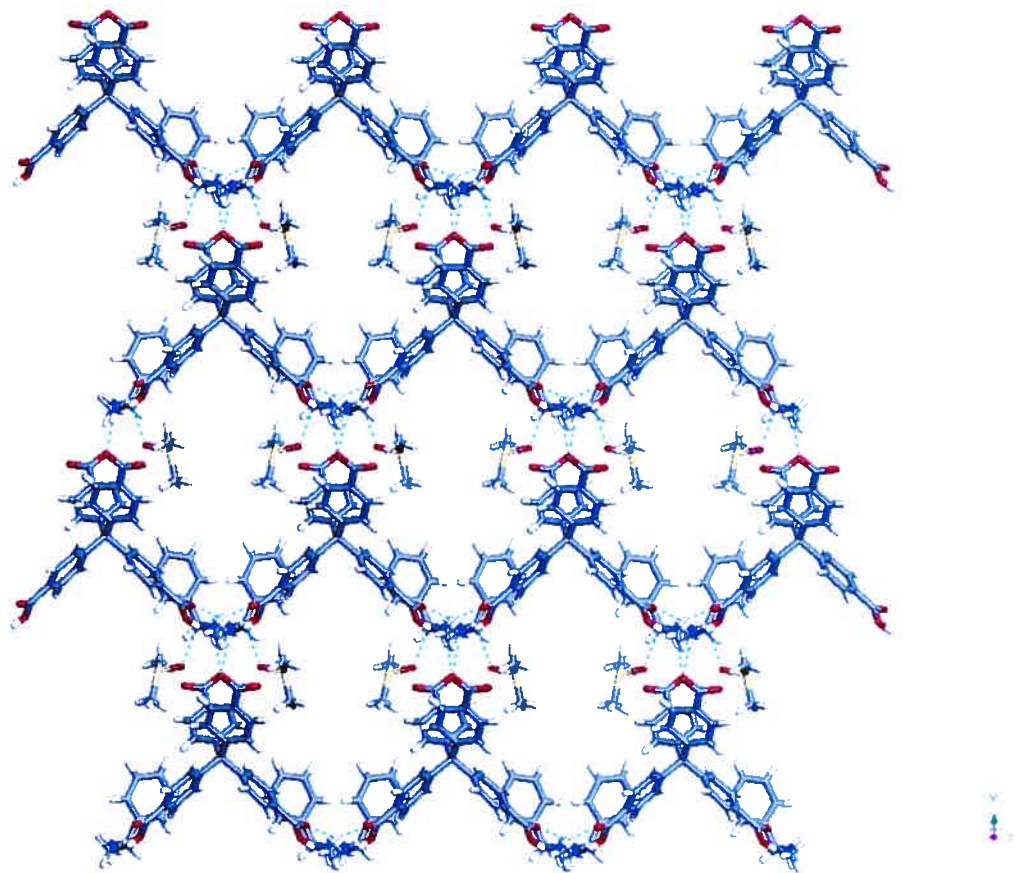


Figure 5.34: Représentation selon l'axe c montrant les molécules de DMSO qui s'organisent à l'intérieur des canaux présents au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•2(S)-MBA** dans un mélange DMSO et *m*-xylène. Les atomes d'hydrogène sont présentés en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes de soufre en jaune et les atomes de carbone en gris. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

5.8 Analyse du réseau tectonique obtenu par co-cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec trois équivalents de la (S)-méthylbenzylamine:

La co-cristallisation dans un mélange DMSO et toluène du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21) avec la (S)-méthylbenzylamine (MBA) avec une stœchiométrie 1:3 conduit à la formation de cristaux. L'étude cristallographique aux rayons-X révéla que le sel **T21•3(S)-MBA** cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique chiral C₂₂₂₁ (Annexe A8, Figures 5.35-5.42). Les paramètres de la maille sont représentés dans le Tableau V.VIII.

Tableau V.VIII : Paramètres de maille du sel **T21•3(S)-MBA** cristallisé dans un mélange DMSO et toluène.

Maille	Orthorhombique
Groupe d'espace	C ₂₂₂₁
a (Å)	19.287(3)
b (Å)	24.245(5)
c (Å)	38.190(5)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å³)	17858(5)
Z	8

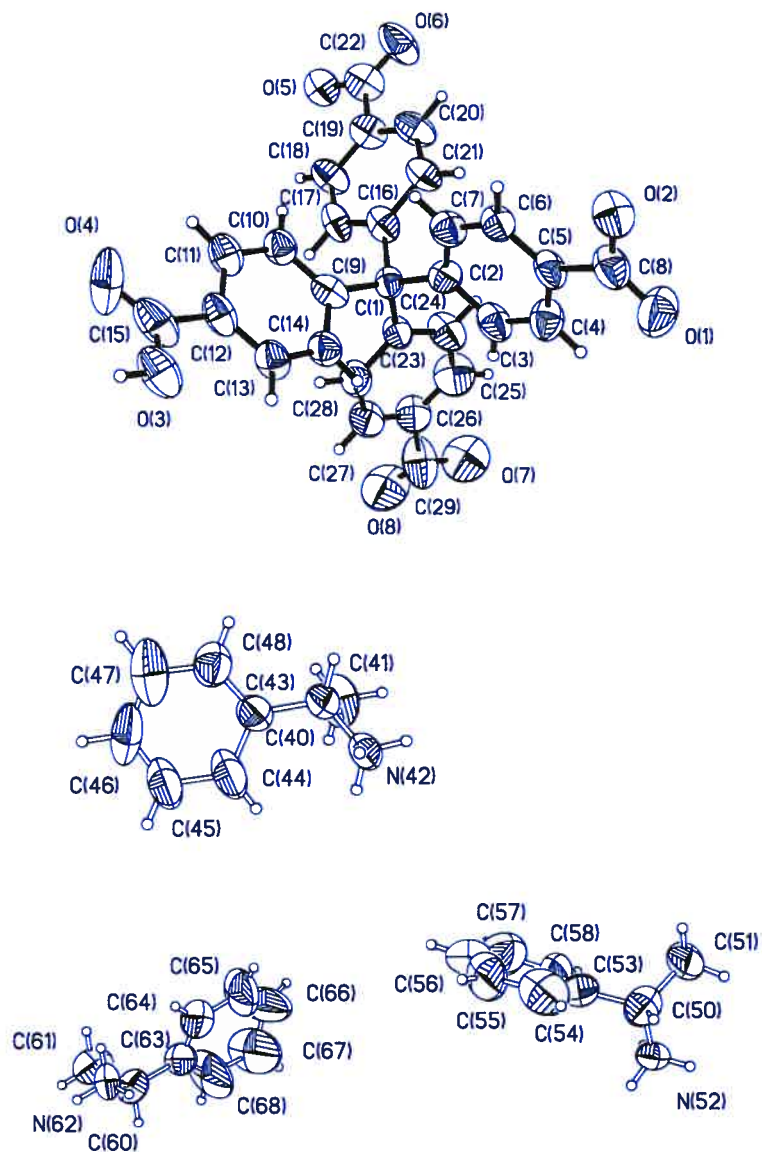


Figure 5.35: Représentation ORTEP du sel $T21 \cdot 3(S)\text{-MBA}$ à l'état cristallin. Les atomes sont représentés par leurs ellipsoïdes avec une probabilité de 30%.

L'analyse de l'étude cristallographique a montré que le tecton **T21** s'organise dans la structure en ayant trois de ses fonctions carboxyliques sous forme de carboxylate (Figure 5.35). La (*S*)-méthylbenzylamine s'ordonne sous forme de sel d'ammonium de trois types (**A**, **B** et **C**). Cette différenciation se base sur le type de connectivité que possède chaque sel d'ammonium.

Ainsi, le sel d'ammonium **A** reconnaît trois tectons **T21** en mettant en jeu trois liaisons hydrogène (Tableau V.IX, Figure 5.36). Chaque liaison implique un oxygène carboxylate et un proton ammonium avec une distance donneur-accepteur **D-A** de ponts hydrogène d'environ 2.7 Å.

Tableau V.IX: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (*S*)-méthylbenzylammonium **A** dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.35 et l'Annexe A8).

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>N-H...O-C</u>				
N(52)-H(52A)	O(1)	0.90	1.81	2.679(3)
N(52)-H(52B)	O(8)	0.90	1.88	2.750(3)
N(52)-H(52C)	O(2)	0.90	1.96	2.770(3)

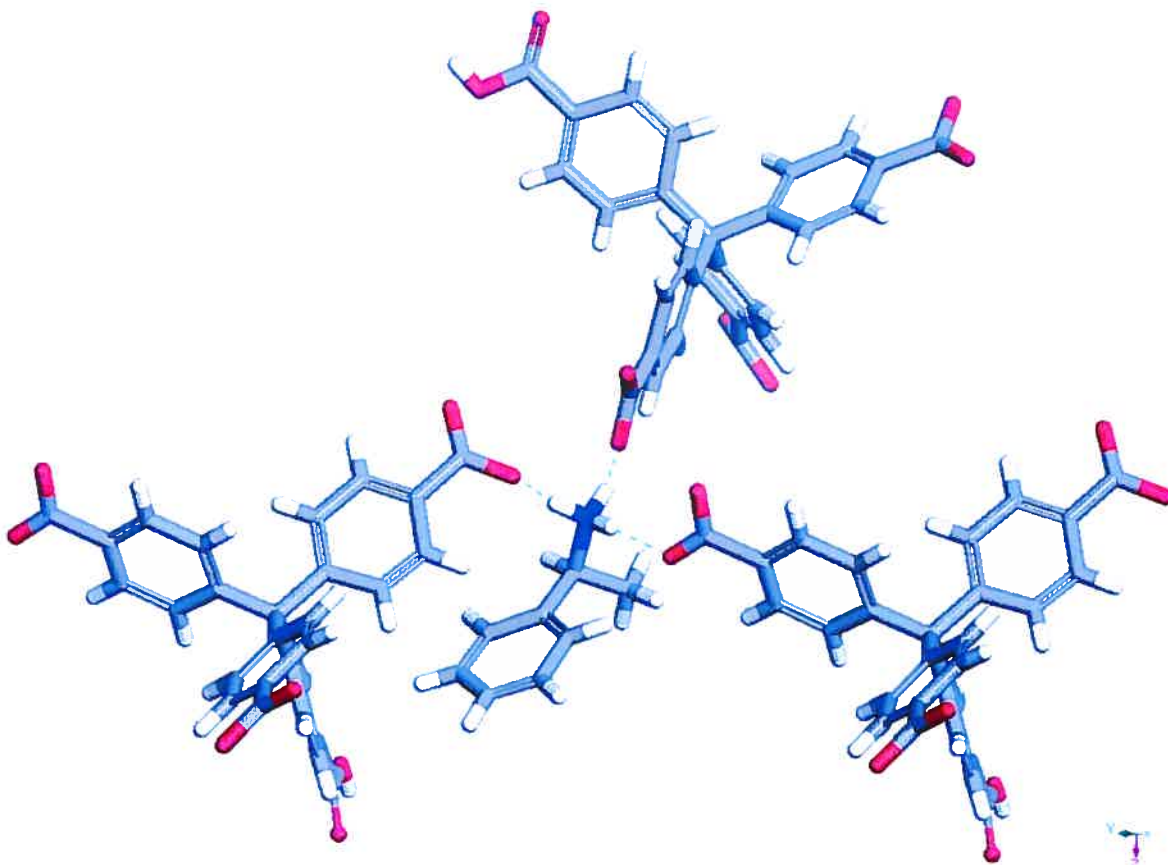


Figure 5.36: Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin représente le cation (*S*)-méthylbenzylammonium **A** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Le sel d'ammonium **B** s'organise en établissant deux ponts hydrogène du même type avec deux tectons **T22** (Tableau V.X, Figure 5.37). Les deux liens hydrogène s'impliquent dans une reconnaissance entre un proton ammonium et un oxygène carboxylate. Le sel d'ammonium **B** se lie avec un troisième tecton **T21** via une liaison hydrogène impliquant le proton ammonium restant et l'oxygène hydroxyle de la fonction acide non déprotonée.

Tableau V.X: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (*S*)-méthylbenzylammonium **B** dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.35 et l'Annexe A8.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>N-H...O-C</u>				
N(62)-H(62B)	O(5)	0.90	1.91	2.767(3)
N(62)-H(62C)	O(6)	0.90	1.76	2.662(3)
<u>N-H...O-H</u>				
N(62)-H(62A)	O(3)	0.90	1.88	2.774(3)

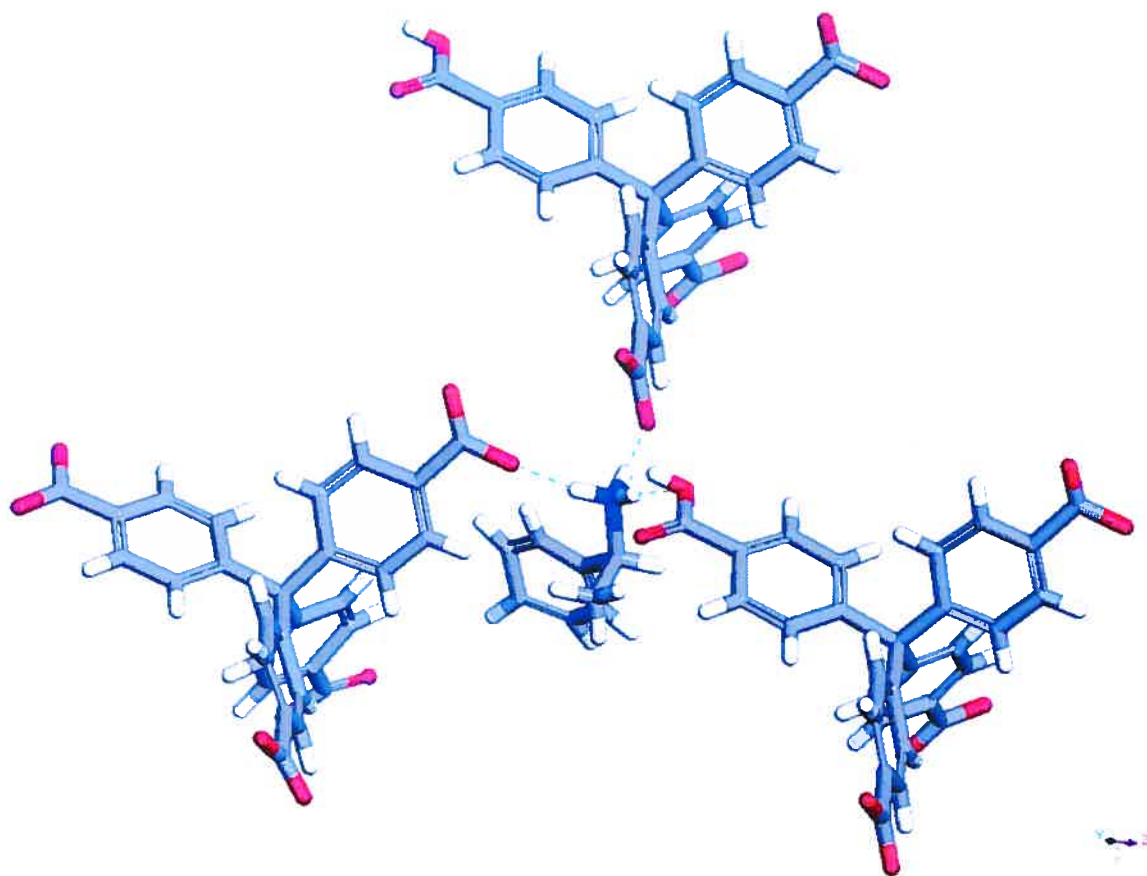


Figure 5.37: Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21·3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin montre le cation *(S)*-méthylbenzylammonium **B** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Le sel d'ammonium **C** possède une connectivité analogue à celle des groupements ammonium dans le réseau tectonique engendré par la cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et *m*-xylène. En effet, chaque groupement ammonium **C** se lie à trois tectons **T21** en définissant trois ponts hydrogène distincts (Tableau V.XI, Figure 5.38). Les hydrogènes du cation ammonium **C** se lient ainsi à trois types d'oxygène: un carboxylate, un hydroxyle et un carbonyle.

Tableau V.XI: Les différentes distances des ponts hydrogène impliqués dans la reconnaissance du cation (*S*)-méthylbenzylammonium **C** dans le réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. (Pour la numérotation des atomes voir la Figure 5.35 et l'Annexe A8.)

D-H	A	d(D-H) (Å)	d(H...A) (Å)	d(D...A) (Å)
<u>N-H...O-C</u>				
N(42)-H(42A)	O(5)	0.90	1.91	2.793(2)
<u>N-H...O-H</u>				
N(42)-H(42C)	O(3)	0.90	1.92	2.806(3)
<u>N-H...O=C</u>				
N(42)-H(42B)	O(4)	0.90	1.79	2.671(3)

Les distances **D-A** des liens hydrogène au sein du réseau tectonique engendré par le sel **T21•3(S)-MBA** se situent autour de 2.66 Å et 2.77 Å. Comme celles du réseau tectonique du **T21•2(S)-MBA**, elles restent comparables aux valeurs fournies par la littérature.³⁴

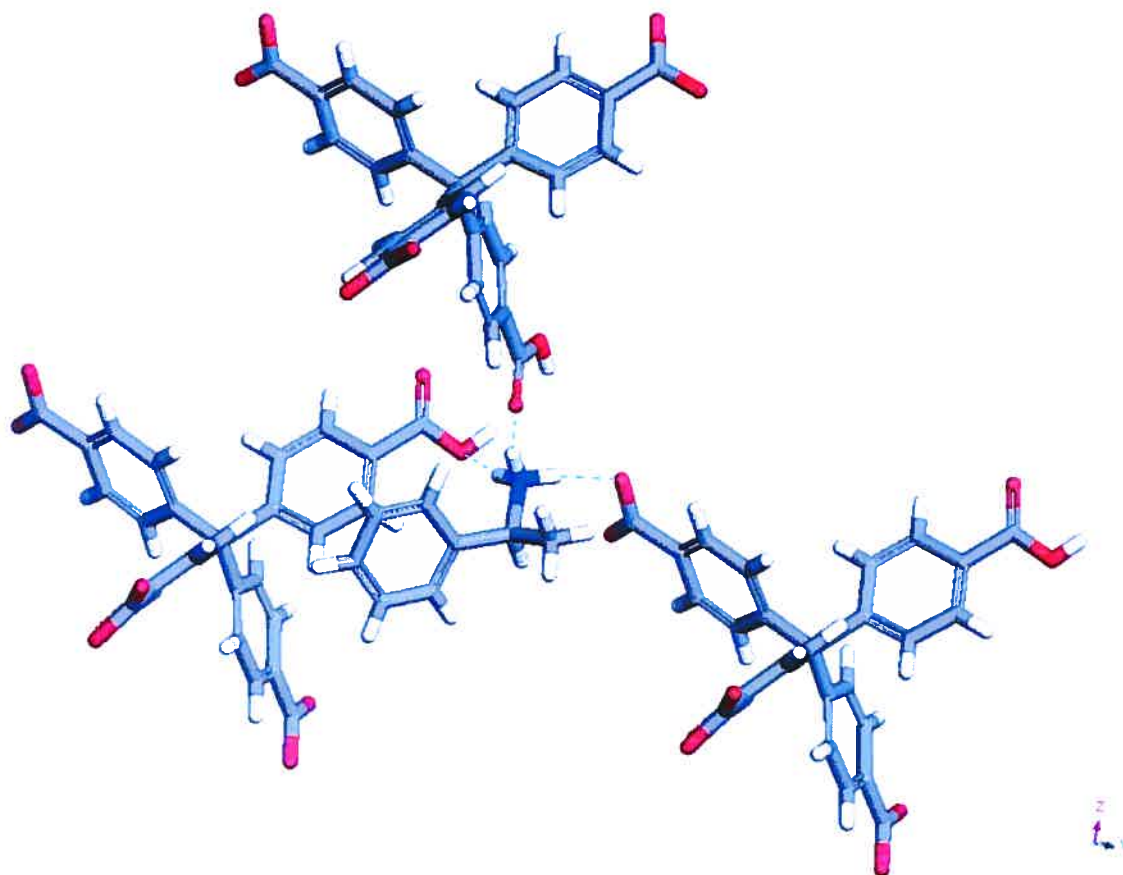


Figure 5.38: Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21·3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin représente le cation *(S)*-methylbenzylammonium **C** avec trois voisins **T21** associés par trois ponts hydrogène. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Le tecton **T21** possède ainsi six groupements ammonium voisins avec lesquels il est lié par un total de neuf ponts hydrogène (Figure 5.39). Il se lie à deux groupements ammonium de chaque type **A**, **B** et **C**. La connectivité autour du tecton **T21** est assez différente d'un bras tectonique à l'autre. Les trois fonctions carboxylate lient respectivement trois, deux et un cation ammonium. L'atome d'oxygène hydroxyle de la fonction acide du quatrième bras lie simultanément deux cations ammonium alors l'oxygène du carbonyle de la même fonction engendre une liaison hydrogène avec troisième cation ammonium.

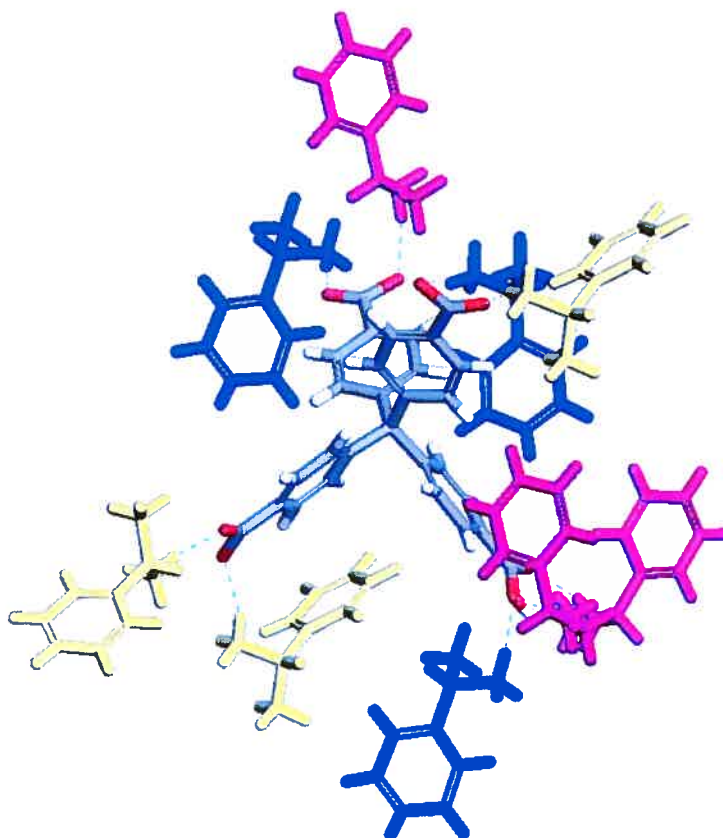


Figure 5.39: Interconnectivité au sein du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21**•3(*S*)-MBA dans un mélange DMSO et toluène. Ce dessin montre le tecton **T21** avec ses neuf voisins (*S*)-méthylbenzylammonium associés par neuf ponts hydrogène. Pour le tecton **T21**, les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les cations ammonium sont représentés par des couleurs différentes selon leur type (**A** en jaune, **B** en bleu et **C** en rose). Les ponts hydrogène sont représentés par des pointillés bleus.

Comme prévu, les cations ammonium jouent le rôle de l'*espaceur* ou *connecteur* en s'intercalant entre les sites de reconnaissance du tecton **T21**. En effet, il n'y a aucune association directe entre les molécules **T21** (Figure 5.40).

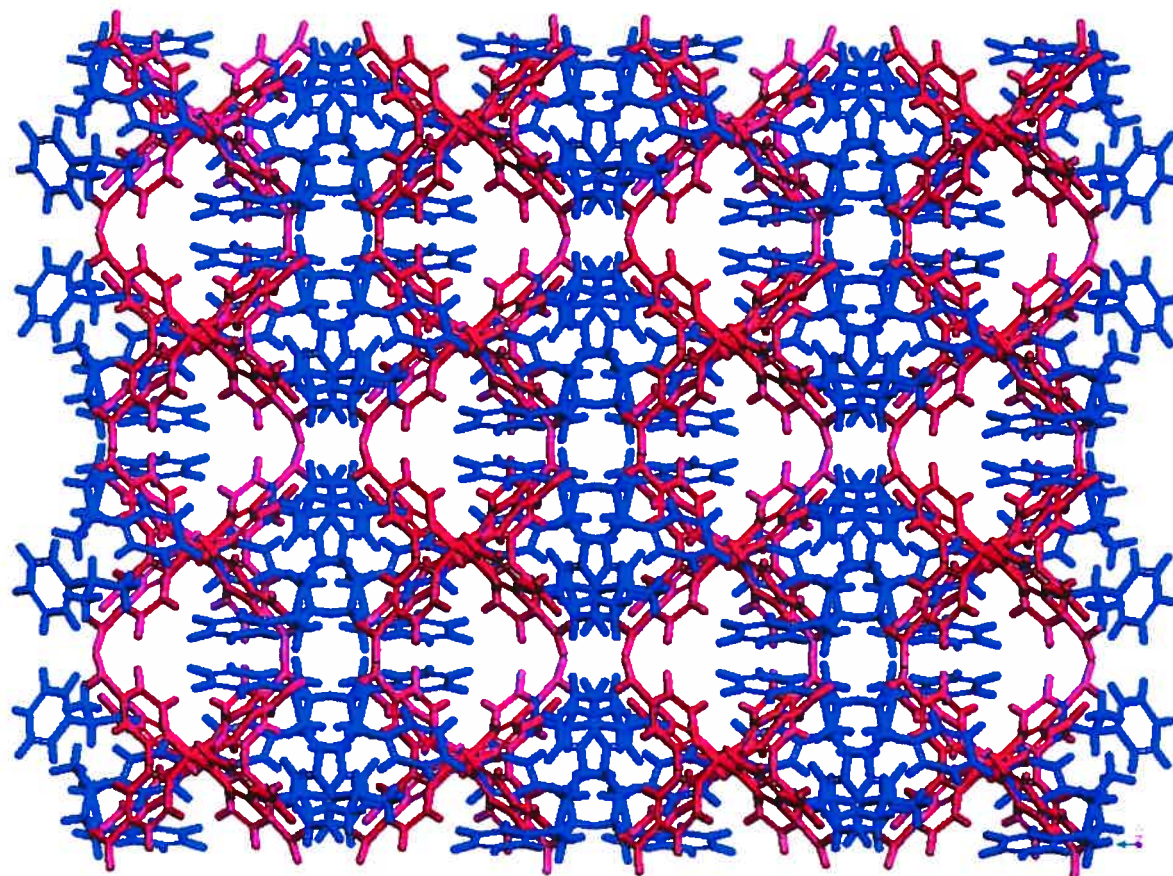


Figure 5.40: Vue selon l'axe *c* du réseau tectonique obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO et toluène. Les trianions **T21** sont représentés en rouge et les cations (*S*)-méthylbenzylammonium en bleu. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

Les tectons **T21** et les cations (*S*)-méthylbenzylammonium s'associent ainsi à l'état solide pour définir un réseau tectonique tridimensionnel, ionique et retenu par des ponts hydrogène impliquant les atomes d'oxygène et les hydrogènes des sels d'ammonium (Figure 5.41).

L'édifice tectonique chiral résultant est poreux. Il définit deux types de cavités selon la diagonale *ab*. Les deux cavités définissent des canaux qui s'interconnectent tout en traversant le cristal. Leurs dimensions respectives sont d'environ 11 Å x 5 Å et 8 Å x 2 Å (Figure 5.41). Une représentation des cavités en relief négatif où logent les molécules invitées permet de visualiser la forme des canaux et l'interconnectivité entre les deux types de cavités (Figure 5.42).²⁸ Elle rend aussi compte du volume accessible par une sphère de 4.3 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA**.

Les canaux sont remplis par les molécules de toluène et de DMSO. Ces molécules invitées sont désordonnées et n'ont pas pu être complètement localisées par l'étude par diffraction de rayons-X. L'analyse des cristaux par RMN H^1 en solution montre que le solide tectonique est un complexe d'inclusion de composition approximative de **T21•3(S)-MBA•2toluène•2DMSO•nH₂O**.³¹ L'espace occupé par les molécules invitées représente ainsi 57% du volume du cristal.²⁹

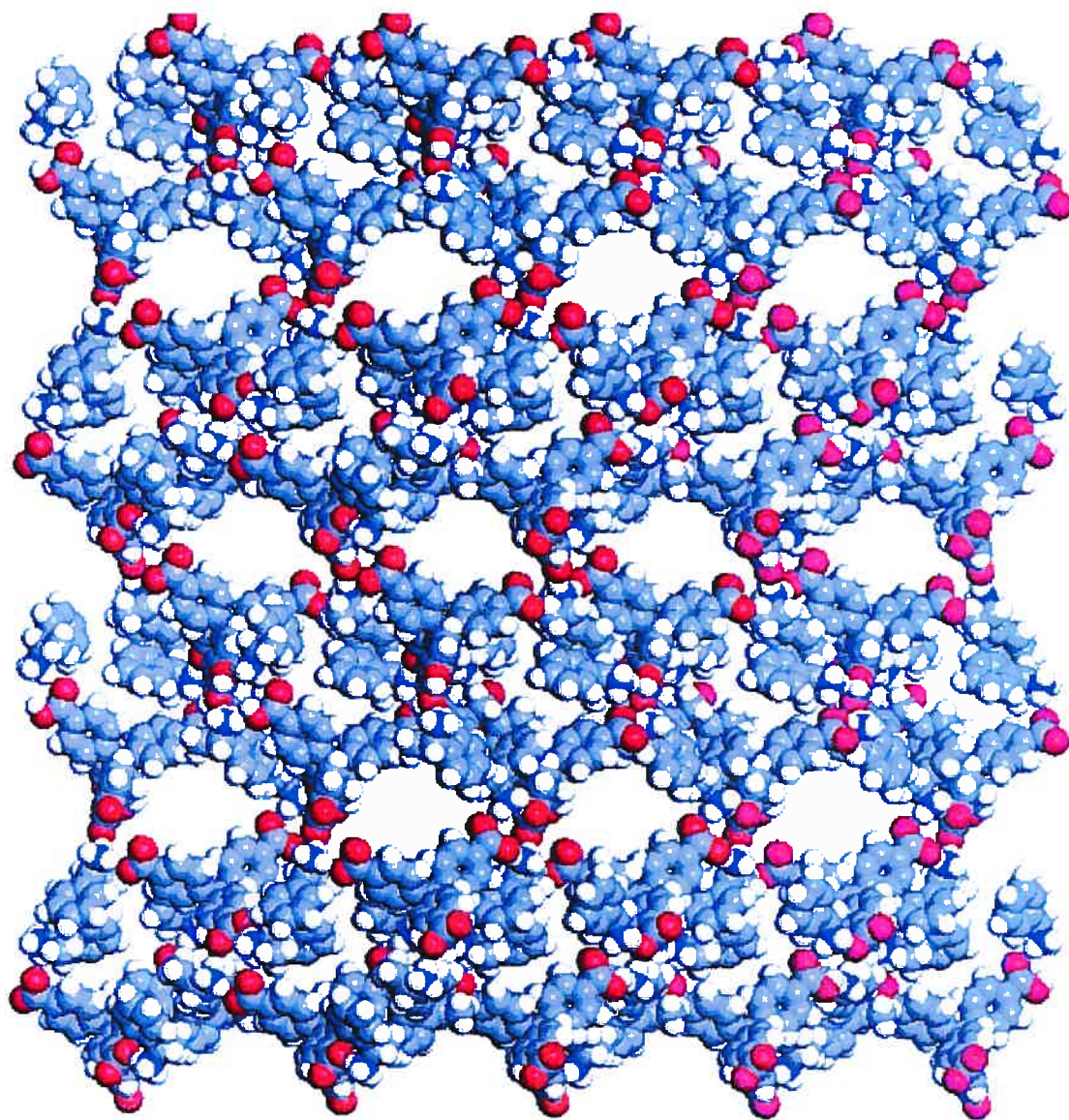


Figure 5.41: Représentation selon la diagonale *ab* du réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du sel **T21•3(S)-MBA** dans un mélange de DMSO-toluène. Les atomes de carbone sont représentés en gris par des sphères de rayons van der Waals, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'hydrogène en blanc. Les molécules invitées ont été omises par mesure de clarté.

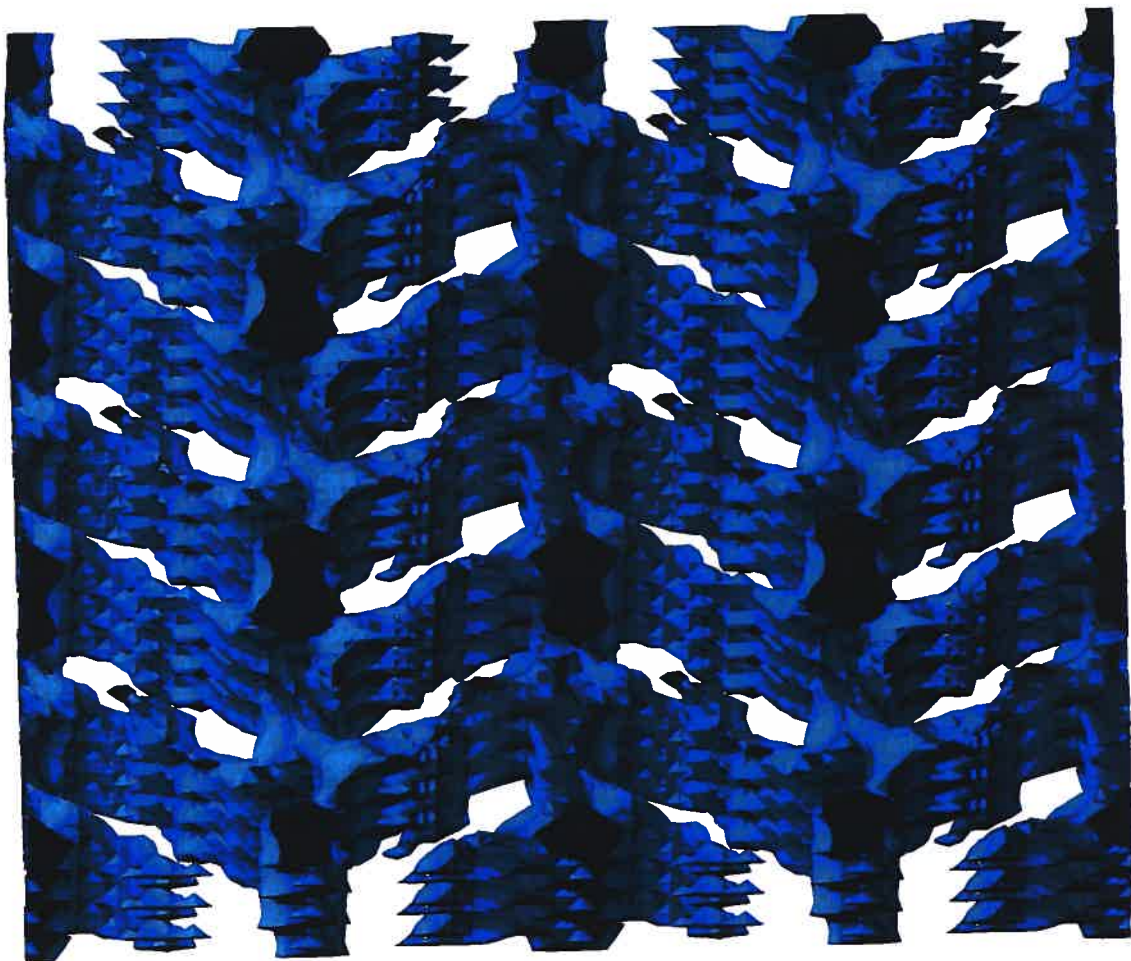


Figure 5.42: Vue selon l'axe a des canaux en relief négatif, accessibles par le centre d'une sphère de 4.2 Å de diamètre parcourant le réseau tridimensionnel obtenu par cristallisation du tecton **T21•3(S)-MBA** dans un mélange DMSO-toluène.²⁸

5.9 Conclusion:

Dans le but d'obtenir un matériau organique poreux et chiral, nous avons exploré une nouvelle stratégie qui consiste à co-cristalliser un tecton achiral avec une espèce complémentaire chirale. Dans un premier temps, nous avons montré que le tétra-acide tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) cristallise dans un mélange DMF-chloroforme pour conduire à un réseau diamantoïde. Sa géométrie diamantoïde est le résultat de l'auto-association par ponts hydrogène via le motif dimérique cyclique de ses fonctions acide carboxylique situées à la périphérie des quatre bras du squelette tétraédrique. L'assemblage à l'état solide gouverné par les forces associatives des ponts hydrogène a conduit à la formation d'une structure cristalline infinie présentant des cavités. L'espace libre ainsi engendré a été rempli en grande partie par la présence de cinq autres réseaux équivalents et indépendants, ce qui a conduit à un matériau dont la porosité ne dépasse pas 23%.

Ainsi, nous avons démontré que le squelette tétraédrique du tecton **T21** est capable de diriger les sites de reconnaissance selon une géométrie tridimensionnelle. Notre stratégie pour aboutir à un réseau tectonique tridimensionnel chiral infini a été d'introduire une amine énantiomériquement pure pour s'insérer entre les groupements carboxyliques du tecton **T21**.

Nous avons donc co-cristallisé le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**) et la (*S*)-méthylbenzylamine, sous sa forme énantiomériquement pure. La co-cristallisation a conduit à la formation de deux réseaux tectoniques de composition **T21•2(S)-MBA** et **T21•3(S)-MBA**, obtenus respectivement dans un mélange de DMSO/*m*-xylène et de DMSO/toluène.

Les deux réseaux ioniques obtenus sont retenus effectivement par des ponts hydrogène impliquant les hydrogènes ammonium et les atomes d'oxygène des fonctions acides du tecton **T21**. Les deux constructions supramoléculaires sont chirales et possèdent des canaux de taille importante qui traversent le cristal. Les cavités sont remplies par les molécules de solvants présents lors de la cristallisation.

En adoptant cette stratégie, nous avons introduit la chiralité dans le réseau tectonique et nous avons éliminé du même coup le phénomène de l'interpénétration pour augmenter la porosité du matériau, qui atteint 64% et 57% pour le **T21•2(S)-MBA** et le **T21•3(S)-MBA** respectivement.

Les deux matériaux chiraux obtenus, dont la porosité dépasse celle des zéolites classiques,⁴⁴ constituent des bons candidats pour des études de séparation et d'échange énantiosélectifs de molécules invitées chirales.

5.10 Bibliographie

Chapitre 5

- 1- a) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696. b) Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1219. c) Su, D.; Wang, X.; Simard, M.; Wuest, J. D. *Supramolecular Chemistry* **1995**, *6*, 171. d) Vaillancourt, L. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **1997**. e) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Cryst. Growth Des.* **2003**, *3*, 535.
- 2- a) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2737. b) Sauriat-Dorizon, H.; Maris, T.; Enright, G. D.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 240. c) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, en cours de publication.
- 3- Duval, H.; Maris, T.; Wuest, J. D. *résultats non publiés*.
- 4- a) Dumas, L. *Thèse de Maitrise*, Université de Montréal, **2002**. b) Fournier, J.-H. *Thèse de doctorat*, Université de Montréal, **2003**. c) Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.
- 5- a) Laliberté, D.; Maris, T.; Sirois, A.; Wuest, J. D. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4787. b) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, en cours de publication. c) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Can. J. Chem.* **2003**, en cours de publication. d) Laliberté, D.; Maris, T.; Wuest, J. D. *J. Org. Chem.* **2003**, en cours de publication.
- 6- a) Leiserowitz, L. *Acta Crystallogr.* **1976**, *B32*, 775. b) Berkovitch-Yellin, Z.; Leiserowitz, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4052.
- 7- Kuduva, S. S.; Craig, D. C.; Nangia, A.; Desiraju, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1936.
- 8- a) Etter, M. C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120. b) Bernstein, J.; Etter, M. C.; Leiserowitz, L. *Structure Correlation*; Bürgi, H.-B.; Dunitz, J. D., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, 1994.
- 9- Gavezzotti, A.; Filippini, G. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4831.
- 10- Robertson, J. M.; Woodward, I. *J. Chem. Soc.* **1936**, 1817.
- 11- Holtzberg, F.; Post, B.; Frankuchen, I.. *Acta Crystallogr.* **1953**, *6*, 127.
- 12- Desiraju, G. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2311.
- 13- Ermer, O.; Lex, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 447.
- 14- Etter, M. C.; Frankenbach, G. M. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 272.
- 15- Duchamp, D. J.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1969**, *B25*, 5.

- 16- a) Herbstein, F. H.; Marsh, R. E. *Acta Crystallogr.* **1977**, *B33*, 2358. b) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1608. c) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1978**, *B34*, 1613. d) Herbstein, F. H.; Kapon, M. *Acta Crystallogr.* **1979**, *B35*, 1614. e) Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Reisner, G. M. *Acta Crystallogr.* **1985**, *B41*, 348. f) Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Reisner, G. M. *J. Inclusion Phenom.* **1987**, *5*, 211. g) Herbstein, F. H. *Top. Curr. Chem.* **1987**, *140*, 107. h) Herbstein, F. H. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F., Eds.; Pergamon: New York, Vol. 6. i) Herbstein, F. H.; Kapon, M.; Shteiman, V. *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 692.
- 17- a) Kolotuchin, S.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E. E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2654. b) Melendez, R. E.; Sharma, C. V.; Bauer, C.; Rogers, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, *35*, 2213. c) Sharma, C. V.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1996**, 2655. d) Sharma, C. V.; Bauer, C. B.; Rogers, R. D.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1559. e) Kolotuchin, S.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537.
- 18- a) Ermer, O.; Neurdofl, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *25*, 890. b) Ermer, O.; Neurdofl, J. *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 1268.
- 19- Ermer, O. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3747.
- 20- Ermer, O.; Eling, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 829.
- 21- Ermer, O.; Kusch, A.; Rübke, C. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 825.
- 22- Ermer, O.; Kusch, A.; Rübke, C. *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 922.
- 23- Butcher, R. J.; Bashir-Hashemi, A.; Gilardi, R. D. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27*, 99.
- 24- Grimm, M.; Kirste, B.; Kurreck, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *24*, 1097.
- 25- Yeh, H.; Lee, R.; Chan, L.; Lin, T. J.; Chen, C.; Balasubramaniam, E.; Tao, Y. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2788.
- 26- Kim, J.; Chen, B.; Reineke, T. M.; Li, H.; Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8239.
- 27- Malek, M.; Simard, M.; Wuest, J. D. *résultats non publiés*.
- 28- *ATOMS*, Version 5.1; Shape Software: 521 Hidden Valley Road, Kinsport, TN 37663; www.shape-software.com.
- 29- La porosité a été estimée à l'aide du logiciel *PLATON*.³⁰

- 30- a) Spek, A. L. *PLATON*, A Multipurpose Crystallographic Tool; Utrecht University: Urtecht, The Netherlands, 2001. b) van der Sluis, P.; Spek, A. L. *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 194
- 31- Le nombre exact des molécules d'eau n'a pas pu être déterminé par cette méthode.
- 32- Plaut, D. J.; Lund, K. M.; Ward, M. D. *Chem. Commun.* **2000**, 769.
- 33- Westley, J. W.; Evans, R. H.; Blount, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6057.
- 34- Kinbara, K.; Hashimoto, Y.; Sukegawa, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3441.
- 35- MacDonald, J. C.; Dorrestein, P. C.; Pilley, M. M. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 29.
- 37- Gamlin, J. N.; Jones, R.; Leibovitch, M.; Patrick, B.; Scheffer, J. R.; Trotter, J. *Acc. Chem. Rev.* **1996**, *29*, 203.
- 38- Leibovitch, M.; Olovsson, G.; Scheffer, J. R.; Trotter, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1462.
- 39- a) Hanessian, S.; Delorme, D.; Beaudoin, S.; Leblanc, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5754. b) Onuma, K.; Ito, T.; Nakamura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2012. c) Galsbøl, F.; Steenbøl, P.; Søndergaard, G.; Sørensen, S. B. *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3605. d) Asperger, R. G.; Liu, C. F. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1492. e) Jaeger, F. M.; Bijkerk, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *233*, 97.
- 40- Hanessian, S.; Simard, M.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7630.
- 41- a) Koshima, H.; Maeda, A.; Matsuura, T.; Hirotsu, K.; Okada, K.; Mizutani, H.; Ito, Y.; Fu, T. Y.; Scheffer, J. R.; Trotter, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 1415. b) Koshima, H.; Matsuura, T.; Hirotsu, K.; Okada, K.; Mizutani, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, *277*, 99.
- 42- Koshima, H.; Matsushige, D.; Miyauchi, M. *Cryst. Eng. Commun.* **2001**, *33*, 1.
- 43- Cambridge Structure Database (CSD) Version 5.24, November 2002.
- 44- Barrer, R. M. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*; Academic Press: London, 1978. Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*; John Wiley and Sons: New York, 1974. Gottardi, G.; Galli, E. *Natural Zeolites, Minerals, Rocks and Inorganic Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1985. Gould, F. R. *Molecular Sieve Zeolites-I*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society, 1971. Mumpton, F. A. *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, Mineralogical Society of American Short Course Notes, Vol 4, 1977. Tsitsishvili, G. V.; Andronikashvili, T. G.; Kirov, G. N.; Filizova, L. D. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood Series in Inorganic Chemistry, 1992.

Chapitre 6

CONCLUSION

Dans le cadre des travaux présentés dans les précédents chapitres, nous avons traité de deux thèmes principaux soit l'exploration de la géométrie trigonale comme nouvelle géométrie au niveau du squelette tectonique de même que l'introduction de la propriété de la chiralité au niveau des réseaux tectoniques.

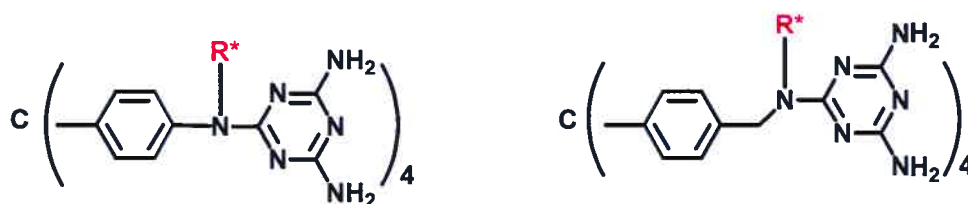
Dans le but d'explorer de nouvelles structures et différentes organisations dans le cadre de la tectonique moléculaire, nous avons décidé de construire des réseaux basés sur des sous-unités tectoniques de géométrie trigonale. Nous avons considéré l'utilisation du noyau benzénique substitué en positions 1, 3 et 5 par des groupes 2,4-diaminotriazine comme squelette trigonale. Pour défavoriser l'association en feuillets, organisation très fréquente au sein de la géométrie trigonale, nous avons introduit des substituants alkyles en positions 2, 4 et 6 permettant ainsi au tecton d'adopter une conformation dans laquelle les sites adhésifs soient selon les trois directions de l'espace. La cristallisation nous a effectivement confirmé la conformation tridimensionnelle au niveau du tecton mais a aussi montré que sur les trois structures cristallines obtenues, une seule définit un réseau tridimensionnel comme voulu, alors que les autres présentent une organisation en 2D. Dans les structures 2D, les tectons adoptent la conformation attendue mais la reconnaissance inter-tectonique se fait uniquement par l'intermédiaire de deux groupes diaminotriazine et non les trois comme c'est le cas du réseau 3D. La troisième diaminotriazine préfère se lier aux molécules de solvant (DMSO et eau) au lieu de s'associer avec un autre tecton, ce qui conduit à l'organisation en feuillets. L'association avec le solvant est un exemple des subtilités pas toujours prévisibles, mais possibles dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Même s'il est possible d'imposer l'organisation au niveau du tecton, il est difficile de contrôler l'assemblage et par conséquent l'architecture finale, comme l'explique Hanessian en parlant de la construction supramoléculaire à l'état solide:

*"Indeed, the engineering of solid-state superstructures can be considered as a form of chemical artwork, masterfully conceived by the human mind, and often supervised by the subtle yet overwhelming physical forces that ultimately decide the architecture and aesthetic quality of the resulting product."*¹

Nous avons aussi exploré une deuxième famille de tectons trigonaux, appelés "*tectons tripodes*", qui possèdent des bras tectoniques assez allongés présentant un certain degré de flexibilité dû à la présence d'un groupe CH₂. Des groupes méthyles et éthyles aux positions 2, 4 et 6 autour du noyau benzénique ont été employés pour induire un effet directeur sur les bras tectoniques. En effet, les structures cristallines obtenues montrent que les groupes éthyles manifestent bien leur effet "*orientateur*" et conduisent à la conformation "*ababab*" voulue au niveau du tecton, ce qui n'est pas le cas des groupes méthyles moins volumineux. Si l'assemblage diffère dans les deux réseaux, il reste néanmoins gouverné par les interactions associatives des diaminotriazines. Cette association favorise un empilement non-compact. Les deux tectons étudiés ont conduit à des réseaux tridimensionnels poreux retenus par les ponts hydrogène même si la géométrie au niveau de l'unité tectonique est bien différente dans les deux structures. Ainsi l'introduction d'espaceur ayant un certain degré de flexibilité au sein de la géométrie trigonale a permis d'obtenir des structures présentant des organisations distinctes et montrant un niveau de porosité pouvant aller jusqu'à 60%, ce malgré la flexibilité relative qui pourrait favoriser un empilement compact.

La seconde partie du présent travail traite de l'introduction de la propriété de la chiralité au sein des réseaux tectoniques. Une première stratégie pour induire des éléments de chiralité dans les tectons fut de greffer des amines chirales et des dérivés d'acides aminés au niveau des sites de reconnaissance. Le design de ces composés découle d'un tecton choisi ayant comme sites de reconnaissance les groupes 2,4-diaminotriazine et qui a été étudié dans le cadre de la tectonique moléculaire. Les tectons ciblés comportent ainsi des sites adhésifs qui sont des groupes 2,4-diaminotriazine substitués par un ou deux groupements chiraux. Cette première tentative fut infructueuse vu que la cristallisation de ces tectons n'a pas été possible malgré le grand nombre de candidats étudiés.

Nous pensons que le fait d'avoir les groupes chiraux à la périphérie du tecton directement attachés aux sites adhésifs aurait pu encombrer la reconnaissance et empêcher l'autoassociation des tectons. Pour vérifier cette hypothèse il serait possible de considérer des tectons où les groupes chiraux seraient situés à l'intérieur du bras tectonique comme présentés dans la Figure 6.1.



R* groupe chiral

Figure 6.1: Familles de tectons chiraux potentiels.

Nous avons aussi adopté une deuxième stratégie à fin d'aboutir à des matériaux organiques poreux et chiraux. Cette stratégie consiste à co-cristalliser un tecton achiral possédant la fonction acide carboxylique comme unité de reconnaissance avec une espèce complémentaire chirale qui est une amine énantiomériquement pure. Dans un premier temps, nous avons montré qu'un tétra-acide, le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane, cristallise pour conduire à un réseau diamantoïde. L'auto-association par ponts hydrogène via le motif dimérique cyclique de ses fonctions acide carboxylique a conduit à la formation d'une structure cristalline infinie présentant des cavités. L'espace libre ainsi engendré a été rempli en grand partie par la présence de cinq autres réseaux équivalents et indépendants, ce qui a conduit à un matériau poreux à 23%.

La co-cristallisation du tétrakis(4-carboxyphényl)méthane avec la (*S*)-méthylbenzylamine a permis de générer deux réseaux ioniques chiraux. Les réseaux obtenus sont retenus effectivement par des ponts hydrogène impliquant les hydrogènes ammonium et les atomes d'oxygène des fonctions acides. Les constructions supramoléculaires sont chirales et possèdent des canaux de taille importante qui traversent le cristal. Les cavités sont remplies par les molécules de solvants présents lors de la cristallisation.

En adoptant cette stratégie, nous avons introduit la chiralité dans le réseau tectonique et nous avons éliminé du même coup le phénomène de l'interpénétration. Nous avons ainsi généré les premiers réseaux chiraux poreux et chargés dans lesquels plus de 60% du volume est disponible pour l'inclusion de molécules invitées.

Les matériaux chiraux obtenus constituent des bons candidats pour des études de séparation et d'échange énantiosélectifs de molécules invitées chirales.

Bibliographie:

1- Hanessian, S.; Simard, M.; Roelens, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7630

Chapitre 7

PARTIE EXPÉRIMENTALE

7.1 Généralités

Les réactions anhydres ont été effectuées sous une atmosphère d'argon ou d'azote prépurifié sur une colonne de CaSO₄. Le matériel en verre utilisé a été séché à l'étuve à une température de 160 °C pendant une nuit ou à la flamme et refroidi sous un courant de gaz inerte.

Certains réactifs et solvants ont été purifiés et/ou séchés avant leur utilisation dans les conditions décrites ci-dessous :

CH ₂ Cl ₂	distillé sur P ₂ O ₅
DMF	séché sur tamis moléculaire 4 Å
DIPEA	séchée sur tamis moléculaire 4 Å
Dioxane	distillé sous atmosphère inerte
Éther éthylique	distillé sur sodium / benzophénone
2-Méthoxyéthanol	distillé sous atmosphère inerte
THF	distillé sur sodium / benzophénone

Tous les autres réactifs sont des produits disponibles commercialement et utilisés, sauf indications contraires, sans autres formes de purification. Pour les produits de départ précédemment synthétisés, la référence appropriée à la littérature est indiquée.

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été effectuées avec des plaques de gel de silice commerciales, MERCK GF-UV254, 0.25 mm, qui sont enduites d'un indicateur fluorescent sur un support de verre. Les produits sont révélés à l'aide d'une lampe UV. Les chromatographies sur colonne ont été préparées avec du gel de silice (Silicycle, 40-60 µm, 230-400 mesh) suivant la procédure de Still.¹

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker AMX-300 (300 MHz pour ^1H et 75.4 MHz pour ^{13}C), ARX-400 (400 MHz pour ^1H et 100.5 MHz pour ^{13}C), AV-300 (300 MHz pour ^1H et 75.4 MHz ^{13}C) et AV-400 (400 MHz ^1H pour et 100.5 MHz pour ^{13}C). Les déplacements chimiques sont mesurés en partie par million (ppm) (échelle de δ) et ils ont été pris par rapport à une référence interne, soit le chloroforme (CDCl_3 , $\delta \text{ } ^1\text{H} = 7.26$ et $\delta \text{ } ^{13}\text{C} = 77.2$) ou le diméthyl sulfoxyde (DMSO-d_6 , $\delta \text{ } ^1\text{H} = 2.50$ et $\delta \text{ } ^{13}\text{C} = 39.5$).

L'analyse des spectres est représentée en spécifiant d'abord le déplacement chimique, suivie de la multiplicité des pics, de l'intégration et de la constante de couplage. Les constantes de couplage (J) sont indiquées en Hertz (Hz). Les abréviations utilisées pour décrire la multiplicité des pics sont les suivantes : (s) singulet; (sl) signal large, (d) doublet; (t) triplet; (q) quadruplet; (m) massif ou multiplet.

Les spectres infrarouges (IR) ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre FT-IR Perkin Elmer 1600 avec des plaques de NaCl ou des pastilles KBr.

Les points de fusion (P.f.) ont été déterminés sur un appareil Thomas-Hoover et ne sont pas corrigés.

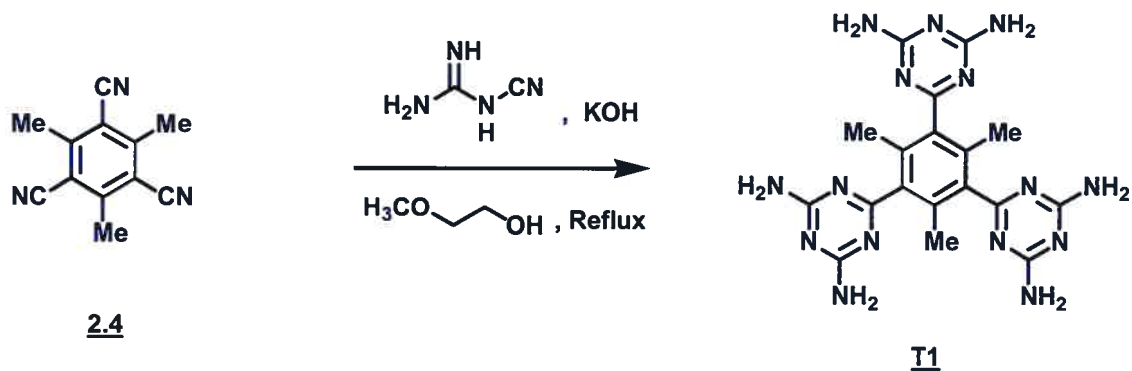
Les pouvoirs rotatoires ont été mesurés sur un polarimètre Perkin-Elmer 341 à une longueur d'onde de 589 nm (Na). Les concentrations sont exprimées en 10 mg/1 mL. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les spectres de masse (SM) à basse résolution et à haute résolution ont été réalisés par le Centre Régional de Spectroscopie de Masse du Département de Chimie de l'Université de Montréal. L'appareil utilisé a été un spectromètre de masse Kratos MS-50 TATC de géométrie EBEqq. Les techniques utilisées sont l'impact électronique (EI), l'ionisation chimique (IC) ou le bombardement rapide d'atomes dans une matrice d'alcool 3-nitrobenzylique (FAB-NBA).

Les analyses élémentaires (AE) ont été effectuées par le Laboratoire d'Analyse Élémentaire du Département de Chimie de l'Université de Montréal.

Les structures cristallographiques ont été résolues au Laboratoire de Diffraction des Rayons-X de l'Université de Montréal par le Dr Thierry Maris et le Dr Michel Simard. Les collections de données cristallographiques ont été réalisées soit au moyen d'un diffractomètre Bruker SMART 2000 équipé avec un détecteur surfacique CCD, soit au moyen d'un diffractomètre Nonius CAD4 équipé d'un goniomètre à géométrie kappa et d'un détecteur linéaire.

Tris[1,3,5-[2-(4,6-Diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthyl]benzène (T1):



L'hydroxyde de potassium (396 mg, 85%) est dissout dans le 2-méthoxyéthanol (40 mL) préalablement distillé. On ajoute le 1,3,5-tricyano-2,4,6-triméthylbenzène² (**2.4**; 0.580 g, 3.00 mmol) et du dicyandiamide (3.03 g, 36.0 mmol) puis on chauffe à reflux pendant 1 nuit. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante. Le précipité formé est filtré et lavé abondamment avec de l'eau bouillante puis du méthanol. Le tris[1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthyl]benzène (**T1**; 1.11 g, 2.49 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

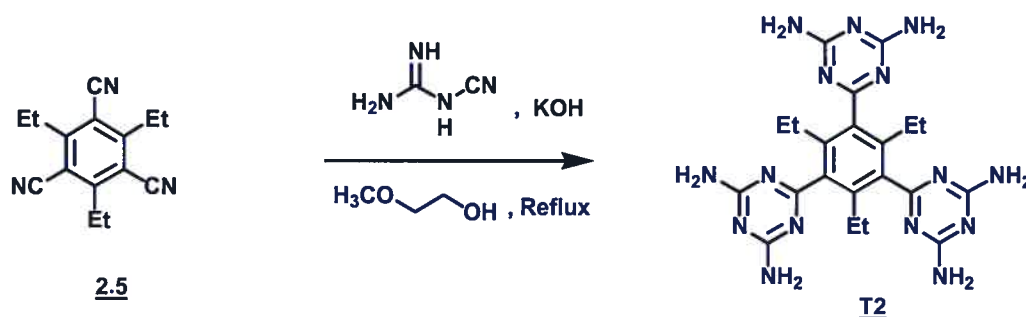
Point de fusion:	> 300 °C
RMN ¹H (400 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 6.66 (s, 12H), 1.85 (s, 9H)
RMN ¹³C (100.5 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 175.72, 168.08, 138.09, 130.35, 17.57
SM (FAB/NBA):	448 (M ⁺)
Masse exacte (FAB/NBA):	C ₁₈ H ₂₂ N ₁₅ calculée : 448.21826 trouvée : 448.21580
IR (KBr):	3323, 3184, 2980, 2880, 2223, 1637, 1541, 1445, 1365, 1253, 1122, 1080, 1034, 997, 879, 829, 787, 704 cm ⁻¹

Cristallisation du tris[1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthyl]benzène

(T1):

Le tris[1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triméthyl]benzène (T1; 0.100 g; 0.223 mmol) est dissout dans du DMSO (2 mL). Le mélange obtenu est réparti sur une vingtaine de vials. On ajoute aux solutions du chlorobenzène ou du toluène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Tris[1,3,5-[2-(4,6-Diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthyl]benzène (T2):



La procédure est similaire à celle de la synthèse du tecton T1. L'hydroxyde de potassium (396 mg, 85%) est dissout dans le 2-méthoxyéthanol (40 mL) préalablement distillé. On ajoute le 1,3,5-tricyano-2,4,6-triéthylbenzène² (2.5; 1.47 g, 3.00 mmol) et du dicyandiamide (3.03 g, 36.0 mmol) puis on chauffe à reflux pendant 1 nuit. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante. Le précipité formé est filtré et lavé abondamment avec de l'eau bouillante puis du méthanol. Le tris[1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthyl]benzène (T2; 1.26 g, 2.58 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 86%.

Point de fusion:	> 300 °C
RMN ¹H (400 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 6.66 (s, 12H), 2.92 (q, 6H, ³ J= 7.2), 1.31 (t, 9H, ³ J= 7.2 Hz)
RMN ¹³C (100.5 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 175.77, 168.18, 138.21, 130.36, 23.58, 16.86
SM (FAB/NBA):	490 (M ⁺)
Masse exacte (FAB/NBA):	C ₂₁ H ₂₈ N ₁₅

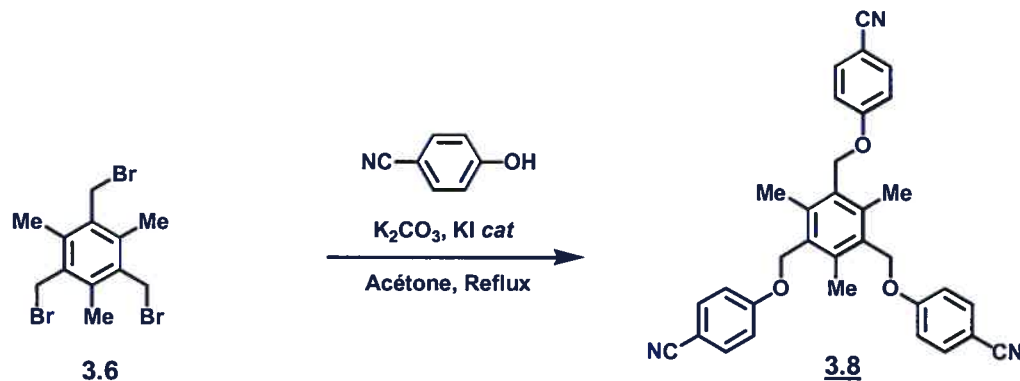
	calculée : 490.26520 trouvée : 490.26730
IR (KBr):	3324, 3192, 2980, 2880, 2223, 1638, 1535, 1471, 1446, 1365, 1253, 1122, 1080, 1034, 995, 879, 830, 812, 787, 740 cm ⁻¹

Cristallisation du tris [1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthyl]benzène

(T2):

Le tris[1,3,5-[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazinyl)]-2,4,6-triéthyl]benzène (**T2**; 0.100 g; 0.204 mmol) est dissout dans du DMSO (2 mL). Le mélange obtenu est réparti sur une vingtaine de vials. On ajoute aux solutions du toluène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Tris[1,3,5-[4-(Cyanophénoxy)méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (3.8):

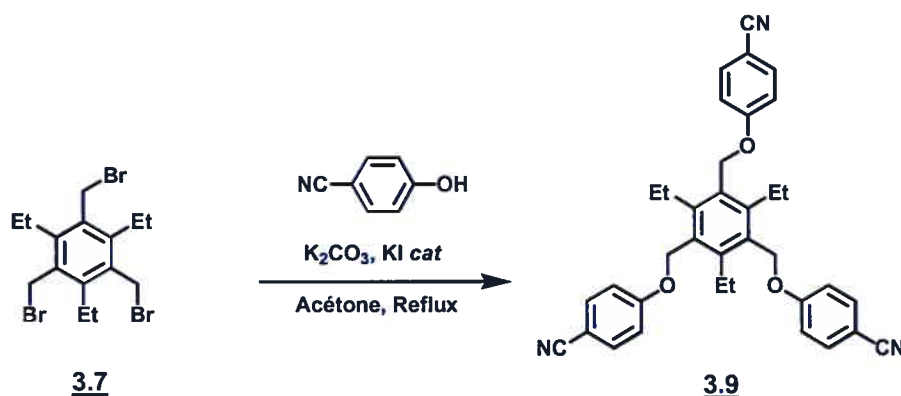


Le tris[1,3,5-bromométhyl]-2,4,6-triméthyl]benzène³ (**3.6**; 1.00 g, 2.51 mmol) et le *p*-cyanophénol (1.19 g, 10.0 mmol) sont dissous dans l'acétone (50 mL). On ajoute ensuite du carbonate de potassium (1.38 g, 10.0 mmol) et de l'iodure de potassium (10 mg, 0.04 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 6 heures. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante puis on filtre. Le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est dissout dans du dichlorométhane (100 mL) et la phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse NaOH 10% (2 x 100 mL), avec une solution aqueuse saturée NaHCO₃ (100 mL) et finalement à l'eau (100 mL) pour être ensuite séchée sur MgSO₄. Le solide obtenu après évaporation du solvant est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂, R_f 0.35). Le tris[1,3,5-[4-

(cyanophénoxy)méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (**3.8**; 1.19 g, 2.33 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 93%.

Point de fusion:	210 °C
RMN ¹H (400 MHz, TP, CDCl₃):	δ 7.65 (d, 6H, ³ J= 8.9 Hz), 7.08 (d, 6H, ³ J= 8.9 Hz), 5.17 (s, 6H), 2.43 (s, 9H)
RMN ¹³C (100.5 MHz, TP, CDCl₃):	δ 162.56, 140.21, 134.55, 131.53, 120.10, 115.71, 104.94, 65.62, 16.43
SM (EI):	514.1 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₃₃ H ₂₇ N ₃ O ₃ calculée : C, 77.17; H, 5.30; N, 8.18 trouvée : C, 76.61; H, 5.29; N, 8.10
IR (NaCl):	3065, 2920, 2226, 1604, 1573, 1418, 1375, 1230, 1252, 1172, 986, 832, 706 cm ⁻¹

Tris[1,3,5-(4-Cyanophénoxy)méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (3.9):

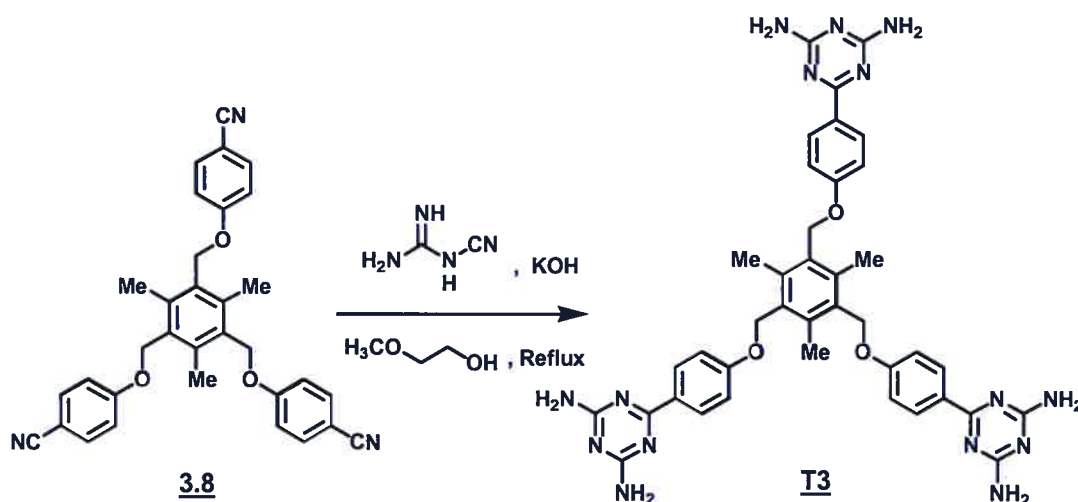


Le tris[1,3,5-bromométhyl]-2,4,6-triéthyl]benzène³ (**3.7**; 1.10 g, 2.51 mmol) et le *p*-cyanophénol (1.19 g, 10.0 mmol) sont dissous dans l'acétone (50 mL). On ajoute ensuite du carbonate de potassium (1.38 g, 10.0 mmol) et de l'iodure de potassium (10.0 mg, 0.040 mmol). Le mélange est porté à reflux pendant 6 heures. On laisse revenir le mélange réactionnel à température ambiante puis on filtre. Le filtrat est concentré sous pression réduite. Le résidu est dissout dans du dichlorométhane (100 mL) et la phase organique est lavée successivement avec une solution aqueuse NaOH 10% (2 x 100 mL), avec une solution aqueuse saturée NaHCO₃ (100 mL) et finalement à l'eau (100 mL) pour être

ensuite séchée sur MgSO_4 . Le solide obtenu après évaporation du solvant, est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH_2Cl_2 , R_f 0.33). Le tris[1,3,5-[4-(cyanophénoxy)méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (**3.9**; 1.33 g, 2.41 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 96%.

Point de fusion:	224 °C
RMN ^1H (400 MHz, TP, CDCl_3):	δ 7.67 (d, 6H, $^3J= 8.6$ Hz), 7.10 (d, 6H, $^3J= 8.6$ Hz), 5.16 (s, 6H), 2.82 (q, 6H, $^3J= 7.3$ Hz), 1.25 (t, 9H, $^3J= 7.3$ Hz)
RMN ^{13}C (100.5 MHz, TP, CDCl_3):	δ 162.31, 147.13, 134.62, 130.75, 119.52, 115.66, 104.95, 64.84, 23.50, 16.85
SM (EI):	556.2 (M^+)
Masse exacte (FAB/NBA):	$\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{O}_3$ calculée : 556.26001 trouvée : 556.26230
IR (NaCl):	3077, 2972, 2936, 2226, 1605, 1575, 1508, 1474, 1418, 1374, 1229, 1247, 1172, 986, 834, 736 cm^{-1}

Tris[1,3,5-[4-[(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (T3):



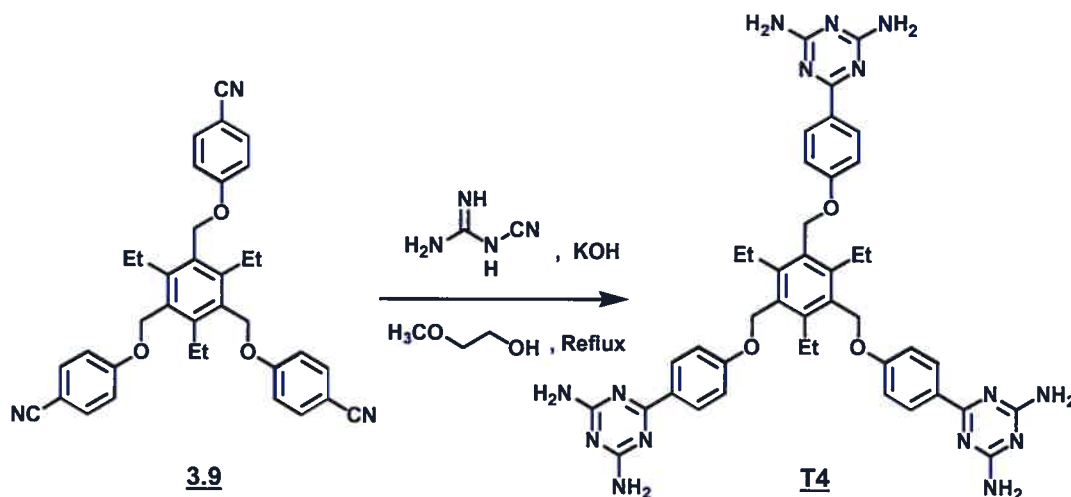
Le tris[1,3,5-[4-(cyanophénoxy)méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (**3.8**; 1.54 g, 3.00 mmol) et du dicyandiamide (1.68 g, 20.0 mmol) sont ajoutés à une solution contenant de l'hydroxyde de potassium (396 mg, 85%) dans le 2-méthoxyéthanol (40 mL) préalablement distillé. Le mélange est porté à reflux pour 1 nuit. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante. Le précipité formé est filtré et lavé abondamment avec de l'eau bouillante puis du méthanol. Le tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (**T3**; 1.84 g, 2.40 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 80%.

Point de fusion:	> 300 °C
RMN ¹H (300 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 8.24 (d, 6H, ³ J= 8.3 Hz), 8.13 (d, 6H, ³ J= 8.3 Hz), 6.70 (sl, 12H), 5.17 (s, 6H), 2.37 (s, 9H)
RMN ¹³C (75 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 170.60, 168.19, 162.15, 139.89, 132.18, 130.53, 130.31, 114.93, 65.80, 16.47
SM (FAB/NBA):	767.0 (MH ⁺)
Masse exacte (FAB/NBA):	C ₃₉ H ₄₀ N ₁₅ O ₃ calculée : 766.343856 trouvée : 766.344622
IR (KBr):	3469, 3324, 3193, 1607, 1542, 1438, 1398, 1303, 1241, 1160, 1112, 1025, 988, 905, 846, 814, 735, 590 cm ⁻¹

Cristallisation du tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (T3):

Le tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triméthyl]benzène (**T3**; 0.100 g; 0.131 mmol) est dissout dans du DMSO (2 mL). Le mélange obtenu est réparti sur une vingtaine de vials. On ajoute aux solutions du chlorobenzène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Tris[1,3,5-[4-[(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (T4):



Le tris[1,3,5-[4-cyanophénoxy]méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (**3.9**; 1.66 g, 3.00 mmol) et du dicyandiamide (1.68 g, 20.0 mmol) sont ajoutés à une solution contenant de l'hydroxyde de potassium (396 mg, 85%) dans le 2-méthoxyéthanol (40 mL) préalablement distillé. Le mélange est porté à reflux pour 1 nuit. Le mélange réactionnel est refroidi jusqu'à température ambiante. Le précipité formé est filtré et lavé abondamment avec de l'eau bouillante puis du méthanol. Le tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (**T4**; 2.06 g, 2.55 mmol) est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 85%.

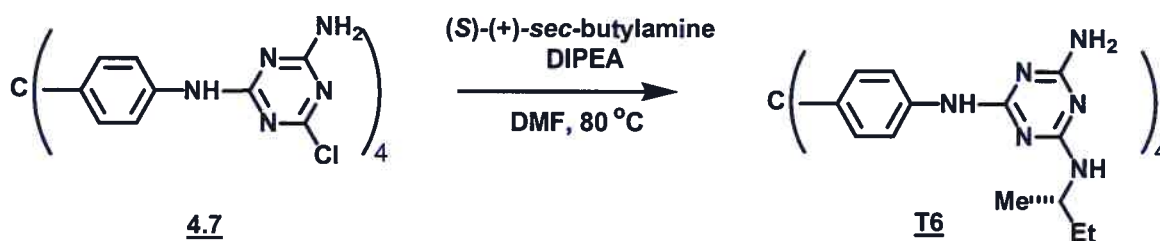
Point de fusion:	> 300 °C
RMN ¹H (300 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 8.25 (d, 6H, ³ J= 8.5 Hz), 8.17 (d, 6H, ³ J= 8.5 Hz), 6.69 (sl, 12H), 5.17 (s, 6H), 2.73 (q, 6H, ³ J= 7.2 Hz), 1.19 (t, 12 H, ³ J= 7.2 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, TP, DMSO-d₆):	δ 171.59, 168.23, 162.25, 139.86, 131.98, 130.46, 130.36, 114.96, 65.75, 24.53, 16.74
SM (FAB/NBA):	808.1 (M ⁺)

Masse exacte (FAB/NBA):	C ₄₂ H ₄₆ N ₁₅ O ₃ calculée : 808.39410 trouvée : 808.39081
IR (KBr):	3469, 3324, 3193, 1607, 1542, 1438, 1398, 1303, 12412, 1160, 1112, 1025, 988, 905, 846, 814, 735, 590 cm ⁻¹

Cristallisation du tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (T4):

Le tris[1,3,5-[4-[(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phénoxy]méthyl]-2,4,6-triéthyl]benzène (T4; 0.100 g; 0.124 mmol) est dissout dans du DMSO (2 mL). Le mélange obtenu est réparti sur une vingtaine de vials. On ajoute aux solutions du toluène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Tétrakis[4-[N-[6-amino-4-((S)-sec-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T6):

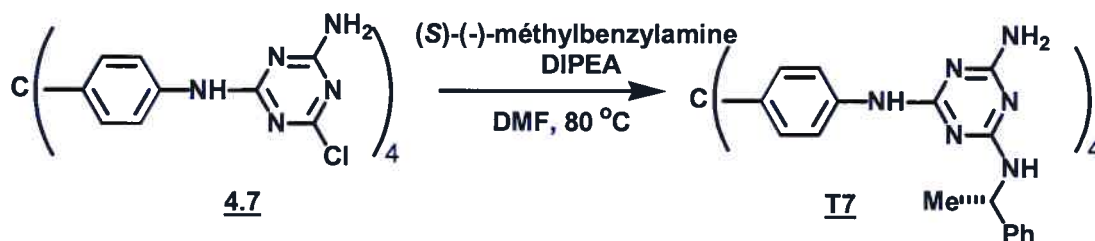


Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.7**; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant la (*S*)-(+)-*sec*-butylamine (0.560 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.939 mL, 5.59 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage, on obtient le tétrakis[4-[N-[6-amino-4-((*S*)-*sec*-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phénylméthane (**T6**; 0.160 g, 0.780 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 70%.

Point de fusion:	200 °C
RMN ¹H (400 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.93 (sl, 4H), 7.62 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 7.05 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 5.60 (d, 4H, ³ J= 8.4 Hz), 5.51 (sl, 8H), 3.96-3.93 (m, 4H), 1.61-1.47 (m, 8H), 1.13 (d, 12H, ³ J= 6.4 Hz), 0.88 (t, 12H, ³ J= 7.3 Hz)
RMN ¹³C (75.4 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 168.49, 167.48, 166.06, 141.66, 139.36, 131.66, 119.18, 62.01, 48.11, 30.14, 20.92, 10.84
[α]_D²⁰	+ 4 (c = 0.4, DMSO)
SM (FAB/NBA):	1041.5 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₅₃ H ₆₈ N ₂₄ • 2H ₂ O calculée : C, 58.12; H, 6.81; N, 30.69

	trouvée : C, 57.83; H, 6,36; N, 30.54
IR (KBr):	3325, 2967, 2874, 1569, 1504, 1416, 1295, 1188, 1057, 898, 812 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[6-amino-4-((S)-méthylbenzylamino)-1,3,5-triazin-2yl]amino]phényl]méthane (T7):

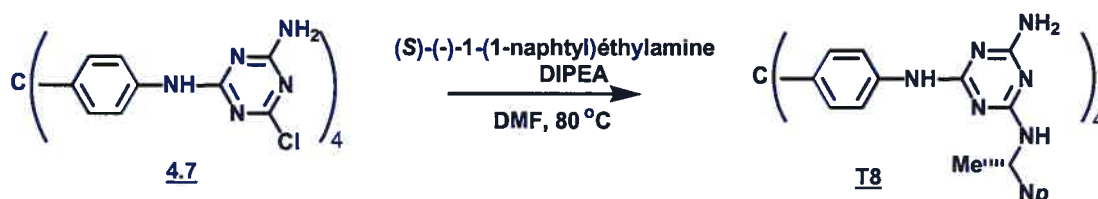


La procédure de synthèse du tecton T7 est similaire à celle du tecton T6. Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.7**; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(-)-méthylbenzylamine (0.720 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.940 mL, 559 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage du précipité, on obtient le tétrakis[4-[N-[6-amino-4-((*S*)-méthylbenzylamino)-1,3,5-triazin-2yl]amino]phényl]méthane (**T7**; 1.00 g, 0.810 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78%.

Point de fusion:	253 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.97 (sl, 4H), 7.65-7.56 (m, 8H), 7.37-7.03 (m, 28H), 6.26 (sl, 4H), 5.55 (sl, 8H), 5.18 (q, 4H, ³ J= 6.9 Hz), 1.47 (d, 12H, ³ J= 6.9 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C,	δ 168.49, 167.22, 166.05, 146.46, 141.73, 139.18,

DMSO-d₆ :	131.69, 131.43, 129.116, 127.11, 119.88, 63.97, 50.41, 23.26
[α]_D²⁰	+ 20 (c = 5, DMSO)
SM (FAB/NBA) :	1233.5 (MH ⁺)
IR (KBr) :	3400, 2973, 1502, 1233, 1187, 1074, 979, 910, 711, 697 cm ⁻¹ .

Tétrakis[4-[N-[6-amino-4-((S)-1-(1-naphtyl)éthylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T8):

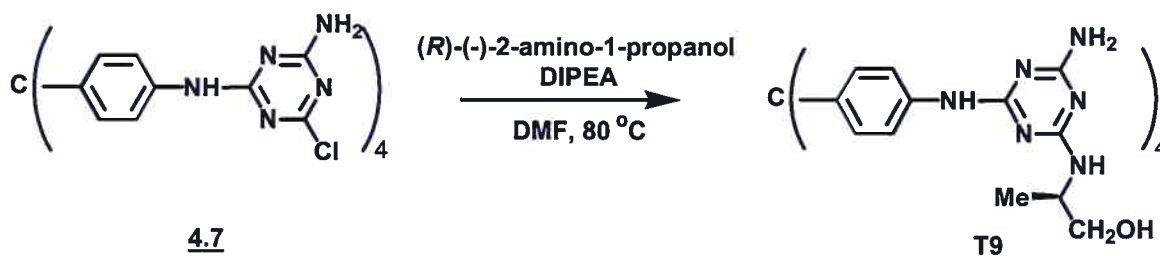


La procédure de synthèse est similaire à celle de tecton T6. Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.7**; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant la (*S*)-(-)-1-(1-naphtyl)éthylamine (0.900 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.940 mL, 5.59 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80°C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage, on obtient le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-((*S*)-1-(1-naphtyl)éthylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T8**; 1.09 g, 0.760 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 68%.

Point de fusion:	289 °C
RMN ¹H (400 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.21 (d, 4H, ³ J= 8.2 Hz), 8.08 (sl, 4H), 7.79-7.36 (m, 28H), 6.89-6.88 (m, 4H), 6.82 (t, 8H, ³ J= 9.2 Hz), 6.57 (d, 4H, ³ J= 5.6 Hz) 6.02-6.00 (m, 4H),

	5.65 (sl, 8H), 1.60 (d, 12H, $^3J = 6.7$ Hz)
RMN ^{13}C (75.4 MHz, 125 °C, DMSO- d_6):	δ 166.80, 165.45, 164.37, 140.73, 139.98, 137.50, 133.21, 130.12, 129.96, 127.98, 126.41, 125.38, 124.83, 122.60, 121.89, 117.91, 62.83, 45.52, 21.73
$[\alpha]_D^{20}$	+32 (c = 0.4, DMSO)
SM (FAB/NBA):	1433.5 (MH $^+$)
IR (KBr):	3380, 2933, 1506, 1227, 1200, 1070, 976, 913, 513, 690 cm^{-1}

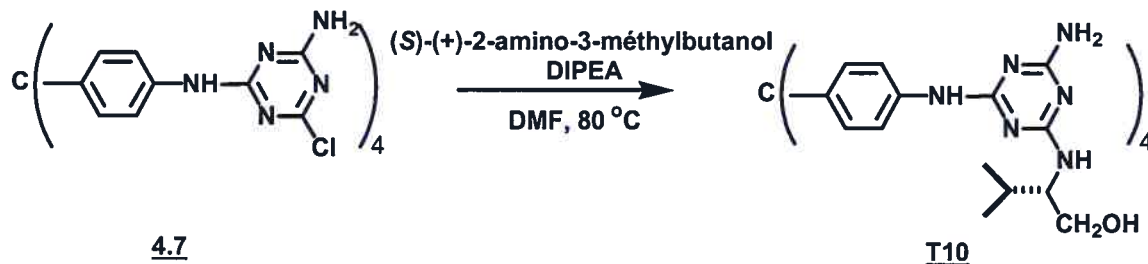
Tétrakis[4-[N-[6-amino-4-[N-((R)-1-hydroxy-2-propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T9):



La procédure de synthèse du tecton **T9** est similaire à celle du tecton **T6**. Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.7**; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*R*)-(-)-2-amino-1-propanol (0.430 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.940 mL, 5.59 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage du précipité, on obtient le tétrakis[4-[N-[6-amino-4-[N-((*R*)-1-hydroxy-propyl-2)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T9**; 0.753 g, 0.930 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

Point de fusion:	268 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.96 (sl, 4H), 7.62 (d, 8H, ³ J= 8.7 Hz), 7.05 (d, 8H, ³ J= 8.7 Hz), 5.66 (d, 4H, ³ J= 5.5 Hz), 5.57 (sl, 8H), 4.05-4.02 (m, 4H), 3.48 (t, 8H, ³ J= 5.3 Hz), 1.16 (d, 12H, ³ J= 6.6 Hz),
RMN ¹³C (75.4 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 168.47, 167.57, 166.05, 141.72, 139.30, 131.66, 119.86, 66.42, 62.70, 49.14, 18.24
[α]_D²⁰	+ 13 (c = 0.7, DMSO)
SM (FAB/NBA):	1049.4 (MH ⁺)
IR (KBr):	3340, 2963, 2900, 1500, 1240, 1200, 1071, 980, 810, 730, 617 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[6-amino-4-[(S)-1-hydroxy-3-méthyl-2-butyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T10):

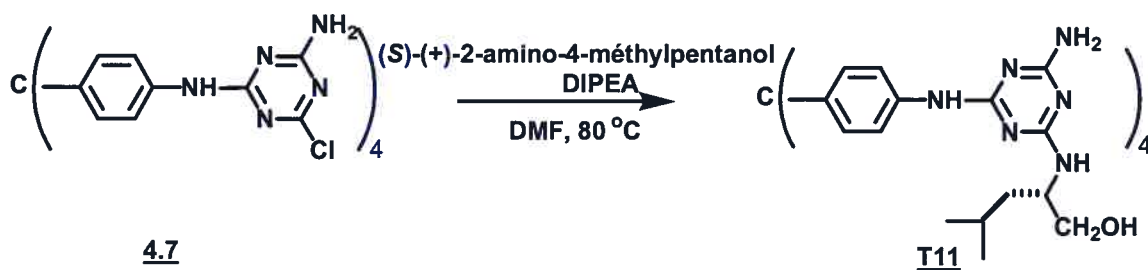


La procédure de synthèse du tecton **T10** est similaire à celle du tecton **T6**. Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.7**; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(+)-2-amino-3-méthylbutanol (0.620 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.940 mL, 5.59 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage du précipité, on obtient le tétrakis[4-[N-[6-

amino-4-[(*S*)-1-hydroxy-3-méthyl-2-butyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T10; 1.01 g, 0.870 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78%.

Point de fusion:	263 °C
RMN ¹H (400 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.96 (sl, 4H), 7.61 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 7.06 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 5.57 (sl, 12H), 3.92-3.77 (m, 4H), 3.57 (d, 8H, ³ J= 5.2 Hz), 2.01-1.96 (m, 4H), 0.96 (d, 12H, ³ J= 6.9 Hz), 0.94 (d, 12H, ³ J= 6.9 Hz)
RMN ¹³C (100.6 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 168.44, 168.21, 166.03, 141.72, 139.27, 131.67, 119.90, 64.01, 63.27, 58.26, 30.34, 20.20, 19.52
[α]_D²⁰	+ 2 (c = 0.6, DMSO)
SM (FAB/NBA):	1161.6 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₅₇ H ₇₆ N ₂₄ O ₄ • 4H ₂ O calculée : C, 55.50; H, 6.86; N, 27.25 trouvée : C, 55.93; H, 6.36; N, 27.01
IR (KBr):	3336, 2959, 2873, 1508, 1237, 1188, 1061, 1011, 980, 810, 730, 600 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-(6-amino-4-[(*S*)-1-hydroxy-4-méthyl-2-pentyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane T(11):



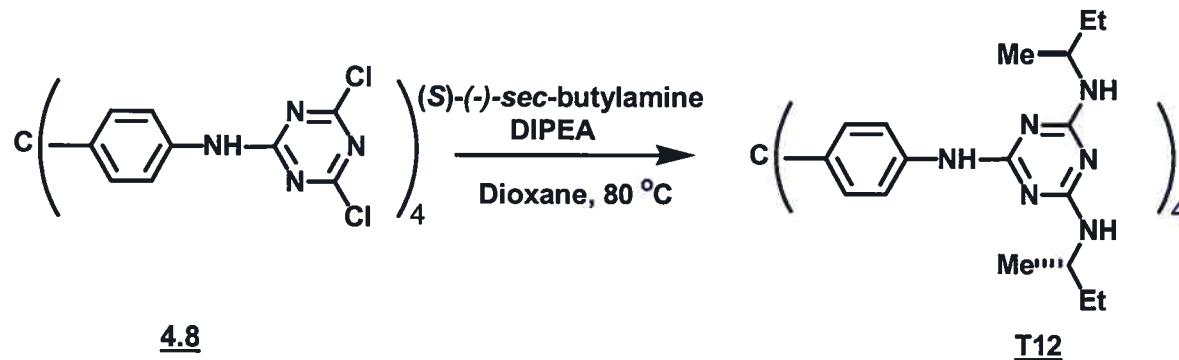
La procédure de synthèse du tecton T11 est similaire à celle du tecton T6. Le tétrakis[4-[N-(6-amino-4-chloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (4.7; 1.00 g, 1.12 mmol)⁴ est dissout dans du DMF sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(+)-2-amino-4-méthylpentanol (0.650 mL, 5.59 mmol) et la DIPEA (0.940 mL, 5.59 mmol) dans du DMF (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures

sous une bonne agitation. On laisse le mélange revenir à température ambiante avant d'y ajouter de l'eau distillée (20 mL). Le précipité ainsi formé est filtré et lavé à l'eau (2 x 10 mL). Le solide est dissout dans du THF (50 mL). La solution obtenue est séchée sur Na₂SO₄. De l'éther anhydre (250 mL) y est ajouté lentement. Le précipité obtenu est filtré et lavé plusieurs fois à l'éther. Après séchage du précipité, on obtient le tétrakis[4-[N-[6-amino-4-[(*S*)-1-hydroxy-4-méthyl-2-pentyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T11; 1.09 g, 0.900 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 80%.

Point de fusion:	246 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.98 (sl, 4H), 7.61 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 7.05 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 5.63-5.54 (m, 12H), 4.08-4.06 (m, 4H), 3.49 (d, 8H, ³ J= 5.0 Hz), 1.74-1.69 (m, 4H), 1.47-1.43 (m, 8H), 0.93 (d, 12H, ³ J= 3.9 Hz), 0.91 (d, 12H, ³ J= 3.9 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 168.42, 167.76, 166.03, 141.71, 139.26, 131.67, 131.43, 119.87, 65.60, 63.97, 51.91, 25.85, 23.84, 23.45
[α]_D²⁰	- 7 (c = 0.6, DMSO)
SM (FAB/NBA):	1217.6 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₆₁ H ₈₄ N ₂₄ O ₄ • H ₂ O calculée : C, 59.30; H, 7.02; N, 27.12 trouvée : C, 59.01; H, 6.97; N, 27.40
IR (KBr):	337, 2954, 2868, 1503, 1236, 1187, 1060, 1018, 979, 909, 810, 732 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis((S)-*sec*-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane

T(12):

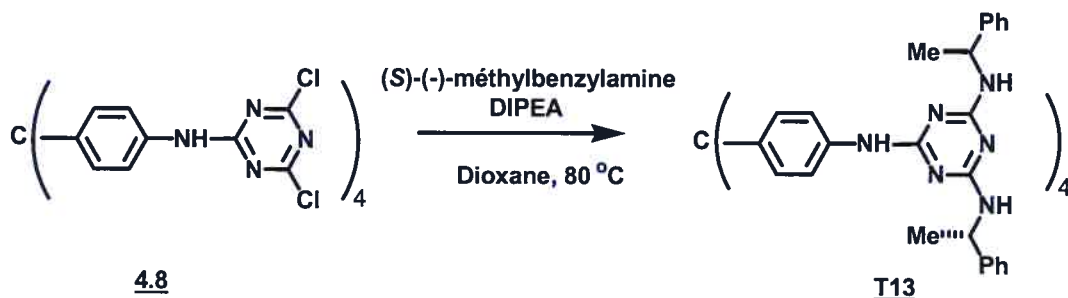


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(+)-*sec*-butylamine (0.690 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide beige. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (90%)/MeOH (9%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.45). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis((*S*)-*sec*-butylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T12**; 1.12 g, 0.880 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 86%.

Point de fusion:	293 °C
RMN ¹H (400 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.15 (s, 4H), 7.65 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 7.01 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 5.84 (d, 8H, ³ J= 8.4 Hz), 3.95-3.91 (m, 8H), 1.57-1.47 (m, 16H), 1.13 (d, 24H, ³ J= 6.5 Hz), 0.88 (t, 24H, ³ J= 7.4 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 165.39, 164.02, 139.88, 137.92, 129.94, 118.12, 62.01, 46.68, 28.62, 19.52, 9.53
[α]_D²⁰	+ 27 (c = 0.6, THF)
SM (FAB/NBA):	1265.7 (MH ⁺)

IR (KBr):	3294, 2966, 2932, 2875, 1570, 1505, 1458, 1420, 1374, 1296, 1236, 1178, 1060, 1019, 910, 810 cm ⁻¹
------------------	---

Tétrakis[4-[N-[4,6-((*S*)-méthylbenzylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T13):

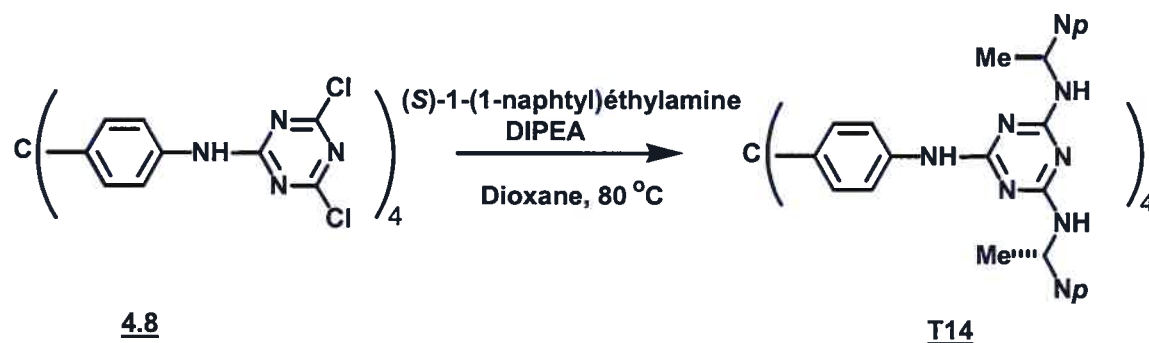


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane⁴ (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol) est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(-)-méthylbenzylamine (1.19 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide beige. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (90%)/MeOH (9%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.32). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-((*S*)-méthylbenzylamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T13**; 1.32 g, 0.800 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 78%.

Point de fusion:	204 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.8 (sl, 4H), 7.58 (d, 8H, ³ J= 8.6 Hz), 7.55-7.02 (m, 56H), 5.18 (q, 4H, ³ J= 7.0 Hz), 1.47 (d, 12H, ³ J= 7.0 Hz)

RMN ¹³C (100.5 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 166.80, 165.65, 146.48, 141.73, 139.16, 131.63, 131.46, 129.01, 127.08, 129.89, 63.72, 50.55, 23.34
[α]_D²⁰	-109 (c = 0.1, THF)
SM (FAB/NBA):	1649.5 (MH ⁺)
IR (KBr):	3791, 3415, 3271, 3028, 2971, 2928, 1572, 1493, 1417, 1288, 1233, 1188, 1155, 1073, 1019, 910, 810, 758, 698 cm ⁻¹

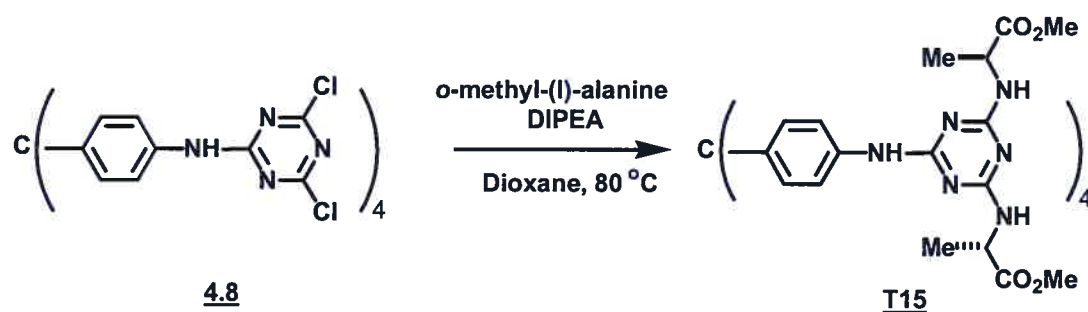
Tétrakis[4-[N-[4,6-bis-[(S)-1-(1-naphtyl)éthylamino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T14):



Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane⁴ (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol) est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(-)-1-(1-naphtyl)éthylamine (1.49 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide beige. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (90%)/MeOH (9%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.40). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis-[(*S*)-1-(1-naphtyl)éthylamino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T14**; 1.59 g, 0.776 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 76%.

Point de fusion:	219 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.23 (d, 8H, ³ J= 8.3 Hz), 7.91 (sl, 4H), 7.82 (d, 8H, ³ J= 7.7 Hz), 7.71 (d, 8H, ³ J= 8.2 Hz), 7.59 (d, 8H, ³ J= 7.1 Hz), 7.53-7.37 (m, 52H), 6.83-6.38 (m, 12H), 6.4, (d, 8H, ³ J= 8.0 Hz), 5.98 (q, 8H, ³ J= 7.1 Hz), 1.53 (d, 24 H, ³ J= 6.8 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 165.02, 164.00, 140.56, 139.97, 137.37, 133.23, 130.17, 129.93, 127.99, 126.45, 125.33, 124.83, 124.78, 122.65, 121.96, 117.81, 62.18, 45.46, 21.41
[α]_D²⁰	+ 15 (c = 0.60, THF)
SM (FAB/NBA):	2048.9 (M ⁺)
IR (KBr):	3413, 3307, 2974, 2870, 1570, 1500, 1420, 1292, 1236, 1209, 1189, 1144, 1059, 1019, 906, 811, 799, 777, 734 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(S)*-1-méthoxycarbonyl-1-éthyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane T(15):

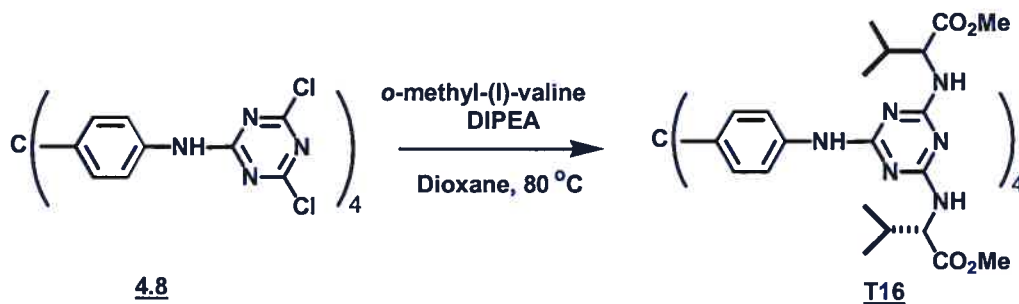


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le *o*-méthyl-(l)-alanine (0.950 g, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec de l'eau (50 mL) et avec une solution aqueuse saturée NaCl (50 mL). On sèche la phase

organique sur Na_2SO_4 . Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune. Le solide est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH_2Cl_2 (90%)/ MeOH (9%)/ Et_3N (1%), R_f 0.30). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(S)*-1-méthoxycarbonyl-1-éthyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T15**; 1.10 g, 0.731 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 71%.

Point de fusion:	254-256 °C
RMN ^1H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d_6):	δ 8.21 (d, $^3J= 8.9$ Hz, 4H), 7.63-7.60 (m, 8H), 7.03 (d, 8H, $^3J= 8.7$ Hz), 6.39-6.37 (m, 8H), 4.52 (q, 8H, $^3J= 7.2$ Hz), 3.61 (s, 24H), 1.36 (d, 24H, $^3J= 7.2$ Hz)
RMN ^{13}C (75.4 MHz, 125 °C, DMSO-d_6):	δ 172.94, 165.32, 163.94, 140.25, 137.50, 130.00, 118.38, 62.34, 50.94, 48.58, 16.93
$[\alpha]_D^{20}$	+ 20 (c = 0.5, THF)
SM (FAB/NBA):	1505.3 (MH^+)
IR (KBr):	3360, 2951, 1740, 1575, 1550, 1504, 1457, 1424, 1172, 1061, 983, 812 cm^{-1}

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(S)*-1-méthoxycarbonyl-3-méthyl-1-propyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T16):

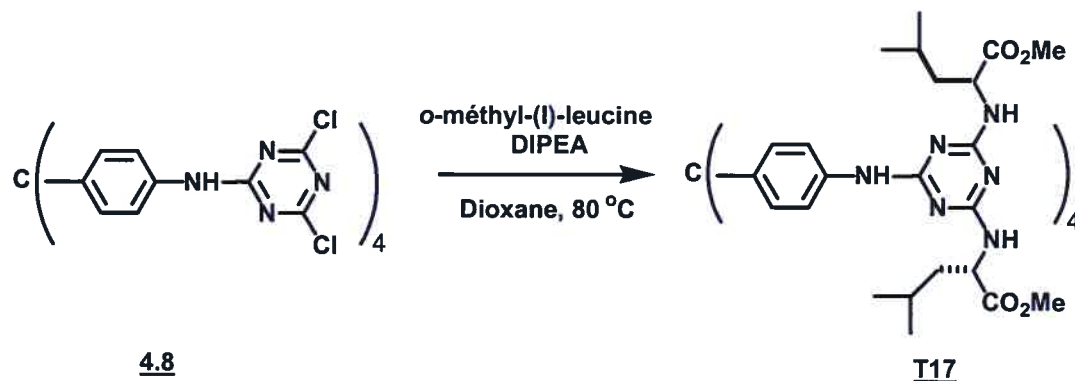


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le *o*-méthyl-(*l*)-valine (1.21 g, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorméthane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec de l'eau (50

mL) et avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune. Le solide est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (96%)/MeOH (3%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.40). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis(((*S*)-1-méthoxyoxycarbonyl-3-méthyl-1-propyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T16**; 1.30 g, 0.752 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73%.

Point de fusion:	270 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.12 (sl, 4H), 7.62 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 7.10 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 5.95 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 4.52-4.49 (m, 8H), 3.66 (s, 24H), 2.20-2.15 (m, 8H), 0.94 (d, 24H, ³ J= 5.6 Hz), 0.92 (d, 24H, ³ J= 5.7 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 173.19, 167.32, 165.60, 140.77, 138.92, 131.25, 119.01, 62.75, 60.05, 52.11, 31.37, 19.63, 19.32
[α]_D²⁰	- 47 (c = 0.5, MeOH)
SM (FAB/NBA):	1729.7 (MH ⁺)
IR (NaCl):	3351, 2964, 2875, 1732, 1574, 1556, 1504, 1372, 1314, 1018, 998, 912, 812 cm ⁻¹

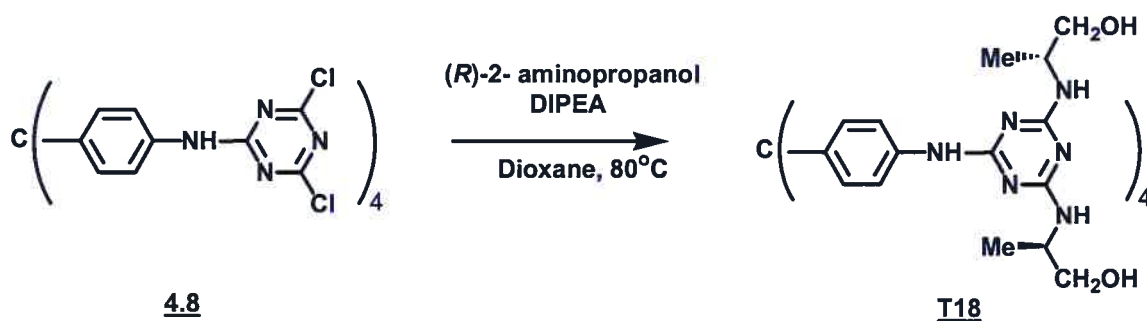
Tétrakis[4-[N-[4,6-bis(((*S*)-1-méthoxyoxycarbonyl-4-méthyl-1-butyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T17):



Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le *o*-méthyl-(1)-leucine (1.34 g, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec de l'eau (50 mL) et avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaune. Le solide est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (96%)/MeOH (3%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.40). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis(((*S*)-1-méthoxycarbonyl-4-méthyl-1-butyl)amino]-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**T17**; 1.42 g, 0.772 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 75%.

Point de fusion:	250-256 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 8.23 (sl, 4H), 7.62 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 7.10 (d, 8H, ³ J= 8.8 Hz), 5.95 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 4.59-4.57 (m, 8H), 3.60 (s, 24H), 1.72-1.61 (m, 24H), 0.92-0.87 (m, 48H)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 172.80, 165.27, 163.86, 140.24, 137.47, 129.99, 118.43, 62.25, 51.60, 50.76, 24.14, 21.94, 21.22
[α]_D²⁰	- 43 (c = 0.6, THF)
SM (FAB/NBA):	1842.1 (MH ⁺)
IR (KBr):	3351, 2955, 2870, 1735, 1574, 1496, 1425, 1272, 1234, 1205, 1187, 1169, 1059, 1019, 981, 913, 812 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(R)*-1-hydroxy-2-propyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane T(18)

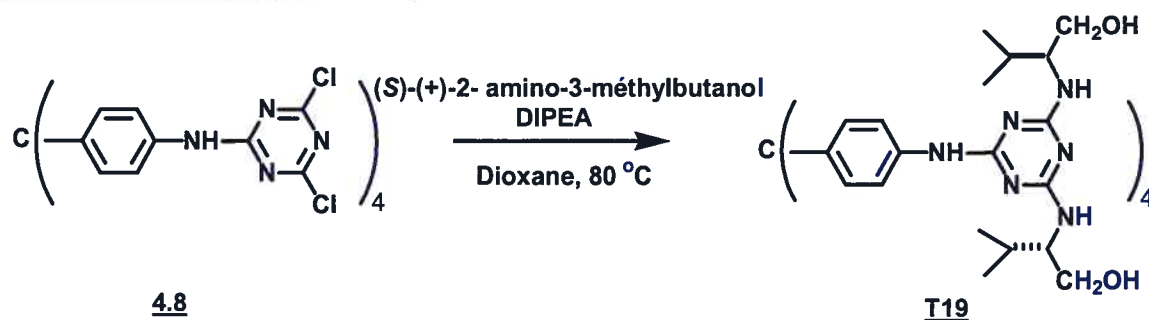


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*R*)-(-)-2-amino-1-propanol (0.720 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide beige. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (85%)/MeOH (14%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.36). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(R)*-1-hydroxy-2-propyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T18**; 1.07 g, 0.834 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 81%.

Point de fusion:	220-223 °C
RMN ¹H (400 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.98 (sl, 4H), 7.62 (d, 8H, ³ J= 8.7 Hz), 7.05 (d, 8H, ³ J= 8.7 Hz), 5.70 (sl, 8H), 4.05-4.02 (m, 8H), 3.48 (t, 16H, ³ J= 5.5 Hz), 1.17 (d, 24H, ³ J= 6.6 Hz),
RMN ¹³C (100.5 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 167.08, 161.25, 138.30, 131.30, 129.44, 114.19, 65.29, 64.04, 14.90

$[\alpha]_D^{20}$	+ 4 (c = 0.6, MeOH)
SM (FAB/NBA):	1281.6 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₆₁ H ₈₄ N ₂₄ O ₈ • 3H ₂ O calculée : C, 54.13; H, 6.85; N, 24.84 trouvée : C, 54.17; H, 6.60; N, 24.91
IR (KBr):	3401, 2973, 2106, 1576, 1509, 1431, 1238, 1188, 1044, 995, 810 cm ⁻¹

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis[[(S)-1-hydroxy-3-méthyl-2-butyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane T(19):

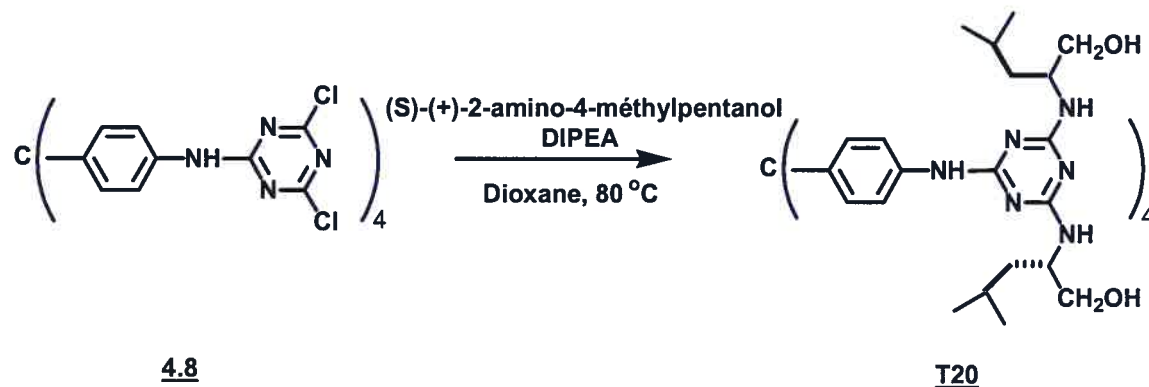


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (S)-(+)-2-amino-3-méthylbutanol (1.32 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on obtient un solide jaunâtre. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (90%)/MeOH (9%)/Et₃N (1%), R_f 0.27). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis[[(S)-1-hydroxy-3-méthyl-2-butyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T19**; 1.13 g, 0.752 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 73%.

Point de fusion:	245-248 °C
------------------	------------

RMN ^1H (400 MHz, 125 °C, DMSO- d_6):	δ 7.96 (sl, 4H), 7.61 (d, 8H, $^3J= 8.9$ Hz), 7.05 (d, 8H, $^3J= 8.9$ Hz), 5.54 (d, 8H, $^3J= 9.2$ Hz), 5.57 (sl, 8H), 3.87-3.83 (m, 8H), 3.57 (d, 16H, $^3J= 5.2$ Hz), 2.02-1.97 (m, 8H), 0.96 (d, 24H, $^3J= 6.8$ Hz), 0.94 (d, 24H, $^3J= 6.9$ Hz)
RMN ^{13}C (75 MHz, 125 °C, DMSO- d_6):	δ 167.52, 165.40, 141.34, 139.35, 131.45, 119.65, 63.70, 62.92, 58.11, 30.09, 20.31, 19.59
$[\alpha]_D^{20}$	- 2 (c = 0.5, MeOH)
SM (FAB/NBA) :	1505.6 (MH $^+$)
IR (KBr):	3373, 2953, 2875, 1568, 1525, 1450, 1211, 1067, 1045, 790 cm^{-1}

Tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(S)*-1-hydroxy-4-méthyl-2-pentyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (T20):

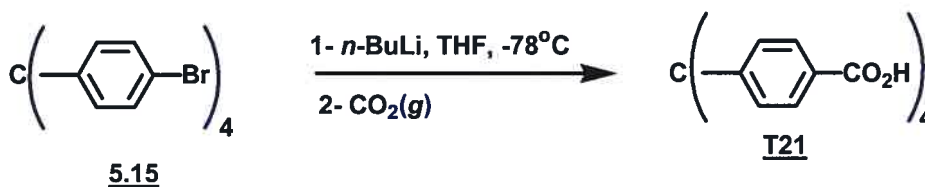


Le tétrakis[4-[N-(6,4-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino]phényl]méthane (**4.8**; 1.00 g, 1.03 mmol)⁴ est dissout dans du dioxane sec (10 mL). On y ajoute goutte à goutte une solution contenant le (*S*)-(+)-2-amino-4-méthylpentanol (1.32 mL, 9.25 mmol) et la DIPEA (1.61 mL, 9.25 mmol) dans du dioxane sec (5 mL). Le mélange est chauffé à 80 °C pendant 6 heures sous une bonne agitation. On dilue le mélange revenu à température ambiante avec du dichlorométhane (100 mL). On lave la phase organique successivement avec une solution aqueuse HCl 1% (50 mL), avec de l'eau (50 mL), avec une solution aqueuse NaHCO₃ 0.1 N (50 mL) et finalement avec une solution aqueuse saturée de NaCl (50 mL). On sèche la phase organique sur Na₂SO₄. Après évaporation du solvant, on

obtient un solide jaunâtre. Le solide obtenu est purifié sur colonne chromatographique (gel de silice, CH₂Cl₂ (90%)/MeOH (9%)/Et₃N (1%), *R_f* 0.35). On obtient le tétrakis[4-[N-[4,6-bis[*(S)*-1-hydroxy-4-méthyl-2-pentyl]amino]-1,3,5-triazin-2-yl]amino]phényl]méthane (**T20**; 1.38 g, 0.855 mmol) sous forme d'un solide blanc avec un rendement de 83%.

Point de fusion :	254-256 °C
RMN ¹H (300 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 7.74 (sl, 4H), 7.61 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 7.06 (d, 8H, ³ J= 8.9 Hz), 5.48 (d, 8H, ³ J= 8.4 Hz), 4.08-4.07 (m, 8H), 3.52 (d, 16H, ³ J= 5.0 Hz), 1.76-1.71 (m, 8H), 1.49-1.46 (m, 16H), 0.94 (d, 24H, ³ J= 4.0 Hz), 0.92 (d, 24H, ³ J= 4.0 Hz)
RMN ¹³C (75 MHz, 125 °C, DMSO-d₆):	δ 165.69, 164.01, 139.97, 137.81, 129.98, 118.22, 63.89, 61.81, 50.05, 24.18, 22.39, 21.96
[α]_D²⁰	- 32 (c = 0.5, MeOH)
SM (FAB/NBA):	1617.6 (MH ⁺)
Analyse élémentaire:	C ₈₅ H ₁₃₂ N ₂₄ O ₈ • 3H ₂ O calculée : C, 61.05; H, 8.32; N, 20.10 trouvée : C, 60.96; H, 8.60; N, 20.02
IR (KBr):	3380, 2955, 2869, 1574, 1549, 1508, 1428, 1188, 1062, 1021, 810 cm ⁻¹

Tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (T21):



Une solution de tétrakis(4-bromophényl)méthane (**5.15**; 1.91 g, 3.00 mmol)⁵ dans du THF (150 mL) est agitée à -78 °C sous atmosphère d'azote et traitée goutte à goutte avec une solution de *n*-butyllithium (6.40 mL, 2.5 M dans l'hexane, 16.0 mmol). Le

mélange résultant est maintenu à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 30 minutes puis du CO_2 gazeux est bullé dans la solution en laissant la température revenir à l'ambiante. On y ajoute de l'eau (50 mL) suivi de CH_2Cl_2 (100 mL). Le mélange est par la suite extrait avec une solution aqueuse de NaOH 10% (150 mL). La phase aqueuse est lavée à l'acétate d'éthyle (3 x 50 mL) pour ensuite être acidifiée jusqu'à pH 1 avec une solution aqueuse de HCl 1M. Le solide obtenu est filtré et lavé à l'eau avant d'être séché pour donner le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**; 1.43 g; 2.88 mmol, 96%) sous la forme d'un solide blanc. Les données spectroscopiques se sont montrées identiques à celles rapportées dans la littérature.⁵

Point de fusion:	>300 °C
RMN ^1H (400 MHz, TP, CDCl_3):	δ 13.00 (sl, 4H), 7.88 (d, 8H, $^3J= 7.9$ Hz), 7.33 (d, 8H, $^3J= 7.9$ Hz)
RMN ^{13}C (100.5 MHz, TP, CDCl_3):	δ 167.79, 150.70, 131.32, 130.14, 129.73, 66.00
SM (FAB/NBA):	496.1 (M^+)
Analyse élémentaire:	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_8$ calculée : C, 70.16; H, 4.06 trouvée : C, 70.23; H, 4.27
IR (NaCl):	3370, 2930, 2936, 2226, 1691, 1606, 1572, 1417, 1319, 1280, 1247, 1187, 1114, 1018, 849, 763 cm^{-1}

Synthèse et cristallisation du sel T21•2(S)-MBA

Le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**; 0.100 g; 0.201 mmol) est dissout dans du DMSO (2 mL) et traité avec une solution contenant le (S)-(-)-méthylbenzylamine (0.05 mL, 0.40 mmol) dans du DMSO (0.5 mL). Le mélange obtenu est alors réparti sur une vingtaine de vials. On ajoute aux solutions du toluène ou *m*-xylène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Synthèse et cristallisation du sel T21•3(S)-MBA

La synthèse est similaire à celle du sel **T21•3(S)-MBA**. Le tétrakis(4-carboxyphényl)méthane (**T21**; 0.050 g; 0.101 mmol) est dissout dans du DMSO (1 mL) et traité avec une solution contenant le (*S*)-(-)-méthylbenzylamine (0.04 mL, 0.30 mmol) dans du DMSO (0.5 mL). Le mélange obtenu est alors réparti sur une dizaine de vials. On ajoute aux solutions du toluène ou *m*-xylène jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant. On laisse reposer jusqu'à l'apparition des cristaux.

Bibliographie:

- 1- Still, W.C.; Kahn, K.; Mitra, A. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- 2- Kolotuchin, S.; Thiessen, P. A.; Fenlon, E. E.; Wilson, S. R.; Loweth, C. J.; Zimmerman, S. C. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2537.
- 3- Van der Made, A. W.; Van der Made, R. H. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1262.
- 4- a) Le Fur, E. *Mémoire de Maîtrise*, Université de Montréal, 2000. b) Le Fur, E.; Demers, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. *Chem. Commun.* **2003**, 2966.
- 5- Grimm, M.; Kirste, B.; Kurreck, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *24*, 1097.

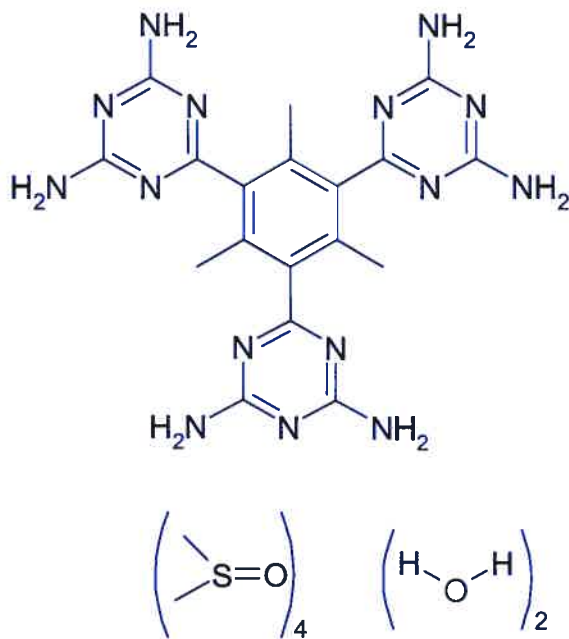
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₆ H₄₉ N₁₅ O₆ S₄ COMPOUND (JIW358)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal, by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₆ H₄₉ N₁₅ O₆ S₄.

Identification code	JIW358
Empirical formula	C ₂₆ H ₄₉ N ₁₅ O ₆ S ₄
Formula weight	796.04
Temperature	226(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P212121
Unit cell dimensions	a = 11.905(5) Å α = 90° b = 12.714(5) Å β = 90° c = 27.347(10) Å γ = 90°
Volume	4139(3) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.277 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.577 mm ⁻¹
F(000)	1688
Crystal size	0.36 x 0.36 x 0.07 mm
Theta range for data collection	3.23 to 72.63°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -33 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	47133
Independent reflections	8134 [R _{int} = 0.0929]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.4700
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8134 / 0 / 497
Goodness-of-fit on F ²	0.987
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0684, wR ₂ = 0.1743
R indices (all data)	R ₁ = 0.0931, wR ₂ = 0.1743
Largest diff. peak and hole	0.370 and -0.280 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C26 H49 N15 O6 S4.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1	3326(3)	964(3)	4568(1)	26(1)
C(2)	1	3327(3)	36(3)	4841(1)	28(1)
C(3)	1	3250(3)	-926(3)	4597(1)	26(1)
C(4)	1	3186(3)	-971(3)	4087(1)	29(1)
C(5)	1	3199(3)	-40(3)	3821(1)	28(1)
C(6)	1	3254(3)	936(3)	4055(1)	28(1)
C(10)	1	3376(3)	1982(3)	4845(1)	28(1)
N(11)	1	2406(2)	2426(3)	4953(1)	31(1)
C(12)	1	2479(3)	3257(4)	5272(1)	36(1)
N(12)	1	1515(3)	3686(3)	5411(1)	45(1)
N(13)	1	3435(3)	3603(3)	5471(1)	37(1)
C(14)	1	4365(3)	3126(4)	5312(1)	35(1)
N(14)	1	5357(3)	3454(4)	5477(2)	55(1)
N(15)	1	4385(2)	2291(3)	4994(1)	34(1)
C(20)	1	3407(3)	82(4)	5387(1)	38(1)
C(30)	1	3200(3)	-1899(3)	4906(1)	25(1)
N(31)	1	4185(3)	-2235(3)	5074(1)	32(1)
C(32)	1	4103(3)	-3023(4)	5416(1)	34(1)
N(32)	1	5067(3)	-3379(3)	5598(1)	43(1)
N(33)	1	3130(3)	-3426(3)	5577(1)	32(1)
C(34)	1	2210(3)	-3072(3)	5349(1)	29(1)
N(34)	1	1211(3)	-3475(3)	5476(1)	39(1)
N(35)	1	2199(3)	-2291(3)	5003(1)	31(1)
C(40)	1	3126(4)	-2028(3)	3829(1)	44(1)
C(50)	1	3170(3)	-90(3)	3278(1)	30(1)
N(51)	1	4141(3)	-273(3)	3053(1)	35(1)
C(52)	1	4070(3)	-321(4)	2556(1)	36(1)
N(52)	1	5033(3)	-504(4)	2319(1)	59(1)
N(53)	1	3118(3)	-194(3)	2299(1)	39(1)
C(54)	1	2206(3)	11(4)	2569(1)	33(1)
N(54)	1	1223(3)	162(3)	2342(1)	47(1)
N(55)	1	2187(3)	57(3)	3064(1)	33(1)
C(60)	1	3230(4)	1943(4)	3757(2)	46(1)
S(71)	0.880(7)	9009(1)	10531(2)	1382(1)	62(1)
S(72)	0.120(7)	9168(16)	9530(30)	1322(5)	110(11)
O(70)	1	10244(3)	10353(4)	1399(1)	89(2)
C(71)	1	8570(5)	10146(8)	784(2)	129(4)
C(72)	1	8391(6)	9508(7)	1720(3)	114(3)
S(80)	1	1412(1)	7032(2)	2238(1)	81(1)
O(80)	1	832(3)	5987(4)	2177(2)	82(1)
C(81)	1	1572(8)	7551(7)	1647(3)	135(3)
C(82)	1	2861(6)	6729(8)	2365(4)	153(4)
S(91)	0.860(4)	-372(1)	488(1)	5854(1)	48(1)
S(92)	0.140(4)	423(10)	-51(13)	6009(5)	96(6)
O(90)	1	-759(3)	65(4)	6337(1)	78(1)
C(91)	1	266(7)	-563(6)	5551(3)	108(3)
C(92)	1	838(5)	1241(5)	5981(2)	70(2)
S(100)	1	2437(1)	2828(1)	2154(1)	63(1)
O(100)	1	2925(3)	3917(3)	2151(1)	70(1)
C(101)	1	3114(7)	2123(6)	1674(3)	118(3)
C(102)	1	1120(5)	2950(6)	1857(2)	92(2)
O(200)	1	267(3)	102(3)	3679(1)	42(1)
O(300)	1	6137(3)	9961(3)	3680(1)	46(1)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C26 H49 N15 O6 S4.

	x	y	z	U _{eq}
H(12A)	1511	4185	5628	54
H(12B)	887	3468	5284	54
H(14A)	5391	3970	5686	66
H(14B)	5971	3152	5377	66
H(20A)	3458	810	5491	57
H(20B)	4070	-297	5495	57
H(20C)	2743	-238	5530	57
H(32A)	5063	-3869	5821	52
H(32B)	5702	-3121	5496	52
H(34A)	1172	-3954	5703	47
H(34B)	602	-3256	5333	47
H(40A)	3081	-1918	3479	65
H(40B)	2465	-2406	3939	65
H(40C)	3792	-2435	3905	65
H(52A)	5038	-540	2001	71
H(52B)	5654	-588	2482	71
H(54A)	1185	126	2025	57
H(54B)	622	296	2512	57
H(60A)	3129	1772	3414	69
H(60B)	3932	2318	3800	69
H(60C)	2612	2381	3866	69
H(71A)	8823	10663	548	194
H(71B)	7757	10099	775	194
H(71C)	8892	9466	705	194
H(72A)	8595	9578	2061	171
H(72B)	8655	8837	1597	171
H(72C)	7580	9545	1687	171
H(81A)	845	7770	1523	203
H(81B)	1886	7017	1434	203
H(81C)	2073	8152	1659	203
H(82A)	2923	6436	2692	229
H(82B)	3306	7366	2344	229
H(82C)	3133	6221	2128	229
H(91A)	-301	-1070	5456	161
H(91B)	805	-897	5768	161
H(91C)	651	-306	5262	161
H(92A)	626	1866	6163	105
H(92B)	1194	1445	5677	105
H(92C)	1358	826	6174	105
H(10A)	3886	1980	1766	178
H(10B)	3100	2540	1378	178
H(10C)	2723	1464	1619	178
H(10D)	593	3299	2073	138
H(10E)	838	2257	1774	138
H(10F)	1210	3362	1561	138
H(201)	-260 (50)	310 (50)	3460 (20)	80 (20)
H(202)	910 (50)	80 (40)	3540 (20)	75 (19)
H(301)	6530 (50)	9680 (40)	3510 (19)	55 (18)
H(302)	5460 (50)	10010 (40)	3540 (20)	75 (18)

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C26 H49 N15 O6 S4.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	17(2)	40(2)	21(2)	-5(2)	1(1)	1(2)
C(2)	14(2)	51(2)	18(2)	-2(2)	0(1)	0(2)
C(3)	13(2)	45(2)	20(2)	1(2)	0(1)	3(2)
C(4)	25(2)	43(2)	19(2)	-6(2)	-1(1)	0(2)
C(5)	22(2)	45(2)	18(2)	0(2)	0(1)	-1(2)
C(6)	20(2)	42(2)	23(2)	2(2)	1(1)	0(2)
C(10)	19(2)	42(2)	23(2)	-1(2)	-1(1)	-3(2)
N(11)	20(1)	43(2)	28(2)	-11(1)	1(1)	2(2)
C(12)	20(2)	51(3)	36(2)	-5(2)	0(2)	3(2)
N(12)	17(2)	58(3)	61(2)	-23(2)	1(2)	8(2)
N(13)	20(2)	51(2)	42(2)	-16(2)	1(1)	-1(2)
C(14)	21(2)	50(3)	34(2)	-16(2)	-1(2)	-3(2)
N(14)	19(2)	76(3)	70(3)	-43(2)	-2(2)	-1(2)
N(15)	20(2)	47(2)	37(2)	-12(2)	0(1)	-5(2)
C(20)	37(2)	58(3)	19(2)	-4(2)	-2(2)	2(2)
C(30)	22(2)	39(2)	14(2)	-4(1)	0(1)	5(2)
N(31)	21(2)	45(2)	29(2)	4(2)	-1(1)	5(2)
C(32)	24(2)	52(3)	26(2)	8(2)	4(2)	10(2)
N(32)	25(2)	69(3)	37(2)	20(2)	0(1)	7(2)
N(33)	23(2)	44(2)	29(2)	9(2)	4(1)	2(2)
C(34)	25(2)	36(2)	26(2)	4(2)	2(1)	5(2)
N(34)	23(2)	56(2)	39(2)	18(2)	4(1)	-4(2)
N(35)	23(2)	44(2)	25(2)	9(2)	-4(1)	-3(2)
C(40)	62(3)	42(3)	26(2)	-1(2)	3(2)	-3(2)
C(50)	31(2)	36(2)	23(2)	0(2)	0(1)	0(2)
N(51)	30(2)	56(2)	17(1)	-2(1)	0(1)	5(2)
C(52)	37(2)	51(3)	21(2)	3(2)	5(2)	5(2)
N(52)	37(2)	116(4)	25(2)	0(2)	2(2)	18(2)
N(53)	30(2)	66(3)	21(2)	0(2)	-3(1)	5(2)
C(54)	30(2)	47(2)	21(2)	-1(2)	-3(1)	-2(2)
N(54)	36(2)	81(3)	25(2)	0(2)	-8(1)	5(2)
N(55)	31(2)	51(2)	16(1)	4(2)	-3(1)	7(2)
C(60)	65(3)	41(3)	32(2)	1(2)	-5(2)	-7(3)
S(71)	48(1)	98(2)	39(1)	2(1)	-3(1)	2(1)
O(70)	46(2)	192(5)	30(2)	4(2)	-8(1)	-17(3)
S(72)	98(12)	180(30)	50(8)	7(11)	11(8)	-20(15)
C(71)	48(3)	288(12)	52(3)	26(6)	-17(3)	-27(6)
C(72)	67(4)	192(9)	82(5)	22(5)	-12(4)	-48(5)
S(80)	73(1)	99(1)	69(1)	-19(1)	19(1)	-7(1)
O(80)	53(2)	120(4)	73(2)	0(3)	-3(2)	-38(2)
C(81)	170(9)	155(8)	80(5)	16(5)	26(6)	-51(7)
C(82)	77(5)	140(8)	241(12)	-35(8)	-15(7)	-29(6)
S(91)	40(1)	73(1)	30(1)	-2(1)	-2(1)	1(1)
S(92)	67(7)	142(13)	79(8)	33(8)	3(6)	49(9)
O(90)	58(2)	141(4)	34(2)	-13(2)	7(2)	-29(3)
C(91)	138(7)	97(6)	87(5)	-46(4)	31(5)	-7(5)
C(92)	59(3)	69(4)	81(4)	-9(3)	4(3)	2(3)
S(100)	57(1)	93(1)	40(1)	17(1)	1(1)	-6(1)
O(100)	53(2)	98(3)	58(2)	1(2)	-6(2)	-30(2)
C(101)	160(8)	99(6)	96(5)	26(5)	58(6)	45(6)
C(102)	90(5)	100(5)	87(5)	2(4)	-35(4)	-29(4)
O(200)	31(2)	60(2)	35(2)	1(2)	7(1)	3(2)
O(300)	34(2)	70(2)	34(2)	-4(2)	-4(1)	12(2)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C26 H49 N15 O6 S4

C(1)-C(2)	1.396(5)	C(3)-C(2)-C(20)	121.0(4)
C(1)-C(6)	1.405(5)	C(1)-C(2)-C(20)	120.0(4)
C(1)-C(10)	1.501(5)	C(2)-C(3)-C(4)	121.1(4)
C(2)-C(3)	1.395(5)	C(2)-C(3)-C(30)	117.1(3)
C(2)-C(20)	1.500(5)	C(4)-C(3)-C(30)	121.7(4)
C(3)-C(4)	1.397(5)	C(5)-C(4)-C(3)	119.1(4)
C(3)-C(30)	1.500(5)	C(5)-C(4)-C(40)	120.7(3)
C(4)-C(5)	1.389(6)	C(3)-C(4)-C(40)	120.2(4)
C(4)-C(40)	1.519(6)	C(4)-C(5)-C(6)	121.1(3)
C(5)-C(6)	1.398(5)	C(4)-C(5)-C(50)	119.1(4)
C(5)-C(50)	1.487(5)	C(6)-C(5)-C(50)	119.8(4)
C(6)-C(60)	1.518(5)	C(5)-C(6)-C(1)	118.8(3)
C(10)-N(11)	1.319(5)	C(5)-C(6)-C(60)	120.1(3)
C(10)-N(15)	1.327(4)	C(1)-C(6)-C(60)	121.1(4)
N(11)-C(12)	1.373(5)	N(11)-C(10)-N(15)	126.6(4)
C(12)-N(12)	1.325(5)	N(11)-C(10)-C(1)	116.6(3)
C(12)-N(13)	1.337(5)	N(15)-C(10)-C(1)	116.5(3)
N(13)-C(14)	1.336(5)	C(10)-N(11)-C(12)	114.6(3)
C(14)-N(14)	1.332(5)	N(12)-C(12)-N(13)	119.0(4)
C(14)-N(15)	1.371(5)	N(12)-C(12)-N(11)	116.3(4)
C(30)-N(35)	1.319(5)	N(13)-C(12)-N(11)	124.5(4)
C(30)-N(31)	1.331(4)	C(14)-N(13)-C(12)	115.0(3)
N(31)-C(32)	1.374(5)	N(14)-C(14)-N(13)	118.8(4)
C(32)-N(32)	1.331(5)	N(14)-C(14)-N(15)	116.3(3)
C(32)-N(33)	1.341(5)	N(13)-C(14)-N(15)	124.9(3)
N(33)-C(34)	1.338(5)	C(10)-N(15)-C(14)	114.1(3)
C(34)-N(34)	1.341(5)	N(35)-C(30)-N(31)	127.3(4)
C(34)-N(35)	1.371(5)	N(35)-C(30)-C(3)	117.5(3)
C(50)-N(55)	1.321(5)	N(31)-C(30)-C(3)	115.1(3)
C(50)-N(51)	1.330(5)	C(30)-N(31)-C(32)	114.0(3)
N(51)-C(52)	1.362(5)	N(32)-C(32)-N(33)	119.5(4)
C(52)-N(52)	1.337(5)	N(32)-C(32)-N(31)	116.2(3)
C(52)-N(53)	1.344(5)	N(33)-C(32)-N(31)	124.3(3)
N(53)-C(54)	1.337(5)	C(34)-N(33)-C(32)	115.2(3)
C(54)-N(54)	1.338(5)	N(33)-C(34)-N(34)	118.4(3)
C(54)-N(55)	1.357(4)	N(33)-C(34)-N(35)	125.0(3)
S(71)-O(70)	1.488(4)	N(34)-C(34)-N(35)	116.5(3)
S(71)-C(72)	1.757(8)	C(30)-N(35)-C(34)	113.8(3)
S(71)-C(71)	1.785(7)	N(55)-C(50)-N(51)	126.1(3)
S(72)-C(72)	1.427(17)	N(55)-C(50)-C(5)	117.1(3)
S(72)-C(71)	1.81(2)	N(51)-C(50)-C(5)	116.7(3)
S(80)-O(80)	1.507(5)	C(50)-N(51)-C(52)	114.6(3)
S(80)-C(81)	1.756(7)	N(52)-C(52)-N(53)	119.4(3)
S(80)-C(82)	1.801(8)	N(52)-C(52)-N(51)	116.0(4)
S(91)-O(90)	1.498(4)	N(53)-C(52)-N(51)	124.6(4)
S(91)-C(91)	1.747(6)	C(54)-N(53)-C(52)	114.9(3)
S(91)-C(92)	1.764(6)	N(53)-C(54)-N(54)	118.8(3)
S(92)-C(91)	1.424(16)	N(53)-C(54)-N(55)	124.9(3)
S(92)-O(90)	1.674(12)	N(54)-C(54)-N(55)	116.3(3)
S(92)-C(92)	1.718(18)	C(50)-N(55)-C(54)	114.9(3)
S(100)-O(100)	1.501(4)	O(70)-S(71)-C(72)	106.5(3)
S(100)-C(102)	1.773(6)	O(70)-S(71)-C(71)	106.0(3)
S(100)-C(101)	1.782(7)	C(72)-S(71)-C(71)	98.9(4)
		C(72)-S(72)-C(71)	111.9(16)
C(2)-C(1)-C(6)	120.8(4)	S(71)-C(71)-S(72)	42.3(10)
C(2)-C(1)-C(10)	117.4(3)	S(72)-C(72)-S(71)	46.7(14)
C(6)-C(1)-C(10)	121.9(4)	O(80)-S(80)-C(81)	106.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	119.0(3)		

O(80)-S(80)-C(82)	105.7(4)	O(90)-S(92)-C(92)	100.4(8)
C(81)-S(80)-C(82)	98.9(5)	S(91)-O(90)-S(92)	45.7(4)
O(90)-S(91)-C(91)	106.0(3)	S(92)-C(91)-S(91)	44.7(5)
O(90)-S(91)-C(92)	105.8(2)	S(92)-C(92)-S(91)	41.8(4)
C(91)-S(91)-C(92)	98.8(4)	O(100)-S(100)-C(102)	105.0(3)
C(91)-S(92)-O(90)	113.6(10)	O(100)-S(100)-C(101)	106.5(3)
C(91)-S(92)-C(92)	115.8(9)	C(102)-S(100)-C(101)	96.1(4)

Table 6. Torsion angles [°] for C26 H49 N15 O6 S4.

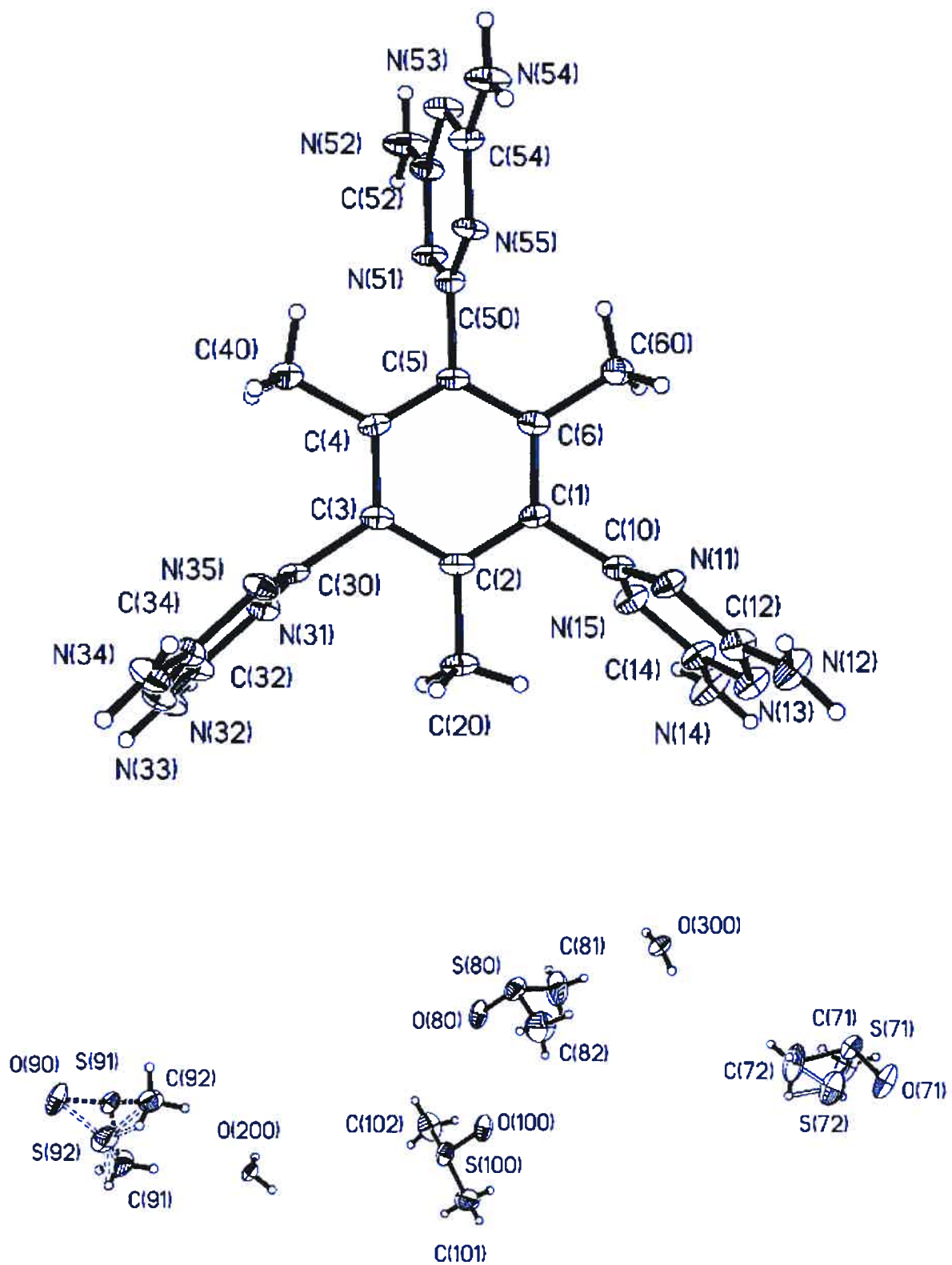
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.3(5)	C(3)-C(30)-N(31)-C(32)	170.3(3)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	178.2(3)	C(30)-N(31)-C(32)-N(32)	-179.4(4)
C(6)-C(1)-C(2)-C(20)	179.9(3)	C(30)-N(31)-C(32)-N(33)	-0.7(6)
C(10)-C(1)-C(2)-C(20)	-1.5(5)	N(32)-C(32)-N(33)-C(34)	-175.6(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.9(5)	N(31)-C(32)-N(33)-C(34)	5.7(6)
C(20)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.4(3)	C(32)-N(33)-C(34)-N(34)	177.2(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(30)	-177.2(3)	C(32)-N(33)-C(34)-N(35)	-5.6(6)
C(20)-C(2)-C(3)-C(30)	2.5(5)	N(31)-C(30)-N(35)-C(34)	5.7(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.2(5)	C(3)-C(30)-N(35)-C(34)	-170.1(3)
C(30)-C(3)-C(4)-C(5)	177.8(3)	N(33)-C(34)-N(35)-C(30)	0.4(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(40)	178.8(3)	N(34)-C(34)-N(35)-C(30)	177.6(4)
C(30)-C(3)-C(4)-C(40)	-3.2(6)	C(4)-C(5)-C(50)-N(55)	99.0(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-1.1(5)	C(6)-C(5)-C(50)-N(55)	-81.9(5)
C(40)-C(4)-C(5)-C(6)	179.9(4)	C(4)-C(5)-C(50)-N(51)	-81.4(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(50)	178.0(3)	C(6)-C(5)-C(50)-N(51)	97.7(5)
C(40)-C(4)-C(5)-C(50)	-1.0(5)	N(55)-C(50)-N(51)-C(52)	-1.0(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	1.6(5)	C(5)-C(50)-N(51)-C(52)	179.4(4)
C(50)-C(5)-C(6)-C(1)	-177.4(3)	C(50)-N(51)-C(52)-N(52)	180.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)-C(60)	-178.1(4)	C(50)-N(51)-C(52)-N(53)	0.4(7)
C(50)-C(5)-C(6)-C(60)	2.8(5)	N(52)-C(52)-N(53)-C(54)	-178.4(5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	-0.9(5)	N(51)-C(52)-N(53)-C(54)	1.2(7)
C(10)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.4(3)	C(52)-N(53)-C(54)-N(54)	179.2(4)
C(2)-C(1)-C(6)-C(60)	178.8(4)	C(52)-N(53)-C(54)-N(55)	-2.4(7)
C(10)-C(1)-C(6)-C(60)	0.4(5)	N(51)-C(50)-N(55)-C(54)	0.0(7)
C(2)-C(1)-C(10)-N(11)	-92.7(4)	C(5)-C(50)-N(55)-C(54)	179.6(4)
C(6)-C(1)-C(10)-N(11)	85.8(4)	N(53)-C(54)-N(55)-C(50)	1.8(7)
C(2)-C(1)-C(10)-N(15)	81.3(4)	N(54)-C(54)-N(55)-C(50)	-179.7(4)
C(6)-C(1)-C(10)-N(15)	-100.2(4)	O(70)-S(71)-C(71)-S(72)	64.8(9)
N(15)-C(10)-N(11)-C(12)	-3.4(6)	C(72)-S(71)-C(71)-S(72)	-45.3(9)
C(1)-C(10)-N(11)-C(12)	169.9(3)	C(72)-S(72)-C(71)-S(71)	68.7(18)
C(10)-N(11)-C(12)-N(12)	-176.4(4)	C(71)-S(72)-C(72)-S(71)	-61.1(16)
C(10)-N(11)-C(12)-N(13)	-1.0(6)	O(70)-S(71)-C(72)-S(72)	-53.2(10)
N(12)-C(12)-N(13)-C(14)	179.9(4)	C(71)-S(71)-C(72)-S(72)	56.6(10)
N(11)-C(12)-N(13)-C(14)	4.6(6)	C(91)-S(91)-O(90)-S(92)	44.2(9)
C(12)-N(13)-C(14)-N(14)	177.3(4)	C(92)-S(91)-O(90)-S(92)	-60.2(9)
C(12)-N(13)-C(14)-N(15)	-4.5(6)	C(91)-S(92)-O(90)-S(91)	-63.7(7)
N(11)-C(10)-N(15)-C(14)	3.4(6)	C(92)-S(92)-O(90)-S(91)	60.7(5)
C(1)-C(10)-N(15)-C(14)	-169.8(3)	O(90)-S(92)-C(91)-S(91)	51.4(6)
N(14)-C(14)-N(15)-C(10)	179.0(4)	C(92)-S(92)-C(91)-S(91)	-64.1(7)
N(13)-C(14)-N(15)-C(10)	0.8(6)	O(90)-S(91)-C(91)-S(92)	-56.4(9)
C(2)-C(3)-C(30)-N(35)	96.0(4)	C(92)-S(91)-C(91)-S(92)	53.0(9)
C(4)-C(3)-C(30)-N(35)	-82.0(5)	C(91)-S(92)-C(92)-S(91)	70.2(8)
C(2)-C(3)-C(30)-N(31)	-80.2(4)	O(90)-S(92)-C(92)-S(91)	-52.7(4)
C(4)-C(3)-C(30)-N(31)	101.7(4)	O(90)-S(91)-C(92)-S(92)	65.2(7)
N(35)-C(30)-N(31)-C(32)	-5.5(6)	C(91)-S(91)-C(92)-S(92)	-44.3(7)

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C26 H49 N15 O6 S4.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(12)-H(12A)	O(300)#1	0.87	2.23	3.059(5)	159.7
N(12)-H(12B)	N(15)#2	0.87	2.17	3.033(5)	172.0
N(14)-H(14A)	O(200)#3	0.87	2.11	2.951(5)	163.8
N(14)-H(14B)	N(11)#3	0.87	2.07	2.929(5)	171.5
N(32)-H(32A)	O(200)#4	0.87	2.09	2.959(5)	172.3
N(32)-H(32B)	N(35)#4	0.87	2.30	3.142(4)	161.4
N(34)-H(34A)	O(300)#2	0.87	2.12	2.984(5)	172.4
N(34)-H(34B)	N(31)#5	0.87	2.11	2.982(5)	175.1
N(52)-H(52A)	O(90)#6	0.87	2.10	2.875(5)	148.5
N(52)-H(52A)	S(92)#6	0.87	2.87	3.689(14)	158.4
N(52)-H(52B)	O(100)#7	0.87	2.07	2.926(5)	169.3
N(54)-H(54A)	O(70)#8	0.87	2.07	2.840(4)	147.9
N(54)-H(54B)	O(80)#9	0.87	2.12	2.970(5)	165.3
O(200)-H(201)	O(80)#9	0.92(6)	2.05(6)	2.909(5)	155(5)
O(200)-H(202)	N(55)	0.85(6)	2.01(6)	2.838(4)	165(5)
O(300)-H(301)	O(100)#10	0.75(5)	2.15(5)	2.858(5)	157(5)
O(300)-H(302)	N(51)#11	0.89(6)	2.09(6)	2.946(4)	159(5)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1/2, -y+3/2, -z+1$	#2 $x-1/2, -y+1/2, -z+1$
#3 $x+1/2, -y+1/2, -z+1$	#4 $x+1/2, -y-1/2, -z+1$
#5 $x-1/2, -y-1/2, -z+1$	#6 $-x+1/2, -y, z-1/2$
#7 $-x+1, y-1/2, -z+1/2$	#8 $x-1, y-1, z$
#9 $-x, y-1/2, -z+1/2$	#10 $-x+1, y+1/2, -z+1/2$
#11 $x, y+1, z$	



ORTEP view of the C₂₆ H₄₉ N₁₅ O₆ S₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

- Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

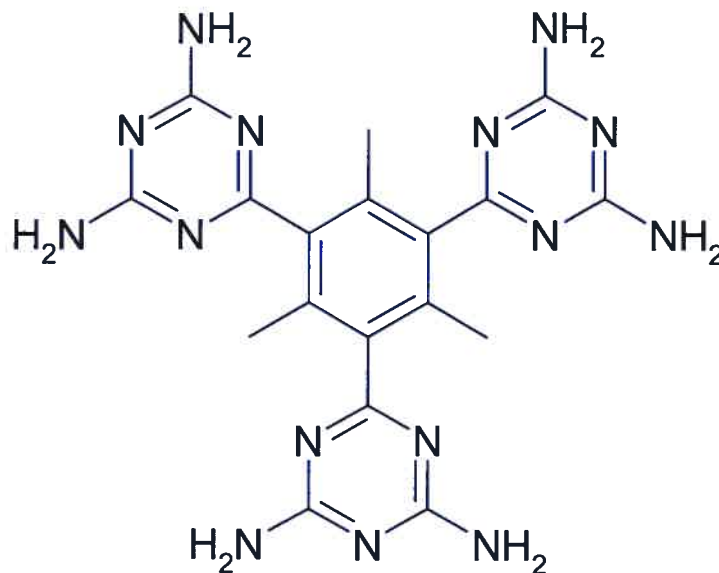
CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₁₈ H₂₅ N₁₅ O₂ COMPOUND (JIW498)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,

C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Solvant : DMSO / Toluene

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₈ H₂₅ N₁₅ O₂.

Identification code	JIW498
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₅ N ₁₅ O ₂
Formula weight	483.53
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.8239(5) Å α = 79.084(4)° b = 12.0117(7) Å β = 86.515(4)° c = 15.8500(9) Å γ = 69.273(4)°
Volume	1892.42(18) Å ³
Z	2
Density (calculated)	0.849 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.511 mm ⁻¹
F(000)	508
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.30 mm
Theta range for data collection	2.84 to 73.08°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	18901
Independent reflections	7115 [R _{int} = 0.0858]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.651
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7115 / 4 / 328
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0804, wR ₂ = 0.2467
R indices (all data)	R ₁ = 0.0954, wR ₂ = 0.2467
Largest diff. peak and hole	0.909 and -0.399 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H25 N15 O2.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	4870(50)	8280(50)	3310(30)	26(12)
N(1)	6430(40)	9290(50)	740(30)	36(12)
C(2)	5440(50)	8860(50)	2630(40)	27(12)
N(2)	8320(40)	9790(50)	220(30)	39(13)
C(3)	6480(50)	8120(50)	2180(30)	27(12)
N(3)	8340(40)	8640(50)	1620(30)	37(12)
C(4)	6950(50)	6880(50)	2400(40)	33(13)
N(4)	6410(50)	10460(60)	-590(40)	49(15)
C(5)	6380(50)	6320(50)	3090(40)	33(13)
N(5)	10160(50)	9060(60)	1070(40)	56(18)
C(6)	5330(50)	7010(50)	3540(40)	31(13)
N(6)	7940(60)	4550(50)	3900(50)	58(17)
C(7)	4950(60)	10210(50)	2410(40)	37(14)
N(7)	7920(70)	2580(50)	3940(50)	60(18)
C(8)	8080(70)	6100(70)	1910(50)	53(19)
N(8)	6300(70)	4330(50)	3110(50)	61(18)
C(9)	4690(70)	6430(60)	4280(50)	50(18)
N(9)	9450(100)	2890(70)	4680(90)	140(50)
C(10)	7130(50)	8720(50)	1460(40)	29(12)
N(10)	6250(110)	2450(70)	3190(80)	140(50)
C(11)	7090(50)	9830(60)	140(40)	36(14)
N(11)	2550(40)	9060(50)	3570(30)	33(12)
C(12)	8930(50)	9160(60)	950(40)	39(15)
N(12)	1700(40)	10230(50)	4660(30)	40(13)
C(13)	6920(60)	4970(60)	3390(40)	40(15)
N(13)	4010(40)	9490(40)	4400(30)	33(12)
C(14)	8390(80)	3360(70)	4180(60)	60(20)
N(14)	320(50)	9770(60)	3850(40)	53(17)
C(15)	6840(90)	3120(70)	3430(60)	70(20)
N(15)	3170(50)	10560(60)	5480(40)	57(18)
C(16)	3730(50)	9000(50)	3790(40)	27(12)
C(17)	1540(50)	9700(60)	4040(40)	36(14)
C(18)	2920(50)	10120(60)	4830(40)	38(14)
O(10)	9090(70)	8190(70)	3350(40)	80(20)
O(11)	12560(40)	8130(50)	2010(30)	50(13)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H25 N15 O2.

	x	y	z	U_{eq}
H(4A)	6784	10830	-992	58
H(4B)	5605	10499	-654	58
H(5A)	10563	9407	663	68
H(5B)	10580	8655	1541	68
H(7A)	5447	10456	1927	56
H(7B)	5076	10533	2902	56
H(7C)	4022	10507	2262	56
H(8A)	8265	5249	2155	80
H(8B)	8855	6304	1949	80
H(8C)	7824	6238	1309	80
H(9A)	3982	7045	4511	76
H(9B)	5346	5970	4726	76
H(9C)	4338	5885	4079	76
H(9D)	9804	2110	4835	164
H(9E)	9798	3364	4845	164
H(10A)	6557	1670	3358	164
H(10B)	5552	2787	2864	164
H(14A)	-352	10170	4131	64
H(14B)	209	9419	3444	64
H(15A)	2522	10938	5790	69
H(15B)	3974	10479	5589	69
H(10A)	10000	7700	3100	200
H(10B)	9000	8600	2600	200
H(11A)	12700	8400	2500	200
H(11B)	12800	7300	1900	200

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C18 H25 N15 O2.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	20 (20)	30 (30)	30 (30)	-10 (20)	10 (20)	-10 (20)
N (1)	20 (20)	50 (30)	40 (30)	0 (20)	1 (19)	-20 (20)
C (2)	20 (20)	30 (30)	30 (30)	-10 (20)	0 (20)	-10 (20)
N (2)	20 (20)	60 (30)	30 (30)	0 (30)	1 (19)	-30 (20)
C (3)	20 (20)	40 (30)	30 (30)	-10 (20)	0 (20)	-20 (20)
N (3)	30 (20)	60 (30)	30 (30)	0 (20)	-1 (19)	-20 (20)
C (4)	30 (30)	30 (30)	40 (30)	-10 (30)	10 (20)	-10 (20)
N (4)	30 (20)	80 (40)	40 (30)	10 (30)	0 (20)	-30 (30)
C (5)	30 (30)	30 (30)	40 (30)	-10 (30)	0 (20)	-10 (20)
N (5)	30 (30)	100 (50)	40 (30)	20 (30)	-10 (20)	-40 (30)
C (6)	30 (30)	30 (30)	30 (30)	-10 (30)	10 (20)	-10 (20)
N (6)	50 (30)	30 (30)	90 (50)	0 (30)	-20 (30)	-10 (30)
C (7)	40 (30)	30 (30)	50 (40)	-10 (30)	10 (30)	-20 (30)
N (7)	70 (40)	30 (30)	80 (50)	-10 (30)	-10 (40)	-10 (30)
C (8)	40 (40)	40 (40)	70 (50)	-20 (40)	20 (30)	-10 (30)
N (8)	70 (40)	40 (30)	80 (50)	-10 (30)	-30 (40)	-20 (30)
C (9)	60 (40)	40 (30)	50 (40)	0 (30)	20 (30)	-20 (30)
N (9)	110 (70)	50 (40)	240 (130)	20 (60)	-120 (80)	-20 (50)
C (10)	20 (20)	40 (30)	30 (30)	-10 (30)	10 (20)	-20 (20)
N (10)	160 (100)	40 (40)	210 (110)	0 (50)	-120 (90)	-30 (50)
C (11)	30 (30)	50 (40)	30 (30)	0 (30)	0 (20)	-20 (30)
N (11)	30 (20)	40 (30)	40 (30)	-10 (20)	7 (19)	-20 (20)
C (12)	30 (30)	60 (40)	40 (30)	0 (30)	0 (20)	-20 (30)
N (12)	20 (20)	50 (30)	50 (30)	-30 (30)	0 (20)	-10 (20)
C (13)	40 (30)	30 (30)	50 (40)	-10 (30)	10 (30)	-20 (30)
N (13)	20 (20)	40 (30)	40 (30)	-20 (20)	10 (20)	-10 (20)
C (14)	50 (40)	40 (40)	90 (60)	0 (40)	-20 (40)	-10 (40)
N (14)	20 (20)	90 (50)	60 (40)	-40 (40)	10 (20)	-20 (30)
C (15)	90 (60)	40 (40)	80 (60)	-10 (40)	-20 (50)	-20 (40)
N (15)	30 (30)	80 (50)	70 (40)	-50 (40)	0 (30)	-10 (30)
C (16)	20 (20)	30 (30)	30 (30)	-10 (20)	10 (20)	-10 (20)
C (17)	20 (30)	50 (40)	40 (30)	-10 (30)	0 (20)	-10 (30)
C (18)	30 (30)	50 (30)	50 (40)	-20 (30)	0 (20)	-10 (30)
O (10)	100 (50)	110 (50)	60 (40)	-20 (40)	-10 (30)	-60 (40)
O (11)	40 (20)	60 (30)	50 (30)	-10 (20)	-10 (20)	-20 (20)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C18 H25 N15 O2

C(1)-C(2)	1.40(7)	C(4)-C(3)-C(10)	119(5)
C(1)-C(6)	1.40(7)	C(2)-C(3)-C(10)	119(5)
C(1)-C(16)	1.50(7)	C(10)-N(3)-C(12)	115(5)
N(1)-C(10)	1.34(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119(5)
N(1)-C(11)	1.36(7)	C(3)-C(4)-C(8)	122(5)
C(2)-C(3)	1.41(7)	C(5)-C(4)-C(8)	120(5)
C(2)-C(7)	1.49(8)	C(6)-C(5)-C(4)	121(5)
N(2)-C(12)	1.33(8)	C(6)-C(5)-C(13)	118(5)
N(2)-C(11)	1.33(6)	C(4)-C(5)-C(13)	121(5)
C(3)-C(4)	1.38(8)	C(5)-C(6)-C(1)	119(5)
C(3)-C(10)	1.50(7)	C(5)-C(6)-C(9)	121(5)
N(3)-C(10)	1.32(6)	C(1)-C(6)-C(9)	120(5)
N(3)-C(12)	1.36(7)	C(13)-N(6)-C(14)	115(6)
C(4)-C(5)	1.40(8)	C(14)-N(7)-C(15)	113(6)
C(4)-C(8)	1.52(8)	C(13)-N(8)-C(15)	113(6)
N(4)-C(11)	1.35(8)	N(3)-C(10)-N(1)	126(5)
C(5)-C(6)	1.40(7)	N(3)-C(10)-C(3)	116(5)
C(5)-C(13)	1.51(8)	N(1)-C(10)-C(3)	118(4)
N(5)-C(12)	1.32(7)	N(2)-C(11)-N(4)	118(5)
C(6)-C(9)	1.50(8)	N(2)-C(11)-N(1)	125(5)
N(6)-C(13)	1.30(8)	N(4)-C(11)-N(1)	116(5)
N(6)-C(14)	1.34(9)	C(16)-N(11)-C(17)	114(5)
N(7)-C(14)	1.33(9)	N(5)-C(12)-N(2)	118(5)
N(7)-C(15)	1.34(10)	N(5)-C(12)-N(3)	117(6)
N(8)-C(13)	1.32(8)	N(2)-C(12)-N(3)	124(5)
N(8)-C(15)	1.37(9)	C(18)-N(12)-C(17)	117(5)
N(9)-C(14)	1.32(10)	N(6)-C(13)-N(8)	127(6)
N(10)-C(15)	1.31(10)	N(6)-C(13)-C(5)	116(5)
N(11)-C(16)	1.32(6)	N(8)-C(13)-C(5)	117(6)
N(11)-C(17)	1.36(7)	C(16)-N(13)-C(18)	114(4)
N(12)-C(18)	1.32(7)	N(9)-C(14)-N(7)	117(7)
N(12)-C(17)	1.32(8)	N(9)-C(14)-N(6)	117(7)
N(13)-C(16)	1.32(7)	N(7)-C(14)-N(6)	126(7)
N(13)-C(18)	1.38(7)	N(10)-C(15)-N(7)	119(7)
N(14)-C(17)	1.34(7)	N(10)-C(15)-N(8)	115(8)
N(15)-C(18)	1.32(8)	N(7)-C(15)-N(8)	126(7)
		N(13)-C(16)-N(11)	127(5)
C(2)-C(1)-C(6)	122(5)	N(13)-C(16)-C(1)	117(4)
C(2)-C(1)-C(16)	120(5)	N(11)-C(16)-C(1)	116(5)
C(6)-C(1)-C(16)	118(5)	N(12)-C(17)-N(14)	119(5)
C(10)-N(1)-C(11)	114(4)	N(12)-C(17)-N(11)	124(5)
C(1)-C(2)-C(3)	118(5)	N(14)-C(17)-N(11)	116(5)
C(1)-C(2)-C(7)	120(5)	N(12)-C(18)-N(15)	121(5)
C(3)-C(2)-C(7)	122(5)	N(12)-C(18)-N(13)	124(5)
C(12)-N(2)-C(11)	115(5)	N(15)-C(18)-N(13)	116(5)
C(4)-C(3)-C(2)	122(5)		

Table 6. Torsion angles [°] for C18 H25 N15 O2.

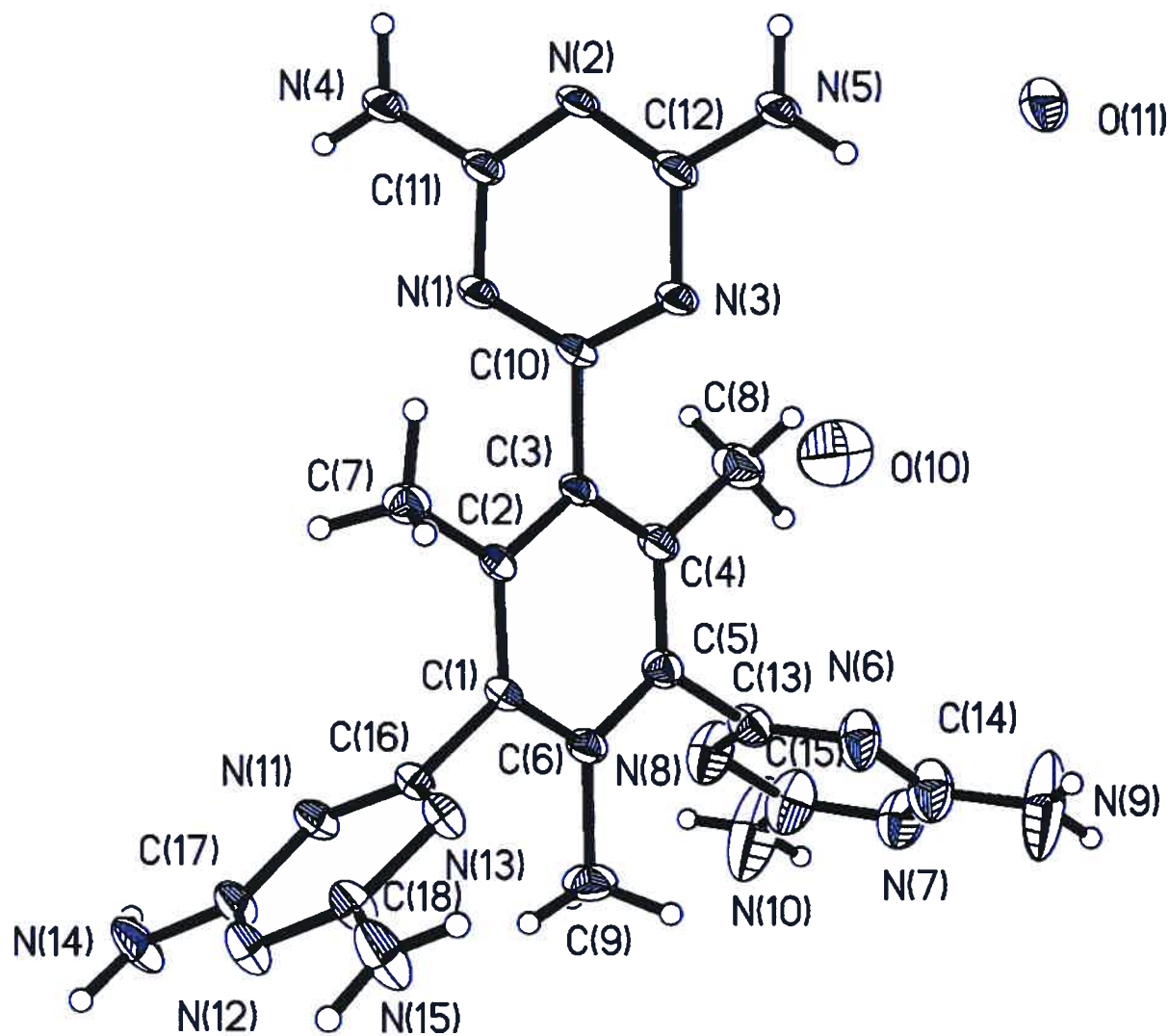
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	1(8)	C(18)-N(13)-C(16)-N(11)	0(9)
C(16)-C(1)-C(2)-C(3)	-178(5)	C(18)-N(13)-C(16)-C(1)	-179(5)
C(6)-C(1)-C(2)-C(7)	-178(5)	C(17)-N(11)-C(16)-N(13)	0(9)
C(16)-C(1)-C(2)-C(7)	3(8)	C(17)-N(11)-C(16)-C(1)	179(5)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1(8)	C(2)-C(1)-C(16)-N(13)	-81(7)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	178(5)	C(6)-C(1)-C(16)-N(13)	100(6)
C(1)-C(2)-C(3)-C(10)	-179(5)	C(2)-C(1)-C(16)-N(11)	100(6)
C(7)-C(2)-C(3)-C(10)	1(8)	C(6)-C(1)-C(16)-N(11)	-79(7)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0(8)	C(18)-N(12)-C(17)-N(14)	179(6)
C(10)-C(3)-C(4)-C(5)	177(5)	C(18)-N(12)-C(17)-N(11)	-1(10)
C(2)-C(3)-C(4)-C(8)	-179(6)	C(16)-N(11)-C(17)-N(12)	1(9)
C(10)-C(3)-C(4)-C(8)	-2(9)	C(16)-N(11)-C(17)-N(14)	-179(6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	2(9)	C(17)-N(12)-C(18)-N(15)	-176(6)
C(8)-C(4)-C(5)-C(6)	-179(6)	C(17)-N(12)-C(18)-N(13)	1(10)
C(3)-C(4)-C(5)-C(13)	-176(5)	C(16)-N(13)-C(18)-N(12)	-1(9)
C(8)-C(4)-C(5)-C(13)	3(9)	C(16)-N(13)-C(18)-N(15)	176(6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-2(9)		
C(13)-C(5)-C(6)-C(1)	176(5)		
C(4)-C(5)-C(6)-C(9)	179(6)		
C(13)-C(5)-C(6)-C(9)	-3(9)		
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0(8)		
C(16)-C(1)-C(6)-C(5)	179(5)		
C(2)-C(1)-C(6)-C(9)	179(5)		
C(16)-C(1)-C(6)-C(9)	-1(8)		
C(12)-N(3)-C(10)-N(1)	-3(9)		
C(12)-N(3)-C(10)-C(3)	178(5)		
C(11)-N(1)-C(10)-N(3)	-1(9)		
C(11)-N(1)-C(10)-C(3)	179(5)		
C(4)-C(3)-C(10)-N(3)	-68(7)		
C(2)-C(3)-C(10)-N(3)	109(6)		
C(4)-C(3)-C(10)-N(1)	112(6)		
C(2)-C(3)-C(10)-N(1)	-70(7)		
C(12)-N(2)-C(11)-N(4)	179(6)		
C(12)-N(2)-C(11)-N(1)	0(10)		
C(10)-N(1)-C(11)-N(2)	2(9)		
C(10)-N(1)-C(11)-N(4)	-177(6)		
C(11)-N(2)-C(12)-N(5)	179(6)		
C(11)-N(2)-C(12)-N(3)	-4(10)		
C(10)-N(3)-C(12)-N(5)	-178(6)		
C(10)-N(3)-C(12)-N(2)	5(9)		
C(14)-N(6)-C(13)-N(8)	-2(12)		
C(14)-N(6)-C(13)-C(5)	179(6)		
C(15)-N(8)-C(13)-N(6)	2(12)		
C(15)-N(8)-C(13)-C(5)	-179(6)		
C(6)-C(5)-C(13)-N(6)	-96(7)		
C(4)-C(5)-C(13)-N(6)	82(8)		
C(6)-C(5)-C(13)-N(8)	84(8)		
C(4)-C(5)-C(13)-N(8)	-98(7)		
C(15)-N(7)-C(14)-N(9)	180(10)		
C(15)-N(7)-C(14)-N(6)	-5(13)		
C(13)-N(6)-C(14)-N(9)	178(10)		
C(13)-N(6)-C(14)-N(7)	3(13)		
C(14)-N(7)-C(15)-N(10)	-177(11)		
C(14)-N(7)-C(15)-N(8)	5(13)		
C(13)-N(8)-C(15)-N(10)	179(10)		
C(13)-N(8)-C(15)-N(7)	-4(13)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C18 H25 N15 O2.

D-H	. .A	d(D-H)	d(H. .A)	d(D. .A)	<DHA
N(4)-H(4A)	O(11)#1	0.87	2.10	2.96(7)	172.7
N(4)-H(4B)	N(1)#2	0.87	2.14	3.01(6)	175.0
N(5)-H(5A)	N(2)#1	0.87	2.11	2.98(7)	174.1
N(5)-H(5B)	O(11)	0.87	2.15	2.83(7)	135.1
N(9)-H(9D)	N(12)#3	0.87	2.50	3.26(11)	146.0
N(14)-H(14A)	N(12)#4	0.87	2.42	3.13(7)	138.5
N(14)-H(14B)	O(10)#5	0.87	2.24	2.91(8)	133.9
N(15)-H(15A)	O(10)#6	0.87	2.22	3.09(9)	176.8
N(15)-H(15B)	N(13)#6	0.87	2.19	3.05(7)	167.8
O(10)-H(10B)	N(3)	1.2(19)	1.8(19)	2.81(8)	
147(100)					
O(11)-H(11A)	N(11)#7	1.00(14)	1.9(4)	2.89(7)	
166(100)					

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+2, -y+2, -z$	#2 $-x+1, -y+2, -z$	#3 $x+1, y-1, z$
#4 $-x, -y+2, -z+1$	#5 $x-1, y, z$	#6 $-x+1, -y+2, -z+1$
#7 $x+1, y, z$		



ORTEP view of the C₁₈ H₂₅ N₁₅ O₂ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

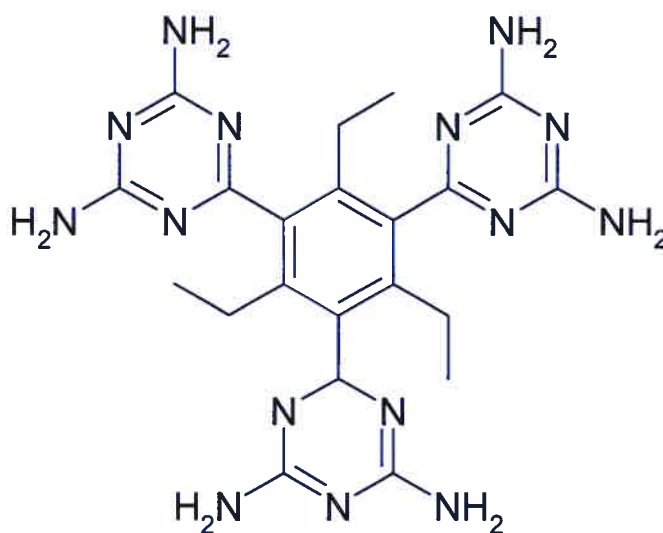
REFERENCES

- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C29 H57 N15 O7 S4 COMPOUND (JIW309)

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Solvant : DMSO / Toluene

Structure résolue au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal par Dr. Michel Simard.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₉ H₅₇ N₁₅ O₇ S₄.

Identification code	JIW309
Empirical formula	C ₂₉ H ₅₇ N ₁₅ O ₇ S ₄
Formula weight	856.136
Temperature	293 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 11.8963 (2) Å α = 90° b = 13.2249 (3) Å β = 102.4350 (10)° c = 14.5323 (2) Å γ = 90°
Volume	2232.69 (7) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.2735 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.441 mm ⁻¹
F(000)	912.0
Crystal size	0.60 x 0.50 x 0.15 mm
Theta range for data collection	3.11 to 72.79°
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	27048
Independent reflections	8408 [R _{int} = 0.2857]
Absorption correction	Multi-scan
Max. and min. transmission	0.7810 and 0.0460
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8408 / 1 / 524
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1161, wR ₂ = 0.3106
R indices (all data)	R ₁ = 0.1731, wR ₂ = 0.3611
Absolute structure parameter	0.00 (10) (TWIN : 0.25932)
Largest diff. peak and hole	1.129 and -0.669 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C29 H57 N15 O7 S4.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2722(5)	7432(7)	5744(5)	29(2)
C(2)	3065(6)	7464(6)	6713(5)	26(2)
C(3)	3217(5)	6531(7)	7211(4)	29(1)
C(4)	3085(6)	5615(6)	6728(5)	27(2)
C(5)	2733(6)	5611(6)	5750(5)	29(2)
C(6)	2525(5)	6540(7)	5239(4)	28(1)
C(7)	2559(6)	8414(6)	5175(5)	28(2)
C(8)	1365(6)	9557(7)	4332(5)	32(2)
C(9)	3239(6)	9535(6)	4269(5)	33(2)
C(10)	3272(8)	8471(7)	7237(5)	40(2)
C(11)	2254(11)	8857(9)	7558(8)	68(3)
C(12)	3429(5)	6520(7)	8268(4)	30(1)
C(13)	2693(7)	6270(7)	9553(5)	43(2)
C(14)	4574(6)	6597(8)	9704(5)	39(2)
C(15)	3341(8)	4613(7)	7276(5)	38(2)
C(16)	2335(11)	4067(9)	7496(9)	67(3)
C(17)	2583(6)	4631(6)	5205(5)	26(2)
C(18)	3326(7)	3436(7)	4391(5)	37(2)
C(19)	1429(7)	3418(7)	4409(5)	34(2)
C(20)	2087(6)	6509(8)	4181(4)	36(2)
C(21)	771(7)	6498(11)	3873(6)	58(2)
N(1)	1491(6)	8797(5)	4954(5)	35(2)
N(2)	2201(6)	9918(6)	3931(5)	40(2)
N(3)	3473(5)	8756(5)	4893(4)	34(2)
N(4)	335(6)	9969(6)	4103(6)	53(2)
N(5)	4127(6)	9905(6)	3958(5)	44(2)
N(6)	2494(5)	6357(6)	8593(4)	38(2)
N(7)	3723(6)	6370(7)	10131(4)	47(2)
N(8)	4496(5)	6648(6)	8759(4)	36(2)
N(9)	1799(6)	6050(8)	9925(5)	62(3)
N(10)	5606(6)	6746(8)	10258(5)	61(3)
N(11)	3521(5)	4256(6)	4969(4)	34(2)
N(12)	2300(5)	2983(6)	4087(5)	35(2)
N(13)	1549(5)	4269(6)	4986(4)	34(2)
N(14)	4217(6)	3035(6)	4120(6)	48(2)
N(15)	390(6)	3005(6)	4157(6)	47(2)
S(1)	3882(3)	1799(4)	6774(3)	111(2)
S(2)	1051(3)	1887(4)	9722(3)	96(1)
S(3)	2296(3)	4685(3)	2265(2)	83(1)
S(4)	2665(4)	8591(3)	618(3)	100(1)
O(1)	3940(9)	1509(13)	7711(5)	129(5)
O(2)	2181(8)	2281(11)	10140(8)	135(5)
O(3)	1813(8)	5668(6)	1819(6)	84(3)
O(4)	1785(10)	9370(11)	664(9)	124(4)
C(111)	2621(11)	1378(13)	6042(9)	90(4)
C(112)	4929(15)	1274(18)	6279(11)	127(7)
C(22)	317(19)	2782(19)	8898(17)	149(8)
C(23)	1257(13)	1009(16)	8845(12)	111(6)
C(31)	3331(15)	4252(14)	1628(12)	109(6)
C(32)	1238(14)	3735(11)	1866(10)	88(4)
C(41)	3178(17)	8140(2)	1783(13)	142(8)
C(42)	3864(19)	9241(18)	540(2)	206(16)
O(6)	6110(5)	6586(6)	7497(4)	50(2)
O(5)	9737(5)	1549(6)	2627(4)	45(1)

O(7) 8386(6) 5794(7) 7951(5) 76(2)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C29 H57 N15 O7 S4.

	x	y	z	U_{eq}
H(10A)	3901	8389	7780	48
H(10B)	3506	8969	6825	48
H(11A)	2044	8388	7997	102
H(11B)	1623	8934	7026	102
H(11C)	2434	9501	7860	102
H(15A)	3724	4163	6914	46
H(15B)	3880	4753	7865	46
H(16A)	1911	3744	6937	101
H(16B)	1845	4540	7723	101
H(16C)	2601	3566	7971	101
H(20A)	2390	5910	3935	44
H(20B)	2380	7094	3905	44
H(21A)	462	7086	4116	87
H(21B)	475	5900	4111	87
H(21C)	553	6501	3197	87
H(4A)	-212	9747	4351	63
H(4B)	209	10460	3706	63
H(5A)	4022	10383	3547	53
H(5B)	4806	9668	4168	53
H(9A)	1891	5976	10525	74
H(9B)	1126	5982	9567	74
H(10C)	5696	6695	10859	73
H(10D)	6182	6895	10014	73
H(14A)	4126	2509	3765	57
H(14B)	4888	3301	4298	57
H(15C)	289	2479	3801	56
H(15D)	-181	3264	4351	56
H(11D)	1976	1567	6303	135
H(11E)	2645	655	5986	135
H(11F)	2544	1679	5430	135
H(11G)	4616	706	5898	190
H(11H)	5559	1054	6768	190
H(11I)	5198	1769	5893	190
H(22A)	632	2771	8343	224
H(22B)	409	3445	9172	224
H(22C)	-486	2614	8732	224
H(23A)	1712	450	9140	167
H(23B)	1648	1336	8414	167
H(23C)	523	766	8508	167
H(31A)	3856	4790	1579	164
H(31B)	2943	4042	1009	164
H(31C)	3749	3691	1955	164
H(32A)	1015	3754	1191	133
H(32B)	576	3857	2129	133
H(32C)	1553	3082	2063	133
H(41A)	2547	7871	2021	213
H(41B)	3524	8688	2178	213
H(41C)	3740	7621	1780	213
H(42A)	4521	8942	949	308
H(42B)	3788	9932	721	308
H(42C)	3965	9220	-99	308
H(61)	6690(8)	6240(7)	7640(6)	30(3)
H(51)	8900(10)	1250(9)	2170(9)	90(4)
H(62)	5560(6)	6220(5)	7780(5)	19(18)
H(52)	10250(7)	1270(6)	2450(6)	29(12)

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C29 H57 N15 O7 S4.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

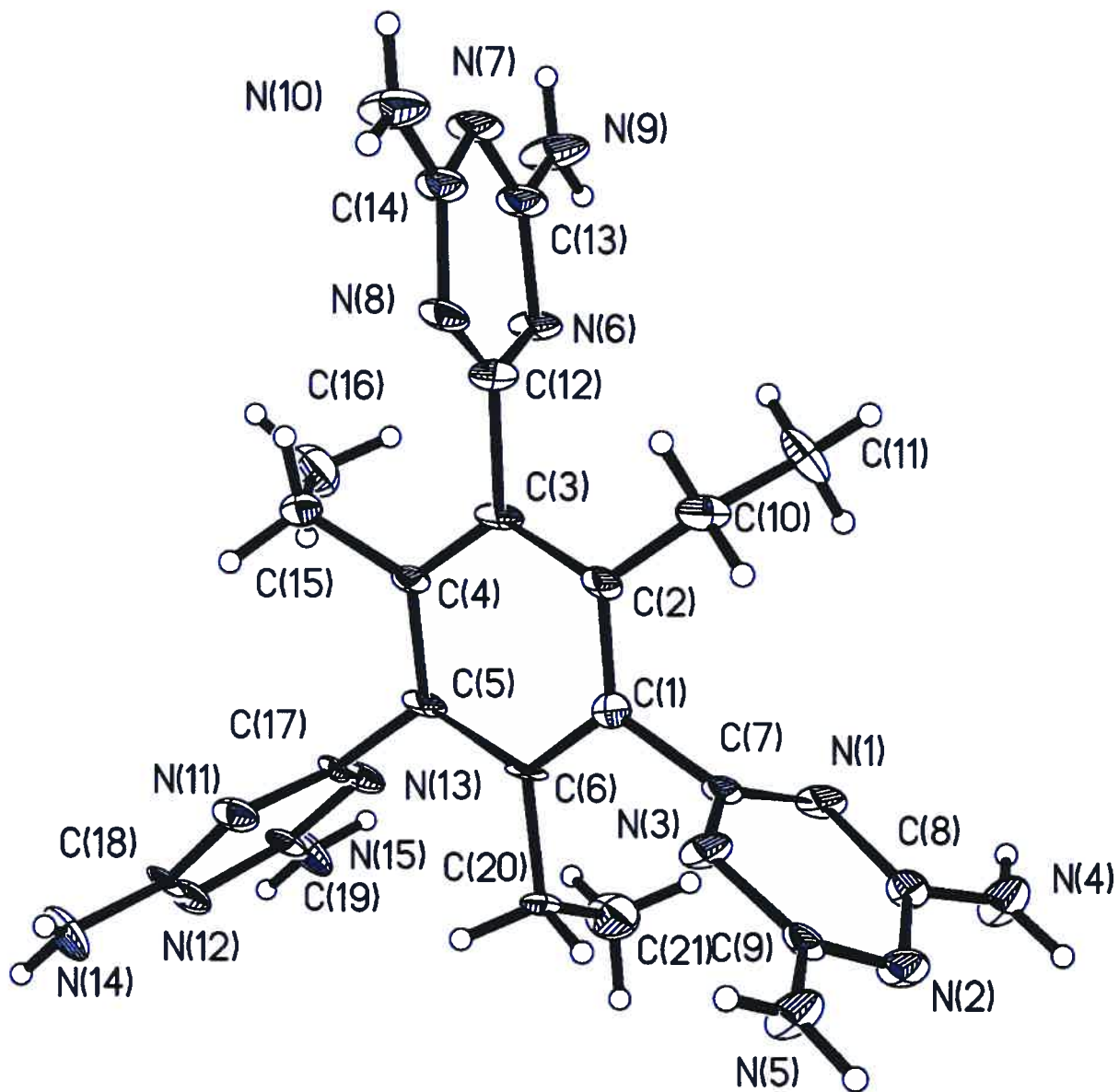
	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	11(3)	55(5)	26(4)	5(3)	16(3)	-5(3)
C(2)	24(3)	38(4)	23(4)	-1(3)	17(3)	1(3)
C(3)	30(3)	47(4)	16(3)	1(3)	18(2)	-7(4)
C(4)	28(4)	40(4)	18(3)	3(3)	15(3)	5(3)
C(5)	24(4)	50(5)	19(3)	-1(3)	18(3)	-1(4)
C(6)	27(3)	52(4)	9(3)	2(3)	15(2)	7(4)
C(7)	25(4)	45(5)	18(3)	3(3)	16(3)	9(3)
C(8)	22(3)	45(5)	32(4)	5(3)	17(3)	6(4)
C(9)	29(4)	47(5)	28(4)	-3(3)	18(3)	12(4)
C(10)	53(5)	46(5)	22(4)	-3(4)	8(4)	-9(4)
C(11)	87(8)	63(7)	64(7)	-25(5)	36(6)	24(6)
C(12)	37(3)	40(4)	20(3)	8(3)	20(3)	-10(4)
C(13)	47(4)	65(7)	22(4)	3(3)	20(3)	5(4)
C(14)	39(4)	60(5)	23(3)	1(4)	16(3)	4(5)
C(15)	56(5)	38(5)	25(4)	7(3)	16(4)	8(4)
C(16)	87(8)	60(7)	65(7)	-2(5)	38(6)	13(6)
C(17)	37(4)	29(4)	20(3)	1(3)	22(3)	10(3)
C(18)	37(4)	56(5)	24(4)	-7(4)	22(3)	15(4)
C(19)	39(4)	47(5)	22(4)	-3(3)	21(3)	6(4)
C(20)	50(4)	49(4)	14(3)	5(4)	16(3)	15(5)
C(21)	43(4)	85(7)	41(5)	-7(6)	-4(3)	10(6)
N(1)	32(3)	52(4)	28(3)	8(3)	24(3)	-5(3)
N(2)	37(4)	54(5)	34(4)	13(3)	22(3)	1(3)
N(3)	24(3)	54(4)	28(3)	17(3)	14(3)	-3(3)
N(4)	39(4)	68(6)	62(5)	36(4)	33(4)	14(4)
N(5)	28(3)	61(5)	49(4)	30(4)	21(3)	0(3)
N(6)	41(3)	62(5)	18(3)	7(3)	21(2)	-5(3)
N(7)	51(4)	80(6)	18(3)	6(3)	23(3)	7(4)
N(8)	39(3)	53(4)	21(3)	-5(3)	20(2)	0(3)
N(9)	41(4)	124(8)	26(4)	20(4)	17(3)	-8(4)
N(10)	47(4)	111(8)	26(3)	4(4)	14(3)	-1(5)
N(11)	28(3)	51(4)	27(3)	-2(3)	15(3)	-2(3)
N(12)	30(3)	50(4)	32(3)	-6(3)	21(3)	0(3)
N(13)	27(3)	54(4)	27(3)	-8(3)	20(3)	-7(3)
N(14)	26(3)	62(5)	59(5)	-29(4)	18(3)	-1(4)
N(15)	30(4)	58(5)	60(5)	-28(4)	28(3)	-9(4)
S(1)	97(2)	176(5)	65(2)	-38(3)	27(2)	-13(3)
S(2)	62(2)	156(4)	78(2)	-19(2)	34(2)	-4(2)
S(3)	136(3)	86(2)	31(1)	7(1)	22(1)	-9(2)
S(4)	108(3)	93(3)	94(3)	-13(2)	13(2)	1(2)
O(1)	121(7)	235(14)	31(4)	-4(7)	18(4)	3(10)
O(2)	70(5)	213(14)	134(9)	-97(9)	51(6)	-22(7)
O(3)	138(8)	73(5)	55(5)	11(4)	56(5)	14(6)
O(4)	123(9)	144(11)	107(9)	-15(8)	26(7)	22(9)
C(111)	95(9)	106(12)	62(7)	10(7)	0(6)	-4(9)
C(112)	122(12)	200(2)	70(9)	-5(11)	39(9)	12(14)
C(22)	158(19)	143(19)	150(2)	2(16)	31(16)	0(16)
C(23)	85(9)	158(16)	88(10)	-26(11)	12(8)	3(10)
C(31)	113(12)	124(14)	85(11)	2(10)	8(9)	47(11)
C(32)	114(11)	79(9)	77(9)	0(7)	31(8)	-29(8)
C(41)	127(15)	200(2)	92(13)	13(14)	9(10)	27(17)
C(42)	128(17)	111(17)	330(4)	50(2)	-70(2)	-40(14)
O(6)	45(3)	68(4)	45(3)	-1(4)	31(3)	6(4)
O(5)	39(3)	62(4)	36(3)	-11(3)	11(2)	0(4)
O(7)	69(4)	117(7)	51(4)	-22(4)	33(4)	-12(5)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C29 H57 N15 O7 S4

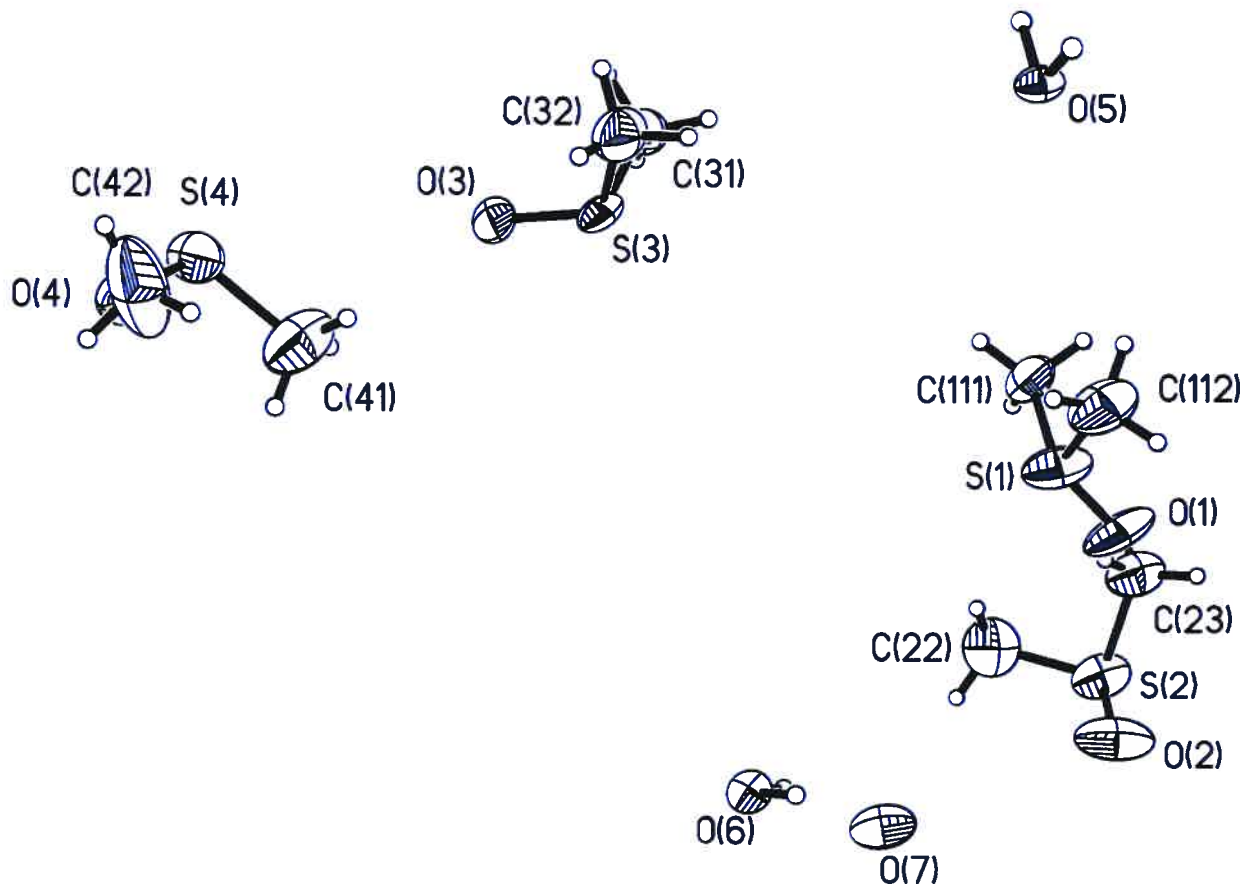
C(1)-C(2)	1.379(10)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(7)
C(1)-C(6)	1.382(12)	C(3)-C(4)-C(15)	119.9(6)
C(1)-C(7)	1.529(11)	C(5)-C(4)-C(15)	120.4(7)
C(2)-C(3)	1.423(12)	C(4)-C(5)-C(6)	120.5(7)
C(2)-C(10)	1.527(11)	C(4)-C(5)-C(17)	121.0(7)
C(3)-C(4)	1.392(11)	C(6)-C(5)-C(17)	118.5(6)
C(3)-C(12)	1.502(8)	C(1)-C(6)-C(5)	117.8(5)
C(4)-C(5)	1.392(9)	C(1)-C(6)-C(20)	123.0(7)
C(4)-C(15)	1.542(11)	C(5)-C(6)-C(20)	119.2(7)
C(5)-C(6)	1.431(11)	N(3)-C(7)-N(1)	126.6(7)
C(5)-C(17)	1.510(11)	N(3)-C(7)-C(1)	116.2(6)
C(6)-C(20)	1.514(8)	N(1)-C(7)-C(1)	117.0(6)
C(7)-N(3)	1.322(9)	N(4)-C(8)-N(1)	116.3(6)
C(7)-N(1)	1.342(10)	N(4)-C(8)-N(2)	118.6(7)
C(8)-N(4)	1.317(10)	N(1)-C(8)-N(2)	125.1(7)
C(8)-N(1)	1.339(10)	N(2)-C(9)-N(5)	118.5(7)
C(8)-N(2)	1.343(9)	N(2)-C(9)-N(3)	125.2(7)
C(9)-N(2)	1.328(10)	N(5)-C(9)-N(3)	116.2(7)
C(9)-N(5)	1.329(10)	C(11)-C(10)-C(2)	113.8(8)
C(9)-N(3)	1.360(10)	N(6)-C(12)-N(8)	127.8(6)
C(10)-C(11)	1.480(13)	N(6)-C(12)-C(3)	113.6(6)
C(12)-N(6)	1.317(8)	N(8)-C(12)-C(3)	118.6(5)
C(12)-N(8)	1.325(9)	N(9)-C(13)-N(7)	118.2(7)
C(13)-N(9)	1.326(9)	N(9)-C(13)-N(6)	117.2(7)
C(13)-N(7)	1.334(11)	N(7)-C(13)-N(6)	124.6(6)
C(13)-N(6)	1.368(9)	N(7)-C(14)-N(10)	116.6(6)
C(14)-N(7)	1.330(9)	N(7)-C(14)-N(8)	126.1(7)
C(14)-N(10)	1.329(10)	N(10)-C(14)-N(8)	117.2(6)
C(14)-N(8)	1.359(8)	C(16)-C(15)-C(4)	116.7(8)
C(15)-C(16)	1.490(14)	N(13)-C(17)-N(11)	127.1(7)
C(17)-N(13)	1.294(10)	N(13)-C(17)-C(5)	116.5(6)
C(17)-N(11)	1.332(9)	N(11)-C(17)-C(5)	116.3(7)
C(18)-N(14)	1.318(9)	N(14)-C(18)-N(12)	117.0(7)
C(18)-N(12)	1.345(11)	N(14)-C(18)-N(11)	117.6(8)
C(18)-N(11)	1.361(11)	N(12)-C(18)-N(11)	125.4(6)
C(19)-N(15)	1.328(11)	N(15)-C(19)-N(12)	117.8(7)
C(19)-N(12)	1.354(9)	N(15)-C(19)-N(13)	117.8(6)
C(19)-N(13)	1.392(11)	N(12)-C(19)-N(13)	124.4(8)
C(20)-C(21)	1.533(10)	C(6)-C(20)-C(21)	113.8(5)
S(1)-O(1)	1.402(9)	C(8)-N(1)-C(7)	114.1(6)
S(1)-C(112)	1.713(16)	C(9)-N(2)-C(8)	114.8(7)
S(1)-C(111)	1.734(13)	C(7)-N(3)-C(9)	113.7(6)
S(2)-O(2)	1.448(10)	C(12)-N(6)-C(13)	113.9(6)
S(2)-C(22)	1.77(2)	C(14)-N(7)-C(13)	114.6(6)
S(2)-C(23)	1.780(17)	C(12)-N(8)-C(14)	112.7(5)
S(3)-O(3)	1.509(9)	C(17)-N(11)-C(18)	114.5(7)
S(3)-C(32)	1.785(14)	C(18)-N(12)-C(19)	113.9(7)
S(3)-C(31)	1.786(16)	C(17)-N(13)-C(19)	114.6(6)
S(4)-O(4)	1.481(12)	O(1)-S(1)-C(112)	114.2(8)
S(4)-C(42)	1.69(2)	O(1)-S(1)-C(111)	111.3(7)
S(4)-C(41)	1.774(19)	C(112)-S(1)-C(111)	102.9(9)
		O(2)-S(2)-C(22)	108.7(10)
C(2)-C(1)-C(6)	123.2(7)	O(2)-S(2)-C(23)	106.0(6)
C(2)-C(1)-C(7)	120.1(7)	C(22)-S(2)-C(23)	94.3(11)
C(6)-C(1)-C(7)	116.7(6)	O(3)-S(3)-C(32)	106.9(7)
C(1)-C(2)-C(3)	118.0(7)	O(3)-S(3)-C(31)	107.2(7)
C(1)-C(2)-C(10)	121.1(7)	C(32)-S(3)-C(31)	97.0(8)
C(3)-C(2)-C(10)	120.9(6)	O(4)-S(4)-C(42)	105.3(11)
C(4)-C(3)-C(2)	120.7(5)	O(4)-S(4)-C(41)	107.0(9)
C(4)-C(3)-C(12)	118.9(7)	C(42)-S(4)-C(41)	96.5(12)
C(2)-C(3)-C(12)	120.2(7)		

Table 6. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] related to the hydrogen bonding for C53 H64 N24 Cl4 O4 S4 .

D-H	d(D-H)	d(H..A)	\angle DHA	d(D..A)	..A
N4 H4A	0.86	2.13	176.9	2.985	N13 [-x, y+1/2, -z+1]
N4 H4B	0.86	2.11	172.8	2.969	O5 [x-1, y+1, z]
N5 H5A	0.86	2.18	175.8	3.038	O6 [-x+1, y+1/2, -z+1]
N5 H5B	0.86	2.18	165.3	3.020	N11 [-x+1, y+1/2, -z+1]
N9 H9A	0.86	1.95	168.7	2.795	O3 [x, y, z+1]
N9 H9A	0.86	3.00	151.7	3.782	S3 [x, y, z+1]
N10 H10C	0.86	2.04	174.6	2.901	O1 [-x+1, y+1/2, -z+2]
N10 H10D	0.86	2.07	162.3	2.902	O2 [-x+1, y+1/2, -z+2]
N14 H14A	0.86	2.17	160.0	2.992	O6 [-x+1, y-1/2, -z+1]
N14 H14B	0.86	2.13	163.7	2.970	N3 [-x+1, y-1/2, -z+1]
N15 H15C	0.86	2.09	161.0	2.917	O5 [x-1, y, z]
N15 H15D	0.86	2.15	170.8	3.003	N1 [-x, y-1/2, -z+1]
O6 H61	0.81	2.06	161.9	2.845	O7
O5 H51	1.14	1.79	155.1	2.868	N6 [-x+1, y-1/2, -z+1]
O6 H62	0.98	2.16	133.3	2.929	N8
O5 H52	0.80	1.94	171.6	2.738	O7 [-x+2, y-1/2, -z+1]



ORTEP view of the C₂₉ H₅₇ N₁₅ O₇ S₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

ORTEP view of the solvent molecules (DMSO / H₂O)

C29 H57 N15 O7 S4

REFERENCES

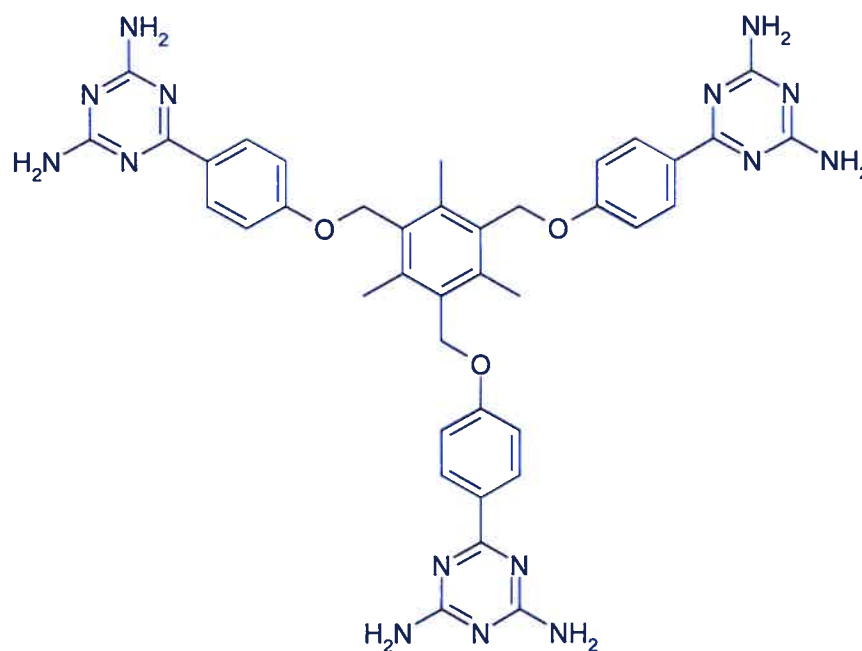
- Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1996). SHELXL96, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (1995). PLATON, Molecular Geometry Program, July 1995 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C94 H126 N30 O14 S8 COMPOUND (JIW285)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Solvant : DMSO (4 molecules)

Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction at the Montréal university by Dr. Michel Simard and Dr Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C94 H126 N30 O14 S8.

Identification code	JIW285
Empirical formula	2(C39 H39 N15 O3) 8 (C2H6SO)
Formula weight	2156.73
Temperature	293(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 15.6166(6) Å α = 99.525(2)° b = 18.1623(7) Å β = 107.822(2)° c = 24.4754(9) Å γ = 109.074(2)°
Volume	5967.9(4) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.200 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.935 mm ⁻¹
F(000)	2280
Crystal size	0.38 x 0.34 x 0.13 mm
Theta range for data collection	1.98 to 73.08°
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 22, -30 ≤ l ≤ 29
Reflections collected	72613
Independent reflections	22826 [R _{int} = 0.0558]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.837 and 0.145
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	22826 / 68 / 1304
Goodness-of-fit on F ²	0.833
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1272, wR ₂ = 0.3386
R indices (all data)	R ₁ = 0.2870, wR ₂ = 0.3982
Largest diff. peak and hole	1.336 and -1.494 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C94 H126 N30 O14 S8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
C(11)	1	4641(5)	9585(4)	10549(3)	52(2)
C(12)	1	4179(6)	8812(4)	10133(3)	54(2)
C(13)	1	3163(6)	8469(4)	9834(3)	53(2)
C(14)	1	2613(5)	8917(4)	9933(3)	49(2)
C(15)	1	3078(6)	9691(4)	10364(3)	49(2)
C(16)	1	4100(6)	10015(4)	10682(3)	51(2)
C(17)	1	4785(5)	8356(4)	10038(4)	76(2)
C(18)	1	1508(5)	8570(5)	9572(4)	87(3)
C(19)	1	4581(5)	10836(4)	11162(4)	84(2)
C(110)	1	5748(5)	9959(5)	10856(3)	69(2)
C(111)	1	7079(6)	9737(6)	11500(3)	70(2)
C(112)	1	7759(7)	10407(5)	11474(4)	87(3)
C(113)	1	8741(6)	10563(5)	11765(4)	83(3)
C(114)	1	9046(6)	10117(5)	12090(3)	68(2)
C(115)	1	8375(7)	9419(5)	12110(4)	83(2)
C(116)	1	7361(6)	9233(5)	11805(4)	78(2)
C(117)	1	10129(6)	10370(6)	12454(3)	71(2)
C(118)	1	11678(8)	11305(6)	12829(4)	82(3)
C(119)	1	11330(8)	10152(7)	13117(4)	85(3)
C(120)	1	2692(6)	7642(4)	9397(3)	68(2)
C(121)	1	2499(6)	7043(5)	8396(4)	73(2)
C(122)	1	1858(6)	6291(5)	8339(4)	74(2)
C(123)	1	1567(6)	5635(5)	7864(4)	80(2)
C(124)	1	1912(6)	5723(5)	7416(4)	78(2)
C(125)	1	2574(8)	6517(6)	7446(5)	133(4)
C(126)	1	2866(7)	7150(6)	7940(5)	108(3)
C(127)	1	1607(8)	5041(7)	6884(5)	103(3)
C(128)	1	770(11)	3734(8)	6351(7)	155(5)
C(129)	1	1613(10)	4627(8)	5973(6)	154(5)
C(130)	1	2474(5)	10145(4)	10441(3)	62(2)
C(131)	1	1934(5)	11103(4)	10050(4)	64(2)
C(132)	1	1893(5)	11551(4)	9643(3)	62(2)
C(133)	1	1485(5)	12126(4)	9675(4)	72(2)
C(134)	1	1105(5)	12246(4)	10121(4)	60(2)
C(135)	1	1095(5)	11780(4)	10508(4)	68(2)
C(136)	1	1506(5)	11206(4)	10484(4)	70(2)
C(137)	1	754(5)	12927(4)	10177(4)	60(2)
C(138)	1	382(5)	13915(4)	9855(4)	62(2)
C(139)	1	380(5)	13787(5)	10760(5)	71(2)
N(111)	1	10737(6)	11074(4)	12448(3)	81(2)
N(112)	1	11998(5)	10869(5)	13183(3)	81(2)
N(113)	1	10349(5)	9864(4)	12758(3)	85(2)
N(114)	1	12328(5)	12012(4)	12880(3)	104(2)
N(115)	1	11610(5)	9670(5)	13418(4)	121(3)
N(121)	1	1040(7)	4311(5)	6863(4)	118(3)
N(122)	1	991(8)	3845(7)	5860(5)	145(3)
N(123)	1	1856(6)	5224(5)	6439(4)	130(3)
N(124)	1	178(9)	2920(6)	6282(5)	205(5)

N(125)	1	1868 (10)	4759 (7)	5498 (5)	254 (8)
N(131)	1	622 (4)	13271 (3)	9744 (3)	63 (2)
N(132)	1	262 (4)	14198 (3)	10365 (4)	68 (2)
N(133)	1	639 (4)	13134 (4)	10699 (3)	71 (2)
N(134)	1	233 (4)	14301 (4)	9439 (3)	83 (2)
N(135)	1	282 (5)	14044 (4)	11280 (3)	94 (2)
O(11)	1	6061 (4)	9520 (3)	11246 (2)	82 (2)
O(12)	1	2803 (4)	7733 (3)	8852 (3)	84 (2)
O(13)	1	2388 (3)	10590 (3)	10014 (2)	63 (1)
C(21)	1	6412 (4)	6074 (4)	9600 (3)	46 (2)
C(22)	1	6110 (4)	6199 (4)	10086 (3)	48 (2)
C(23)	1	6223 (4)	5723 (4)	10467 (3)	46 (2)
C(24)	1	6648 (5)	5166 (4)	10399 (3)	52 (2)
C(25)	1	6916 (4)	5051 (4)	9908 (3)	49 (2)
C(26)	1	6765 (4)	5491 (4)	9491 (3)	46 (2)
C(27)	1	5704 (5)	6828 (4)	10181 (3)	73 (2)
C(28)	1	6812 (6)	4689 (4)	10841 (3)	84 (2)
C(29)	1	6982 (5)	5315 (4)	8918 (3)	68 (2)
C(210)	1	6307 (5)	6577 (5)	9147 (3)	70 (2)
C(211)	1	5250 (6)	6338 (5)	8147 (3)	64 (2)
C(212)	1	4496 (6)	5746 (6)	7626 (4)	95 (3)
C(213)	1	4347 (6)	5887 (5)	7068 (3)	85 (3)
C(214)	1	4951 (6)	6618 (5)	7030 (3)	66 (2)
C(215)	1	5650 (6)	7179 (5)	7545 (4)	79 (2)
C(216)	1	5819 (6)	7047 (5)	8107 (3)	76 (2)
C(217)	1	4788 (6)	6743 (6)	6435 (4)	75 (2)
C(218)	1	4030 (7)	6244 (7)	5407 (4)	94 (3)
C(219)	1	5218 (7)	7534 (6)	5852 (4)	78 (2)
C(220)	1	5843 (5)	5805 (4)	10966 (3)	58 (2)
C(221)	1	6345 (6)	6736 (5)	11909 (3)	63 (2)
C(222)	1	7018 (6)	7409 (6)	12362 (4)	119 (4)
C(223)	1	6809 (8)	7732 (6)	12840 (4)	117 (4)
C(224)	1	5957 (6)	7339 (5)	12927 (3)	65 (2)
C(225)	1	5292 (6)	6676 (5)	12463 (4)	87 (3)
C(226)	1	5454 (6)	6366 (5)	11958 (3)	87 (3)
C(227)	1	5815 (7)	7661 (5)	13450 (3)	64 (2)
C(228)	1	6312 (7)	8587 (5)	14331 (4)	88 (3)
C(229)	1	4844 (8)	7472 (6)	13996 (4)	82 (3)
C(230)	1	7351 (5)	4440 (4)	9800 (3)	66 (2)
C(231)	1	6782 (5)	3056 (4)	9210 (3)	52 (2)
C(232)	1	7741 (6)	3068 (4)	9378 (4)	71 (2)
C(233)	1	7897 (6)	2439 (5)	9137 (4)	66 (2)
C(234)	1	7135 (7)	1715 (5)	8725 (4)	70 (2)
C(235)	1	6170 (6)	1712 (4)	8558 (3)	68 (2)
C(236)	1	6020 (5)	2365 (5)	8798 (3)	67 (2)
C(237)	1	7275 (8)	1033 (5)	8460 (4)	69 (2)
C(238)	1	8317 (9)	351 (7)	8492 (5)	83 (3)
C(239)	1	6757 (10)	-189 (6)	7796 (4)	104 (3)
N(211)	1	4132 (5)	6141 (5)	5950 (4)	104 (3)
N(212)	1	4499 (6)	6970 (5)	5341 (3)	98 (2)
N(213)	1	5410 (5)	7457 (4)	6417 (3)	68 (2)
N(214)	1	3383 (7)	5611 (5)	4921 (3)	157 (4)
N(215)	1	5799 (5)	8209 (4)	5791 (3)	97 (2)
N(221)	1	6489 (5)	8335 (4)	13835 (3)	91 (2)
N(222)	1	5524 (6)	8185 (5)	14444 (3)	80 (2)
N(223)	1	4959 (5)	7214 (4)	13476 (3)	79 (2)
N(224)	1	6990 (6)	9306 (4)	14760 (3)	118 (3)
N(225)	1	4037 (5)	7029 (5)	14080 (3)	101 (3)
N(231)	1	8171 (6)	1012 (4)	8730 (3)	79 (2)

N(232)	1	7622 (8)	-264 (6)	8024 (5)	97 (3)
N(233)	1	6547 (6)	453 (4)	8009 (3)	84 (2)
N(234)	1	9163 (6)	295 (4)	8716 (4)	108 (3)
N(235)	1	6045 (7)	-778 (5)	7317 (4)	128 (3)
O(21)	1	5379 (3)	6092 (3)	8648 (2)	71 (1)
O(22)	1	6577 (3)	6494 (3)	11456 (2)	67 (1)
O(23)	1	6556 (3)	3682 (3)	9416 (2)	64 (1)
S(1)	1	9547 (2)	7748 (2)	2240 (2)	143 (1)
O(1)	1	10197 (6)	7801 (4)	2834 (3)	168 (3)
C(1A)	1	10362 (7)	7870 (6)	1896 (4)	174 (4)
C(1B)	1	9043 (6)	6730 (4)	1913 (4)	174 (4)
S(2)	1	8886 (3)	9850 (3)	3972 (2)	188 (2)
O(2)	1	8812 (6)	10066 (5)	4545 (4)	224 (5)
C(2A)	1	9386 (10)	9161 (6)	4058 (7)	271 (6)
C(2B)	1	10000 (9)	10579 (6)	4117 (7)	271 (6)
S(3A)	0.473 (6)	1392 (6)	6388 (5)	2299 (4)	129 (2)
O(3A)	0.473 (6)	530 (10)	5702 (14)	1794 (7)	209 (19)
C(3A)	0.473 (6)	2274 (12)	6095 (14)	2163 (8)	163 (7)
C(3B)	0.473 (6)	1435 (15)	5897 (12)	2835 (6)	163 (7)
S(3B)	0.53	1435 (5)	5842 (4)	2324 (3)	129 (2)
O(3B)	0.527 (6)	526 (7)	5747 (11)	1830 (5)	109 (9)
C(3C)	0.53	1432 (16)	6357 (15)	2985 (6)	163 (7)
C(3D)	0.53	2419 (13)	6599 (12)	2369 (8)	163 (1)
S(4)	1	3972 (3)	9399 (3)	4225 (2)	199 (2)
O(4)	1	3713 (9)	9060 (7)	3533 (5)	425 (13)
C(4A)	1	3458 (6)	9983 (6)	4237 (4)	159 (3)
C(4B)	1	5086 (6)	10196 (6)	4302 (5)	159 (3)
S(5)	1	3348 (5)	4680 (3)	3450 (2)	245 (2)
O(5)	1	3030 (5)	5345 (5)	3621 (3)	144 (3)
C(5A)	1	4550 (8)	5171 (12)	3906 (6)	361 (10)
C(5B)	1	3584 (14)	4895 (12)	2861 (5)	361 (10)
S(6A)	0.610 (10)	9957 (5)	3307 (5)	2794 (3)	180 (3)
S(6B)	0.39	10930 (8)	3457 (7)	3077 (5)	180 (3)
O(6)	1	10500 (10)	3402 (8)	2470 (4)	285 (7)
C(6A)	1	10561 (13)	4130 (7)	3409 (6)	353 (9)
C(6B)	1	10165 (14)	2686 (7)	3182 (7)	353 (9)
S(7A)	0.716 (15)	3073 (6)	3293 (7)	4905 (5)	311 (7)
S(7B)	0.28	1872 (15)	3025 (15)	4814 (9)	311 (7)
O(7)	1	2524 (10)	3815 (5)	4750 (4)	242 (5)
C(7A)	1	2711 (18)	3087 (11)	5483 (6)	375 (11)
C(7B)	1	2214 (15)	2387 (6)	4444 (6)	375 (11)
S(8A)	0.646 (11)	6304 (6)	500 (6)	2715 (3)	234 (4)
S(8B)	0.35	6696 (11)	633 (8)	3415 (5)	234 (4)
O(8)	1	6047 (9)	939 (8)	3206 (8)	420 (13)
C(8A)	1	7525 (8)	930 (8)	3099 (8)	343 (10)
C(8B)	1	6222 (12)	-331 (6)	2962 (8)	343 (10)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C94 H126 N30 O14 S8.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(17A)	1	5466	8723	10208	114
H(17B)	1	4590	8118	9616	114
H(17C)	1	4691	7932	10230	114
H(18A)	1	1302	9009	9534	130
H(18B)	1	1170	8248	9775	130
H(18C)	1	1356	8234	9180	130
H(19A)	1	5278	11054	11265	125
H(19B)	1	4451	10765	11513	125
H(19C)	1	4319	11205	11013	125
H(11A)	1	6035	9950	10557	104
H(11B)	1	5969	10523	11084	104
H(112)	1	7572	10751	11268	131
H(113)	1	9210	11005	11730	125
H(115)	1	8578	9080	12315	124
H(116)	1	6889	8768	11814	118
H(12A)	1	3005	7296	9550	102
H(12B)	1	2002	7394	9328	102
H(122)	1	1611	6223	8637	110
H(123)	1	1133	5127	7842	119
H(125)	1	2792	6592	7138	200
H(126)	1	3315	7660	7978	162
H(13A)	1	1827	9768	10385	92
H(13B)	1	2776	10517	10844	92
H(132)	1	2138	11468	9347	94
H(133)	1	1463	12429	9404	108
H(135)	1	813	11847	10787	103
H(136)	1	1502	10891	10748	105
H(11C)	1	12153	12317	12675	156
H(11D)	1	12931	12172	13119	156
H(11E)	1	12215	9826	13651	181
H(11F)	1	11186	9201	13381	181
H(12C)	1	-4	2802	6565	308
H(12D)	1	-1	2544	5956	308
H(12E)	1	2197	5246	5505	381
H(12F)	1	1700	4354	5192	381
H(13C)	1	290	14138	9106	124
H(13D)	1	80	14712	9503	124
H(13E)	1	146	14465	11345	141
H(13F)	1	355	13788	11545	141
H(27A)	1	5765	7140	9904	110
H(27B)	1	6062	7184	10585	110
H(27C)	1	5023	6564	10115	110
H(28A)	1	7455	4983	11154	125
H(28B)	1	6760	4167	10638	125
H(28C)	1	6326	4613	11014	125
H(29A)	1	6568	5449	8607	102
H(29B)	1	6856	4748	8788	102
H(29C)	1	7658	5640	9005	102
H(21A)	1	6313	7094	9334	105
H(21B)	1	6844	6683	9010	105
H(212)	1	4094	5258	7653	143

H (213)	1	3847	5494	6723	127
H (215)	1	6038	7677	7524	119
H (216)	1	6319	7445	8450	114
H (22A)	1	5236	5883	10825	86
H (22B)	1	5714	5316	11093	86
H (222)	1	7636	7664	12355	179
H (223)	1	7261	8234	13112	175
H (225)	1	4686	6407	12480	131
H (226)	1	4960	5909	11653	130
H (23A)	1	7810	4626	9611	99
H (23B)	1	7699	4372	10178	99
H (232)	1	8270	3526	9662	106
H (233)	1	8540	2479	9247	99
H (235)	1	5636	1253	8279	102
H (236)	1	5384	2342	8681	101
H (21C)	1	3269	5670	4567	235
H (21D)	1	3084	5148	4963	235
H (21E)	1	5709	8271	5439	145
H (21F)	1	6265	8584	6102	145
H (22C)	1	6896	9474	15078	177
H (22D)	1	7508	9588	14711	177
H (22E)	1	3599	6589	13807	151
H (22F)	1	3961	7188	14407	151
H (23C)	1	9243	-125	8560	162
H (23D)	1	9637	679	9019	162
H (23E)	1	6140	-1190	7162	192
H (23F)	1	5488	-747	7162	192
H (1A1)	1	10798	8435	2021	261
H (1A2)	1	10011	7691	1468	261
H (1A3)	1	10737	7552	2004	261
H (1B1)	1	8518	6478	2035	261
H (1B2)	1	9534	6516	2033	261
H (1B3)	1	8790	6617	1484	261
H (2A1)	1	8875	8632	3958	406
H (2A2)	1	9832	9312	4468	406
H (2A3)	1	9735	9146	3798	406
H (2B1)	1	9955	11098	4148	406
H (2B2)	1	10210	10451	3797	406
H (2B3)	1	10467	10601	4488	406
H (3A1)	0.473 (6)	2442	6315	1861	245
H (3A2)	0.473 (6)	2021	5511	2025	245
H (3A3)	0.473 (6)	2849	6296	2527	245
H (3B1)	0.473 (6)	960	5931	3001	245
H (3B2)	0.473 (6)	2080	6148	3149	245
H (3B3)	0.473 (6)	1289	5335	2660	245
H (3C1)	0.527 (6)	894	6021	3065	245
H (3C2)	0.527 (6)	1360	6854	2946	245
H (3C3)	0.527 (6)	2039	6483	3310	245
H (3D1)	0.527 (6)	2586	6450	2033	245
H (3D2)	0.527 (6)	2957	6707	2736	245
H (3D3)	0.527 (6)	2285	7078	2366	245
H (4A1)	1	2833	9713	4258	239
H (4A2)	1	3361	10151	3879	239
H (4A3)	1	3856	10453	4583	239
H (4B1)	1	5558	9972	4282	239
H (4B2)	1	5346	10604	4682	239
H (4B3)	1	4951	10439	3983	239
H (5A1)	1	4623	5199	4314	542
H (5A2)	1	4798	5713	3873	542

H (5A3)	1	4912	4880	3791	542
H (5B1)	1	2994	4625	2505	542
H (5B2)	1	4075	4711	2816	542
H (5B3)	1	3818	5474	2924	542
H (6A1)	1	10184	4304	3108	529
H (6A2)	1	11127	4595	3695	529
H (6A3)	1	10165	3872	3610	529
H (6B1)	1	10097	2186	2933	529
H (6B2)	1	9536	2718	3078	529
H (6B3)	1	10412	2700	3596	529
H (7A1)	1	3046	3644	5730	562
H (7A2)	1	3178	2891	5409	562
H (7A3)	1	2376	2760	5685	562
H (7B1)	1	2163	2476	4061	562
H (7B2)	1	1794	1835	4384	562
H (7B3)	1	2882	2485	4674	562
H (8A1)	1	7694	1496	3122	514
H (8A2)	1	7246	609	2686	514
H (8A3)	1	8104	855	3310	514
H (8B1)	1	5520	-556	2835	514
H (8B2)	1	6483	-656	3178	514
H (8B3)	1	6392	-329	2618	514

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C94 H126 N30 O14 S8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(11)	55(6)	54(5)	58(5)	25(4)	19(4)	33(4)
C(12)	69(6)	46(5)	66(5)	30(4)	33(5)	33(5)
C(13)	63(6)	31(4)	60(5)	15(4)	24(4)	13(4)
C(14)	44(5)	43(4)	68(5)	30(4)	25(4)	19(4)
C(15)	73(6)	35(4)	79(5)	39(4)	50(5)	40(4)
C(16)	44(5)	35(4)	55(5)	12(4)	15(4)	-3(4)
C(17)	93(6)	81(6)	106(7)	50(5)	64(5)	62(5)
C(18)	56(6)	80(6)	115(7)	22(5)	26(5)	27(5)
C(19)	78(6)	70(6)	101(7)	14(5)	37(5)	30(5)
C(110)	56(6)	99(6)	68(5)	40(5)	19(4)	46(5)
C(111)	48(6)	93(6)	65(5)	39(5)	8(4)	29(5)
C(112)	63(7)	91(6)	97(7)	59(6)	13(5)	19(5)
C(113)	44(6)	113(7)	93(7)	54(6)	13(5)	32(5)
C(114)	38(6)	86(6)	71(6)	28(5)	9(4)	24(5)
C(115)	58(7)	87(7)	95(7)	29(5)	25(5)	23(6)
C(116)	60(6)	84(6)	102(7)	46(6)	34(5)	31(5)
C(117)	70(7)	89(7)	57(5)	21(5)	7(5)	53(6)
C(118)	85(8)	66(6)	79(7)	26(5)	14(6)	25(6)
C(119)	94(9)	88(7)	74(7)	29(6)	15(6)	52(7)
C(120)	94(6)	47(5)	66(6)	16(4)	36(5)	27(4)
C(121)	85(7)	49(5)	66(6)	0(5)	24(5)	18(5)
C(122)	93(6)	67(6)	60(6)	23(5)	25(5)	33(5)
C(123)	115(7)	61(6)	53(6)	8(5)	26(5)	34(5)
C(124)	78(6)	69(6)	62(6)	-14(5)	18(5)	24(5)
C(125)	158(10)	74(7)	134(10)	-14(7)	85(8)	2(7)
C(126)	103(8)	65(6)	118(9)	-5(6)	53(7)	-6(5)
C(127)	108(8)	77(8)	99(9)	1(7)	45(7)	13(7)
C(128)	228(14)	84(9)	137(12)	32(9)	93(11)	22(9)
C(129)	196(13)	79(8)	131(12)	-19(8)	87(10)	-11(9)
C(130)	71(5)	44(4)	84(6)	27(4)	26(4)	39(4)
C(131)	51(5)	56(5)	90(6)	38(5)	22(5)	23(4)
C(132)	67(5)	44(4)	81(6)	24(4)	28(4)	26(4)
C(133)	72(6)	61(5)	83(6)	22(5)	18(5)	38(5)
C(134)	50(5)	43(4)	84(6)	15(4)	16(5)	25(4)
C(135)	67(5)	59(5)	104(7)	43(5)	37(5)	43(4)
C(136)	58(5)	59(5)	126(7)	52(5)	53(5)	36(4)
C(137)	38(5)	52(5)	75(6)	10(5)	10(4)	14(4)
C(138)	46(5)	38(5)	85(7)	1(5)	6(5)	21(4)
C(139)	45(5)	49(5)	120(8)	25(6)	28(5)	24(4)
N(111)	55(5)	72(5)	97(6)	31(4)	8(4)	20(4)
N(112)	56(5)	77(5)	84(5)	9(5)	8(4)	22(4)
N(113)	47(5)	108(6)	77(5)	33(4)	-6(4)	30(4)
N(114)	77(5)	69(5)	140(7)	33(5)	17(5)	19(4)
N(115)	84(5)	106(6)	145(7)	56(6)	3(5)	33(5)
N(121)	166(8)	62(5)	82(6)	-25(5)	43(6)	19(6)
N(122)	182(10)	117(9)	136(9)	26(7)	88(8)	38(8)
N(123)	145(8)	97(7)	101(7)	-21(6)	77(6)	-9(5)
N(124)	297(14)	97(7)	178(10)	13(7)	133(10)	-1(8)

N(125)	383 (19)	173 (11)	176 (11)	-5 (9)	207 (13)	11 (11)
N(131)	51 (4)	47 (4)	79 (5)	20 (4)	2 (3)	25 (3)
N(132)	58 (4)	47 (4)	103 (6)	31 (4)	17 (4)	34 (3)
N(133)	59 (4)	48 (4)	117 (6)	27 (4)	49 (4)	20 (3)
N(134)	94 (5)	67 (4)	91 (5)	33 (4)	17 (4)	49 (4)
N(135)	121 (6)	106 (6)	110 (6)	46 (5)	69 (5)	80 (5)
O(11)	47 (4)	99 (4)	88 (4)	50 (3)	6 (3)	23 (3)
O(12)	112 (4)	53 (3)	76 (4)	12 (3)	35 (4)	26 (3)
O(13)	84 (4)	69 (3)	93 (4)	55 (3)	56 (3)	64 (3)
C(21)	43 (4)	44 (4)	34 (4)	13 (3)	2 (3)	8 (4)
C(22)	47 (4)	36 (4)	45 (4)	8 (4)	8 (4)	8 (3)
C(23)	41 (4)	35 (4)	36 (4)	-6 (3)	1 (3)	6 (3)
C(24)	52 (5)	52 (4)	39 (4)	14 (4)	9 (4)	15 (4)
C(25)	34 (4)	44 (4)	53 (5)	3 (4)	12 (4)	7 (4)
C(26)	28 (4)	41 (4)	44 (5)	-4 (4)	6 (3)	0 (3)
C(27)	85 (6)	69 (5)	81 (6)	14 (4)	36 (5)	50 (5)
C(28)	121 (7)	74 (5)	72 (6)	29 (5)	30 (5)	61 (5)
C(29)	60 (5)	76 (5)	56 (5)	4 (4)	33 (4)	12 (4)
C(210)	76 (6)	74 (5)	53 (5)	19 (5)	18 (5)	28 (5)
C(211)	60 (6)	84 (6)	39 (5)	35 (5)	6 (4)	25 (5)
C(212)	79 (6)	126 (8)	79 (7)	80 (6)	18 (6)	26 (6)
C(213)	64 (6)	99 (7)	52 (5)	30 (5)	4 (4)	-1 (5)
C(214)	83 (6)	70 (5)	41 (5)	33 (5)	19 (5)	24 (5)
C(215)	110 (7)	63 (5)	56 (6)	34 (5)	25 (5)	22 (5)
C(216)	106 (7)	50 (5)	49 (5)	14 (4)	17 (5)	16 (5)
C(217)	70 (6)	90 (7)	43 (5)	27 (5)	8 (5)	16 (5)
C(218)	91 (7)	108 (8)	50 (6)	30 (6)	15 (6)	7 (6)
C(219)	100 (7)	69 (6)	71 (7)	19 (6)	41 (6)	34 (6)
C(220)	59 (5)	47 (4)	43 (4)	-7 (4)	18 (4)	4 (4)
C(221)	54 (6)	78 (6)	40 (5)	14 (4)	20 (4)	6 (5)
C(222)	81 (7)	110 (7)	81 (7)	-56 (6)	51 (6)	-43 (6)
C(223)	118 (9)	88 (7)	74 (7)	-47 (6)	15 (6)	11 (7)
C(224)	52 (6)	69 (5)	45 (5)	-2 (4)	17 (5)	0 (5)
C(225)	48 (5)	111 (7)	64 (6)	-5 (6)	28 (5)	-7 (5)
C(226)	81 (7)	88 (6)	49 (5)	-22 (5)	26 (5)	1 (5)
C(227)	84 (7)	58 (5)	45 (5)	5 (4)	28 (5)	24 (5)
C(228)	86 (7)	65 (6)	85 (8)	19 (6)	19 (6)	13 (6)
C(229)	104 (8)	89 (7)	56 (6)	20 (6)	11 (6)	63 (7)
C(230)	64 (5)	43 (4)	77 (6)	5 (4)	21 (4)	18 (4)
C(231)	61 (5)	31 (4)	57 (5)	-1 (4)	15 (4)	25 (4)
C(232)	63 (6)	49 (5)	106 (7)	16 (5)	33 (5)	33 (4)
C(233)	66 (6)	57 (5)	99 (6)	22 (5)	43 (5)	43 (5)
C(234)	86 (7)	62 (6)	87 (6)	29 (5)	44 (5)	49 (6)
C(235)	78 (6)	35 (4)	80 (6)	5 (4)	28 (5)	18 (4)
C(236)	54 (5)	59 (5)	79 (6)	3 (5)	14 (4)	30 (5)
C(237)	119 (8)	55 (6)	71 (6)	26 (5)	56 (6)	60 (6)
C(238)	131 (10)	109 (8)	73 (7)	58 (7)	65 (7)	86 (8)
C(239)	176 (11)	82 (8)	34 (6)	8 (6)	29 (7)	43 (8)
N(211)	89 (6)	107 (6)	56 (5)	28 (5)	-6 (4)	-4 (5)
N(212)	92 (6)	114 (6)	58 (5)	31 (5)	21 (5)	9 (5)
N(213)	92 (5)	79 (5)	37 (4)	33 (4)	19 (4)	37 (4)
N(214)	198 (9)	118 (7)	52 (5)	15 (5)	-1 (6)	-9 (7)
N(215)	120 (6)	69 (5)	75 (5)	37 (4)	28 (4)	7 (4)
N(221)	127 (6)	80 (5)	49 (4)	-11 (4)	51 (5)	19 (5)
N(222)	82 (5)	91 (5)	63 (5)	23 (4)	39 (4)	21 (5)
N(223)	95 (6)	100 (5)	35 (4)	12 (4)	30 (4)	28 (5)
N(224)	136 (7)	92 (6)	77 (5)	-27 (5)	51 (5)	4 (5)
N(225)	62 (5)	138 (7)	90 (6)	38 (5)	43 (4)	12 (5)
N(231)	119 (6)	56 (4)	107 (6)	37 (4)	80 (5)	48 (5)

N (232)	142 (8)	107 (7)	88 (7)	45 (6)	52 (6)	90 (7)
N (233)	167 (7)	46 (4)	65 (5)	6 (4)	58 (5)	66 (5)
N (234)	137 (7)	127 (7)	141 (7)	73 (6)	93 (6)	99 (6)
N (235)	206 (9)	90 (6)	86 (6)	2 (5)	36 (6)	90 (6)
O (21)	65 (4)	83 (4)	46 (3)	26 (3)	8 (3)	16 (3)
O (22)	57 (3)	81 (4)	51 (3)	-1 (3)	32 (3)	13 (3)
O (23)	46 (3)	46 (3)	90 (4)	-4 (3)	26 (3)	17 (3)
S (1)	123 (2)	86 (2)	202 (4)	32 (2)	57 (3)	29 (2)
O (1)	187 (8)	137 (6)	117 (6)	75 (5)	20 (6)	7 (6)
C (1A)	133 (7)	184 (9)	166 (8)	9 (7)	54 (6)	41 (7)
C (1B)	133 (7)	184 (9)	166 (8)	9 (7)	54 (6)	41 (7)
S (2)	203 (4)	178 (4)	146 (3)	12 (3)	72 (3)	48 (3)
O (2)	176 (8)	237 (10)	145 (8)	-49 (7)	76 (7)	-16 (7)
C (2A)	223 (13)	189 (11)	369 (18)	32 (12)	132 (12)	52 (11)
C (2B)	223 (13)	189 (11)	369 (18)	32 (12)	132 (12)	52 (11)
S (3A)	154 (4)	135 (5)	116 (3)	32 (4)	42 (3)	92 (4)
O (3A)	410 (50)	140 (20)	100 (20)	90 (20)	70 (20)	130 (30)
C (3A)	144 (10)	230 (20)	83 (10)	-62 (10)	31 (8)	95 (12)
C (3B)	144 (10)	230 (20)	83 (10)	-62 (10)	31 (8)	95 (12)
S (3B)	154 (4)	135 (5)	116 (3)	32 (4)	42 (3)	92 (4)
O (3B)	35 (8)	145 (17)	82 (14)	-39 (10)	-39 (7)	49 (9)
C (3C)	144 (10)	230 (20)	83 (10)	-62 (10)	31 (8)	95 (12)
C (3D)	144 (1)	226 (1)	83 (1)	-62 (1)	31 (1)	95 (1)
S (4)	191 (4)	246 (5)	149 (4)	22 (3)	28 (3)	128 (4)
O (4)	710 (40)	470 (30)	183 (12)	82 (14)	125 (17)	400 (30)
C (4A)	168 (8)	203 (9)	126 (7)	29 (6)	29 (6)	134 (8)
C (4B)	168 (8)	203 (9)	126 (7)	29 (6)	29 (6)	134 (8)
S (5)	304 (6)	249 (5)	176 (5)	11 (4)	124 (5)	99 (5)
O (5)	159 (6)	165 (7)	111 (6)	-2 (5)	57 (5)	84 (6)
C (5A)	380 (20)	470 (30)	410 (20)	160 (20)	250 (20)	280 (20)
C (5B)	380 (20)	470 (30)	410 (20)	160 (20)	250 (20)	280 (20)
S (6A)	213 (6)	258 (7)	167 (6)	97 (5)	106 (5)	165 (6)
S (6B)	213 (6)	258 (7)	167 (6)	97 (5)	106 (5)	165 (6)
O (6)	344 (15)	460 (20)	208 (12)	165 (13)	123 (12)	300 (16)
C (6A)	600 (30)	268 (17)	329 (19)	108 (15)	240 (20)	270 (20)
C (6B)	600 (30)	268 (17)	329 (19)	108 (15)	240 (20)	270 (20)
S (7A)	254 (9)	238 (9)	364 (13)	8 (8)	30 (8)	130 (8)
S (7B)	254 (9)	238 (9)	364 (13)	8 (8)	30 (8)	130 (8)
O (7)	361 (16)	133 (8)	216 (11)	32 (8)	149 (11)	54 (10)
C (7A)	470 (30)	360 (20)	350 (20)	170 (20)	130 (20)	220 (20)
C (7B)	470 (30)	360 (20)	350 (20)	170 (20)	130 (20)	220 (20)
S (8A)	248 (8)	302 (10)	160 (5)	21 (6)	53 (5)	167 (7)
S (8B)	248 (8)	302 (10)	160 (5)	21 (6)	53 (5)	167 (7)
O (8)	245 (14)	380 (20)	450 (20)	-152 (18)	-39 (14)	198 (15)
C (8A)	530 (30)	289 (17)	242 (15)	52 (15)	92 (19)	260 (20)
C (8B)	530 (30)	289 (17)	242 (15)	52 (15)	92 (19)	260 (20)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C94 H126 N30 O14 S8

		C(137)-N(131)	1.314 (8)
		C(137)-N(133)	1.353 (9)
C(11)-C(16)	1.393 (9)		
C(11)-C(12)	1.395 (9)		
C(11)-C(110)	1.512 (9)	C(138)-N(134)	1.334 (9)
C(12)-C(13)	1.390 (9)	C(138)-N(131)	1.352 (8)
C(12)-C(17)	1.489 (8)	C(138)-N(132)	1.361 (9)
C(13)-C(14)	1.405 (8)	C(139)-N(132)	1.322 (9)
C(13)-C(120)	1.486 (9)	C(139)-N(135)	1.352 (9)
C(14)-C(15)	1.411 (9)	C(139)-N(133)	1.371 (9)
C(14)-C(18)	1.526 (9)	C(21)-C(26)	1.369 (8)
C(15)-C(16)	1.406 (9)	C(21)-C(22)	1.418 (8)
C(15)-C(130)	1.472 (8)	C(21)-C(210)	1.555 (9)
C(16)-C(19)	1.522 (9)	C(22)-C(23)	1.383 (8)
C(110)-O(11)	1.418 (7)	C(22)-C(27)	1.495 (8)
C(111)-C(112)	1.353 (10)	C(23)-C(24)	1.395 (8)
C(111)-C(116)	1.371 (9)	C(23)-C(220)	1.517 (8)
C(111)-O(11)	1.405 (8)	C(24)-C(25)	1.394 (8)
C(112)-C(113)	1.385 (10)	C(24)-C(28)	1.508 (9)
C(113)-C(114)	1.323 (9)	C(25)-C(26)	1.407 (9)
C(114)-C(115)	1.374 (10)	C(25)-C(230)	1.505 (8)
C(114)-C(117)	1.517 (10)	C(26)-C(29)	1.549 (8)
C(115)-C(116)	1.421 (10)	C(210)-O(21)	1.446 (8)
C(117)-N(111)	1.326 (9)	C(211)-C(216)	1.343 (9)
C(117)-N(113)	1.340 (9)	C(211)-O(21)	1.353 (7)
C(118)-N(114)	1.308 (9)	C(211)-C(212)	1.403 (10)
C(118)-N(111)	1.355 (10)	C(212)-C(213)	1.395 (9)
C(118)-N(112)	1.359 (10)	C(213)-C(214)	1.393 (9)
C(119)-N(112)	1.323 (10)	C(214)-C(215)	1.350 (9)
C(119)-N(115)	1.330 (9)	C(214)-C(217)	1.469 (9)
C(119)-N(113)	1.375 (10)	C(215)-C(216)	1.397 (9)
C(120)-O(12)	1.424 (7)	C(217)-N(211)	1.321 (9)
C(121)-C(122)	1.358 (10)	C(217)-N(213)	1.359 (9)
C(121)-O(12)	1.365 (8)	C(218)-N(212)	1.345 (10)
C(121)-C(126)	1.417 (11)	C(218)-N(211)	1.343 (9)
C(122)-C(123)	1.358 (9)	C(218)-N(214)	1.346 (10)
C(123)-C(124)	1.372 (10)	C(219)-N(215)	1.330 (9)
C(124)-C(125)	1.448 (11)	C(219)-N(212)	1.357 (10)
C(124)-C(127)	1.468 (11)	C(219)-N(213)	1.363 (9)
C(125)-C(126)	1.360 (11)	C(220)-O(22)	1.428 (7)
C(127)-N(121)	1.314 (11)	C(221)-O(22)	1.321 (8)
C(127)-N(123)	1.322 (11)	C(221)-C(222)	1.351 (9)
C(128)-N(121)	1.342 (13)	C(221)-C(226)	1.385 (9)
C(128)-N(122)	1.375 (13)	C(222)-C(223)	1.397 (11)
C(128)-N(124)	1.413 (13)	C(223)-C(224)	1.389 (11)
C(129)-N(123)	1.295 (12)	C(224)-C(225)	1.351 (9)
C(129)-N(122)	1.357 (12)	C(224)-C(227)	1.430 (9)
C(129)-N(125)	1.372 (14)	C(225)-C(226)	1.401 (9)
C(130)-O(13)	1.424 (7)	C(227)-N(221)	1.288 (9)
C(131)-O(13)	1.349 (8)	C(227)-N(223)	1.344 (9)
C(131)-C(132)	1.386 (9)	C(228)-N(222)	1.347 (10)
C(131)-C(136)	1.437 (9)	C(228)-N(221)	1.365 (10)
C(132)-C(133)	1.392 (9)	C(228)-N(224)	1.376 (10)
C(133)-C(134)	1.411 (9)	C(229)-N(225)	1.353 (10)
C(134)-C(135)	1.372 (9)	C(229)-N(223)	1.366 (9)
C(134)-C(137)	1.510 (9)	C(229)-N(222)	1.389 (10)
C(135)-C(136)	1.394 (8)	C(230)-O(23)	1.437 (7)

C (231) -O (23)	1.360 (7)	C (11) -C (16) -C (19)	122.2 (7)
C (231) -C (236)	1.371 (8)	C (15) -C (16) -C (19)	118.1 (7)
C (231) -C (232)	1.417 (9)	O (11) -C (110) -C (11)	110.2 (6)
C (232) -C (233)	1.328 (8)	C (112) -C (111) -C (116)	120.6 (8)
C (233) -C (234)	1.402 (10)	C (112) -C (111) -O (11)	124.2 (8)
C (234) -C (237)	1.413 (10)	C (116) -C (111) -O (11)	115.2 (8)
C (234) -C (235)	1.434 (9)	C (111) -C (112) -C (113)	118.0 (8)
C (235) -C (236)	1.357 (9)	C (114) -C (113) -C (112)	123.4 (8)
C (237) -N (233)	1.299 (10)	C (113) -C (114) -C (115)	120.0 (8)
C (237) -N (231)	1.369 (9)	C (113) -C (114) -C (117)	121.0 (8)
C (238) -N (234)	1.311 (10)	C (115) -C (114) -C (117)	119.0 (8)
C (238) -N (232)	1.326 (11)	C (114) -C (115) -C (116)	117.7 (8)
C (238) -N (231)	1.364 (10)	C (111) -C (116) -C (115)	120.1 (8)
C (239) -N (235)	1.329 (10)	N (111) -C (117) -N (113)	128.0 (8)
C (239) -N (232)	1.355 (12)	N (111) -C (117) -C (114)	116.4 (8)
C (239) -N (233)	1.374 (12)	N (113) -C (117) -C (114)	115.6 (9)
S (1) -O (1)	1.462 (6)	N (114) -C (118) -N (111)	118.3 (9)
S (1) -C (1B)	1.688 (7)	N (114) -C (118) -N (112)	116.9 (10)
S (1) -C (1A)	1.707 (6)	N (111) -C (118) -N (112)	124.8 (9)
S (2) -O (2)	1.444 (7)	N (112) -C (119) -N (115)	118.8 (10)
S (2) -C (2A)	1.688 (8)	N (112) -C (119) -N (113)	124.5 (9)
S (2) -C (2B)	1.693 (8)	N (115) -C (119) -N (113)	116.7 (10)
S (3A) -O (3A)	1.505 (14)	O (12) -C (120) -C (13)	107.4 (6)
S (3A) -C (3B)	1.703 (9)	C (122) -C (121) -O (12)	125.5 (8)
S (3A) -C (3A)	1.730 (8)	C (122) -C (121) -C (126)	118.9 (8)
S (3B) -O (3B)	1.491 (11)	O (12) -C (121) -C (126)	115.5 (8)
S (3B) -C (3D)	1.652 (17)	C (123) -C (122) -C (121)	122.3 (8)
S (3B) -C (3C)	1.731 (6)	C (122) -C (123) -C (124)	119.9 (8)
S (4) -C (4A)	1.527 (7)	C (123) -C (124) -C (125)	120.0 (8)
S (4) -O (4)	1.575 (10)	C (123) -C (124) -C (127)	122.4 (9)
S (4) -C (4B)	1.796 (8)	C (125) -C (124) -C (127)	117.6 (9)
S (5) -O (5)	1.493 (7)	C (126) -C (125) -C (124)	117.9 (9)
S (5) -C (5B)	1.667 (9)	C (125) -C (126) -C (121)	121.0 (9)
S (5) -C (5A)	1.691 (9)	N (121) -C (127) -N (123)	124.8 (10)
S (6B) -O (6)	1.402 (12)	N (121) -C (127) -C (124)	118.2 (10)
S (6B) -C (6B)	1.634 (9)	N (123) -C (127) -C (124)	116.8 (10)
S (6B) -C (6A)	1.704 (9)	N (121) -C (128) -N (122)	126.8 (11)
S (7B) -O (7)	1.53 (3)	N (121) -C (128) -N (124)	118.9 (12)
S (7B) -C (7B)	1.673 (10)	N (122) -C (128) -N (124)	114.3 (12)
S (7B) -C (7A)	1.715 (10)	N (123) -C (129) -N (122)	125.3 (12)
S (8B) -O (8)	1.320 (15)	N (123) -C (129) -N (125)	121.4 (12)
S (8B) -C (8B)	1.689 (9)	N (122) -C (129) -N (125)	112.7 (12)
S (8B) -C (8A)	1.691 (9)	O (13) -C (130) -C (15)	109.6 (5)
C (16) -C (11) -C (12)	121.3 (7)	O (13) -C (131) -C (132)	117.2 (7)
C (16) -C (11) -C (110)	119.9 (7)	O (13) -C (131) -C (136)	123.4 (7)
C (12) -C (11) -C (110)	118.9 (6)	C (132) -C (131) -C (136)	119.4 (7)
C (13) -C (12) -C (11)	119.5 (6)	C (131) -C (132) -C (133)	120.2 (7)
C (13) -C (12) -C (17)	121.4 (7)	C (132) -C (133) -C (134)	119.9 (7)
C (11) -C (12) -C (17)	119.0 (7)	C (135) -C (134) -C (133)	120.7 (7)
C (12) -C (13) -C (14)	120.0 (6)	C (135) -C (134) -C (137)	121.0 (8)
C (12) -C (13) -C (120)	118.3 (7)	C (133) -C (134) -C (137)	118.2 (7)
C (14) -C (13) -C (120)	121.7 (7)	C (134) -C (135) -C (136)	120.1 (7)
C (13) -C (14) -C (15)	120.4 (6)	C (135) -C (136) -C (131)	119.5 (7)
C (13) -C (14) -C (18)	120.2 (6)	N (131) -C (137) -N (133)	126.7 (7)
C (15) -C (14) -C (18)	119.4 (6)	N (131) -C (137) -C (134)	119.2 (8)
C (16) -C (15) -C (14)	119.0 (6)	N (133) -C (137) -C (134)	114.1 (8)
C (16) -C (15) -C (130)	122.6 (7)	N (134) -C (138) -N (131)	119.0 (8)
C (14) -C (15) -C (130)	118.4 (7)	N (134) -C (138) -N (132)	116.7 (7)
C (11) -C (16) -C (15)	119.7 (6)	N (131) -C (138) -N (132)	124.3 (8)

N(132)-C(139)-N(135)	118.1 (8)	C(225)-C(224)-C(227)	125.5 (8)
N(132)-C(139)-N(133)	125.2 (9)	C(223)-C(224)-C(227)	120.9 (8)
N(135)-C(139)-N(133)	116.7 (9)	C(224)-C(225)-C(226)	124.4 (7)
C(117)-N(111)-C(118)	113.4 (8)	C(221)-C(226)-C(225)	120.4 (7)
C(119)-N(112)-C(118)	115.7 (8)	N(221)-C(227)-N(223)	127.2 (7)
C(117)-N(113)-C(119)	113.3 (8)	N(221)-C(227)-C(224)	118.4 (8)
C(127)-N(121)-C(128)	113.8 (10)	N(223)-C(227)-C(224)	114.4 (8)
C(129)-N(122)-C(128)	111.0 (11)	N(222)-C(228)-N(221)	125.5 (8)
C(129)-N(123)-C(127)	117.5 (10)	N(222)-C(228)-N(224)	116.0 (9)
C(137)-N(131)-C(138)	114.9 (7)	N(221)-C(228)-N(224)	118.5 (9)
C(139)-N(132)-C(138)	115.3 (7)	N(225)-C(229)-N(223)	119.7 (9)
C(137)-N(133)-C(139)	113.4 (7)	N(225)-C(229)-N(222)	118.0 (8)
C(111)-O(11)-C(110)	115.8 (6)	N(223)-C(229)-N(222)	122.3 (10)
C(121)-O(12)-C(120)	118.0 (6)	O(23)-C(230)-C(25)	107.6 (5)
C(131)-O(13)-C(130)	118.4 (5)	O(23)-C(231)-C(236)	117.1 (6)
C(26)-C(21)-C(22)	122.5 (6)	O(23)-C(231)-C(232)	125.4 (6)
C(26)-C(21)-C(210)	116.9 (6)	C(236)-C(231)-C(232)	117.6 (6)
C(22)-C(21)-C(210)	120.6 (6)	C(233)-C(232)-C(231)	121.2 (7)
C(23)-C(22)-C(21)	116.9 (6)	C(232)-C(233)-C(234)	122.9 (7)
C(23)-C(22)-C(27)	122.2 (6)	C(233)-C(234)-C(237)	124.4 (8)
C(21)-C(22)-C(27)	120.9 (6)	C(233)-C(234)-C(235)	115.3 (7)
C(22)-C(23)-C(24)	122.4 (6)	C(237)-C(234)-C(235)	120.3 (9)
C(22)-C(23)-C(220)	117.9 (6)	C(236)-C(235)-C(234)	121.3 (7)
C(24)-C(23)-C(220)	119.7 (6)	C(235)-C(236)-C(231)	121.7 (7)
C(25)-C(24)-C(23)	118.6 (6)	N(233)-C(237)-N(231)	124.2 (7)
C(25)-C(24)-C(28)	120.2 (7)	N(233)-C(237)-C(234)	119.3 (9)
C(23)-C(24)-C(28)	121.2 (6)	N(231)-C(237)-C(234)	116.4 (9)
C(24)-C(25)-C(26)	120.8 (6)	N(234)-C(238)-N(232)	116.5 (10)
C(24)-C(25)-C(230)	121.1 (7)	N(234)-C(238)-N(231)	121.1 (12)
C(26)-C(25)-C(230)	118.1 (6)	N(232)-C(238)-N(231)	122.4 (10)
C(21)-C(26)-C(25)	118.5 (6)	N(235)-C(239)-N(232)	117.9 (11)
C(21)-C(26)-C(29)	120.6 (7)	N(235)-C(239)-N(233)	116.2 (12)
C(25)-C(26)-C(29)	120.9 (6)	N(232)-C(239)-N(233)	126.0 (9)
O(21)-C(210)-C(21)	106.6 (5)	C(217)-N(211)-C(218)	119.0 (8)
C(216)-C(211)-O(21)	125.9 (7)	C(218)-N(212)-C(219)	115.0 (8)
C(216)-C(211)-C(212)	119.6 (7)	C(217)-N(213)-C(219)	113.4 (7)
O(21)-C(211)-C(212)	114.2 (7)	C(227)-N(221)-C(228)	114.8 (8)
C(213)-C(212)-C(211)	120.3 (8)	C(228)-N(222)-C(229)	114.6 (8)
C(214)-C(213)-C(212)	119.6 (8)	C(227)-N(223)-C(229)	115.4 (8)
C(215)-C(214)-C(213)	118.0 (7)	C(238)-N(231)-C(237)	117.5 (8)
C(215)-C(214)-C(217)	123.5 (8)	C(238)-N(232)-C(239)	115.4 (9)
C(213)-C(214)-C(217)	118.4 (8)	C(237)-N(233)-C(239)	114.4 (9)
C(214)-C(215)-C(216)	123.2 (7)	C(211)-O(21)-C(210)	115.4 (6)
C(211)-C(216)-C(215)	119.2 (7)	C(221)-O(22)-C(220)	117.6 (5)
N(211)-C(217)-N(213)	123.7 (7)	C(231)-O(23)-C(230)	118.0 (5)
N(211)-C(217)-C(214)	119.5 (8)	O(1)-S(1)-C(1B)	100.5 (4)
N(213)-C(217)-C(214)	116.4 (8)	O(1)-S(1)-C(1A)	98.5 (4)
N(212)-C(218)-N(211)	121.9 (9)	C(1B)-S(1)-C(1A)	90.6 (3)
N(212)-C(218)-N(214)	120.1 (9)	O(2)-S(2)-C(2A)	101.4 (5)
N(211)-C(218)-N(214)	117.8 (9)	O(2)-S(2)-C(2B)	99.9 (5)
N(215)-C(219)-N(212)	116.6 (8)	C(2A)-S(2)-C(2B)	90.4 (4)
N(215)-C(219)-N(213)	117.6 (9)	O(3A)-S(3A)-C(3B)	96.9 (7)
N(212)-C(219)-N(213)	125.8 (8)	O(3A)-S(3A)-C(3A)	95.5 (6)
O(22)-C(220)-C(23)	107.8 (5)	C(3B)-S(3A)-C(3A)	88.8 (4)
O(22)-C(221)-C(222)	118.1 (7)	O(3B)-S(3B)-C(3D)	112.3 (11)
O(22)-C(221)-C(226)	125.5 (7)	O(3B)-S(3B)-C(3C)	106.7 (9)
C(222)-C(221)-C(226)	116.4 (7)	C(3D)-S(3B)-C(3C)	93.1 (10)
C(221)-C(222)-C(223)	121.6 (8)	C(4A)-S(4)-O(4)	102.3 (5)
C(224)-C(223)-C(222)	123.1 (8)	C(4A)-S(4)-C(4B)	91.9 (4)
C(225)-C(224)-C(223)	113.5 (7)		

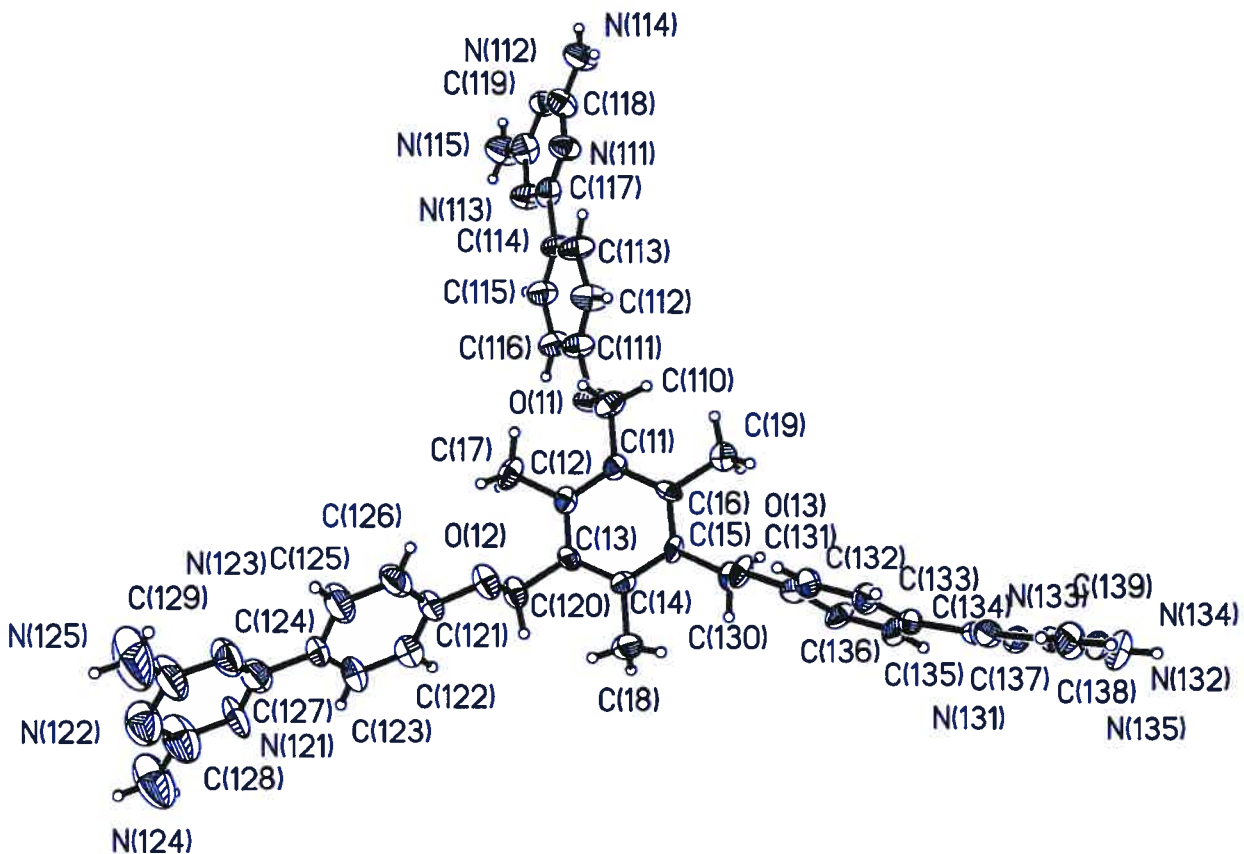
O(4)-S(4)-C(4B)	90.5(5)	C(6B)-S(6B)-C(6A)	92.6(5)
O(5)-S(5)-C(5B)	99.3(5)	O(7)-S(7B)-C(7B)	97.8(12)
O(5)-S(5)-C(5A)	97.7(5)	O(7)-S(7B)-C(7A)	95.4(10)
C(5B)-S(5)-C(5A)	91.5(5)	C(7B)-S(7B)-C(7A)	90.2(5)
O(6)-S(6B)-C(6B)	105.6(8)	O(8)-S(8B)-C(8B)	105.8(8)
O(6)-S(6B)-C(6A)	101.4(6)	O(8)-S(8B)-C(8A)	105.4(9)
		C(8B)-S(8B)-C(8A)	90.7(5)

Table 6. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C94 H126 N30 O14 S8.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(114)-H(11D)	N(213)#1	0.86	2.29	3.141(9)	168.5
N(125)-H(12E)	N(214)	0.86	2.66	3.219(14)	124.3
N(125)-H(12E)	N(211)	0.86	2.67	3.302(14)	131.0
N(134)-H(13D)	N(132)#2	0.86	2.21	3.072(8)	176.4
N(214)-H(21D)	N(125)	0.86	2.60	3.219(14)	129.8
N(215)-H(21E)	N(222)#3	0.86	2.34	3.182(9)	167.7
N(215)-H(21F)	N(112)#1	0.86	2.48	3.241(10)	147.4
N(225)-H(22F)	N(212)#4	0.86	2.33	2.975(10)	131.9
N(235)-H(23E)	N(213)#5	0.86	2.46	3.218(10)	146.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2, -y+2, -z+2 #2 -x, -y+3, -z+2 #3 x, y, z-1
 #4 x, y, z+1 #5 x, y-1, z



C94 H126 N30 O14 S8 ORTEP view for molecule 1. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

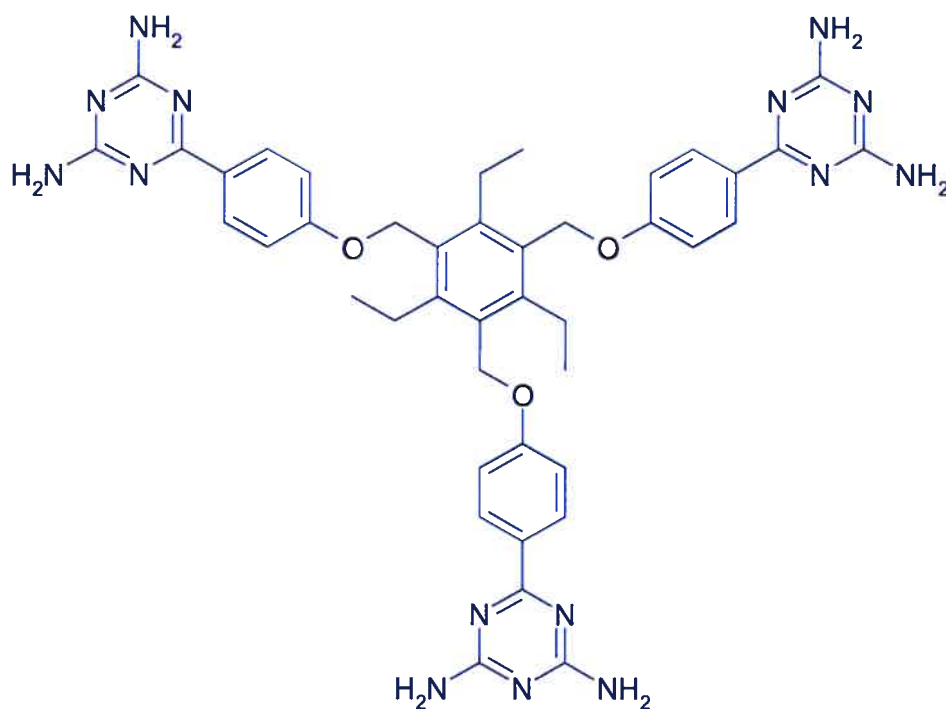
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₄₉ H₆₆ N₁₅ O₇ S₄ COMPOUND (JIW393)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₄₉ H₆₆ N₁₅ O₇ S₄.

Identification code	JIW393
Empirical formula	C ₄₉ H ₆₆ N ₁₅ O ₇ S ₄
Formula weight	1097.41
Temperature	223 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 25.210 (3) Å α = 90° b = 9.0726 (9) Å β = 98.291 (9)° c = 36.4314 (3) Å γ = 90°
Volume	8245.4 (12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	0.890 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.409 mm ⁻¹
F(000)	2340
Crystal size	0.28 x 0.2 x 0.15 mm
Theta range for data collection	2.00 to 55.55°
Index ranges	-26 ≤ h ≤ 26, -9 ≤ k ≤ 9, -38 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	91114
Independent reflections	10398 [R _{int} = 0.17]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.2115
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10398 / 146 / 580
Goodness-of-fit on F ²	1.585
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1817, wR ₂ = 0.4540
R indices (all data)	R ₁ = 0.2300, wR ₂ = 0.4540
Largest diff. peak and hole	0.879 and -0.695 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C49 H66 N15 O7 S4.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
O(1)	1	6349(2)	4079(5)	2799(1)	68(2)
O(2)	1	5571(3)	7239(6)	1446(2)	94(2)
O(3)	1	7553(2)	4091(5)	1624(1)	67(2)
C(1)	1	6294(3)	6829(7)	2256(2)	53(2)
C(2)	1	6703(3)	6021(6)	2469(2)	54(2)
C(3)	1	7167(3)	5605(6)	2329(2)	48(2)
C(4)	1	7210(3)	6041(7)	1958(2)	52(2)
C(5)	1	6815(3)	6826(7)	1743(2)	52(2)
C(6)	1	6351(3)	7246(7)	1889(2)	58(2)
C(7)	1	5781(3)	7143(10)	2402(2)	77(3)
C(8)	1	5816(4)	8613(9)	2620(2)	84(3)
C(9)	1	7611(3)	4799(8)	2560(2)	58(2)
C(10)	1	8004(3)	5906(9)	2774(2)	74(2)
C(11)	1	6869(3)	7260(10)	1354(2)	80(3)
C(12)	1	7162(5)	8708(11)	1320(3)	111(3)
C(13)	1	6636(3)	5480(8)	2853(2)	59(2)
C(14)	1	6153(3)	3477(8)	3094(2)	51(2)
C(15)	1	5803(3)	2319(8)	3009(2)	74(3)
C(16)	1	5569(3)	1661(8)	3280(3)	70(2)
C(17)	1	5673(3)	2130(9)	3633(3)	74(3)
C(18)	1	6026(3)	3270(9)	3716(2)	73(2)
C(19)	1	6259(3)	3954(8)	3451(3)	66(2)
C(20)	1	5409(4)	1385(10)	3925(3)	78(3)
C(21)	1	4795(6)	-203(15)	4106(4)	132(3)
C(22)	1	5278(6)	1009(15)	4537(4)	132(3)
C(23)	1	5947(3)	8188(9)	1671(2)	68(2)
C(24)	1	5121(4)	7892(13)	1262(3)	90(3)
C(25)	1	4837(5)	7035(11)	1001(3)	144(5)
C(26)	1	4350(5)	7528(17)	799(3)	148(5)
C(27)	1	4157(4)	8910(12)	867(3)	107(4)
C(28)	1	4464(5)	9720(12)	1136(4)	151(6)
C(29)	1	4936(5)	9228(14)	1329(3)	144(5)
C(30)	1	3635(4)	9470(11)	677(4)	112(4)
C(31)	1	2903(5)	9098(14)	267(4)	124(3)
C(32)	1	2998(5)	11115(12)	626(4)	124(3)
C(33)	1	7708(3)	5517(8)	1792(2)	67(2)
C(34)	1	7870(3)	3483(8)	1394(2)	51(2)
C(35)	1	8380(3)	3953(7)	1381(2)	58(2)
C(36)	1	8674(3)	3240(9)	1133(2)	71(2)
C(37)	1	8456(3)	2120(8)	914(2)	54(2)
C(38)	1	7927(4)	1666(8)	933(2)	65(2)
C(39)	1	7650(3)	2381(8)	1180(2)	56(2)
C(40)	1	8748(3)	1372(8)	628(2)	57(2)
C(41)	1	9521(3)	786(10)	433(3)	85(3)
C(42)	1	8756(4)	-6(9)	120(3)	71(2)
N(1)	1	3383(4)	8592(9)	424(3)	108(3)
N(2)	1	2683(4)	10360(11)	349(3)	128(3)
N(3)	1	3457(5)	10659(14)	830(3)	156(2)

N(4)	1	2648 (5)	8287 (12)	0 (3)	156 (2)
N(5)	1	2735 (4)	12277 (11)	804 (3)	156 (2)
N(6)	1	5536 (5)	1901 (12)	4268 (4)	156 (2)
N(7)	1	4916 (4)	104 (11)	4450 (3)	127 (2)
N(8)	1	5041 (4)	369 (11)	3826 (3)	127 (2)
N(9)	1	5436 (4)	1485 (10)	4893 (3)	127 (2)
N(10)	1	4440 (4)	-1258 (10)	4006 (3)	127 (2)
N(11)	1	9291 (3)	1513 (8)	687 (2)	82 (2)
N(12)	1	9301 (3)	76 (8)	135 (2)	77 (2)
N(13)	1	8469 (3)	622 (7)	361 (2)	60 (2)
N(14)	1	10068 (3)	856 (9)	487 (2)	105 (3)
N(15)	1	8496 (3)	-712 (8)	-164 (2)	93 (2)
S(30A)	0.50	4644 (5)	-2850 (20)	3024 (4)	295 (5)
S(30B)	0.50	4566 (5)	-3834 (16)	3169 (5)	295 (5)
O(30)	0.50	4460 (30)	-4080 (40)	2759 (6)	530 (40)
C(30A)	0.50	4114 (6)	-2529 (17)	3249 (5)	83 (5)
C(30B)	0.50	5185 (6)	-3220 (30)	3346 (6)	138 (8)
S(40)	0.50	6106 (7)	10853 (18)	654 (5)	296 (6)
O(40)	0.50	6222 (8)	11120 (20)	1079 (4)	183 (7)
C(40A)	0.50	6180 (30)	12590 (30)	496 (8)	410 (30)
C(40B)	0.50	5920 (30)	9240 (50)	434 (19)	410 (30)
S(50)	0.50	1728 (4)	15595 (10)	743 (3)	187 (3)
O(50)	0.50	1680 (7)	13996 (12)	593 (4)	145 (5)
C(50A)	0.50	1423 (13)	16800 (30)	424 (7)	201 (13)
C(50B)	0.50	2390 (6)	16050 (40)	815 (12)	231 (16)
S(10A)	0.50	5429 (3)	2774 (9)	1718 (2)	183 (3)
S(10B)	0.50	5477 (3)	3308 (8)	1929 (3)	183 (3)
O(10)	1	5448 (4)	1678 (9)	2024 (3)	177 (3)
C(10A)	1	6066 (4)	3400 (30)	1751 (6)	287 (8)
C(10B)	1	4965 (7)	4120 (20)	1641 (6)	287 (8)
S(20A)	0.50	7540 (4)	5708 (12)	519 (3)	217 (3)
S(20B)	0.50	7543 (4)	5801 (13)	54 (3)	217 (3)
O(20)	1	7182 (5)	4818 (15)	238 (4)	273 (6)
C(20A)	1	8103 (4)	5276 (18)	339 (4)	199 (7)
C(20B)	1	7442 (10)	7357 (12)	299 (4)	275 (10)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C49 H66 N15 O7 S4.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H (7A)	1	5704	6345	2564	92
H (7B)	1	5490	7197	2197	92
H (8A)	1	5478	8810	2703	127
H (8B)	1	5900	9400	2462	127
H (8C)	1	6091	8542	2831	127
H (9A)	1	7800	4190	2402	70
H (9B)	1	7465	4161	2734	70
H (10A)	1	8290	5380	2921	111
H (10B)	1	7818	6497	2933	111
H (10C)	1	8150	6532	2601	111
H (11A)	1	6513	7334	1212	95
H (11B)	1	7058	6484	1243	95
H (12A)	1	7178	8909	1063	167
H (12B)	1	7519	8638	1452	167
H (12C)	1	6974	9490	1423	167
H (13A)	1	6982	5341	3003	70
H (13B)	1	6432	6185	2976	70
H (15)	1	5727	1988	2766	88
H (16)	1	5335	877	3220	84
H (18)	1	6107	3583	3960	87
H (19)	1	6490	4744	3512	79
H (23A)	1	5762	8778	1835	81
H (23B)	1	6118	8847	1514	81
H (25)	1	4966	6104	954	172
H (26)	1	4159	6923	620	178
H (28)	1	4345	10654	1191	181
H (29)	1	5130	9828	1507	173
H (33A)	1	7797	6208	1607	80
H (33B)	1	8015	5415	1984	80
H (35)	1	8530	4719	1531	69
H (36)	1	9022	3541	1118	85
H (38)	1	7770	909	783	78
H (39)	1	7301	2090	1198	67
H (4A)	1	2346	8580	-117	187
H (4B)	1	2783	7463	-58	187
H (5A)	1	2875	12602	1018	187
H (5B)	1	2438	12642	696	187
H (9A)	1	5281	1151	5071	152
H (9B)	1	5691	2117	4938	152
H (10A)	1	4295	-1724	4171	152
H (10B)	1	4354	-1478	3775	152
H (14A)	1	10248	449	331	126
H (14B)	1	10233	1308	678	126
H (15A)	1	8152	-763	-192	112
H (15B)	1	8670	-1125	-323	112
H (30A)	0.50	3814	-2209	3074	125
H (30B)	0.50	4206	-1775	3432	125
H (30C)	0.50	4021	-3417	3368	125
H (30D)	0.50	5485	-3475	3223	206
H (30E)	0.50	5104	-4022	3499	206
H (30F)	0.50	5273	-2359	3496	206

H (40A)	0.50	6481	13057	645	622
H (40B)	0.50	5862	13151	512	622
H (40C)	0.50	6245	12554	243	622
H (40D)	0.50	6223	8585	458	622
H (40E)	0.50	5801	9433	176	622
H (40F)	0.50	5637	8800	544	622
H (50A)	0.50	1051	16542	363	302
H (50B)	0.50	1592	16758	204	302
H (50C)	0.50	1452	17780	524	302
H (50D)	0.50	2588	15301	963	346
H (50E)	0.50	2436	16977	942	346
H (50F)	0.50	2520	16121	581	346
H (10D)	1	6294	2827	1930	430
H (10E)	1	6078	4417	1828	430
H (10F)	1	6187	3327	1514	430
H (10G)	1	4616	3715	1652	430
H (10H)	1	4974	4540	1400	430
H (10I)	1	5041	4872	1826	430
H (20A)	1	8240	4347	438	298
H (20B)	1	8368	6028	403	298
H (20C)	1	8021	5206	74	298
H (20D)	1	7120	7801	359	412
H (20E)	1	7410	7209	36	412
H (20F)	1	7741	7992	378	412

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C49 H66 N15 O7 S4.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	83 (4)	58 (3)	68 (4)	-11 (3)	31 (3)	-18 (3)
O (2)	71 (4)	80 (4)	118 (5)	-18 (4)	-29 (4)	20 (4)
O (3)	63 (3)	68 (4)	78 (4)	-5 (3)	34 (3)	0 (3)
C (1)	40 (5)	59 (5)	56 (5)	-1 (4)	-2 (4)	4 (4)
C (2)	67 (6)	46 (4)	58 (5)	-12 (4)	35 (5)	-4 (4)
C (3)	45 (5)	41 (4)	60 (5)	-9 (4)	15 (4)	-3 (4)
C (4)	43 (5)	60 (5)	56 (5)	0 (4)	17 (4)	3 (4)
C (5)	48 (5)	51 (5)	60 (5)	2 (4)	15 (5)	-7 (4)
C (6)	44 (5)	54 (5)	76 (6)	-4 (4)	6 (5)	10 (4)
C (7)	48 (5)	102 (7)	83 (6)	-7 (5)	17 (5)	20 (5)
C (8)	86 (7)	88 (6)	82 (6)	-18 (5)	20 (5)	-11 (5)
C (9)	56 (5)	59 (5)	63 (5)	5 (4)	19 (4)	19 (4)
C (10)	40 (5)	76 (5)	105 (7)	14 (5)	5 (5)	7 (4)
C (11)	67 (6)	86 (6)	84 (7)	8 (5)	6 (5)	-9 (5)
C (12)	131 (9)	98 (8)	107 (8)	29 (6)	27 (7)	-10 (7)
C (13)	47 (5)	71 (6)	63 (6)	-8 (4)	25 (4)	1 (4)
C (14)	45 (5)	56 (5)	61 (6)	-6 (4)	34 (4)	-17 (4)
C (15)	97 (7)	61 (5)	74 (6)	-12 (5)	48 (6)	-7 (5)
C (16)	90 (7)	57 (5)	73 (6)	-7 (5)	45 (6)	-13 (5)
C (17)	78 (6)	59 (6)	96 (8)	15 (5)	47 (6)	-14 (5)
C (18)	92 (7)	69 (6)	64 (6)	-20 (5)	33 (5)	-28 (5)
C (19)	71 (6)	65 (5)	68 (6)	-3 (5)	28 (5)	-20 (4)
C (20)	85 (6)	81 (6)	74 (6)	-29 (5)	32 (5)	-8 (5)
C (21)	137 (4)	137 (4)	126 (4)	-5 (3)	29 (3)	-12 (3)
C (22)	137 (4)	137 (4)	126 (4)	-5 (3)	29 (3)	-12 (3)
C (23)	56 (5)	76 (5)	64 (5)	-1 (5)	-14 (5)	4 (5)
C (24)	74 (7)	87 (8)	106 (8)	-25 (7)	1 (6)	2 (7)
C (25)	125 (10)	97 (8)	186 (12)	-70 (9)	-54 (10)	59 (7)
C (26)	104 (10)	154 (12)	161 (12)	-19 (10)	-62 (9)	-4 (9)
C (27)	77 (8)	75 (7)	155 (10)	-48 (7)	-31 (7)	16 (6)
C (28)	107 (10)	78 (8)	246 (16)	-10 (9)	-50 (11)	25 (7)
C (29)	103 (10)	86 (8)	222 (15)	-38 (9)	-49 (10)	15 (7)
C (30)	87 (8)	87 (7)	150 (10)	-51 (7)	-23 (7)	21 (6)
C (31)	120 (4)	109 (4)	139 (5)	-19 (4)	4 (4)	22 (4)
C (32)	120 (4)	109 (4)	139 (5)	-19 (4)	4 (4)	22 (4)
C (33)	74 (6)	61 (5)	71 (6)	-17 (5)	37 (5)	4 (4)
C (34)	62 (6)	47 (5)	51 (5)	-12 (4)	35 (4)	9 (4)
C (35)	33 (5)	81 (6)	62 (5)	-3 (4)	20 (4)	2 (4)
C (36)	40 (5)	102 (7)	74 (6)	0 (6)	21 (5)	-8 (5)
C (37)	48 (5)	59 (5)	59 (5)	-7 (4)	22 (4)	7 (4)
C (38)	68 (6)	59 (5)	68 (6)	3 (4)	12 (5)	13 (5)
C (39)	33 (5)	66 (5)	76 (6)	7 (5)	36 (4)	2 (4)
C (40)	39 (5)	66 (5)	69 (6)	0 (5)	18 (5)	2 (4)
C (41)	36 (6)	105 (7)	120 (8)	-33 (7)	26 (6)	2 (5)
C (42)	62 (6)	80 (6)	68 (6)	-17 (5)	-4 (5)	-6 (5)
N (1)	105 (4)	105 (4)	112 (4)	1 (4)	6 (4)	5 (4)
N (2)	125 (5)	119 (5)	130 (5)	-17 (4)	-11 (4)	5 (4)
N (3)	155 (3)	155 (3)	156 (3)	-8 (2)	14 (2)	5 (2)

N(4)	155 (3)	155 (3)	156 (3)	-8 (2)	14 (2)	5 (2)
N(5)	155 (3)	155 (3)	156 (3)	-8 (2)	14 (2)	5 (2)
N(6)	155 (3)	155 (3)	156 (3)	-8 (2)	14 (2)	5 (2)
N(7)	135 (3)	126 (2)	123 (2)	0 (2)	33 (2)	-21 (2)
N(8)	135 (3)	126 (2)	123 (2)	0 (2)	33 (2)	-21 (2)
N(9)	135 (3)	126 (2)	123 (2)	0 (2)	33 (2)	-21 (2)
N(10)	135 (3)	126 (2)	123 (2)	0 (2)	33 (2)	-21 (2)
N(11)	76 (4)	95 (4)	80 (4)	-11 (3)	28 (3)	1 (3)
N(12)	70 (4)	85 (4)	78 (4)	-9 (3)	13 (3)	-9 (3)
N(13)	54 (3)	71 (3)	60 (3)	-4 (3)	18 (3)	2 (3)
N(14)	94 (4)	125 (4)	101 (4)	-25 (4)	28 (4)	2 (4)
N(15)	84 (4)	107 (4)	92 (4)	-19 (4)	21 (4)	7 (3)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C49 H66 N15 O7 S4

		C(37)-C(38)	1.406(10)
		C(37)-C(40)	1.519(10)
O(1)-C(14)	1.359(8)		
O(1)-C(13)	1.461(8)		
O(2)-C(24)	1.367(11)	C(38)-C(39)	1.379(10)
O(2)-C(23)	1.444(9)	C(40)-N(13)	1.307(9)
O(3)-C(34)	1.354(8)	C(40)-N(11)	1.362(9)
O(3)-C(33)	1.460(8)	C(41)-N(12)	1.314(11)
C(1)-C(2)	1.404(10)	C(41)-N(11)	1.333(11)
C(1)-C(6)	1.416(10)	C(41)-N(14)	1.367(10)
C(1)-C(7)	1.496(10)	C(42)-N(15)	1.309(9)
C(2)-C(3)	1.393(9)	C(42)-N(13)	1.342(10)
C(2)-C(13)	1.516(10)	C(42)-N(12)	1.370(10)
C(3)-C(4)	1.428(10)	S(30A)-O(30)	1.501(5)
C(3)-C(9)	1.491(10)	S(30A)-C(30A)	1.692(5)
C(4)-C(5)	1.372(10)	S(30A)-C(30B)	1.699(5)
C(4)-C(33)	1.547(10)	S(40)-O(40)	1.550(4)
C(5)-C(6)	1.405(10)	S(40)-C(40B)	1.699(5)
C(5)-C(11)	1.497(11)	S(40)-C(40A)	1.700(5)
C(6)-C(23)	1.472(10)	S(50)-O(50)	1.550(5)
C(7)-C(8)	1.549(11)	S(50)-C(50A)	1.698(5)
C(9)-C(10)	1.541(10)	S(50)-C(50B)	1.702(5)
C(11)-C(12)	1.521(12)	S(10A)-O(10)	1.491(5)
C(14)-C(19)	1.359(10)	S(10A)-C(10B)	1.686(5)
C(14)-C(15)	1.378(10)	S(10A)-C(10A)	1.693(5)
C(15)-C(16)	1.357(11)	S(20A)-O(20)	1.499(5)
C(16)-C(17)	1.346(11)	S(20A)-C(20A)	1.693(5)
C(17)-C(18)	1.370(11)	S(20A)-C(20B)	1.697(5)
C(17)-C(20)	1.493(12)		
C(18)-C(19)	1.351(10)	C(14)-O(1)-C(13)	118.2(5)
C(20)-N(8)	1.320(11)	C(24)-O(2)-C(23)	116.8(7)
C(20)-N(6)	1.331(13)	C(34)-O(3)-C(33)	118.3(6)
C(21)-N(7)	1.277(14)	C(2)-C(1)-C(6)	119.6(7)
C(21)-N(10)	1.325(13)	C(2)-C(1)-C(7)	120.4(7)
C(21)-N(8)	1.370(14)	C(6)-C(1)-C(7)	119.8(7)
C(22)-N(7)	1.235(13)	C(3)-C(2)-C(1)	121.9(7)
C(22)-N(9)	1.370(14)	C(3)-C(2)-C(13)	117.4(7)
C(22)-N(6)	1.491(15)	C(1)-C(2)-C(13)	120.5(7)
C(24)-C(29)	1.333(14)	C(2)-C(3)-C(4)	116.9(7)
C(24)-C(25)	1.350(13)	C(2)-C(3)-C(9)	121.9(7)
C(25)-C(26)	1.412(16)	C(4)-C(3)-C(9)	121.1(6)
C(26)-C(27)	1.380(15)	C(5)-C(4)-C(3)	122.4(6)
C(27)-C(28)	1.373(14)	C(5)-C(4)-C(33)	119.9(7)
C(27)-C(30)	1.486(14)	C(3)-C(4)-C(33)	117.6(7)
C(28)-C(29)	1.367(15)	C(4)-C(5)-C(6)	120.0(7)
C(30)-N(1)	1.312(11)	C(4)-C(5)-C(11)	121.4(7)
C(30)-N(3)	1.321(13)	C(6)-C(5)-C(11)	118.7(7)
C(31)-N(4)	1.313(14)	C(5)-C(6)-C(1)	119.2(7)
C(31)-N(2)	1.324(13)	C(5)-C(6)-C(23)	120.2(8)
C(31)-N(1)	1.343(13)	C(1)-C(6)-C(23)	120.5(7)
C(32)-N(3)	1.347(14)	C(1)-C(7)-C(8)	111.0(7)
C(32)-N(2)	1.375(13)	C(3)-C(9)-C(10)	109.9(5)
C(32)-N(5)	1.448(13)	C(5)-C(11)-C(12)	114.6(7)
C(34)-C(39)	1.338(10)	O(1)-C(13)-C(2)	106.1(5)
C(34)-C(35)	1.364(10)	C(19)-C(14)-O(1)	125.7(7)
C(35)-C(36)	1.407(10)	C(19)-C(14)-C(15)	119.2(7)
C(36)-C(37)	1.356(10)	O(1)-C(14)-C(15)	115.0(7)

C(16)-C(15)-C(14)	120.2(8)	C(34)-C(35)-C(36)	117.7(7)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(8)	C(37)-C(36)-C(35)	121.1(7)
C(16)-C(17)-C(18)	118.6(8)	C(36)-C(37)-C(38)	119.9(7)
C(16)-C(17)-C(20)	119.5(8)	C(36)-C(37)-C(40)	122.8(7)
C(18)-C(17)-C(20)	121.9(9)	C(38)-C(37)-C(40)	117.2(7)
C(19)-C(18)-C(17)	121.8(8)	C(39)-C(38)-C(37)	117.8(7)
C(18)-C(19)-C(14)	119.4(7)	C(34)-C(39)-C(38)	121.8(7)
N(8)-C(20)-N(6)	124.4(10)	N(13)-C(40)-N(11)	125.8(7)
N(8)-C(20)-C(17)	119.3(9)	N(13)-C(40)-C(37)	118.9(7)
N(6)-C(20)-C(17)	116.0(9)	N(11)-C(40)-C(37)	115.3(8)
N(7)-C(21)-N(10)	118.9(13)	N(12)-C(41)-N(11)	129.9(8)
N(7)-C(21)-N(8)	125.3(13)	N(12)-C(41)-N(14)	116.0(9)
N(10)-C(21)-N(8)	115.5(13)	N(11)-C(41)-N(14)	114.0(9)
N(7)-C(22)-N(9)	123.9(13)	N(15)-C(42)-N(13)	118.0(8)
N(7)-C(22)-N(6)	124.6(13)	N(15)-C(42)-N(12)	116.3(9)
N(9)-C(22)-N(6)	110.8(12)	N(13)-C(42)-N(12)	125.6(8)
O(2)-C(23)-C(6)	107.8(6)	C(30)-N(1)-C(31)	113.9(10)
C(29)-C(24)-C(25)	119.3(10)	C(31)-N(2)-C(32)	112.3(11)
C(29)-C(24)-O(2)	126.2(10)	C(30)-N(3)-C(32)	109.6(11)
C(25)-C(24)-O(2)	114.4(10)	C(20)-N(6)-C(22)	111.0(11)
C(24)-C(25)-C(26)	121.2(10)	C(22)-N(7)-C(21)	117.5(13)
C(27)-C(26)-C(25)	119.7(10)	C(20)-N(8)-C(21)	116.0(10)
C(28)-C(27)-C(26)	116.0(10)	C(41)-N(11)-C(40)	111.9(7)
C(28)-C(27)-C(30)	121.4(10)	C(41)-N(12)-C(42)	111.2(8)
C(26)-C(27)-C(30)	122.5(10)	C(40)-N(13)-C(42)	115.3(7)
C(29)-C(28)-C(27)	123.5(10)	O(30)-S(30A)-C(30A)	105(3)
C(24)-C(29)-C(28)	120.3(11)	O(30)-S(30A)-C(30B)	116(3)
N(1)-C(30)-N(3)	129.3(11)	C(30A)-S(30A)-C(30B)	108.1(12)
N(1)-C(30)-C(27)	115.2(9)	O(40)-S(40)-C(40B)	127(3)
N(3)-C(30)-C(27)	114.5(10)	O(40)-S(40)-C(40A)	100.4(4)
N(4)-C(31)-N(2)	118.3(12)	C(40B)-S(40)-C(40A)	132(3)
N(4)-C(31)-N(1)	116.0(12)	O(50)-S(50)-C(50A)	110.8(14)
N(2)-C(31)-N(1)	125.6(12)	O(50)-S(50)-C(50B)	107.8(16)
N(3)-C(32)-N(2)	127.7(11)	C(50A)-S(50)-C(50B)	106.7(19)
N(3)-C(32)-N(5)	113.0(12)	O(10)-S(10A)-C(10B)	123.7(10)
N(2)-C(32)-N(5)	116.0(11)	O(10)-S(10A)-C(10A)	104.1(10)
O(3)-C(33)-C(4)	104.7(6)	C(10B)-S(10A)-C(10A)	113.3(12)
C(39)-C(34)-O(3)	115.8(7)	O(20)-S(20A)-C(20A)	93.9(9)
C(39)-C(34)-C(35)	121.7(7)	O(20)-S(20A)-C(20B)	97.0(10)
O(3)-C(34)-C(35)	122.5(7)	C(20A)-S(20A)-C(20B)	95.5(10)

Table 6. Torsion angles [°] for C49 H66 N15 O7 S4.

C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.2 (2)	O(2)-C(24)-C(25)-C(26)	177.2 (7)
C(7)-C(1)-C(2)-C(3)	174.6 (6)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	0.1 (2)
C(6)-C(1)-C(2)-C(13)	-176.1 (5)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-0.3 (5)
C(7)-C(1)-C(2)-C(13)	-1.2 (7)	C(25)-C(26)-C(27)-C(30)	-177.0 (10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.1 (2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	0.5 (7)
C(13)-C(2)-C(3)-C(4)	176.1 (5)	C(30)-C(27)-C(28)-C(29)	177.3 (10)
C(1)-C(2)-C(3)-C(9)	177.5 (5)	C(25)-C(24)-C(29)-C(28)	0.3 (5)
C(13)-C(2)-C(3)-C(9)	-6.5 (6)	O(2)-C(24)-C(29)-C(28)	-176.7 (9)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-0.4 (5)	C(27)-C(28)-C(29)-C(24)	-0.5 (7)
C(9)-C(3)-C(4)-C(5)	-177.8 (6)	C(28)-C(27)-C(30)-N(1)	179.6 (8)
C(2)-C(3)-C(4)-C(33)	-176.8 (5)	C(26)-C(27)-C(30)-N(1)	-3.8 (14)
C(9)-C(3)-C(4)-C(33)	5.8 (7)	C(28)-C(27)-C(30)-N(3)	-10.6 (15)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.8 (6)	C(26)-C(27)-C(30)-N(3)	166.0 (9)
C(33)-C(4)-C(5)-C(6)	177.1 (5)	C(34)-O(3)-C(33)-C(4)	167.6 (6)
C(3)-C(4)-C(5)-C(11)	-179.6 (6)	C(5)-C(4)-C(33)-O(3)	-87.7 (6)
C(33)-C(4)-C(5)-C(11)	-3.3 (8)	C(3)-C(4)-C(33)-O(3)	88.8 (6)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-1.0 (6)	C(33)-O(3)-C(34)-C(39)	-164.4 (5)
C(11)-C(5)-C(6)-C(1)	179.4 (5)	C(33)-O(3)-C(34)-C(35)	15.8 (7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(23)	175.1 (6)	C(39)-C(34)-C(35)-C(36)	0.0 (2)
C(11)-C(5)-C(6)-C(23)	-4.5 (8)	O(3)-C(34)-C(35)-C(36)	179.9 (5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	0.7 (4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-0.2 (2)
C(7)-C(1)-C(6)-C(5)	-174.2 (6)	C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	0.6 (5)
C(2)-C(1)-C(6)-C(23)	-175.3 (5)	C(35)-C(36)-C(37)-C(40)	176.8 (5)
C(7)-C(1)-C(6)-C(23)	9.8 (7)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-0.8 (6)
C(2)-C(1)-C(7)-C(8)	90.1 (7)	C(40)-C(37)-C(38)-C(39)	-177.2 (5)
C(6)-C(1)-C(7)-C(8)	-95.0 (7)	O(3)-C(34)-C(39)-C(38)	179.8 (5)
C(2)-C(3)-C(9)-C(10)	-88.0 (6)	C(35)-C(34)-C(39)-C(38)	-0.3 (5)
C(4)-C(3)-C(9)-C(10)	89.3 (7)	C(37)-C(38)-C(39)-C(34)	0.7 (6)
C(4)-C(5)-C(11)-C(12)	-86.9 (8)	C(36)-C(37)-C(40)-N(13)	-160.5 (6)
C(6)-C(5)-C(11)-C(12)	92.7 (8)	C(38)-C(37)-C(40)-N(13)	15.8 (9)
C(14)-O(1)-C(13)-C(2)	-168.7 (6)	C(36)-C(37)-C(40)-N(11)	21.8 (8)
C(3)-C(2)-C(13)-O(1)	-90.9 (5)	C(38)-C(37)-C(40)-N(11)	-161.9 (6)
C(1)-C(2)-C(13)-O(1)	85.2 (5)	N(3)-C(30)-N(1)-C(31)	9.5 (19)
C(13)-O(1)-C(14)-C(19)	-9.4 (8)	C(27)-C(30)-N(1)-C(31)	177.5 (10)
C(13)-O(1)-C(14)-C(15)	168.2 (5)	N(4)-C(31)-N(1)-C(30)	177.0 (11)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.3 (2)	N(2)-C(31)-N(1)-C(30)	0.2 (18)
O(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-178.0 (5)	N(4)-C(31)-N(2)-C(32)	-178.4 (11)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.3 (2)	N(1)-C(31)-N(2)-C(32)	-1.7 (18)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.0 (5)	N(3)-C(32)-N(2)-C(31)	-5.7 (19)
C(15)-C(16)-C(17)-C(20)	179.9 (6)	N(5)-C(32)-N(2)-C(31)	-163.5 (11)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	1.8 (7)	N(1)-C(30)-N(3)-C(32)	-15.1 (19)
C(20)-C(17)-C(18)-C(19)	-179.2 (7)	C(27)-C(30)-N(3)-C(32)	176.9 (10)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	-1.8 (7)	N(2)-C(32)-N(3)-C(30)	12.8 (19)
O(1)-C(14)-C(19)-C(18)	178.5 (6)	N(5)-C(32)-N(3)-C(30)	171.2 (10)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	1.0 (5)	N(8)-C(20)-N(6)-C(22)	9.7 (15)
C(16)-C(17)-C(20)-N(8)	-6.1 (11)	C(17)-C(20)-N(6)-C(22)	-176.1 (8)
C(18)-C(17)-C(20)-N(8)	174.8 (7)	N(7)-C(22)-N(6)-C(20)	-13.2 (18)
C(16)-C(17)-C(20)-N(6)	179.3 (7)	N(9)-C(22)-N(6)-C(20)	176.1 (10)
C(18)-C(17)-C(20)-N(6)	0.3 (11)	N(9)-C(22)-N(7)-C(21)	177.5 (12)
C(24)-O(2)-C(23)-C(6)	170.9 (7)	N(6)-C(22)-N(7)-C(21)	8 (2)
C(5)-C(6)-C(23)-O(2)	88.9 (7)	N(10)-C(21)-N(7)-C(22)	174.4 (11)
C(1)-C(6)-C(23)-O(2)	-95.1 (7)	N(8)-C(21)-N(7)-C(22)	1 (2)
C(23)-O(2)-C(24)-C(29)	-15.4 (11)	N(6)-C(20)-N(8)-C(21)	-2.3 (16)
C(23)-O(2)-C(24)-C(25)	167.5 (6)	C(17)-C(20)-N(8)-C(21)	-176.3 (9)
C(29)-C(24)-C(25)-C(26)	-0.1 (2)	N(7)-C(21)-N(8)-C(20)	-4.4 (19)

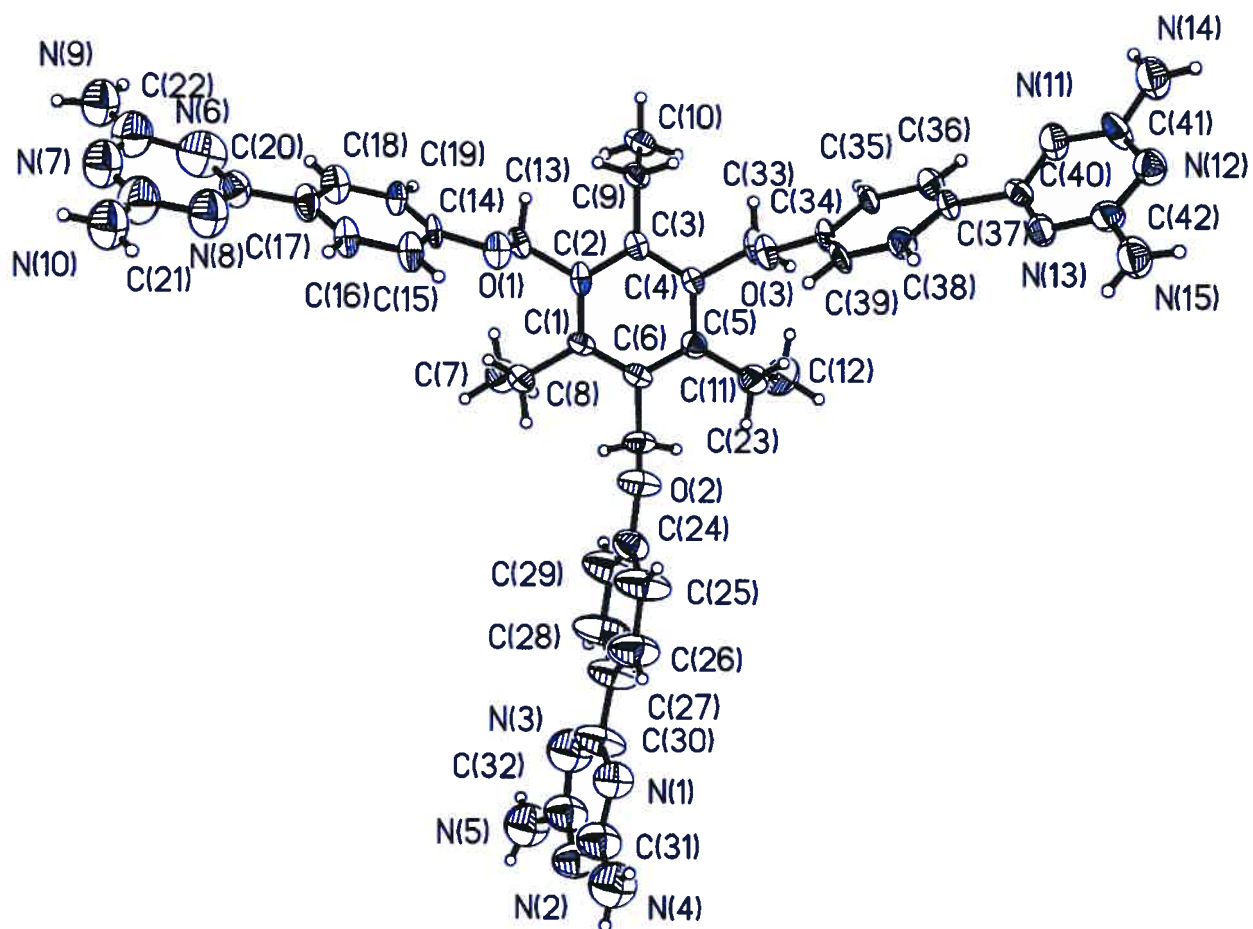
N(10)-C(21)-N(8)-C(20)	-177.7(9)	N(15)-C(42)-N(12)-C(41)	-179.1(8)
N(12)-C(41)-N(11)-C(40)	5.1(14)	N(13)-C(42)-N(12)-C(41)	3.8(12)
N(14)-C(41)-N(11)-C(40)	-178.0(8)	N(11)-C(40)-N(13)-C(42)	-2.5(11)
N(13)-C(40)-N(11)-C(41)	0.2(11)	C(37)-C(40)-N(13)-C(42)	-180.0(6)
C(37)-C(40)-N(11)-C(41)	177.7(7)	N(15)-C(42)-N(13)-C(40)	-176.8(7)
N(11)-C(41)-N(12)-C(42)	-6.9(14)	N(12)-C(42)-N(13)-C(40)	0.3(12)
N(14)-C(41)-N(12)-C(42)	176.3(8)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C49 H66 N15 O7 S4.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
N(4)-H(4A)	N(13)#1	0.86	2.24	3.093(13)	173.6
N(4)-H(4B)	O(20)#1	0.86	2.18	2.997(18)	159.3
N(5)-H(5B)	O(50)	0.86	2.26	3.084(19)	161.0
N(9)-H(9A)	N(7)#2	0.86	2.20	3.036(14)	163.6
N(9)-H(9B)	N(12)#3	0.86	2.70	3.329(11)	131.3
N(14)-H(14A)	N(12)#4	0.86	2.23	3.070(11)	166.3
N(14)-H(14B)	N(10)#3	0.86	2.57	3.338(12)	149.1
N(15)-H(15A)	N(2)#1	0.86	2.13	2.969(13)	164.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1, -y+1, -z #2 -x+1, -y, -z+1 #3 -x+3/2, y+1/2, -z+1/2
 #4 -x+2, -y, -z



ORTEP view of the C₄₉ H₆₆ N₁₅ O₇ S₄ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.

SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.

SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.

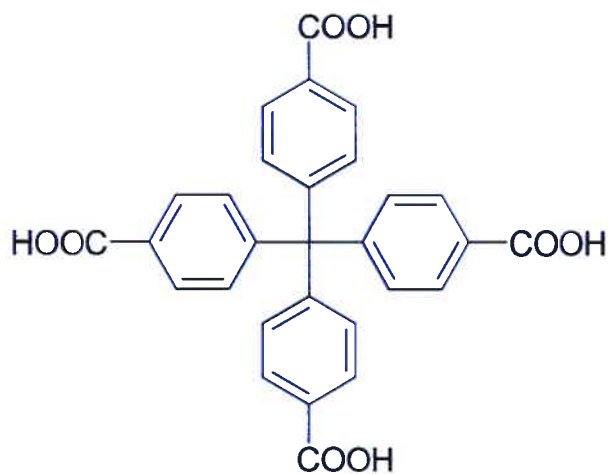
XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C₂₉ H₂₀ O₁₀ COMPOUND (JIW428)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₂₉ H₂₀ O₁₀.

Identification code	JIW428
Empirical formula	C ₂₉ H ₂₀ O ₁₀
Formula weight	528.45
Temperature	223 (2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	P42/n
Unit cell dimensions	a = 13.084 (8) Å α = 90° b = 13.084 (8) Å β = 90° c = 8.153 (4) Å γ = 90°
Volume	1395.7 (14) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.257 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.811 mm ⁻¹
F(000)	548
Crystal size	0.1 x 0.1 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.38 to 55.61°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -8 ≤ l ≤ 7
Reflections collected	11348
Independent reflections	895 [R _{int} = 0.1658]
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	895 / 27 / 96
Goodness-of-fit on F ²	0.862
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0920, wR ₂ = 0.2329
R indices (all data)	R ₁ = 0.1962, wR ₂ = 0.2827
Extinction coefficient	0.052 (8)
Largest diff. peak and hole	0.236 and -0.254 e/Å ³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C29 H20 O10.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	7500	7500	12500	84 (5)
C(2)	8133 (8)	6795 (8)	11290 (9)	80 (3)
C(3)	9118 (8)	7088 (8)	10871 (10)	92 (4)
C(4)	9631 (9)	6566 (8)	9536 (10)	98 (4)
C(5)	9127 (7)	5814 (8)	8680 (9)	88 (3)
C(6)	8144 (8)	5518 (8)	9207 (10)	89 (3)
C(7)	7648 (9)	6019 (8)	10492 (9)	87 (4)
C(8)	9551 (13)	5350 (12)	7194 (12)	97 (4)
O(9)	9018 (6)	4693 (7)	6368 (8)	113 (4)
O(10)	10381 (7)	5676 (7)	6705 (8)	114 (3)
O(11)	12500	7500	10360 (50)	216 (8)
C(11)	12500	7500	11860 (90)	310 (20)
C(12)	12500	7500	9230 (50)	169 (10)
C(13)	12570 (30)	6810 (30)	8280 (50)	179 (12)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C29 H20 O10.

	x	y	z	U_{eq}
H(3)	9444	7611	11437	111
H(4)	10299	6739	9260	118
H(6)	7819	4976	8686	107
H(7)	6992	5824	10801	105
H(1)	9371	4451	5633	170

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C₂₉ H₂₀ O₁₀.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	112 (8)	112 (8)	28 (8)	0	0	0
C (2)	99 (7)	110 (8)	31 (5)	7 (5)	-4 (5)	-8 (6)
C (3)	106 (8)	116 (9)	55 (6)	-10 (5)	8 (5)	-1 (7)
C (4)	110 (9)	136 (11)	48 (5)	-19 (5)	11 (6)	-5 (7)
C (5)	85 (8)	136 (10)	42 (5)	-3 (5)	4 (5)	13 (6)
C (6)	118 (8)	93 (8)	56 (6)	4 (5)	4 (5)	-3 (6)
C (7)	120 (9)	115 (9)	27 (5)	-4 (4)	8 (6)	-9 (6)
C (8)	111 (11)	120 (10)	61 (7)	-12 (7)	8 (7)	7 (8)
O (9)	146 (7)	132 (7)	61 (4)	-31 (5)	11 (4)	-10 (6)
O (10)	134 (7)	149 (8)	59 (4)	-8 (4)	18 (5)	12 (6)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C29 H20 O10

C(1)-C(2)#1	1.585(10)	C(2)-C(3)-C(4)	119.0(10)
C(1)-C(2)#2	1.585(10)	C(5)-C(4)-C(3)	119.7(11)
C(1)-C(2)	1.585(10)	C(4)-C(5)-C(6)	118.6(9)
C(1)-C(2)#3	1.585(10)	C(4)-C(5)-C(8)	122.4(11)
C(2)-C(7)	1.363(12)	C(6)-C(5)-C(8)	119.0(11)
C(2)-C(3)	1.387(12)	C(7)-C(6)-C(5)	121.7(10)
C(3)-C(4)	1.449(10)	C(2)-C(7)-C(6)	119.4(11)
C(4)-C(5)	1.375(12)	O(10)-C(8)-O(9)	122.4(10)
C(5)-C(6)	1.410(11)	O(10)-C(8)-C(5)	117.2(14)
C(5)-C(8)	1.464(13)	O(9)-C(8)-C(5)	120.1(13)
C(6)-C(7)	1.395(10)	C(12)-O(11)-C(11)	180.00(8)
C(8)-O(10)	1.233(16)	C(12)-O(11)-C(13)	28.1(11)
C(8)-O(9)	1.296(17)	C(11)-O(11)-C(13)	151.9(11)
O(11)-C(12)	0.93(3)	C(12)-O(11)-C(13)#4	28.1(11)
O(11)-C(11)	1.22(4)	C(11)-O(11)-C(13)#4	151.9(11)
O(11)-C(13)	1.93(3)	C(13)-O(11)-C(13)#4	56(2)
O(11)-C(13)#4	1.93(3)	O(11)-C(11)-C(13)#5	141.8(18)
C(11)-C(13)#5	1.47(5)	O(11)-C(11)-C(13)#6	141.8(18)
C(11)-C(13)#6	1.47(5)	C(13)#5-C(11)-C(13)#6	76(4)
C(11)-C(12)#5	1.93(5)	O(11)-C(11)-C(12)#5	180.00(4)
C(12)-C(13)	1.19(3)	C(13)#5-C(11)-C(12)#5	38.2(18)
C(12)-C(13)#4	1.19(3)	C(13)#6-C(11)-C(12)#5	38.2(18)
C(12)-C(11)#7	1.93(5)	O(11)-C(12)-C(13)	130(2)
C(13)-C(11)#7	1.47(5)	O(11)-C(12)-C(13)#4	130(2)
C(13)-C(13)#4	1.82(7)	C(13)-C(12)-C(13)#4	99(4)
		O(11)-C(12)-C(11)#7	180.00(3)
C(2)#1-C(1)-C(2)#2	112.8(3)	C(13)-C(12)-C(11)#7	50(2)
C(2)#1-C(1)-C(2)	112.8(3)	C(13)#4-C(12)-C(11)#7	50(2)
C(2)#2-C(1)-C(2)	103.0(6)	C(12)-C(13)-C(11)#7	92(3)
C(2)#1-C(1)-C(2)#3	103.0(6)	C(12)-C(13)-C(13)#4	40(2)
C(2)#2-C(1)-C(2)#3	112.8(3)	C(11)#7-C(13)-C(13)#4	51.8(18)
C(2)-C(1)-C(2)#3	112.8(3)	C(12)-C(13)-O(11)	21.5(12)
C(7)-C(2)-C(3)	121.4(10)	C(11)#7-C(13)-O(11)	114(2)
C(7)-C(2)-C(1)	119.2(9)	C(13)#4-C(13)-O(11)	61.9(11)
C(3)-C(2)-C(1)	118.6(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y+3/2, x, -z+5/2	#2 -x+3/2, -y+3/2, z	#3 y, -x+3/2, -z+5/2
#4 -x+5/2, -y+3/2, z	#5 -y+2, x-1/2, z+1/2	#6 y+1/2, -x+2, z+1/2
#7 -y+2, x-1/2, z-1/2		

Table 6. Torsion angles [°] for C29 H20 O10.

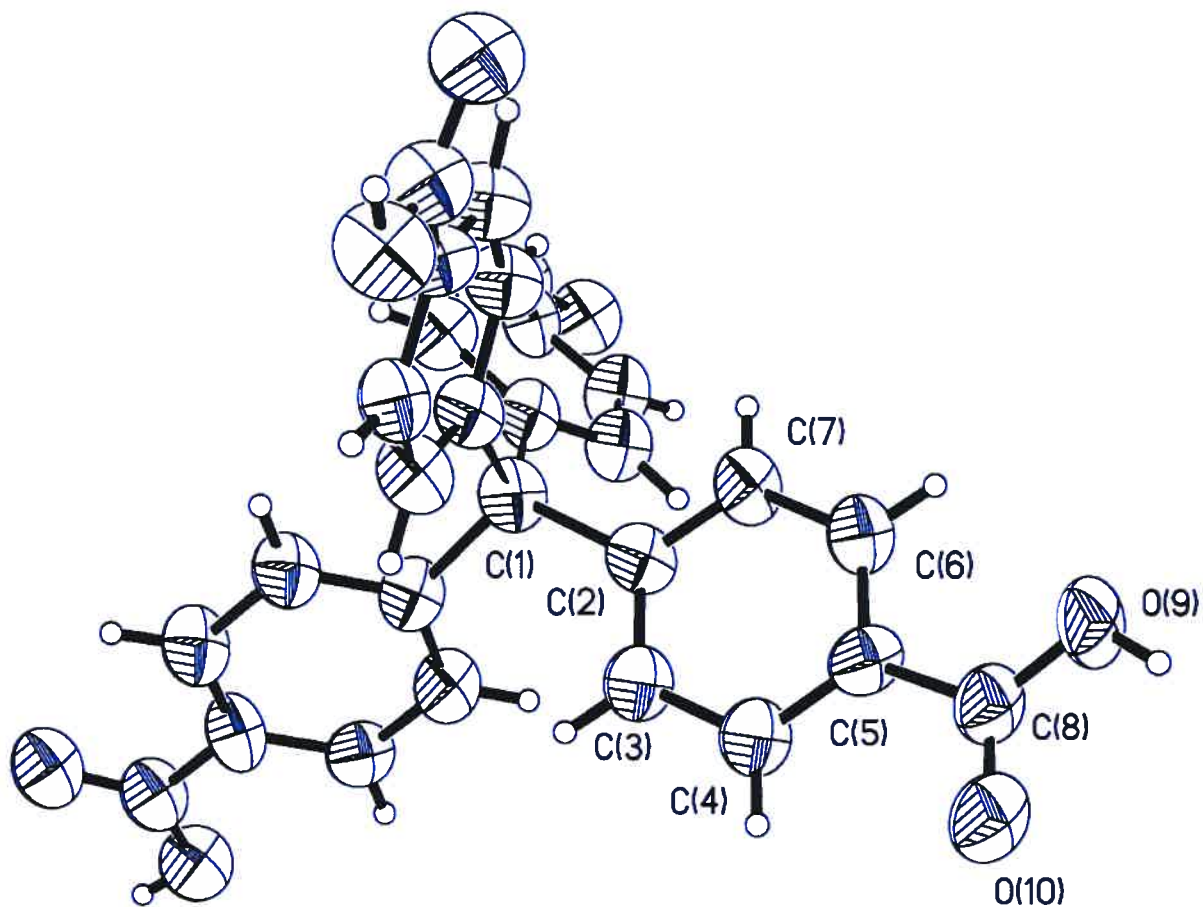
C(2)#1-C(1)-C(2)-C(7)	162.8(8)	C(13)#4-O(11)-C(11)-C(13)#90.00(9)
C(2)#2-C(1)-C(2)-C(7)	-75.2(6)	C(12)-O(11)-C(11)-C(12)#5 0(100)
C(2)#3-C(1)-C(2)-C(7)	46.7(5)	C(13)-O(11)-C(11)-C(12)#5 -6(100)
C(2)#1-C(1)-C(2)-C(3)	-27.6(7)	C(13)#4-O(11)-C(11)-C(12)174(100)
C(2)#2-C(1)-C(2)-C(3)	94.3(7)	C(11)-O(11)-C(12)-C(13) 0(100)
C(2)#3-C(1)-C(2)-C(3)	-143.8(9)	C(13)#4-O(11)-C(12)-C(13)180.00(6)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	1.1(12)	C(11)-O(11)-C(12)-C(13)#4 0(100)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-168.2(6)	C(13)-O(11)-C(12)-C(13)#4180.00(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.9(11)	C(11)-O(11)-C(12)-C(11)#7 0(100)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-4.6(13)	C(13)-O(11)-C(12)-C(11)#7 6(100)
C(3)-C(4)-C(5)-C(8)	172.1(8)	C(13)#4-O(11)-C(12)-C(11)-174(100)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	4.7(14)	O(11)-C(12)-C(13)-C(11)#7180.00(2)
C(8)-C(5)-C(6)-C(7)	-172.1(9)	C(13)#4-C(12)-C(13)-C(11)#70.000(14)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	-1.1(13)	O(11)-C(12)-C(13)-C(13)#4180.00(4)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	168.1(7)	C(11)#7-C(12)-C(13)-C(13)#40.00(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	-1.8(14)	C(13)#4-C(12)-C(13)-O(11)180.00(5)
C(4)-C(5)-C(8)-O(10)	-1.6(16)	C(11)#7-C(12)-C(13)-O(11)180.00(5)
C(6)-C(5)-C(8)-O(10)	175.1(11)	C(11)-O(11)-C(13)-C(12) 180.00(6)
C(4)-C(5)-C(8)-O(9)	-175.4(10)	C(13)#4-O(11)-C(13)-C(12) 0.00(3)
C(6)-C(5)-C(8)-O(9)	1.3(15)	C(12)-O(11)-C(13)-C(11)#7 0.00(3)
C(12)-O(11)-C(11)-C(13)#5 0(100)		C(11)-O(11)-C(13)-C(11)#7180.000(17)
C(13)-O(11)-C(11)-C(13)#5 90.00(9)		C(13)#4-O(11)-C(13)-C(11)#70.000(11)
C(13)#4-O(11)-C(11)-C(13)-90.00(3)		C(12)-O(11)-C(13)-C(13)#4 0.00(5)
C(12)-O(11)-C(11)-C(13)#6 0(100)		C(11)-O(11)-C(13)-C(13)#4180.00(3)
C(13)-O(11)-C(11)-C(13)#6-90.00(3)		

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C29 H20 O10.

D-H	. .A	d(D-H)	d(H. .A)	d(D. .A)	<DHA
O(9)-H(1)	O(10)#8	0.82	1.94	2.670(8)	147.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -y+3/2, x, -z+5/2	#2 -x+3/2, -y+3/2, z	#3 y, -x+3/2, -z+5/2
#4 -x+5/2, -y+3/2,	#5 -y+2, x-1/2, z+1/2	#6 y+1/2, -x+2, z+1/2
#7 -y+2, x-1/2, z-1/2	#8 -x+2, -y+1, -z+1	



ORTEP view of the C₂₉ H₂₀ O₁₀ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

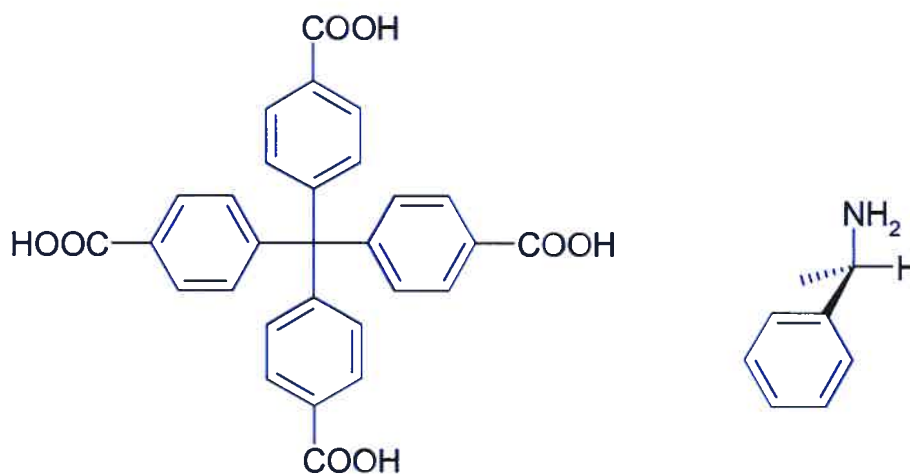
- Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C39 H37 O9 N1 S1 COMPOUND (JIW568)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₉ H₃₇ O₉ N₁ S₁.

Identification code	JIW568	
Empirical formula	C ₃₉ H ₃₇ O ₉ N ₁ S ₁	
Formula weight	447.53	
Temperature	223(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 18.379(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 25.169(3) Å	$\beta = 133.901(3)^\circ$
	c = 13.0686(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	4355.9(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	0.682 Mg/m ³ (without solvent)	
Absorption coefficient	0.816 mm ⁻¹	
F(000)	948	
Crystal size	0.40 x 0.40 x 0.30 mm	
Theta range for data collection	3.51 to 63.82°	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -28 ≤ k ≤ 29, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	27701	
Independent reflections	6752 [R _{int} = 0.0805]	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7919 and 0.7362	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6752 / 82 / 292	
Goodness-of-fit on F ²	0.686	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0551, wR ₂ = 0.1296	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1309, wR ₂ = 0.1428	
Absolute structure parameter	0.4(2)	

Largest diff. peak and hole 0.099 and -0.108 e/Å³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C39 H37 O9 N1 S1.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	Occ.	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1	5000	3207(2)	0	78(1)
C(10)	1	5226(3)	3566(1)	1113(5)	88(1)
C(11)	1	4416(3)	3924(2)	658(4)	120(1)
C(12)	1	4621(4)	4308(2)	1573(6)	134(2)
C(13)	1	5571(4)	4360(2)	2947(5)	110(1)
C(14)	1	6283(3)	4021(2)	3380(4)	108(1)
C(15)	1	6104(3)	3628(2)	2492(5)	123(1)
C(16)	1	5727(5)	4767(2)	3928(6)	122(2)
O(10)	1	6574(3)	4823(1)	5083(4)	176(2)
O(11)	1	5009(3)	5065(1)	3460(4)	144(1)
C(20)	1	5902(3)	2815(1)	651(4)	96(1)
C(21)	1	6219(3)	2466(2)	1745(5)	106(1)
C(22)	1	6964(3)	2102(1)	2285(4)	102(1)
C(23)	1	7421(3)	2078(2)	1794(5)	101(1)
C(24)	1	7116(4)	2429(2)	746(5)	122(1)
C(25)	1	6337(4)	2772(2)	135(4)	115(1)
C(26)	1	8249(4)	1683(2)	2449(6)	127(2)
O(20)	1	8698(2)	1657(1)	2067(4)	159(1)
O(21)	1	8461(2)	1366(1)	3376(3)	123(1)
N(30)	1	9537(2)	1152(1)	6210(3)	117(1)
C(31)	1	9727(5)	1066(3)	8194(7)	209(3)
C(30)	1	9038(5)	1199(2)	6734(7)	156(2)
C(32)	1	8532(6)	1790(3)	6265(8)	221(3)
C(33)	1	7580(6)	1836(4)	5773(9)	308(4)
C(34)	1	7144(9)	2332(4)	5489(16)	372(6)
C(35)	1	7639(8)	2792(4)	5670(13)	360(6)
C(36)	1	8599(9)	2725(4)	6207(15)	414(7)
C(37)	1	9044(7)	2238(3)	6456(11)	266(4)
S(40)	0.413(8)	7728(4)	5158(2)	8529(6)	225(4)
S(41)	0.587(8)	8515(7)	5416(3)	8757(8)	423(5)
O(40)	1	6708(3)	5263(1)	7076(4)	150(1)
C(41)	1	7990(6)	4500(3)	8793(8)	277(3)
C(42)	1	7671(6)	5369(4)	9711(8)	321(5)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C39 H37 O9 N1 S1.

	Occ.	x	y	z	U _{eq}
H(11)	1	3762	3891	-252	144
H(12)	1	4104	4544	1264	160
H(14)	1	6924	4046	4310	129
H(15)	1	6629	3386	2868	148
H(21)	1	5918	2485	2102	128
H(22)	1	7163	1866	2999	122
H(24)	1	7456	2430	446	146
H(25)	1	6099	2980	-644	138
H(21A)	1	8947	1177	3678	184
H(30A)	1	9095	1237	5283	175
H(30B)	1	9751	816	6327	175
H(30C)	1	10069	1374	6703	175
H(31A)	1	10052	731	8349	314
H(31B)	1	9367	1033	8485	314
H(31C)	1	10235	1342	8747	314
H(30)	1	8482	936	6212	188
H(33)	1	7228	1529	5633	369
H(34)	1	6502	2356	5167	447
H(35)	1	7341	3129	5443	432
H(36)	1	8974	3031	6417	497
H(37)	1	9675	2213	6745	320
H(41A)	1	8131	4382	8238	415
H(41B)	1	7414	4306	8500	415
H(41C)	1	8574	4435	9792	415
H(42A)	1	7599	5753	9655	481
H(42B)	1	8286	5269	10664	481
H(42C)	1	7096	5207	9486	481

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C39 H37 O9 N1 S1.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	57 (3)	67 (3)	68 (3)	0	27 (3)	0
C (10)	79 (3)	57 (2)	95 (3)	-5 (2)	48 (3)	-2 (2)
C (11)	123 (4)	75 (2)	117 (3)	1 (3)	67 (3)	16 (3)
C (12)	142 (4)	83 (3)	150 (4)	-23 (3)	91 (4)	13 (3)
C (13)	94 (3)	77 (3)	102 (3)	-28 (3)	47 (3)	-1 (3)
C (14)	114 (3)	82 (2)	116 (3)	-22 (3)	75 (3)	8 (3)
C (15)	113 (4)	99 (3)	89 (3)	7 (3)	45 (3)	29 (2)
C (16)	108 (4)	93 (3)	130 (4)	-34 (4)	70 (4)	-10 (3)
O (10)	141 (3)	154 (3)	139 (3)	-76 (2)	62 (2)	-6 (2)
O (11)	146 (2)	88 (2)	194 (3)	-48 (2)	117 (2)	-6 (2)
C (20)	113 (3)	69 (2)	85 (3)	-7 (2)	61 (3)	-23 (2)
C (21)	125 (3)	75 (2)	131 (3)	15 (3)	93 (3)	13 (3)
C (22)	94 (3)	52 (2)	125 (3)	5 (2)	64 (3)	7 (2)
C (23)	86 (3)	75 (3)	125 (3)	0 (2)	67 (3)	31 (2)
C (24)	142 (4)	97 (3)	106 (3)	41 (3)	79 (3)	10 (3)
C (25)	139 (4)	89 (3)	104 (3)	45 (2)	80 (3)	40 (3)
C (26)	163 (5)	101 (3)	132 (4)	11 (3)	108 (4)	11 (4)
O (20)	145 (3)	161 (3)	184 (3)	58 (2)	119 (3)	65 (2)
O (21)	134 (2)	86 (2)	127 (2)	13 (2)	83 (2)	34 (2)
N (30)	101 (2)	75 (2)	142 (3)	15 (2)	72 (2)	1 (2)
C (31)	215 (6)	293 (8)	187 (6)	32 (5)	164 (5)	18 (5)
C (30)	209 (5)	143 (4)	194 (6)	0 (4)	169 (5)	2 (4)
C (32)	265 (8)	223 (6)	259 (7)	73 (6)	213 (7)	105 (6)
C (33)	319 (9)	365 (9)	370 (11)	114 (8)	288 (10)	154 (7)
C (34)	409 (10)	457 (14)	372 (13)	202 (14)	317 (12)	292 (10)
C (35)	445 (13)	338 (9)	229 (9)	85 (10)	209 (12)	244 (10)
C (36)	400 (13)	213 (6)	440 (16)	36 (10)	221 (14)	128 (7)
C (37)	343 (9)	180 (6)	329 (9)	-3 (7)	252 (9)	55 (6)
S (40)	214 (6)	242 (6)	214 (6)	-12 (4)	146 (5)	-6 (4)
O (40)	150 (3)	142 (2)	151 (3)	-8 (2)	102 (2)	-7 (2)
C (41)	250 (8)	256 (9)	284 (8)	0 (7)	170 (7)	26 (7)
C (42)	246 (9)	346 (12)	311 (10)	4 (9)	171 (8)	-17 (8)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C39 H37 O9 N1 S1

C(1)-C(10)	1.507(4)	C(15)-C(10)-C(11)	113.9(3)
C(1)-C(10)#1	1.507(4)	C(15)-C(10)-C(1)	128.9(3)
C(1)-C(20)#1	1.577(5)	C(11)-C(10)-C(1)	117.0(3)
C(1)-C(20)	1.577(5)	C(12)-C(11)-C(10)	119.4(4)
C(10)-C(15)	1.358(4)	C(11)-C(12)-C(13)	122.1(4)
C(10)-C(11)	1.468(5)	C(14)-C(13)-C(12)	118.4(4)
C(11)-C(12)	1.372(5)	C(14)-C(13)-C(16)	122.0(5)
C(12)-C(13)	1.394(5)	C(12)-C(13)-C(16)	119.4(5)
C(13)-C(14)	1.319(5)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(4)
C(13)-C(16)	1.504(6)	C(10)-C(15)-C(14)	124.7(4)
C(14)-C(15)	1.378(5)	O(10)-C(16)-O(11)	123.4(5)
C(16)-O(10)	1.209(4)	O(10)-C(16)-C(13)	117.6(5)
C(16)-O(11)	1.248(5)	O(11)-C(16)-C(13)	118.6(5)
C(20)-C(25)	1.362(4)	C(25)-C(20)-C(21)	118.6(4)
C(20)-C(21)	1.414(5)	C(25)-C(20)-C(1)	122.8(4)
C(21)-C(22)	1.369(5)	C(21)-C(20)-C(1)	118.4(4)
C(22)-C(23)	1.367(4)	C(22)-C(21)-C(20)	120.1(4)
C(23)-C(24)	1.380(5)	C(23)-C(22)-C(21)	120.5(4)
C(23)-C(26)	1.492(6)	C(22)-C(23)-C(24)	118.6(4)
C(24)-C(25)	1.360(5)	C(22)-C(23)-C(26)	118.3(5)
C(26)-O(20)	1.228(5)	C(24)-C(23)-C(26)	123.1(5)
C(26)-O(21)	1.266(5)	C(25)-C(24)-C(23)	121.8(4)
N(30)-C(30)	1.481(5)	C(24)-C(25)-C(20)	120.0(4)
C(31)-C(30)	1.416(6)	O(20)-C(26)-O(21)	120.4(6)
C(30)-C(32)	1.631(8)	O(20)-C(26)-C(23)	120.6(5)
C(32)-C(37)	1.377(5)	O(21)-C(26)-C(23)	119.0(5)
C(32)-C(33)	1.389(4)	C(31)-C(30)-N(30)	110.0(5)
C(33)-C(34)	1.387(5)	C(31)-C(30)-C(32)	117.8(5)
C(34)-C(35)	1.388(5)	N(30)-C(30)-C(32)	105.9(4)
C(35)-C(36)	1.385(5)	C(37)-C(32)-C(33)	119.9(8)
C(36)-C(37)	1.381(5)	C(37)-C(32)-C(30)	122.6(6)
S(40)-O(40)	1.501(4)	C(33)-C(32)-C(30)	117.2(7)
S(40)-C(41)	1.692(4)	C(34)-C(33)-C(32)	120.5(8)
S(40)-C(42)	1.703(5)	C(33)-C(34)-C(35)	121.1(10)
		C(36)-C(35)-C(34)	116.0(11)
C(10)-C(1)-C(10)#1	106.1(4)	C(37)-C(36)-C(35)	124.5(10)
C(10)-C(1)-C(20)#1	112.3(2)	C(32)-C(37)-C(36)	117.7(9)
C(10)#1-C(1)-C(20)#1	111.8(2)	O(40)-S(40)-C(41)	111.0(5)
C(10)-C(1)-C(20)	111.8(2)	O(40)-S(40)-C(42)	106.6(5)
C(10)#1-C(1)-C(20)	112.3(2)	C(41)-S(40)-C(42)	108.0(6)
C(20)#1-C(1)-C(20)	102.7(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+1,y,-z

Table 6. Torsion angles [°] for C39 H37 O9 N1 S1.

C(10)#1-C(1)-C(10)-C(15)	-115.0 (4)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	1.3 (5)
C(20)#1-C(1)-C(10)-C(15)	122.6 (4)	C(1)-C(20)-C(21)-C(22)	176.6 (3)
C(20)-C(1)-C(10)-C(15)	7.8 (5)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	1.3 (5)
C(10)#1-C(1)-C(10)-C(11)	61.4 (3)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.0 (5)
C(20)#1-C(1)-C(10)-C(11)	-61.0 (4)	C(21)-C(22)-C(23)-C(26)	178.3 (3)
C(20)-C(1)-C(10)-C(11)	-175.8 (3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-4.0 (6)
C(15)-C(10)-C(11)-C(12)	5.6 (5)	C(26)-C(23)-C(24)-C(25)	177.8 (4)
C(1)-C(10)-C(11)-C(12)	-171.3 (3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	6.7 (6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-2.1 (6)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	-5.2 (5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.4 (6)	C(1)-C(20)-C(25)-C(24)	179.7 (3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(16)	-176.1 (4)	C(22)-C(23)-C(26)-O(20)	-178.2 (4)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	1.2 (6)	C(24)-C(23)-C(26)-O(20)	0.0 (7)
C(16)-C(13)-C(14)-C(15)	175.7 (4)	C(22)-C(23)-C(26)-O(21)	3.9 (6)
C(11)-C(10)-C(15)-C(14)	-6.2 (5)	C(24)-C(23)-C(26)-O(21)	-177.9 (4)
C(1)-C(10)-C(15)-C(14)	170.3 (4)	C(31)-C(30)-C(32)-C(37)	77.5 (10)
C(13)-C(14)-C(15)-C(10)	2.9 (6)	N(30)-C(30)-C(32)-C(37)	-46.0 (10)
C(14)-C(13)-C(16)-O(10)	9.7 (6)	C(31)-C(30)-C(32)-C(33)	-96.7 (8)
C(12)-C(13)-C(16)-O(10)	-175.8 (4)	N(30)-C(30)-C(32)-C(33)	139.8 (7)
C(14)-C(13)-C(16)-O(11)	-177.7 (4)	C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.8 (15)
C(12)-C(13)-C(16)-O(11)	-3.2 (6)	C(30)-C(32)-C(33)-C(34)	173.6 (10)
C(10)-C(1)-C(20)-C(25)	-126.2 (3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1 (2)
C(10)#1-C(1)-C(20)-C(25)	-7.1 (5)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-3 (3)
C(20)#1-C(1)-C(20)-C(25)	113.2 (4)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	5 (2)
C(10)-C(1)-C(20)-C(21)	58.7 (4)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	3.0 (16)
C(10)#1-C(1)-C(20)-C(21)	177.9 (3)	C(30)-C(32)-C(37)-C(36)	-171.1 (9)
C(20)#1-C(1)-C(20)-C(21)	-61.9 (3)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	-5 (2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

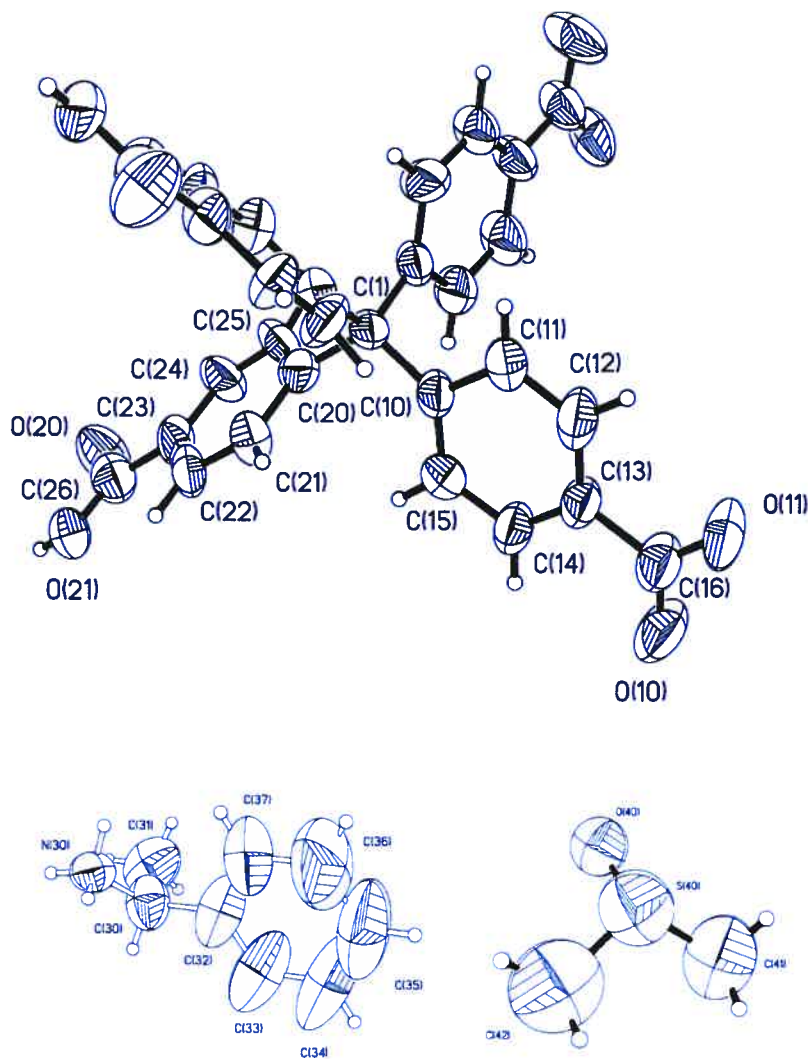
#1 -x+1,y,-z

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C24.50 H27 N O5 S.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(21)-H(21A)	N(30)#2	0.83	2.69	3.369(4)	140.5
N(30)-H(30A)	O(21)	0.90	1.91	2.786(5)	164.2
N(30)-H(30B)	O(11)#3	0.90	1.92	2.805(4)	168.8
N(30)-H(30C)	O(20)#2	0.90	1.78	2.659(4)	164.7
O(21)-H(21A)	O(40)#3	0.83	2.46	2.810(4)	106.1

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $-x+1, y, -z$ #2 $-x+2, y, -z+1$ #3 $-x+3/2, y-1/2, -z+1$



ORTEP view of the C₃₉ H₃₇ O₉ N₁ S₁ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

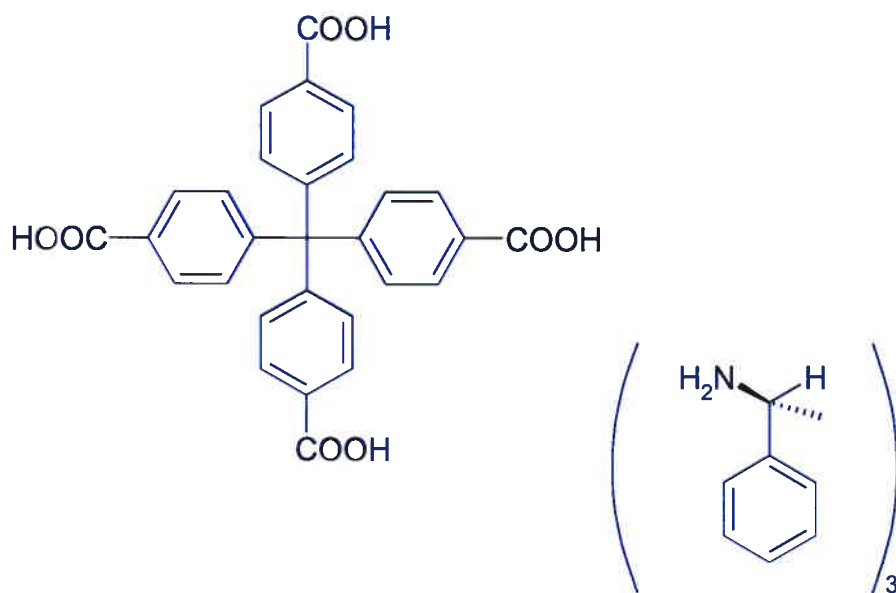
- Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (2000) SHELXD Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF
C65 H65 N3 O8 COMPOUND (JIW628)

Saturday, July 10, 2004

Equipe WUEST

Département de chimie, Université de Montréal,
C.P. 6128, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3J7 (Canada)



Structure solved and refined in the laboratory of X-ray diffraction, Université de Montréal by Dr. Thierry Maris.

Table 1. Crystal data and structure refinement for C65 H65 N3 O8.

Identification code	JIW628
Empirical formula	C65 H65 N3 O8
Formula weight	1016.20
Temperature	223(2)K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	C2221
Unit cell dimensions	a = 19.287(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 24.245(5) Å $\beta = 90^\circ$ c = 38.190(5) Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	17858(5)Å ³
Z	8
Density (calculated)	0.756 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.396 mm ⁻¹
F(000)	4320
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.08 mm
Theta range for data collection	2.31 to 56.14°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -26 ≤ k ≤ 21, -40 ≤ l ≤ 40
Reflections collected	61235
Independent reflections	11525 [R _{int} = 0.029]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.8100
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11525 / 237 / 685
Goodness-of-fit on F ²	0.810
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0579, wR ₂ = 0.1524
R indices (all data)	R ₁ = 0.1013, wR ₂ = 0.1648
Absolute structure parameter	0.0(3)

Largest diff. peak and hole 0.194 and -0.123 e/Å³

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{Å}^2 \times 10^3$) for C65 H65 N3 O8.

U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2549(1)	2346(1)	1246(1)	72(1)
C(2)	2245(1)	2750(1)	971(1)	82(1)
C(3)	2492(1)	2777(1)	631(1)	100(1)
C(4)	2247(1)	3169(1)	391(1)	103(1)
C(5)	1760(1)	3547(1)	490(1)	87(1)
C(6)	1532(1)	3531(1)	830(1)	82(1)
C(7)	1769(1)	3140(1)	1056(1)	92(1)
C(8)	1515(1)	3955(1)	226(1)	108(1)
O(1)	1745(1)	3939(1)	-76(1)	151(1)
O(2)	1051(1)	4297(1)	336(1)	107(1)
C(9)	2873(1)	2740(1)	1522(1)	89(1)
C(10)	2640(1)	2791(1)	1864(1)	89(1)
C(11)	2923(1)	3166(1)	2097(1)	100(1)
C(12)	3497(1)	3502(1)	1984(1)	97(1)
C(13)	3722(1)	3457(1)	1642(1)	95(1)
C(14)	3438(1)	3078(1)	1420(1)	89(1)
C(15)	3782(1)	3904(1)	2244(1)	133(1)
O(3)	4180(1)	4256(1)	2107(1)	132(1)
O(4)	3595(1)	3883(1)	2558(1)	167(1)
C(16)	1976(1)	1982(1)	1408(1)	86(1)
C(17)	2158(1)	1603(1)	1673(1)	93(1)
C(18)	1688(1)	1241(1)	1826(1)	103(1)
C(19)	1022(1)	1245(1)	1718(1)	98(1)
C(20)	812(1)	1609(1)	1459(1)	120(1)
C(21)	1273(1)	1959(1)	1303(1)	98(1)
C(22)	463(2)	853(1)	1872(1)	120(1)
O(5)	693(1)	545(1)	2118(1)	112(1)
O(6)	-128(1)	875(1)	1768(1)	166(1)
C(23)	3040(1)	1924(1)	1098(1)	81(1)
C(24)	2830(1)	1579(1)	833(1)	114(1)
C(25)	3281(2)	1174(1)	688(1)	149(1)
C(26)	3911(1)	1100(1)	822(1)	119(1)
C(27)	4140(1)	1426(1)	1070(1)	116(1)
C(28)	3714(1)	1847(1)	1217(1)	106(1)
C(29)	4457(2)	709(1)	666(1)	159(1)
O(7)	4229(1)	460(1)	405(1)	185(1)
O(8)	4923(1)	591(1)	801(1)	209(1)
C(40)	4138(2)	4327(1)	3383(1)	122(1)
C(41)	3347(1)	4477(1)	3378(1)	158(1)
N(42)	4400(1)	4415(1)	3016(1)	110(1)
C(43)	4277(2)	3764(1)	3516(1)	117(1)
C(44)	4170(2)	3299(1)	3307(1)	162(1)
C(45)	4277(2)	2780(1)	3442(1)	184(2)
C(46)	4511(2)	2730(2)	3766(1)	182(2)
C(47)	4575(2)	3173(2)	3984(1)	200(2)

C(48)	4481(2)	3670(1)	3851(1)	135(1)
C(50)	1685(2)	5512(1)	885(1)	145(1)
C(51)	1531(3)	6105(1)	980(1)	216(2)
N(52)	1240(1)	5373(1)	562(1)	99(1)
C(53)	1601(2)	5079(1)	1164(1)	134(1)
C(54)	2144(2)	4750(2)	1288(1)	212(2)
C(55)	2089(2)	4364(2)	1547(1)	225(2)
C(56)	1472(3)	4327(2)	1690(1)	236(3)
C(57)	913(3)	4633(2)	1583(1)	235(2)
C(58)	975(2)	5003(1)	1314(1)	177(2)
C(60)	-1783(1)	501(1)	2066(1)	117(1)
C(61)	-2266(1)	188(1)	2332(1)	160(1)
N(62)	-1039(1)	380(1)	2187(1)	110(1)
C(63)	-1945(2)	1093(1)	2055(1)	131(1)
C(64)	-1666(2)	1501(2)	2237(1)	182(2)
C(65)	-1826(3)	2057(2)	2236(1)	261(2)
C(66)	-2432(3)	2180(2)	2075(2)	299(3)
C(67)	-2638(3)	1795(2)	1825(2)	404(3)
C(68)	-2462(3)	1247(2)	1850(2)	320(3)
C(70)	78(1)	2894(1)	-294(1)	243(2)
C(71)	525(2)	2680(1)	-58(1)	258(3)
C(72)	448(2)	2208(2)	145(1)	263(3)
C(73)	-184(3)	1935(2)	86(1)	299(3)
C(74)	-656(2)	2146(2)	-157(1)	232(2)
C(75)	-517(2)	2618(2)	-340(1)	246(3)
C(80)	-889(1)	-106(3)	1080(1)	331(4)
C(81)	-1108(1)	-550(3)	889(1)	357(4)
C(82)	-1445(1)	-604(3)	601(1)	332(4)
C(83)	-1620(2)	-106(3)	458(2)	385(5)
C(84)	-1433(2)	380(3)	621(1)	353(5)
C(85)	-1064(2)	358(3)	937(2)	337(4)

Table 3. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C65 H65 N3 O8.

	x	y	z	U _{eq}
H(3)	2834	2525	559	120
H(4)	2420	3172	160	123
H(6)	1207	3793	908	99
H(7)	1592	3141	1285	111
H(10)	2277	2562	1941	107
H(11)	2744	3200	2325	120
H(13)	4076	3690	1561	114
H(14)	3621	3041	1193	106
H(3A)	4332	4465	2261	198
H(17)	2621	1595	1749	112
H(18)	1832	995	2002	124
H(20)	345	1614	1389	144
H(21)	1119	2190	1121	117
H(24)	2377	1612	745	137
H(25)	3134	958	497	178
H(27)	4596	1381	1152	140
H(28)	3891	2074	1395	127
H(40)	4377	4593	3538	146
H(41A)	3289	4849	3290	237
H(41B)	3162	4454	3613	237
H(41C)	3102	4221	3227	237
H(42A)	4318	4765	2950	164
H(42B)	4180	4182	2869	164
H(42C)	4859	4348	3009	164
H(44)	4023	3341	3074	195
H(45)	4186	2466	3305	221
H(46)	4637	2378	3849	218
H(47)	4683	3126	4222	240
H(48)	4560	3977	3996	162
H(50)	2175	5498	808	174
H(51A)	1621	6340	779	324
H(51B)	1826	6217	1173	324
H(51C)	1049	6139	1048	324
H(52A)	1317	5625	393	148
H(52B)	789	5377	622	148
H(52C)	1354	5036	482	148
H(54)	2583	4798	1185	254
H(55)	2464	4141	1617	270
H(56)	1410	4078	1877	283
H(57)	483	4588	1695	282
H(58)	587	5200	1234	212
H(60)	-1852	343	1830	141
H(61A)	-2153	-202	2330	240
H(61B)	-2747	238	2265	240
H(61C)	-2195	335	2566	240
H(62A)	-968	13	2187	164
H(62B)	-977	513	2404	164
H(62C)	-737	542	2040	164
H(64)	-1306	1398	2389	219
H(65)	-1539	2326	2338	313
H(66)	-2692	2497	2128	359

H(67)	-2906	1913	1634	485
H(68)	-2709	981	1721	384
H(70)	179	3219	-419	292
H(71)	942	2875	-26	310
H(72)	784	2084	304	315
H(73)	-290	1611	210	358
H(74)	-1077	1961	-196	279
H(75)	-845	2751	-501	296
H(80)	-640	-135	1291	397
H(81)	-985	-890	990	428
H(82)	-1558	-946	500	398
H(83)	-1870	-95	246	461
H(84)	-1551	722	521	424
H(85)	-940	690	1049	404

Table 4. Anisotropic parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for C65 H65 N3 O8.

The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C (1)	76 (1)	72 (1)	67 (1)	-10 (1)	-7 (1)	14 (1)
C (2)	84 (1)	76 (1)	85 (2)	-27 (1)	5 (1)	7 (1)
C (3)	89 (2)	97 (2)	113 (2)	-29 (2)	-25 (1)	31 (1)
C (4)	124 (2)	97 (2)	87 (2)	5 (2)	-12 (2)	22 (2)
C (5)	84 (1)	86 (2)	91 (2)	-14 (1)	-26 (1)	32 (1)
C (6)	79 (1)	79 (1)	88 (2)	-23 (1)	-9 (1)	20 (1)
C (7)	84 (1)	90 (2)	103 (2)	-13 (2)	-6 (1)	19 (1)
C (8)	107 (2)	107 (2)	111 (2)	-6 (2)	-28 (2)	28 (2)
O (1)	178 (2)	176 (2)	100 (1)	19 (1)	5 (1)	66 (1)
O (2)	124 (1)	77 (1)	121 (1)	-12 (1)	-17 (1)	25 (1)
C (9)	66 (1)	78 (2)	122 (2)	3 (2)	-11 (1)	-3 (1)
C (10)	89 (2)	88 (2)	90 (2)	10 (1)	-11 (1)	-17 (1)
C (11)	108 (2)	79 (2)	113 (2)	1 (2)	-32 (2)	-13 (1)
C (12)	100 (2)	75 (2)	117 (2)	5 (2)	-41 (1)	-19 (1)
C (13)	102 (2)	85 (2)	98 (2)	15 (2)	-18 (2)	-33 (1)
C (14)	84 (1)	92 (2)	89 (2)	11 (2)	-7 (1)	-21 (1)
C (15)	112 (2)	104 (2)	183 (3)	28 (2)	-53 (2)	-48 (2)
O (3)	131 (1)	92 (1)	175 (2)	-12 (1)	-50 (1)	-35 (1)
O (4)	289 (2)	123 (1)	88 (1)	7 (1)	-59 (2)	-73 (2)
C (16)	90 (2)	61 (1)	109 (2)	-29 (1)	-20 (1)	4 (1)
C (17)	96 (2)	74 (2)	110 (2)	-6 (2)	-43 (1)	11 (1)
C (18)	86 (2)	68 (2)	156 (2)	9 (2)	-21 (2)	-24 (1)
C (19)	98 (2)	59 (1)	137 (2)	20 (2)	-3 (2)	-12 (1)
C (20)	78 (2)	107 (2)	174 (3)	-1 (2)	-13 (2)	-34 (1)
C (21)	76 (2)	92 (2)	125 (2)	3 (2)	-16 (2)	10 (1)
C (22)	128 (2)	74 (2)	160 (3)	9 (2)	-6 (2)	-2 (2)
O (5)	121 (1)	77 (1)	137 (1)	-8 (1)	-15 (1)	-17 (1)
O (6)	97 (1)	203 (2)	197 (2)	89 (2)	-43 (1)	-62 (1)
C (23)	79 (1)	84 (2)	81 (2)	-12 (1)	-14 (1)	11 (1)
C (24)	102 (2)	92 (2)	148 (2)	-40 (2)	-22 (2)	34 (2)
C (25)	166 (2)	124 (2)	156 (3)	-37 (2)	-5 (2)	58 (2)
C (26)	113 (2)	124 (2)	119 (2)	-27 (2)	-4 (2)	58 (2)
C (27)	97 (2)	135 (2)	118 (2)	-2 (2)	-10 (2)	56 (2)
C (28)	103 (2)	119 (2)	95 (2)	-2 (2)	-19 (2)	17 (2)
C (29)	214 (3)	103 (2)	160 (3)	-3 (2)	-67 (2)	60 (2)
O (7)	211 (2)	135 (2)	210 (2)	-13 (2)	22 (2)	82 (2)
O (8)	203 (2)	223 (2)	200 (2)	4 (2)	31 (2)	122 (2)
C (40)	174 (2)	82 (2)	110 (2)	0 (2)	-35 (2)	-22 (2)
C (41)	100 (2)	140 (2)	234 (4)	31 (3)	-13 (2)	27 (2)
N (42)	133 (2)	70 (1)	126 (2)	0 (1)	-59 (1)	-1 (1)
C (43)	147 (2)	89 (2)	115 (2)	-12 (2)	-34 (2)	17 (2)
C (44)	193 (3)	80 (2)	214 (3)	16 (2)	-23 (3)	1 (2)
C (45)	257 (4)	88 (2)	207 (4)	26 (3)	22 (3)	24 (3)
C (46)	188 (3)	168 (3)	189 (3)	100 (3)	52 (2)	79 (2)
C (47)	157 (3)	152 (3)	292 (5)	97 (3)	45 (3)	15 (3)
C (48)	138 (2)	127 (2)	139 (3)	22 (2)	-16 (2)	7 (2)
C (50)	135 (2)	172 (3)	128 (2)	16 (2)	-15 (2)	-45 (2)
C (51)	372 (5)	131 (3)	146 (3)	-10 (2)	-70 (3)	-102 (3)

N(52)	100(1)	105(1)	92(1)	-22(1)	2(1)	-8(1)
C(53)	166(3)	136(2)	99(2)	-10(2)	-24(2)	-14(2)
C(54)	223(3)	191(4)	220(4)	-22(3)	-121(3)	39(3)
C(55)	320(5)	157(3)	197(3)	26(3)	-145(3)	33(3)
C(56)	374(7)	189(4)	146(3)	-44(3)	13(4)	-2(5)
C(57)	253(5)	256(6)	196(4)	-10(4)	41(4)	31(4)
C(58)	265(4)	116(2)	150(3)	14(2)	88(3)	12(3)
C(60)	82(2)	150(2)	120(2)	19(2)	-17(2)	-1(2)
C(61)	116(2)	206(3)	158(3)	-7(2)	-18(2)	-63(2)
N(62)	94(1)	89(1)	146(2)	29(1)	-14(1)	-6(1)
C(63)	124(2)	144(2)	126(2)	-3(2)	-31(2)	51(2)
C(64)	220(4)	165(3)	162(3)	23(3)	-14(3)	30(3)
C(65)	340(6)	155(3)	286(5)	31(4)	-103(5)	76(4)
C(66)	355(6)	283(5)	261(5)	-127(4)	-137(4)	118(5)
C(67)	538(7)	349(6)	325(6)	-81(5)	-218(6)	296(5)
C(68)	365(5)	209(4)	387(7)	-52(4)	-167(5)	189(4)
C(70)	246(5)	233(5)	250(5)	-7(4)	4(4)	8(5)
C(71)	224(4)	268(5)	283(6)	-89(5)	-9(4)	46(4)
C(72)	225(5)	304(7)	260(6)	-34(6)	5(4)	10(5)
C(73)	277(6)	322(7)	298(6)	-48(6)	-28(6)	63(6)
C(74)	215(4)	268(5)	213(4)	-44(4)	46(3)	-26(4)
C(75)	230(5)	240(5)	269(5)	2(5)	65(4)	-28(4)
C(80)	326(7)	442(10)	224(5)	22(7)	-42(5)	-24(8)
C(81)	322(8)	409(9)	340(8)	153(8)	-39(7)	18(8)
C(82)	325(8)	315(8)	356(9)	-13(8)	20(7)	-38(7)
C(83)	263(7)	439(12)	452(12)	-47(11)	50(7)	-19(9)
C(84)	329(8)	463(12)	267(6)	72(8)	53(6)	61(9)
C(85)	324(8)	320(8)	366(9)	72(8)	-23(7)	-58(7)

Table 5. Bond lengths [Å] and angles [°] for C65 H65 N3 O8

		C(54)-C(55)	1.366(5)
		C(55)-C(56)	1.314(7)
C(1)-C(23)	1.506(3)		
C(1)-C(16)	1.544(3)		
C(1)-C(2)	1.551(3)	C(56)-C(57)	1.372(6)
C(1)-C(9)	1.553(3)	C(57)-C(58)	1.368(5)
C(2)-C(7)	1.358(3)	C(60)-C(63)	1.469(4)
C(2)-C(3)	1.384(3)	C(60)-N(62)	1.536(3)
C(3)-C(4)	1.403(3)	C(60)-C(61)	1.574(4)
C(4)-C(5)	1.366(3)	C(63)-C(64)	1.324(5)
C(5)-C(6)	1.371(3)	C(63)-C(68)	1.320(5)
		C(64)-C(65)	1.384(5)
C(5)-C(8)	1.490(3)	C(65)-C(66)	1.353(6)
C(6)-C(7)	1.359(3)	C(66)-C(67)	1.393(7)
C(8)-O(1)	1.237(3)	C(67)-C(68)	1.375(6)
C(8)-O(2)	1.290(3)	C(70)-C(71)	1.353(4)
C(9)-C(10)	1.386(3)	C(70)-C(75)	1.341(5)
C(9)-C(14)	1.418(3)	C(71)-C(72)	1.388(5)
C(10)-C(11)	1.383(3)	C(72)-C(73)	1.405(6)
C(11)-C(12)	1.441(3)	C(73)-C(74)	1.399(6)
C(12)-C(13)	1.382(3)	C(74)-C(75)	1.366(6)
C(12)-C(15)	1.495(4)	C(80)-C(85)	1.296(8)
C(13)-C(14)	1.363(3)	C(80)-C(81)	1.369(8)
C(15)-O(4)	1.251(4)	C(81)-C(82)	1.283(5)
C(15)-O(3)	1.261(3)	C(82)-C(83)	1.367(9)
C(16)-C(17)	1.409(3)	C(83)-C(84)	1.383(9)
C(16)-C(21)	1.415(3)	C(84)-C(85)	1.403(7)
C(17)-C(18)	1.392(3)		
C(18)-C(19)	1.347(3)	C(23)-C(1)-C(16)	102.23(16)
C(19)-C(20)	1.387(4)	C(23)-C(1)-C(2)	114.22(17)
C(19)-C(22)	1.554(4)	C(16)-C(1)-C(2)	111.24(16)
C(20)-C(21)	1.365(3)	C(23)-C(1)-C(9)	114.88(16)
C(22)-O(6)	1.208(3)	C(16)-C(1)-C(9)	111.58(17)
C(22)-O(5)	1.278(3)	C(2)-C(1)-C(9)	103.00(16)
C(23)-C(24)	1.372(3)	C(7)-C(2)-C(3)	115.0(2)
C(23)-C(28)	1.391(3)	C(7)-C(2)-C(1)	122.2(2)
C(24)-C(25)	1.426(4)	C(3)-C(2)-C(1)	122.46(19)
C(25)-C(26)	1.331(4)	C(2)-C(3)-C(4)	122.0(2)
C(26)-C(27)	1.308(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.3(2)
C(26)-C(29)	1.537(4)	C(4)-C(5)-C(6)	117.7(2)
C(27)-C(28)	1.427(3)	C(4)-C(5)-C(8)	118.4(2)
C(29)-O(8)	1.075(4)	C(6)-C(5)-C(8)	123.9(2)
C(29)-O(7)	1.247(4)	C(7)-C(6)-C(5)	120.8(2)
C(40)-C(43)	1.481(3)	C(2)-C(7)-C(6)	124.2(2)
C(40)-N(42)	1.505(3)	O(1)-C(8)-O(2)	125.0(2)
C(40)-C(41)	1.567(4)	O(1)-C(8)-C(5)	119.7(2)
C(43)-C(48)	1.357(4)	O(2)-C(8)-C(5)	115.3(2)
C(43)-C(44)	1.396(4)	C(10)-C(9)-C(14)	117.2(2)
C(44)-C(45)	1.375(4)	C(10)-C(9)-C(1)	124.30(19)
C(45)-C(46)	1.325(5)	C(14)-C(9)-C(1)	118.5(2)
C(46)-C(47)	1.365(5)	C(11)-C(10)-C(9)	122.4(2)
C(47)-C(48)	1.320(4)	C(10)-C(11)-C(12)	118.9(2)
C(50)-C(53)	1.505(4)	C(13)-C(12)-C(11)	118.6(2)
C(50)-C(51)	1.514(4)	C(13)-C(12)-C(15)	124.4(2)
C(50)-N(52)	1.539(3)	C(11)-C(12)-C(15)	116.9(2)
C(53)-C(58)	1.349(4)	C(14)-C(13)-C(12)	121.0(2)
C(53)-C(54)	1.400(4)	C(13)-C(14)-C(9)	121.8(2)

O(4)-C(15)-O(3)	126.9(3)	C(46)-C(45)-C(44)	119.1(4)
O(4)-C(15)-C(12)	120.2(2)	C(45)-C(46)-C(47)	121.8(3)
O(3)-C(15)-C(12)	112.8(3)	C(48)-C(47)-C(46)	118.2(4)
C(17)-C(16)-C(21)	114.6(2)	C(47)-C(48)-C(43)	123.8(3)
C(17)-C(16)-C(1)	118.76(19)	C(53)-C(50)-C(51)	118.1(3)
C(21)-C(16)-C(1)	126.5(2)	C(53)-C(50)-N(52)	110.9(2)
C(18)-C(17)-C(16)	123.3(2)	C(51)-C(50)-N(52)	106.9(3)
C(19)-C(18)-C(17)	119.2(2)	C(58)-C(53)-C(54)	116.6(3)
C(18)-C(19)-C(20)	120.1(2)	C(58)-C(53)-C(50)	119.5(3)
C(18)-C(19)-C(22)	122.8(2)	C(54)-C(53)-C(50)	123.8(3)
C(20)-C(19)-C(22)	117.2(2)	C(55)-C(54)-C(53)	125.3(4)
C(21)-C(20)-C(19)	121.1(2)	C(56)-C(55)-C(54)	114.8(4)
C(20)-C(21)-C(16)	121.6(2)	C(55)-C(56)-C(57)	123.4(5)
O(6)-C(22)-O(5)	126.5(3)	C(58)-C(57)-C(56)	120.7(5)
O(6)-C(22)-C(19)	120.2(3)	C(53)-C(58)-C(57)	119.2(4)
O(5)-C(22)-C(19)	113.3(2)	C(63)-C(60)-N(62)	113.2(2)
C(24)-C(23)-C(28)	115.8(2)	C(63)-C(60)-C(61)	111.4(2)
C(24)-C(23)-C(1)	120.43(19)	N(62)-C(60)-C(61)	105.4(2)
C(28)-C(23)-C(1)	123.8(2)	C(64)-C(63)-C(68)	114.1(4)
C(23)-C(24)-C(25)	121.8(2)	C(64)-C(63)-C(60)	128.9(3)
C(26)-C(25)-C(24)	120.0(3)	C(68)-C(63)-C(60)	116.9(3)
C(27)-C(26)-C(25)	120.4(3)	C(63)-C(64)-C(65)	129.5(4)
C(27)-C(26)-C(29)	114.9(3)	C(66)-C(65)-C(64)	114.1(5)
C(25)-C(26)-C(29)	124.0(3)	C(65)-C(66)-C(67)	114.2(5)
C(26)-C(27)-C(28)	121.5(2)	C(68)-C(67)-C(66)	122.0(5)
C(23)-C(28)-C(27)	120.4(2)	C(63)-C(68)-C(67)	120.0(5)
O(8)-C(29)-O(7)	123.3(3)	C(71)-C(70)-C(75)	116.1(3)
O(8)-C(29)-C(26)	123.5(3)	C(70)-C(71)-C(72)	128.3(3)
O(7)-C(29)-C(26)	111.5(3)	C(71)-C(72)-C(73)	113.2(4)
C(43)-C(40)-N(42)	112.8(2)	C(74)-C(73)-C(72)	119.9(5)
C(43)-C(40)-C(41)	113.2(2)	C(75)-C(74)-C(73)	121.2(5)
N(42)-C(40)-C(41)	106.4(2)	C(70)-C(75)-C(74)	121.4(4)
C(48)-C(43)-C(44)	116.5(3)	C(85)-C(80)-C(81)	112.2(4)
C(48)-C(43)-C(40)	122.0(3)	C(82)-C(81)-C(80)	133.9(7)
C(44)-C(43)-C(40)	121.4(3)	C(81)-C(82)-C(83)	112.3(7)
C(45)-C(44)-C(43)	120.2(3)	C(82)-C(83)-C(84)	120.4(6)
		C(83)-C(84)-C(85)	119.3(7)
		C(80)-C(85)-C(84)	121.9(7)

Table 6. Torsion angles [°] for C65 H65 N3 O8.

		C(17)-C(16)-C(21)-C(20)	2.5(3)
		C(1)-C(16)-C(21)-C(20)	178.1(2)
C(23)-C(1)-C(2)-C(7)	176.8(2)		
C(16)-C(1)-C(2)-C(7)	61.7(3)		
C(9)-C(1)-C(2)-C(7)	-57.9(2)	C(18)-C(19)-C(22)-O(6)	179.5(3)
C(23)-C(1)-C(2)-C(3)	-10.3(3)	C(20)-C(19)-C(22)-O(6)	-0.6(4)
C(16)-C(1)-C(2)-C(3)	-125.4(2)	C(18)-C(19)-C(22)-O(5)	2.5(4)
C(9)-C(1)-C(2)-C(3)	115.0(2)	C(20)-C(19)-C(22)-O(5)	-177.7(2)
C(7)-C(2)-C(3)-C(4)	-2.1(3)	C(16)-C(1)-C(23)-C(24)	63.8(2)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-175.4(2)	C(2)-C(1)-C(23)-C(24)	-56.4(3)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	1.2(3)	C(9)-C(1)-C(23)-C(24)	-175.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.9(3)	C(16)-C(1)-C(23)-C(28)	-115.1(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(8)	180.0(2)	C(2)-C(1)-C(23)-C(28)	124.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-2.0(3)	C(9)-C(1)-C(23)-C(28)	6.0(3)
C(8)-C(5)-C(6)-C(7)	178.9(2)	C(28)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.7(3)
C(3)-C(2)-C(7)-C(6)	1.0(3)	C(1)-C(23)-C(24)-C(25)	-179.7(2)
C(1)-C(2)-C(7)-C(6)	174.3(2)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	3.9(4)
C(5)-C(6)-C(7)-C(2)	1.1(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-5.3(5)
C(4)-C(5)-C(8)-O(1)	1.4(4)	C(24)-C(25)-C(26)-C(29)	-174.7(3)
C(6)-C(5)-C(8)-O(1)	-179.6(2)	C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	3.6(5)
C(4)-C(5)-C(8)-O(2)	179.6(2)	C(29)-C(26)-C(27)-C(28)	173.9(3)
C(6)-C(5)-C(8)-O(2)	-1.4(3)	C(24)-C(23)-C(28)-C(27)	-1.0(3)
		C(1)-C(23)-C(28)-C(27)	178.0(2)
C(23)-C(1)-C(9)-C(10)	-120.6(2)	C(26)-C(27)-C(28)-C(23)	-0.4(4)
C(16)-C(1)-C(9)-C(10)	-4.8(3)	C(27)-C(26)-C(29)-O(8)	22.5(5)
C(2)-C(1)-C(9)-C(10)	114.6(2)	C(25)-C(26)-C(29)-O(8)	-167.6(4)
C(23)-C(1)-C(9)-C(14)	60.3(3)	C(27)-C(26)-C(29)-O(7)	-171.9(3)
C(16)-C(1)-C(9)-C(14)	176.08(19)	C(25)-C(26)-C(29)-O(7)	-2.0(5)
C(2)-C(1)-C(9)-C(14)	-64.5(2)	N(42)-C(40)-C(43)-C(48)	140.0(3)
C(14)-C(9)-C(10)-C(11)	2.2(3)	C(41)-C(40)-C(43)-C(48)	-99.1(3)
C(1)-C(9)-C(10)-C(11)	-176.9(2)	N(42)-C(40)-C(43)-C(44)	-43.5(4)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.3(3)	C(41)-C(40)-C(43)-C(44)	77.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	3.1(3)	C(48)-C(43)-C(44)-C(45)	-0.7(5)
C(10)-C(11)-C(12)-C(15)	179.6(2)	C(40)-C(43)-C(44)-C(45)	-177.4(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-4.0(3)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-2.8(6)
C(15)-C(12)-C(13)-C(14)	179.8(2)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	7.5(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(9)	4.0(4)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	-8.5(6)
C(10)-C(9)-C(14)-C(13)	-3.0(3)	C(46)-C(47)-C(48)-C(43)	4.8(5)
C(1)-C(9)-C(14)-C(13)	176.1(2)	C(44)-C(43)-C(48)-C(47)	-0.4(5)
C(13)-C(12)-C(15)-O(4)	-173.3(3)	C(40)-C(43)-C(48)-C(47)	176.3(3)
C(11)-C(12)-C(15)-O(4)	10.4(4)	C(51)-C(50)-C(53)-C(58)	60.5(4)
C(13)-C(12)-C(15)-O(3)	10.0(4)	N(52)-C(50)-C(53)-C(58)	-63.3(4)
C(11)-C(12)-C(15)-O(3)	-166.4(2)		
C(23)-C(1)-C(16)-C(17)	59.7(2)	C(51)-C(50)-C(53)-C(54)	-118.1(4)
C(2)-C(1)-C(16)-C(17)	-178.01(18)	N(52)-C(50)-C(53)-C(54)	118.1(3)
C(9)-C(1)-C(16)-C(17)	-63.6(2)	C(58)-C(53)-C(54)-C(55)	-0.4(5)
C(23)-C(1)-C(16)-C(21)	-115.8(2)	C(50)-C(53)-C(54)-C(55)	178.3(3)
C(2)-C(1)-C(16)-C(21)	6.5(3)	C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	-2.3(6)
C(9)-C(1)-C(16)-C(21)	120.9(2)	C(54)-C(55)-C(56)-C(57)	2.5(7)
C(21)-C(16)-C(17)-C(18)	-1.3(3)	C(55)-C(56)-C(57)-C(58)	-0.2(8)
C(1)-C(16)-C(17)-C(18)	-177.3(2)	C(54)-C(53)-C(58)-C(57)	2.8(5)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	0.2(3)	C(50)-C(53)-C(58)-C(57)	-175.9(4)
C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-0.2(4)	C(56)-C(57)-C(58)-C(53)	-2.6(7)
C(17)-C(18)-C(19)-C(22)	179.6(2)	N(62)-C(60)-C(63)-C(64)	-26.1(5)
C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	1.4(4)	C(61)-C(60)-C(63)-C(64)	92.6(4)
C(22)-C(19)-C(20)-C(21)	-178.4(2)	N(62)-C(60)-C(63)-C(68)	157.8(4)
C(19)-C(20)-C(21)-C(16)	-2.6(4)	C(61)-C(60)-C(63)-C(68)	-83.6(4)

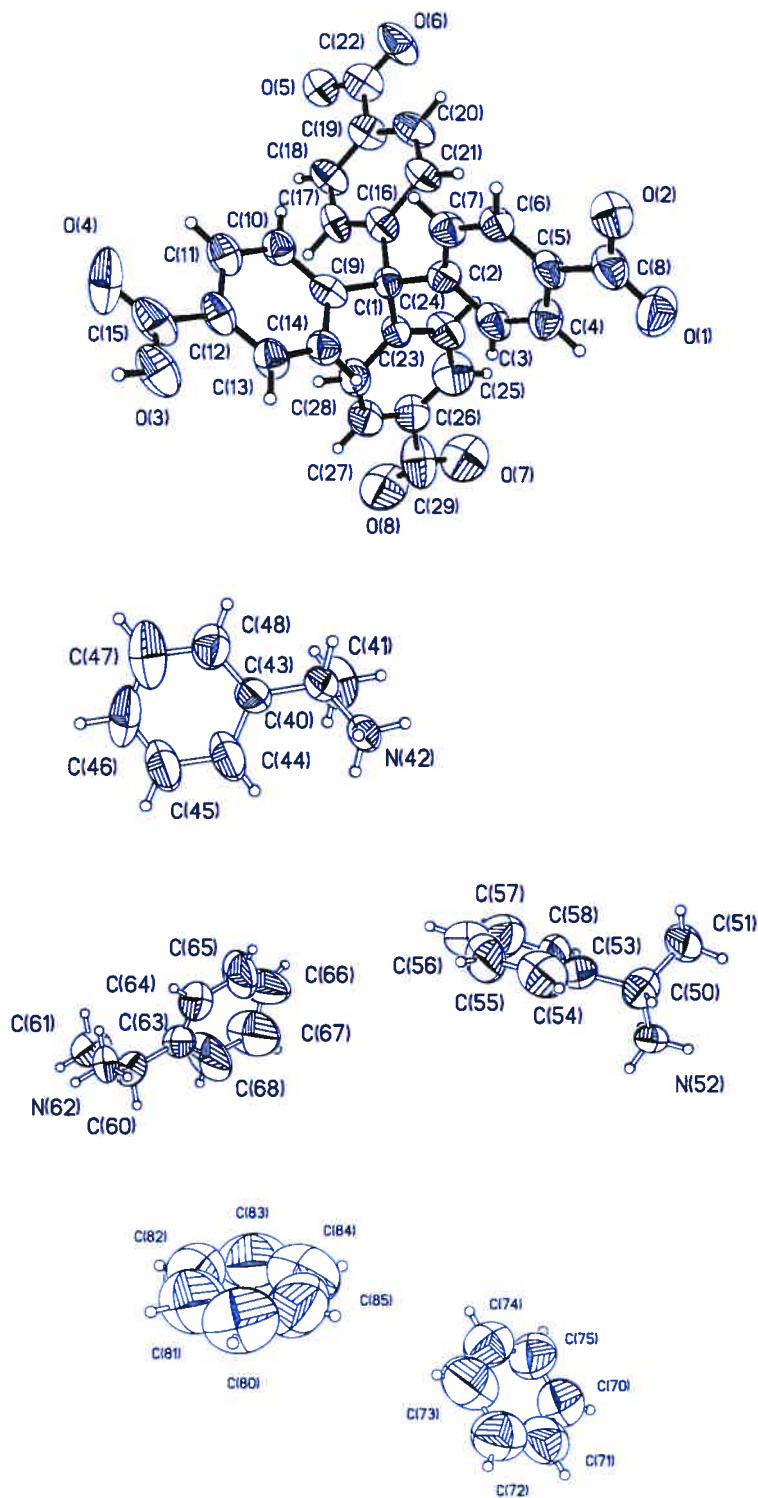
C(68)-C(63)-C(64)-C(65)	-1.8(7)		
C(60)-C(63)-C(64)-C(65)	-178.0(4)	C(70)-C(71)-C(72)-C(73)	-0.05(14)
C(63)-C(64)-C(65)-C(66)	13.4(8)	C(71)-C(72)-C(73)-C(74)	0.2(3)
C(64)-C(65)-C(66)-C(67)	-25.0(8)	C(72)-C(73)-C(74)-C(75)	-0.3(4)
C(65)-C(66)-C(67)-C(68)	29.3(10)	C(71)-C(70)-C(75)-C(74)	-0.1(3)
C(64)-C(63)-C(68)-C(67)	3.7(8)	C(73)-C(74)-C(75)-C(70)	0.3(4)
C(60)-C(63)-C(68)-C(67)	-179.6(5)	C(85)-C(80)-C(81)-C(82)	0.09(17)
C(66)-C(67)-C(68)-C(63)	-18.3(10)	C(80)-C(81)-C(82)-C(83)	-0.07(17)
C(75)-C(70)-C(71)-C(72)	0.02(15)	C(81)-C(82)-C(83)-C(84)	0.2(4)
		C(82)-C(83)-C(84)-C(85)	-0.4(5)
		C(81)-C(80)-C(85)-C(84)	-0.3(4)
		C(83)-C(84)-C(85)-C(80)	0.5(5)

Table 7. Bond lengths [Å] and angles [°] related to the hydrogen bonding for C65 H65 N3 O8.

D-H	..A	d(D-H)	d(H..A)	d(D..A)	<DHA
O(3)-H(3A)	N(62)#1	0.83	2.35	2.774(3)	112.6
N(42)-H(42A)	O(5)#2	0.90	1.91	2.793(2)	167.1
N(42)-H(42B)	O(4)	0.90	1.79	2.671(3)	164.3
N(42)-H(42C)	O(3)#3	0.90	1.92	2.806(3)	167.9
N(52)-H(52A)	O(1)#4	0.90	1.81	2.679(3)	162.2
N(52)-H(52B)	O(8)#5	0.90	1.88	2.750(3)	162.9
N(52)-H(52C)	O(2)	0.90	1.96	2.770(2)	148.4
N(62)-H(62A)	O(3)#6	0.90	1.88	2.774(3)	170.5
N(62)-H(62B)	O(5)#7	0.90	1.91	2.767(3)	159.5
N(62)-H(62C)	O(6)	0.90	1.76	2.662(3)	177.3

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x+1/2, y+1/2, z$	#2 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$
#3 $-x+1, y, -z+1/2$	#4 $x, -y+1, -z$
#6 $x-1/2, y-1/2, z$	#5 $x-1/2, y+1/2, z$
	#7 $-x, y, -z+1/2$



ORTEP view of the C₆₅ H₆₅ N₃ O₈ compound with the numbering scheme adopted. Ellipsoids drawn at 30% probability level. Hydrogens represented by sphere of arbitrary size.

REFERENCES

- Flack, H.D. (1983). Acta Cryst. A39, 876-881.
- Flack, H.D. and Schwarzenbach, D. (1988). Acta Cryst. A44, 499-506.
- International Tables for Crystallography (1992). Vol. C. Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- SAINT (1999) Release 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1996). SADABS, Bruker Area Detector Absorption Corrections. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXS97, Program for the Solution of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- Sheldrick, G.M. (1997). SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures. Univ. of Gottingen, Germany.
- SHELXTL (1997) Release 5.10; The Complete Software Package for Single Crystal Structure Determination. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- SMART (1999) Release 5.059; Bruker Molecular Analysis Research Tool. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.
- Spek, A.L. (2000). PLATON, Molecular Geometry Program, 2000 version. University of Utrecht, Utrecht, Holland.
- XPREP (1997) Release 5.10; X-ray data Preparation and Reciprocal space Exploration Program. Bruker AXS Inc., Madison, WI 53719-1173.

