

## TECTONIQUE MOLÉCULAIRE STABILISATION D'UN POLYMORPHE D'INCLUSION MÉTASTABLE

Okba Saied <sup>a\*</sup>, Thierry Maris <sup>b</sup>, Michel Simard <sup>b</sup>, James Wuest <sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Département de Chimie, Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie,  
Centre Urbain Nord, BP 676, 1080 Tunis cedex, Tunisie*

<sup>b</sup> *Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

(Reçu le 27 Juillet 2008, accepté le 4 Juin 2009)

**RESUME :** Le cas du polymorphisme dans les complexes d'inclusions et son impact potentiel sur les propriétés de l'état solide nous a incités à avoir une meilleure compréhension et un meilleur contrôle de ce phénomène. Nous avons utilisé les cristaux moléculaires perméables du tétrakis(1,2-dihydro-2-oxo-5-pyridyl)silane (**1**) et du tétrakis(1,2-dihydro-2-oxo-5-pyridyl)stannane (**2**) pour montrer que l'échange des molécules incluses est une technique, autre que la cristallisation, pour former séparément et stabiliser un polymorphe d'inclusion cinétique.

**Mots clés :** Réseaux moléculaires poreux, pont hydrogène, échange des molécules invitées, polymorphisme d'inclusion, pseudopolymorphisme.

**ABSTRACT :** The occurrence of polymorphism in inclusion complexes and its potential impact upon solid-state properties provides the impetus for gaining a better understanding and control of this phenomenon. We have used the permeable molecular crystals of the tetrakis(1,2-dihydro-2-oxo-5-pyridyl)silane (**1**) and the tetrakis(1,2-dihydro-2-oxo-5-pyridyl)stannane (**2**) to show that the exchange of guests is a method, other than crystallization, to form separately and stabilize kinetic inclusion polymorph.

**Key words :** Porous molecular networks, hydrogen bond, guests exchange, inclusion polymorphism, pseudopolymorphism.

### INTRODUCTION:

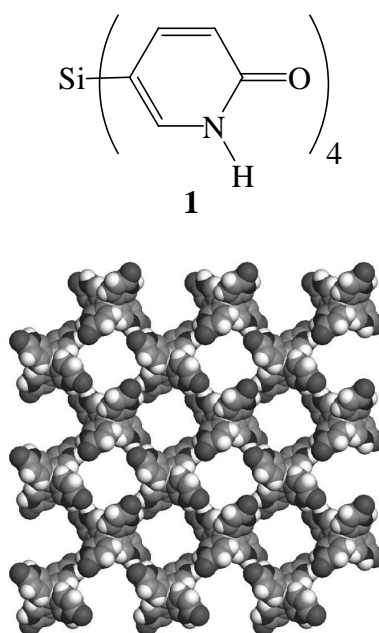
Le polymorphisme est un phénomène défini à l'état solide par l'existence d'au moins deux arrangements cristallins différents pour la même substance chimique [1]. Les composés organiques qui forment plus qu'une architecture cristalline (c.-à-d., polymorphes) présentent une forme d'isomérisme supramoléculaire [2]. Le pseudopolymorphisme est un phénomène où un composé est obtenu sous des formes cristallines qui diffèrent en nature ou en stoechiométrie des molécules de solvant incluses [3]. Les pseudopolymorphes n'ont pas seulement leurs molécules différemment arrangées mais ils ont également une composition moléculaire légèrement différente [4]. Par exemple, les complexes d'inclusion (ou solvates) sont des types communs de pseudopolymorphisme [5]. Cependant, les polymorphes d'inclusion dans lesquels la même composition moléculaire se présente sous différentes structures cristallines sont extrêmement rares [6]. En général, les polymorphes apparaissent simultanément, ils sont développés sélectivement par l'ensemencement, et un polymorphe cinétique métastable se transforme en une forme thermodynamique stable de stoechiométrie différente [7]. L'ensemencement d'une solution saturée pose un certain nombre de problèmes qui doivent être considérés. D'abord, un cristal de semence approprié doit être procuré par une autre méthode et doit être d'une pureté suffisante. En second lieu, une fois que la solution a été semée avec du polymorphe métastable, les cristaux cinétiquement formés doivent être recueillis avant qu'une transformation se produise. Troisièmement, les cristaux doivent être séchés complètement, car n'importe quel solvant résiduel

\* correspondant, e-mail : okba.saied@gmail.com

facilitera une transformation à un polymorphe plus stable [8]. Dans cet article, nous rapportons une technique autre que la cristallisation sélective, basée sur la stratégie de la tectonique moléculaire, pour former séparément et stabiliser un polymorphe d'inclusion cinétique.

## RESULTATS ET DISCUSSION :

La stratégie de la tectonique moléculaire est une approche innovatrice basée sur la possibilité de création de nouveaux matériaux ordonnés. 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 de créer de nouveaux matériaux poreux organiques, analogues aux zéolites [9]. Par exemple, le tecton (**1**), cristallise à partir des acides carboxyliques pour donner des pseudopolymorphes de structures tétraogonales similaires appartenant au groupe d'espace  $P4_2/n$ , formant des réseaux diamantoïdes doublement interpénétrés et de stoechiométrie  $1.4\text{RCOOH}$  où chaque tecton forme un total de huit ponts hydrogène avec quatre voisins [10].



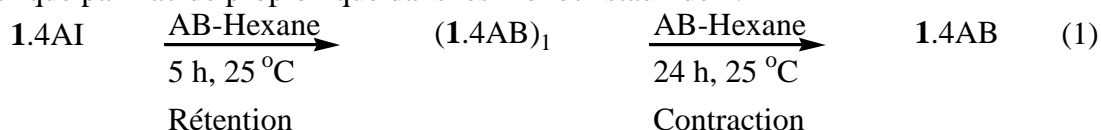
**Figure 1 :** Vue selon l'axe  $c$  montrant les sections transversales des canaux parallèles adjacents dans les cristaux du complexe  $1.4\text{ AP}$ . Les molécules invitées sont omises pour la clarté. Les atomes d'hydrogène apparaissent en blanc, les atomes de silicium en gris clair, les atomes de carbone en gris, les atomes d'azote en gris foncé et les atomes d'oxygène en noir.

**Tableau I :** Paramètres structuraux des cristaux de  $1.4\text{ RCOOH}$

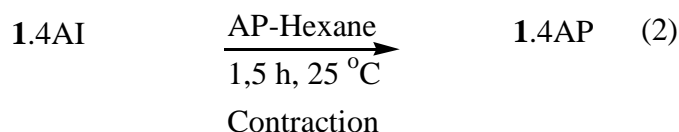
RCOOH (volume%) [11]	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
AA (56%)	15.655(2)	7.360(2)	1804(1)
AP (58%)	15.647(1)	7.66(2)	1875(1)
AM (59%)	15.656(7)	7.885(7)	1933(2)
AB (61%)	15.460(1)	8.799(1)	2103(1)
AI (65%)	15.413(2)	9.584(2)	2277(1)

AA : acide acrylique, AP : acide propionique, AM : acide méthacrylique, AB : Acide butyrique, AI : acide isovalérique.

Le tableau I montre les paramètres des mailles obtenues dans différents acides carboxyliques par ordre de taille croissante. La comparaison indique que *a* et *b* restent presque constants (croissance <2% de la plus petite à la plus grande valeur) alors que *c* varie nettement (croissance >30%). En dépit de ces grandes différences structurales, les cristaux du tecton (**1**) peuvent résister à l'échange des molécules d'acide incluses et à des changements concomitants des dimensions sans se briser ou perdre leur cristallinité [10]. Remarquablement, ces déformations peuvent être plus lentes que l'échange lui-même. Par exemple, l'échange de l'acide isovalérique par l'acide butyrique dans les monocristaux de **1.4AI** (5 h, 25 °C) est rapide et total et donne dans un premier temps le composé (**1.4AB**)<sub>1</sub> isomorphe à **1.4AI**. Exposés plus longtemps dans la solution d'échange (24 h, 25 °C), les monocristaux de (**1.4AB**)<sub>1</sub> subissent une contraction des paramètres de la maille pour donner un composé **1.4AB** identique au composé obtenu directement par cristallisation dans l'acide butyrique (eq1). Par ailleurs, un échange similaire de l'acide isovalérique par l'acide propionique dans les monocristaux de **1.4AI**

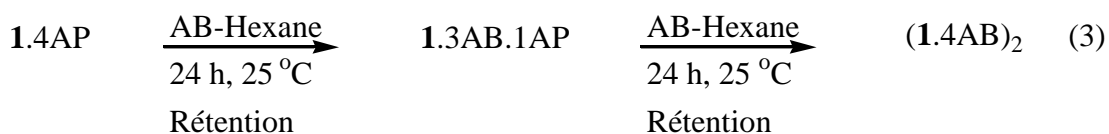


(1.5 h, 25 °C) est également rapide et total et donne, suite à une contraction des paramètres de la maille, le composé **1.4AP** identique à celui obtenu directement par cristallisation dans l'acide propionique (eq 2).

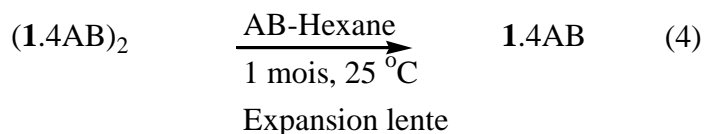


Ces observations montrent que le produit cinétique de l'échange est un polymorphe métastable détectable selon la taille des nouvelles molécules invitées. Cela est probablement dû au fait que les petites molécules sont plus mobiles et permettraient un ajustement structural plus rapide du réseau environnant [12]. D'ailleurs, dans des échanges sélectifs, nous avons remarqué que les plus petites molécules sont les invitées préférées éventuellement parce qu'elles permettent une meilleure solvation du réseau polaire [13].

Pour stabiliser davantage le polymorphe d'inclusion cinétique, nous avons envisagé l'échange d'une petite molécule invitée dans les monocristaux d'un complexe d'inclusion par une plus grande qui serait moins mobile et concéderait une expansion structurale plus lente. En effet, l'échange de l'acide propionique par l'acide butyrique dans les monocristaux de **1.4AP** (24h, 25 °C) est partiel et donne dans un premier temps le composé mixte **1.3AB.1AP** (*a* = *b* = 15.660(7) Å ; *c* = 7.647(3) Å ; *V* = 1875(12) Å<sup>3</sup>) isomorphe à **1.4AP** (eq3). La lenteur du remplacement de l'acide propionique par l'acide butyrique confirme que les petites molécules invitées permettent une meilleure solvation du réseau polaire. L'échange n'est total qu'au bout de 48 heures pour donner un composé (**1.4AB**)<sub>2</sub> (*a* = *b* = 15.654(6) Å ; *c* = 7.663(6) Å ; *V* = 1878(17) Å<sup>3</sup>) également isomorphe à **1.4AP** (eq3) [14a].

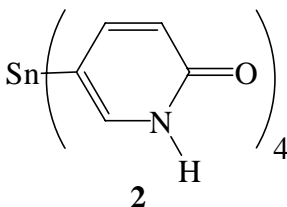


Maintenus plus longtemps dans la solution d'échange, les cristaux de (**1.4AB**)<sub>2</sub> subissent une très lente expansion des paramètres de la maille pour donner le composé **1.4AB** (*a* = *b* = 15.502(8) Å ; *c* = 8.740(7) Å ; *V* = 2100(2) Å<sup>3</sup>) isomorphe de celui qu'on obtient directement par cristallisation dans l'acide butyrique (eq 4) [14b].



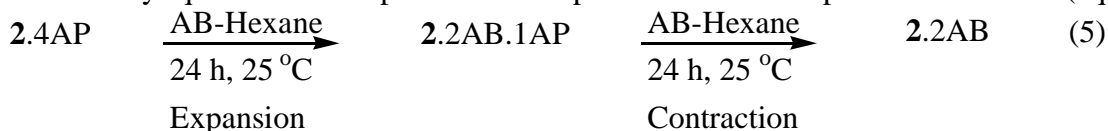
Les deux polymorphes d'inclusion cinétiques  $(1.4AB)_1$  et  $(1.4AB)_2$  ont été obtenus séparément de la forme stable 1.4AB par échange des molécules incluses différemment des rares cas d'obtention de tels polymorphes par la cristallisation sélective [6]. D'un autre côté, les différentes stabilités des deux formes cinétiques  $(1.4AB)_1$  et  $(1.4AB)_2$  sont limitées par une contraction rapide et une très lente expansion respectivement. Ces observations montrent que l'échange approprié des molécules invitées dans les monocristaux d'un complexe d'inclusion permet d'obtenir séparément la forme cinétique métastable et de contrôler sa transformation cristalline en une forme plus stable.

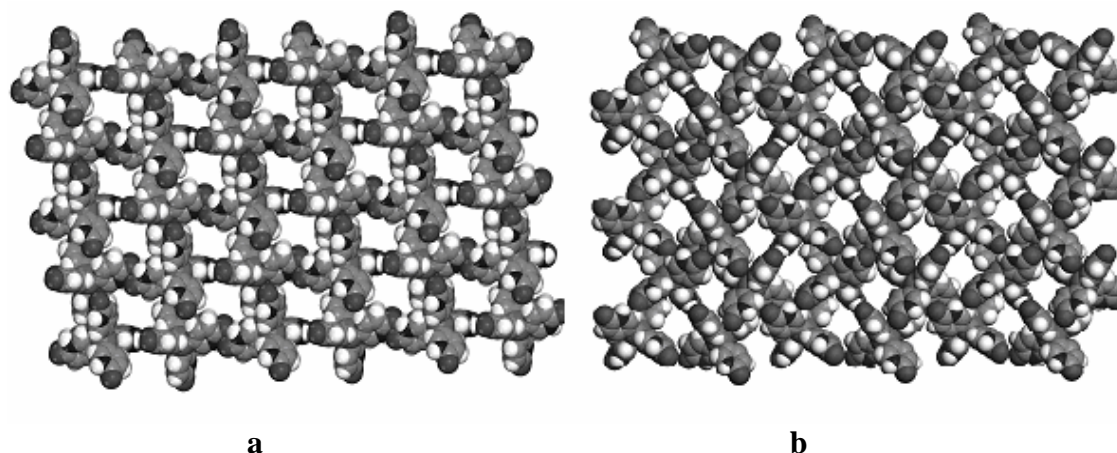
Afin d'étendre ces résultats à d'autres complexes d'inclusion, nous avons envisagé l'échange de molécules invitées dans les différents réseaux poreux des complexes formés par le tétrapyrindone stannane (**2**) qui, contrairement au tétrapyrindone silane (**1**) qui cristallise en formant des réseaux diamantoides analogues, cristallise à partir des acides carboxyliques en donnant une diversité de structures non-diamantoides [16]. Les réseaux inhabituels obtenus à partir du tecton (**2**) peuvent être expliqués par l'aptitude de l'atome d'étain à mieux supporter les déformations angulaires que l'atome de silicium [17]. Le tecton (**2**) s'ajuste mieux que le tecton (**1**) en fonction de la taille de la molécule invitée pour combler le maximum de vide dans la structure et former le complexe le plus compact. Ce n'est pas un hasard si les structures des complexes d'inclusions formés par le tecton (**2**) sont plus compactes que celles des complexes formés par le tecton (**1**) (Tableau III).



Le tecton (**2**) cristallise dans l'acide propionique en donnant le complexe d'inclusion 2.4AP (Tableau IV). Le réseau formé est bi-dimensionnel non-planaire en couches avec une structure pseudo-bâteau appartenant au groupe d'espace triclinique P-1. Chaque tecton forme six ponts hydrogène avec trois voisins tectoniques et un septième pont hydrogène avec une molécule d'acide propionique. Le tecton (**2**) cristallise également à partir de l'acide butyrique en formant le complexe 2.2AB dont le réseau formé et le voisinage du tecton sont similaires à ceux du pseudopolymorphe 2.4AP [16]. Le réseau est bi-dimensionnel non-planaire en couches avec une structure pseudo-bâteau appartenant au groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  où chaque tecton forme six ponts hydrogène avec trois voisins et un septième pont hydrogène avec une molécule d'acide butyrique.

L'échange de l'acide propionique dans les monocristaux de 2.4AP par l'acide butyrique (AB) (24 h,  $25^\circ\text{C}$ ) forme le complexe mixte 2.2AB.1AP ( $a = 8.455(26) \text{ \AA}$  ;  $b = 22.732(61) \text{ \AA}$  ;  $c = 15.484(41) \text{ \AA}$  ;  $\beta = 91.072(9)^\circ$  ;  $V = 2975(24) \text{ \AA}^3$ ) dont la structure est très similaire de celle du composé 2.2AB obtenu par la cristallisation directe du tecton (**2**) dans l'acide butyrique (eq 5) [14a]. L'expansion des paramètres de la maille observée est plus rapide que prévu et s'est produite avant l'échange total de l'acide de départ. Le remplacement complet de l'acide propionique par l'acide butyrique est réalisé après 48 heures pour donner le composé stable 2.2AB (eq 5).





**Figure 2 :** Vue selon l'axe *a* montrant les sections transversales des canaux parallèles adjacents dans les cristaux du complexe **2.4 AP** (Figure 2a). Vue selon l'axe *a* montrant les sections transversales des canaux parallèles adjacents dans les cristaux du complexe **2.2AB** (Figure 2b). Les molécules invitées sont omises pour la clarté. Les atomes d'hydrogène apparaissent en blanc, les atomes de carbone en gris clair, les atomes d'étain en gris, les atomes d'azote en gris foncé et les atomes d'oxygène en noir.

**Tableau II :** Volumes accessibles aux molécules invitées dans les structures des complexes formés par la tétrapyridone (**2**)

Complexe	<b>2.4AP</b>	<b>2.2AB</b>
Invité (volume %) [11]	52%	40%

Ces résultats révèlent à quel point les complexes d'inclusion peuvent subir des déformations induites par les échanges des molécules incluses tout en conservant la cristallinité du réseau. L'expansion cristalline exceptionnelle ( $\Delta V = 68\%$ ) observée dans les monocristaux du composé **2.4AP** s'est produite avec un changement du groupe d'espace du réseau initial. Les détails du processus de ce changement structural restent peu clairs. Toutefois, le passage par un complexe d'inclusion cinétique métastable suggère que l'échange ne peut pas se produire par un mécanisme impliquant la dissociation des tectons qui mènerait à la recristallisation et à la formation du polymorphe stable. L'expansion concomitante à l'échange partiel de l'acide propionique par l'acide butyrique (eq 5) est rapide bien qu'il s'agisse d'un échange d'une petite molécule incluse par une plus grosse. Cette observation suggère que la stabilité du complexe d'inclusion cinétique formé ne dépend pas de la taille des nouvelles molécules invitées mais plutôt de la compacité de sa structure par rapport à celle du polymorphe stable formé par cristallisation. Il serait plus adéquat de rationaliser la rapidité de la contraction des paramètres de la maille du polymorphe métastable  $(\mathbf{1.4AB})_1$  en polymorphe stable **1.4AB** (eq 1) par le fait que l'échange se fait de manière à former le composé ayant la structure la plus compacte (Tableau III). La lenteur de l'expansion des paramètres de la maille du polymorphe métastable  $(\mathbf{1.4AB})_2$  (isomorphe à **1.4AP**) en polymorphe stable **1.4AB** (eq 4) serait plutôt due au fait que la structure du polymorphe métastable  $(\mathbf{1.4AB})_2$  est plus compacte que celle du polymorphe stable **1.4AB** (Tableau III).

**Tableau III :** Densité calculé ( $\text{mg/m}^3$ ) des différents complexes d'inclusion

$(\mathbf{1.4AB})_1$	<b>1.4AI</b>	<b>1.4AB</b>	<b>1.4AP</b>	<b>2.4AP</b>	<b>2.2AB</b>
1.097	1.186	1.195	1.241	1.480	1.529

D'ailleurs, il a été reporté qu'un polymorphe métastable d'un hydrate de l'acide cholique obtenu fortuitement se transforme spontanément en donnant un polymorphe de structure plus compacte [18].



**Tableau IV :** Données cristallographiques et conditions de la collecte des intensités pour le complexe  $2.4\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  (2.4AP)

Formule	$\text{C}_{32} \text{H}_{40} \text{N}_4 \text{O}_{12} \text{Sn}$
Masse Molaire	$791.37 \text{ g.mol}^{-1}$
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace	P-1
a (Å)	8.612(5)
b (Å)	13.909(5)
c (Å)	15.522(5)
$\alpha$ (deg)	104.233(5)
$\beta$ (deg)	98.682(5)
$\gamma$ (deg)	92.148(5)
V (Å <sup>3</sup> )	1776(13)
Z	2
Densité calculée	$1.480 \text{ mg/m}^3$
Dimension du cristal	$0.3 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$
Diffractomètre	Enraf-Nonius CAD-4
Radiation $\text{K}_\alpha$ du molybdène	$\lambda = 0.71069 \text{ Å}$
Maille affinée à partir de 25 réflexions	$\theta = 2.98 - 72.48^\circ$
Température	293(2) K
F(000)	812
Coefficient d'absorption $\mu$	$6.288 \text{ mm}^{-1}$
(h k l)	(-10 -16 -18) $\rightarrow$ (10 16 18)
Réflexions mesurées	18842
Réflexions indépendantes	5982
Réflexions observées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	5540
$R_{\text{int}}$	0.0573
Affinement basé sur $F^2$	
Goof	$S = 1.028$
R	0,0543
$\text{WR}_2$	0,1578
$\Delta\rho_{\text{min}} ; \Delta\rho_{\text{max}} (\text{e.Å}^{-3})$	-0.925 ; 1.803

## CONCLUSION:

L'aptitude de la porosité adaptative des réseaux dérivés des tectons **(1)** et **(2)** à s'ajuster sur les molécules invitées crée une occasion passionnante d'employer cette déformabilité cristalline comme stratégie pour la formation de nouvelles structures avec des propriétés peu communes. En modifiant simplement l'identité des molécules invitées, il nous a été possible d'explorer un domaine très peu étudié: le polymorphisme d'inclusion. Nous étudions actuellement les limites de ces déformations cristallines induites par les échanges entre deux polymorphes d'inclusion dans lesquels le même tecton n'a pas nécessairement le même voisinage dans les deux réseaux formés. Les études cristallographiques ont montré que ces transformations sont plutôt interdites entre deux formes topologiquement différentes. Nous comparons également l'effet de la porosité sur le comportement des molécules invitées entre le polymorphe stable obtenu par cristallisation et le polymorphe obtenu par échange.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE :

Les cristaux ont été développés par la diffusion lente de l'hexane à 25 °C dans les solutions des tectons (1) et (2) dans les acides carboxyliques contenant approximativement 10 mg/mL. Les échanges ont été effectués en exposant les monocristaux dans la solution d'échange constituée d'un mélange du nouvel acide carboxylique et de l'hexane dans un rapport 1/9. La composition a été estimée par la spectroscopie RMN <sup>1</sup>H des échantillons dissous. Le contrôle de la cristallinité après échange a été fait par la diffraction des rayons X. Le volume accessible aux molécules invitées a été estimé par le programme PLATON [11].

**REMERCIEMENTS :** Nous sommes reconnaissants au Conseil des Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada, le Ministère de l'Éducation du Québec et la Fondation Canadienne pour l'Innovation pour l'aide financière. Nous remercions également le Professeur Moncef El Gaied pour ses conseils profitables.

## REFERENCES:

- [1] G. R. Desiraju, *Science* **1997**, 278, 404. J. Bernstein, *Polymorphism in Molecular Crystals*; Clarendon, Oxford, **2002**
- [2] T. L. Hennigar, D. C. MacQuarrie, P. Losier, R. D. Rogers, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 972. B. Moulton, M. J. Zaworotko *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629
- [3] T. L. Threlfall, *Analyst*, **1995**, 120, 2435
- [4] G. R. Desiraju, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 1089
- [5] K. R. Seddon, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 1087
- [6] P. S. Sidhu, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, G. H. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 8569. R. Mondal, J. A. K. Howard, R. Banerjee, G. R. Desiraju, *Chem. Comm.* **2004**, 4, 644. P. S. Sidhu, G. D. Enright, K. A. Udachin, J. A. Ripmeester, *Cryst. Growth Des.* **2004**, 4, 1249
- [7] K. Yoshizawa, S. Toyota, F. Toda, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, 44, 5097. A. Nangia, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 2
- [8] J. S. Capes; R. E. Cameron. *Cryst. Growth Des.* **2007**, 7, 108
- [9] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4696. J. H. Fournier, T. Maris, J. D. Wuest, *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 376
- [10] O. Saied, T. Maris, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14956
- [11] Le volume accessible aux molécules invitées a été estimé selon: P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 194. A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, **2001**
- [12] L. D. Hall, T. K. Lim. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2503
- [13] O. Saied, T. Maris, J. D. Wuest, Résultats non publiés
- [14] Diffraction des rayons X : (a) sur un monocristal ; (b) sur poudre.
- [15] G. R. Desiraju, *Crystal Engineering*. Elsevier: Amsterdam, **1989**
- [16] X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12119. D. Su, X. Wang, M. Simard, J. D. Wuest, *Supramol. Chem.* **1995**, 6, 171
- [17] J. H. Homer, M. Newcomb, *Organometallics* **1991**, 10, 1732
- [18] M. Shibakami, M. Tamura, A. Sekiya, *J. Am. Chem. SOC.* **1995**, 117, 4505