

Tectonique moléculaire

Des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes

Mir Wais Hosseini

- Résumé** La tectonique moléculaire, basée sur la notion de reconnaissance moléculaire entre tectons ou de briques de construction actives et les processus d'itération de ces phénomènes spécifiques d'association, traite de la conception et de la formation de réseaux moléculaires à l'état cristallin. Les réseaux moléculaires sont des architectures périodiques infinies, générées par auto-assemblage de tectons. Ces structures millimétriques peuvent être décrites en tant qu'hypermolécules formées par la synthèse supramoléculaire utilisant des interactions non covalentes et réversibles. Dans cette brève contribution, un grand nombre de stratégies et d'exemples de réseaux moléculaires sont présentés et discutés en termes de connectivité, géométrie et topologie.
- Mots-clés** Réseau, tecton, tectonique, cristal, matériaux, supramoléculaire, auto-assemblage, synthèse.
- Abstract** **Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks** Molecular tectonics is a strategy dealing with the design and synthesis of molecular tectons or active building blocks and their interconnection into molecular networks in the solid state. This approach is based on molecular recognition processes leading to recognition patterns and their translation in space affording periodic molecular architectures. Molecular networks are large-size periodic systems generated through self-assembly processes engaging molecular tectons. These millimetric structures may be described as hypermolecules formed by supramolecular synthesis based on reversible non-covalent interactions. In this short and non-exhaustive overview, examples of strategies and networks are presented and discussed in terms of connectivity, geometry and topology.
- Keywords** Network, tecton, tectonics, materials, crystal, supramolecular, self-assembly, synthesis.

Des molécules aux matériaux

La recherche de nouveaux matériaux est un souci constant pour l'Homme. Aujourd'hui, le besoin de miniaturisation atteint l'échelle moléculaire. Pour atteindre cet objectif, il est indispensable de maîtriser les méthodes d'organisation moléculaire permettant de contrôler les positions relatives des molécules et des atomes à l'échelle moléculaire, *i.e.* à l'échelle nanométrique. Cette maîtrise doit permettre de concevoir et de confectionner des systèmes moléculaires fonctionnels, composés d'entités moléculaires dotées de fonctions particulières et organisés de façon précise dans une architecture spécifique. Cette approche est précisément celle des chimistes. On peut, sans prendre trop de risques, affirmer que dans les années à venir (5-20 ans), des systèmes moléculaires nanométriques opérationnels seront disponibles grâce au développement d'une chimie ciblée maîtrisant les phénomènes de reconnaissance et d'auto-assemblage moléculaire. Ce développement prévisible sera le fruit de l'imagination sans limites des chimistes qui sont non seulement aptes à concevoir ce type de systèmes, mais également capables de les matérialiser à travers la synthèse chimique. En effet, la chimie est capable, grâce à sa grande connaissance des interactions inter-atomiques (méthodologie synthétique) de synthétiser des molécules d'une extrême sophistication et, grâce à sa grande maîtrise des interactions

intermoléculaires, de confectionner des architectures supramoléculaires d'une très grande complexité.

Ingénierie moléculaire et nanosciences

Pour atteindre l'échelle « nano », deux approches fort différentes sont employées actuellement : d'une part celle des physiciens (approche « top-down », basée sur des procédés physiques (nanolithographie ou nanomanipulation etc.), et d'autre part, celle des chimistes molécularistes (approche « bottom-up ») dont le savoir-faire se situe précisément à l'échelle moléculaire. Dans ce contexte, la diversité des objets moléculaires et des stratégies d'assemblage de ces objets en architectures supramoléculaires sont des atouts majeurs de la chimie. Cette diversité d'architectures permet l'exploitation d'un grand nombre de propriétés physiques (optiques, magnétiques, électroniques, mécaniques etc.) à la fois au niveau des composantes et au niveau des systèmes moléculaires.

De l'assemblée d'atomes à l'assemblée de molécules

La chimie supramoléculaire traite des interactions intermoléculaires. L'essor extraordinaire qu'a connu cette branche de la chimie permet aujourd'hui d'étendre les concepts de reconnaissance moléculaire à la conception et

à la confection d'architectures supramoléculaires engageant un nombre de plus en plus grand de composants moléculaires. La chimie supramoléculaire est fondée sur une dualité entre la solidité et la faiblesse d'interactions. La robustesse des interactions inter-atomiques conduit, par un processus irréversible ou quasi irréversible, à la formation de molécules qui, en principe, ne subissent pas de transformation au cours de processus de reconnaissance moléculaire ultérieurs. Cette invariance permet de conserver au niveau de cette entité moléculaire le codage d'information régissant les phénomènes d'association intermoléculaire. Quant à la reconnaissance, elle résulte d'interactions réversibles de plus faibles énergies et conduit à une situation d'équilibre.

Dans cette courte présentation, nous discuterons quelques exemples de stratégies de conception d'architectures moléculaires de type réseau à l'état cristallin.

La tectonique moléculaire ou comment enchaîner les tectons en réseaux

Un cristal moléculaire est par définition un système périodique et compact composé de molécules en contacts étroits. A cause de la périodicité, un cristal est par essence un réseau tridimensionnel (3D). Cependant, on peut considérer un cristal comme une architecture supramoléculaire [1-2]. Cette approche permet de concevoir des interactions spécifiques entre les entités composant le cristal [3]. Ces interactions, en partie présentes en solution, apparaissent au cours du processus de cristallisation et sont à l'origine de la formation du cristal. Ainsi, en considérant ces interactions conduisant à des motifs de reconnaissance comme des nœuds de structure, on peut décrire les cristaux moléculaires en termes de réseaux moléculaires. La dimensionnalité de ces réseaux dépend du nombre de translations de ces nœuds de structure dans une (1D), deux (2D) ou trois directions (3D) de l'espace (figure 1).

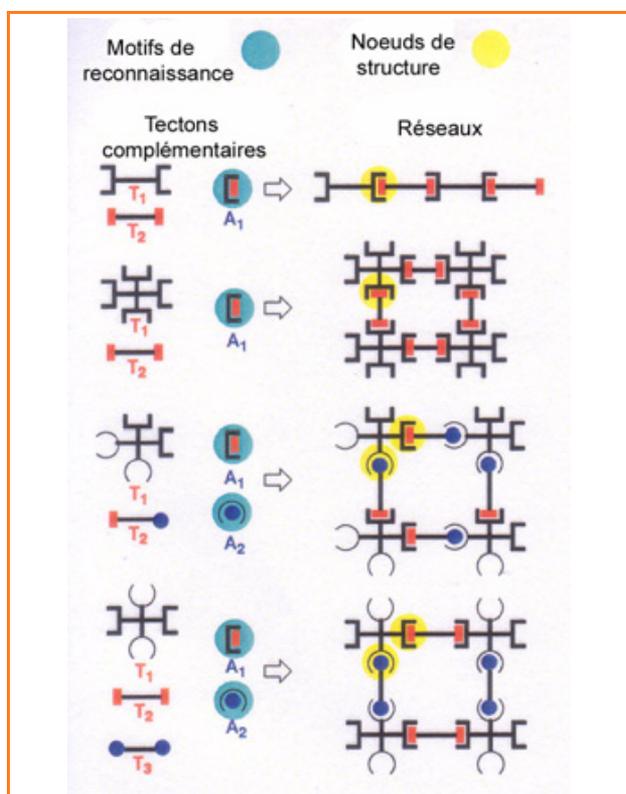


Figure 1.

La tectonique moléculaire [4-5] traite de la conception et de la formation de réseaux moléculaires. Cette stratégie est fondée sur l'utilisation de tectons [6] qui sont des éléments de construction actifs portant dans leur structure des informations de reconnaissance (sites d'interaction) et des caractéristiques géométriques permettant l'itération des processus de reconnaissance. Les réseaux moléculaires à l'état cristallin sont des architectures infinies en principe, dont la taille est de l'ordre du millimètre. Ceci correspond à environ 10^6 fois la dimension nanométrique des tectons. Par conséquent, la seule stratégie viable pour générer des réseaux moléculaires de cette taille à partir d'unités moléculaires est l'auto-assemblage moléculaire. Cette stratégie, extraordinairement puissante pour générer des architectures complexes à partir d'unités qui peuvent être simples, impose quelques limitations quant au choix du type d'interaction. En particulier, si l'on souhaite que l'architecture finale soit unique et de préférence celle préprogrammée, il faut qu'au niveau de l'auto-assemblage puissent se mettre en place des processus d'autoréparation permettant au système composé de tectons de trouver un minimum thermodynamique dans des conditions données (température, concentration, pression, nature du solvant etc.). Cette exigence limite le type d'interactions aux processus réversibles. Cependant, on dispose d'une grande variété de processus réversibles, comme par exemple les interactions de van der Waals, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène et certains types de liaisons de coordination, etc. (figure 2).

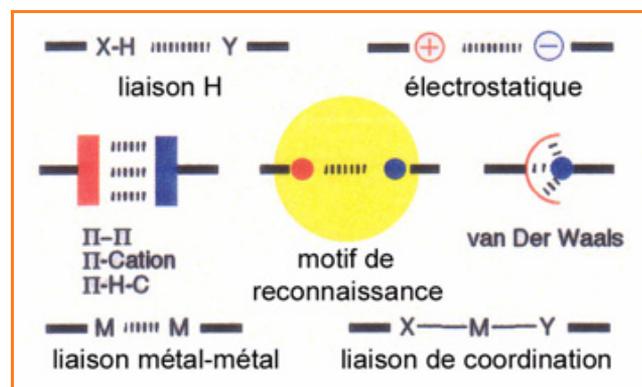


Figure 2.

Les quelques exemples de stratégies de conception et de formation de réseaux moléculaires présentés ci-après suivent un ordre croissant d'énergie d'interaction.

Réseaux par inclusion : mariage entre unités concaves et convexes

L'inclusion d'unités convexes (pleines = substrat) dans la (les) cavité(s) d'unités concaves (creuses = récepteurs) conduit à la formation de complexes d'inclusion. Ce phénomène est bien documenté en solution et à l'état solide. Un autre processus, qui n'a lieu qu'à l'état solide est la formation de clathrates. Il s'agit dans ce cas d'arrangements particuliers d'unités moléculaires conduisant à des cavités exomoléculaires. Ces cavités sont alors occupées par d'autres molécules complémentaires (forme, taille et charge). Nous avons étendu les concepts de formation de complexes d'inclusion et de clathrates à la formation de réseaux moléculaires par inclusion que nous avons baptisés koilates

(du grec « koilos », creux) [7-8]. La conception des koilates est fondée sur l'utilisation de tectons creux (koilands) [8] qui sont des récepteurs moléculaires possédant au moins deux cavités disposées de façon divergente et des connecteurs, molécules pleines, capables d'être incluses dans les cavités des koilands. Cette double inclusion conduit à l'interconnexion des koilands consécutifs et ainsi à des réseaux moléculaires. La force motrice conduisant à ce type d'architectures est d'une part la mise en place d'interactions de van der Waals, *i.e.* des contacts de surface entre l'enveloppe des connecteurs et les parois des cavités des koilands, et d'autre part, la meilleure occupation de l'espace (« compactage »). Il est pertinent de remarquer que la description d'un cristal moléculaire en termes de réseaux est basée sur la (les) translation(s) d'un ou des motifs de reconnaissance. En ce qui concerne les réseaux par inclusion essentiellement basés sur des interactions de van der Waals, la description en termes de réseaux n'est pas triviale car, en effet, la cohésion du cristal résulte précisément de ce type d'interactions. Cependant, en considérant l'inclusion du connecteur dans les cavités des koilands comme un motif de reconnaissance, une description en termes de réseaux peut être donnée. En ce qui concerne la conception des koilates, nous avons exploré un grand nombre de possibilités à la fois en termes de géométrie et de dimensionnalité [9]. Ici, nous nous limitons à quelques cas de réseaux monodimensionnels résultant de combinaisons de koilands linéaires possédant deux cavités et de connecteurs également linéaires. Formellement, on peut concevoir deux types de réseaux 1D : l'un non directionnel (réseau centrosymétrique) et l'autre directionnel (réseau non centrosymétrique). Ces deux possibilités sont présentées de façon schématisée dans la *figure 3*. Une combinaison de koiland et de connecteur centrosymétriques conduit à la formation d'un réseau par inclusion non directionnelle résultant de la translation du centre de symétrie (*figure 3a*). Si l'on souhaite imposer une directionnalité, on doit combiner un koiland et/ou un connecteur non centrosymétrique (*figure 3b-f*). La combinaison d'un koiland centrosymétrique et d'un connecteur non centrosymétrique peut conduire soit à un réseau directionnel (*figure 3b*), soit à un réseau non directionnel (*figure 3c*). De façon analogue, la combinaison d'un koiland non centrosymétrique et d'un connecteur centrosymétrique peut générer soit un koilate

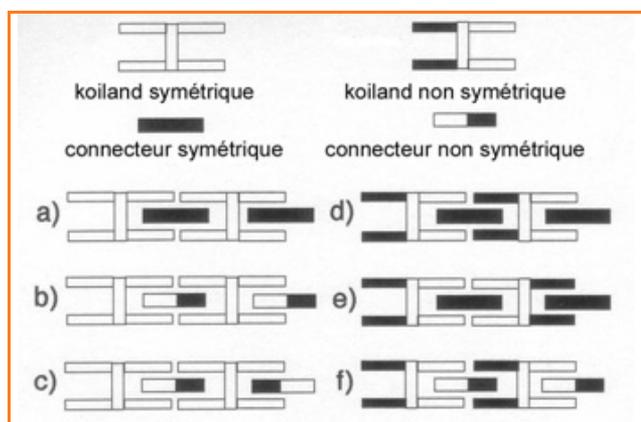


Figure 3 - Représentation schématisée de réseaux monodimensionnels basés sur l'interconnexion de koilands et de connecteurs par des processus d'inclusion.

directionnel (*figure 3d*), soit non directionnel (*figure 3e*). Enfin, la stratégie la plus dirigée consiste à combiner un koiland et un connecteur tous deux non centrés (*figure 3f*).

Conception des koilands

Les dérivés du calix[4]arène [10] sont des entités intéressantes pour la conception des koilands. En effet, ces dérivés en conformation cône possèdent une cavité préorganisée capable de former des complexes d'inclusion avec une grande variété de substrats (*figure 4*). D'autre part, par un choix adéquat des groupes R situés en para des centres OH, il est possible de contrôler de façon précise à la fois la profondeur et le diamètre d'entrée de la cavité. Enfin, l'autre avantage offert par ce type de composés est la possibilité d'utiliser les quatre groupes OH comme points

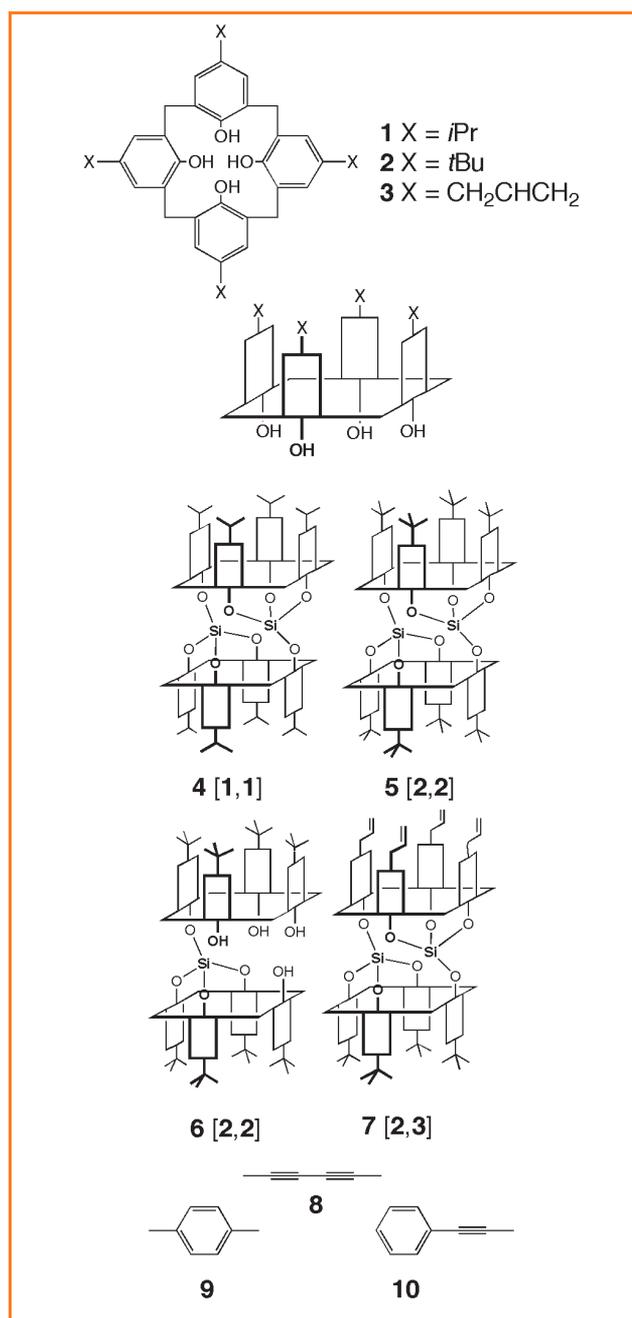


Figure 4.

d'ancrage pour les interconnecter. Nous avons utilisé un grand nombre de dérivés de ce type. Ici, nous ne présentons à titre d'exemples que les dérivés **1-3**. En considérant le fait que chaque unité de type calixarène possède quatre fonctions OH, on peut envisager la fusion de deux unités de ce type en conformation cône par des atomes adoptant une géométrie de coordination tétraédrique. De plus, si les atomes considérés sont au degré d'oxydation IV, le koiland formé par la fusion de deux calixarènes sera neutre. Comme élément de fusion, nous avons, entre autres, utilisé le silicium [8]. Quatre exemples de koilands ainsi obtenus sont donnés *figure 4*.

Centrosymétrie et non-centrosymétrie

Les koilands centrosymétriques peuvent être obtenus par double fusion de deux calix[4]arènes identiques par un même élément, comme par exemple le silicium (*figure 5a*).

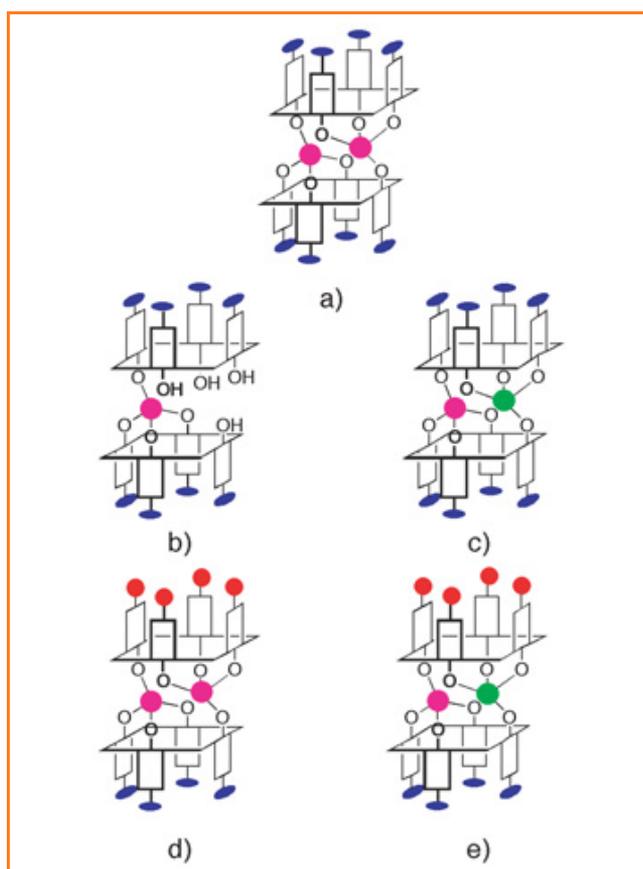


Figure 5 - Représentation schématique de koilands centrosymétriques et non centrosymétriques.

Deux exemples (koilands **4** et **5**) sont donnés *figure 4*. La conception de koilands non centrosymétriques peut être basée sur une différenciation des deux cavités par des effets électroniques, géométriques ou une combinaison des deux (*figure 5b-e*). La différenciation électronique peut être obtenue par la monofusion de deux calix[4]arènes par un seul élément, comme par exemple le silicium (*figure 5b*). Dans ce cas en effet, l'un des calixarènes est triplement lié à l'atome de silicium et l'autre n'est coordonné à l'atome de silicium que par une seule liaison. Une autre possibilité de différenciation électronique peut être basée sur l'utilisation

d'un couple formé par deux atomes différents possédant le même degré d'oxydation (IV), comme par exemple (Si, Ti), (Si, Ge) ou (Ti, Ge) (*figure 5c*). A titre d'exemple, nous nous limiterons au dérivé **6** (*figure 4*) [11]. La différenciation géométrique peut être réalisée par une double fusion de deux calixarènes différents par le même élément comme par exemple le silicium. Encore une fois à titre d'exemple, nous nous limiterons au composé **7** [12]. La troisième possibilité, fondée sur une différenciation à la fois électronique et géométrique, n'a pas été exploitée à ce jour.

Réseaux non directionnels et directionnels

Quelques exemples pertinents de koilates formés par la combinaison des koilands **4-7** et des connecteurs **8-10** sont donnés dans la *figure 6*. L'obtention de koilates non directionnels a été montrée en combinant les koilands centrosymétriques **4** (*figure 6a*) [13] ou **5** (*figure 6b*) [14] avec le connecteur **8** possédant une géométrie linéaire, une forme

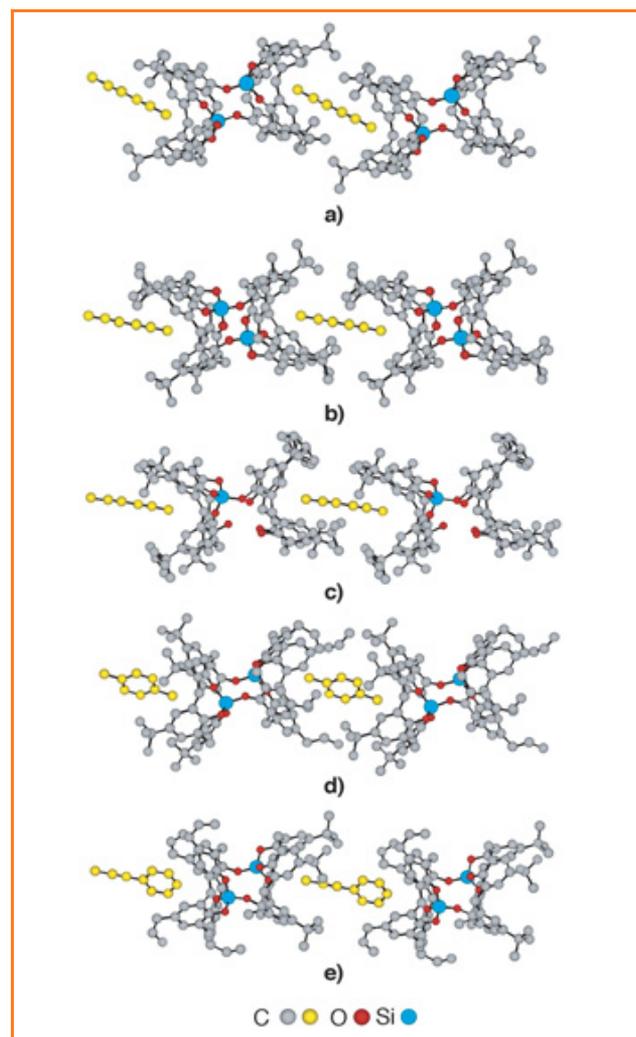


Figure 6 - Une partie des structures (obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal) des koilates formés entre les koilands **4** (a), **5** (b) et **6** (c) et le connecteur **8**, le koiland **7** et les connecteurs **9** (d) et **10** (e).

Les réseaux 1D sont formés par une seule translation du motif de reconnaissance (inclusion des extrémités du connecteur dans les cavités des koilands consécutifs). Pour rendre la lecture plus aisée, les atomes de carbone des connecteurs sont colorés en jaune, les atomes d'hydrogène et les solvants ne sont pas représentés.

cylindrique et une longueur adéquate. Comme prédit, un koilate linéaire est formé par interconnexion de koilands consécutifs par le connecteur. Le pontage des koilands consécutifs est réalisé par l'inclusion des extrémités CH₃ du connecteur dans les cavités des koilands, donnant lieu à plusieurs contacts de van der Waals. Une combinaison du même connecteur centrosymétrique **8** avec le koiland non centrosymétrique **6** conduit à la formation d'un koilate directionnel (figure 6c) [15]. La connectivité est ici du même type que dans le cas précédent. Les koilates linéaires sont disposés de façon parallèle. Malheureusement, l'arrangement des koilates linéaires et directionnels se fait de façon antiparallèle, conduisant ainsi à un ensemble non directionnel. En ce qui concerne la différenciation géométrique, une combinaison du koiland non centrosymétrique **7** avec les connecteurs **9** (centrosymétrique) et **10** (non centrosymétrique) conduit en effet à des koilates directionnels [16]. Pour le couple (**7,9**) (figure 6d), la directionnalité du réseau provient de la nature non centrosymétrique du koiland **7** et de sa disposition non centrée. Encore une fois, les réseaux monodimensionnels sont arrangés de façon antiparallèle. Le dernier exemple présenté ici concerne la combinaison du koiland **7** et du connecteur **10** (figure 6e). Comme dans les cas précédents, un koilate directionnel est obtenu. Les koilates sont à nouveau disposés de façon antiparallèle (orientation opposée des koilates consécutifs), conduisant ainsi à un arrangement centrosymétrique.

Réseaux par liaisons hydrogène : combinaison d'interactions directionnelles et non directionnelles

La liaison hydrogène est certainement l'interaction la plus utilisée pour concevoir des réseaux moléculaires [17-18]. La liaison H classique (DH...A) s'établit entre deux atomes électronégatifs (D donneur et A accepteur), sa force étant liée à la nature des atomes D et A, la distance entre eux et l'angle (DHA). On peut concevoir des réseaux moléculaires basés sur l'établissement de liaison H selon différents modes. Le mode monohapto (une seule liaison) est certainement le plus économe sur le plan synthétique. Cependant, à cause d'une distribution angulaire assez vaste [19], ce mode n'est pas très viable car il n'autorise pas un contrôle fin de la géométrie au niveau du motif de reconnaissance, et par conséquent en termes de prédiction, il ne permet pas une grande précision quant à la connectivité et la topologie du réseau. Par contre, en opérant une restriction de l'espace des possibilités par l'utilisation de mode dihapto et/ou trihapto, on peut raisonnablement contrôler les facteurs géométriques et ainsi, jusqu'à un certain niveau, prédire la connectivité entre les tectons complémentaires (donneur et accepteur de liaisons H).

Réseaux monodimensionnels neutres

En ce qui concerne les réseaux 1D, on peut différencier trois types de géométrie : linéaire, en escalier et hélicoïdal. La conception de réseaux à géométrie hélicoïdale suscite beaucoup d'intérêts depuis quelques années. La majorité des cas publiés concerne l'obtention de racémates (présence simultanée d'hélices gauches et droites) qui résulte de l'utilisation de tectons achiraux ou d'un mélange racémique de tectons chiraux. Cependant, quelques rares exemples de réseaux hélicoïdaux énantiomériquement purs ont

également été rapportés [20]. De façon générale, un réseau moléculaire peut être formé soit par un tecton auto-complémentaire (système monocomposant), soit par une combinaison de tectons complémentaires (système à plusieurs composants). A titre d'exemples, considérons les deux tectons auto-complémentaires neutres **11** et **12** (figure 7) préparés à partir d'isomannide sous sa forme optiquement pure. Ces tectons portent à la fois un site donneur (OH) et un site accepteur (l'azote de la pyridine) de liaison H. A cause de la stéréochimie de l'isomannide, la pyridine et le groupe OH sont orientés de façon divergente dans les deux cas, mais cependant vers la face concave du squelette bicyclique. La différence entre les deux tectons **11** et **12** réside dans l'orientation de l'atome d'azote qui résulte du point d'ancrage de la pyridine (positions 3 et 4 respectivement) [21].

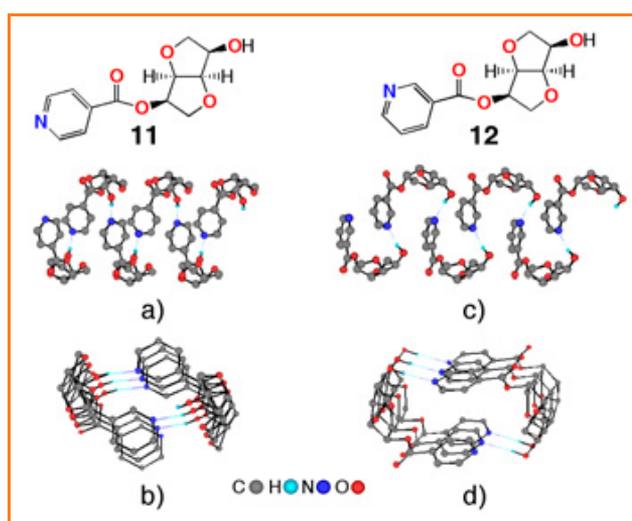


Figure 7 - Une partie des structures des réseaux hélicoïdaux énantiomériquement purs formés par les tectons chiraux auto-complémentaires **11** (a,b) or **12** (c,d). Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans la formation de liaisons H sont représentés.

A cause de la nature optiquement pure et auto-complémentaire des tectons **11** (figure 7a-b) et **12** (figure 7c-d), nous observons, comme prédit, la formation de réseaux hélicoïdaux monobrins dans les deux cas. L'interconnexion entre les tectons auto-complémentaires se fait par établissement de liaisons H entre les sites donneurs (OH) et accepteurs (pyridine). Dans les deux cas, l'hélicité de type P est imposée par la stéréochimie de l'isomannide et les réseaux hélicoïdaux sont arrangés de façon parallèle. La différence entre les deux structures (pas de l'hélice) résulte de la position de l'atome d'azote au niveau du cycle pyridinique.

La deuxième possibilité explorée est fondée sur l'utilisation d'un système à deux composants (deux tectons complémentaires). Pour ce faire, le tecton **13**, possédant quatre sites accepteurs de liaison H de type pyridine occupant les sommets d'un pseudo tétraèdre (axe S₄ de roto-inversion), a été combiné avec le tecton linéaire **14** possédant deux sites donneurs de liaison H de type phénol (figure 8) [22].

Les tectons accepteurs **13** et donneurs **14** de liaisons H forment un réseau hélicoïdal simple brin par pontage mutuel

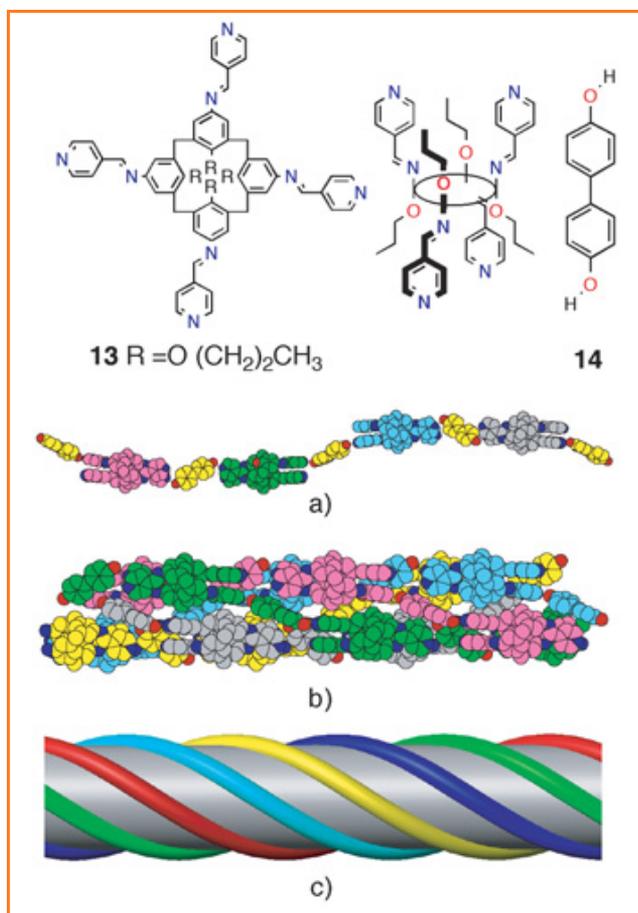


Figure 8 - Une partie de la structure en hélice simple brin formée entre les tectons **13** et **14** (a), la formation de la tresse à cinq brins (b) et sa représentation schématique (c). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés pour des raisons de simplification.

(figure 8a). De façon fort intéressante mais non prédite, on constate que cinq brins hélicoïdaux de même hélicité forment une torsade moléculaire à cinq brins (figure 8b-c). Enfin, les quintuples hélices sont arrangées de façon parallèle. On peut décrire cette structure relativement complexe par trois niveaux d'organisation moléculaire : la formation d'une hélice simple brin, la formation d'une tresse à cinq brins, et enfin l'arrangement des tresses de façon parallèle conduisant ainsi à la formation du cristal.

Liaison H combinée aux interactions électrostatiques

La majorité des cas de réseaux moléculaires formés par établissement de liaisons H publiés à ce jour est basée sur la formation de liaison H non ionique [17]. Afin d'augmenter la stabilité du motif de reconnaissance entre les sites donneurs et accepteurs de liaisons H, on peut y adjoindre une composante électrostatique. Il s'agit en effet de combiner la liaison H qui est relativement directionnelle à des interactions électrostatiques charge/charge qui sont moins directionnelles mais plus robustes (figure 9) [18, 23].

Les dications bis-amidinium, comme par exemple les tectons **15-18** (figure 10) sont des unités de construction intéressantes pour la conception de réseaux moléculaires basés sur l'utilisation de liaisons H. En effet, à cause de la

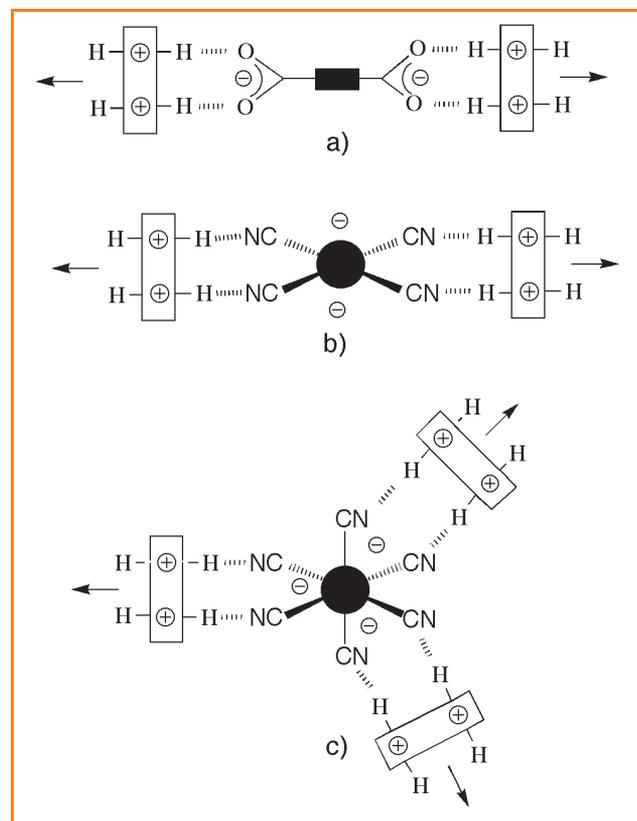


Figure 9.

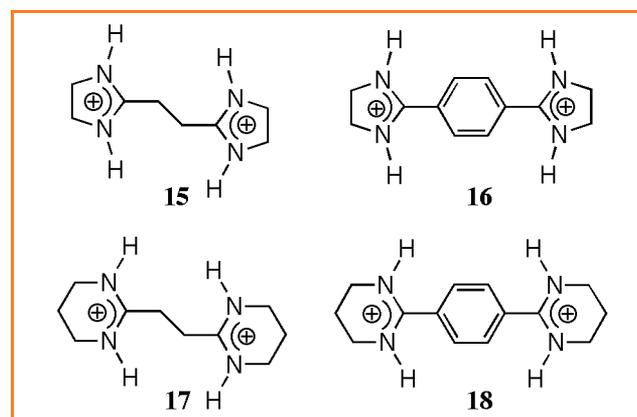


Figure 10.

présence de quatre H acides de type N-H orientés de façon divergente, ces dications peuvent jouer le rôle de donneur de liaisons H et par ce biais, conduire à la reconnaissance d'anions de type carboxylates, tétracyanométallates et hexacyanométallates. Cette reconnaissance, basée sur un mode dihapto de liaison H, peut être mise en place en contrôlant de façon adéquate la distance entre les deux cycles amidinium (figure 9).

Formation de réseaux basée sur la reconnaissance de carboxylates

La formation de réseaux 1D engageant des dicarboxylates comme tectons accepteurs de liaison H a été démontrée

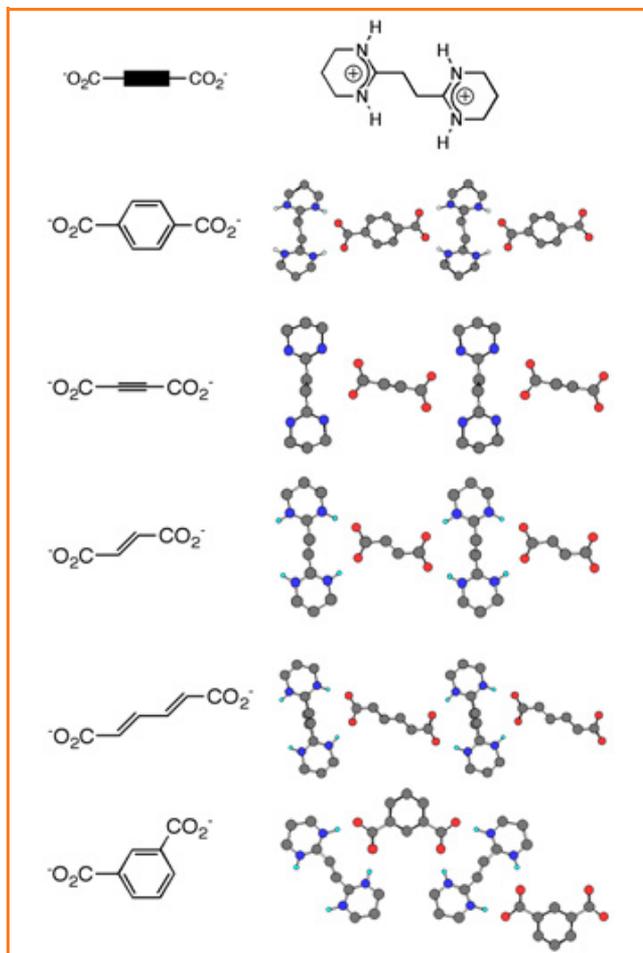


Figure 11 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **17** et les dicarboxylates **19-23**. L'interconnexion entre les unités dicationiques et dianioniques se fait par un mode dihapto de liaison H. Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans la formation de liaisons H sont représentés.

en utilisant par exemple le tecton dicationique **17** (figure 11) [18, 24-25]. A cause de l'espacement adéquat ((CH₂)₂) des deux cycles amidinium, le tecton **17** reconnaît l'anion carboxylate par un mode dihapto de liaison H (figure 9).

Comme attendu, la formation d'un grand nombre de réseaux 1D entre le dication **17** et différents dicarboxylates (comme par exemple les composés **19-23**) a été démontrée par des études radiocristallographiques (figure 11). Dans tous les cas, l'aspect commun est la formation de réseaux 1D neutres par interconnexion mutuelle des dicationiques et dianions par un mode dihapto de liaisons H. Le dication **17** adopte une conformation centrosymétrique. Tous les quatre H acides sont localisés sur les atomes d'azote du tecton **17**. La reconnaissance du groupe carboxylate a lieu sur chaque face du tecton, permettant ainsi l'itération du processus de reconnaissance et la génération du réseau.

Nous avons également démontré la formation de réseaux 2D et 3D en utilisant d'autres combinaisons de tectons cationiques et anioniques [25].

Formation de réseaux basée sur la reconnaissance de tétracyanométallates

Le tecton **18** a été conçu pour former des réseaux 1D en présence d'anions de type [M(CN)₄]²⁻ [26]. En effet, la

distance entre les deux atomes d'azote situés sur la même face du tecton **18** est parfaitement bien adaptée pour reconnaître les anions complexes carrés de type [M(CN)₄]²⁻ par un mode dihapto de liaison H. Il est également intéressant de constater que ce mode de reconnaissance peut être regardé comme une organisation moléculaire au niveau de la deuxième sphère de coordination du métal de transition (figure 9) [27-28]. La combinaison du tecton **18** avec les anions M(CN)₄²⁻ (M = Pd, Pt, Ni) conduit en effet, comme prédit, à la formation de réseaux 1D résultant de l'interconnexion mutuelle des entités cationiques et anioniques par des liaisons H. Les réseaux formés sont pratiquement identiques (réseaux isostructuraux), tant du point de vue géométrique que métrique (figure 12) [27-28]. Les réseaux 1D ainsi formés sont compactés de façon parallèle.

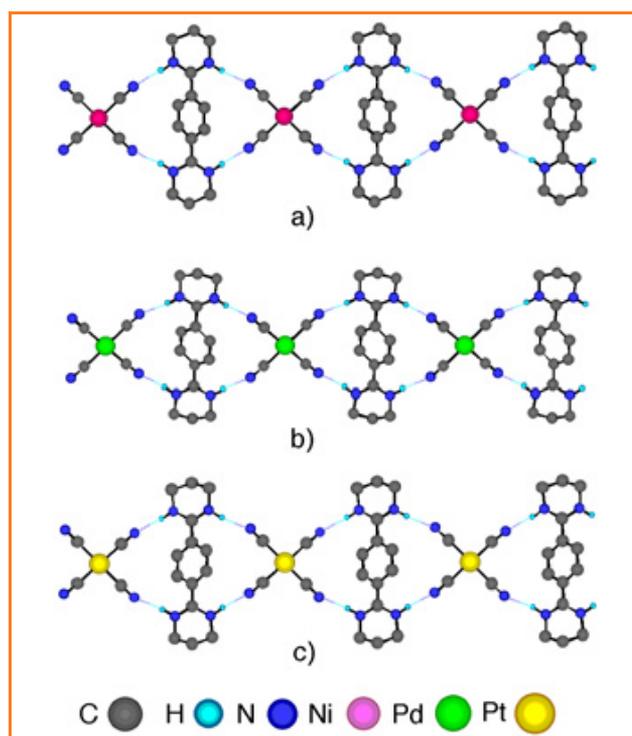


Figure 12 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **18** et les anions complexes M(CN)₄²⁻.

L'interconnexion entre les unités dicationiques et dianioniques se fait par un mode dihapto de liaison H. Seuls les atomes d'hydrogène impliqués dans les liaisons H sont représentés.

Le même type d'approches a également été publié en combinant des anions de type [MCl₄]²⁻ et des dérivés protonés de pyridine [29].

Formation de réseaux basée sur la reconnaissance d'hexacyanométallates

Étant donné que la distance entre les groupes CN en configuration *syn* dans des complexes de type M(CN)₆³⁻ est analogue à celle dans les anions de type [M(CN)₄]²⁻, on s'attend à un mode de reconnaissance identique de ces anions par le tecton **18** (figure 9). Cependant, pour des raisons de neutralité de charge, un rapport **18**/[M(CN)₆]³⁻ de 3/2 est attendu. D'autre part, à cause de la géométrie octaédrique des anions complexes [M(CN)₆]³⁻ complexes, la

combinaison de ce dernier avec le tecton **18** conduit à la formation de réseaux 2D.

La combinaison de **18** avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (figure 13a) ou $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (figure 13b) conduit en effet à des réseaux neutres [27]. Ces réseaux sont formés par l'interconnexion des entités cationiques et anioniques par l'établissement de liaisons H en mode dihapto. Les caractéristiques géométriques des tectons **18** et des anions complexes $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ sont pratiquement identiques. Dans les deux cas, le compactage des réseaux 2D conduit à la formation de canaux. Ces derniers sont occupés par des molécules d'eau qui forment à leur tour un réseau (succession d'hexagones et tétragones) par liaisons H. Il est pertinent de noter que l'établissement en mode dihapto (chélate) de liaison H entre le tecton **18** et les anions $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ conduit à une nouvelle forme de chiralité que nous avons qualifiée de supramoléculaire. Cette chiralité, résultant d'interactions non covalentes et réversibles au niveau de la deuxième sphère de coordination autour du métal de transition, est de type Δ' et Λ' . Étant donné que **18** est achiral, le réseau 2D est formé des deux énantiomères Δ' et Λ' conduisant ainsi à un cristal achiral. Comme dans le cas des anions complexes $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$, les deux réseaux sont isostructuraux.

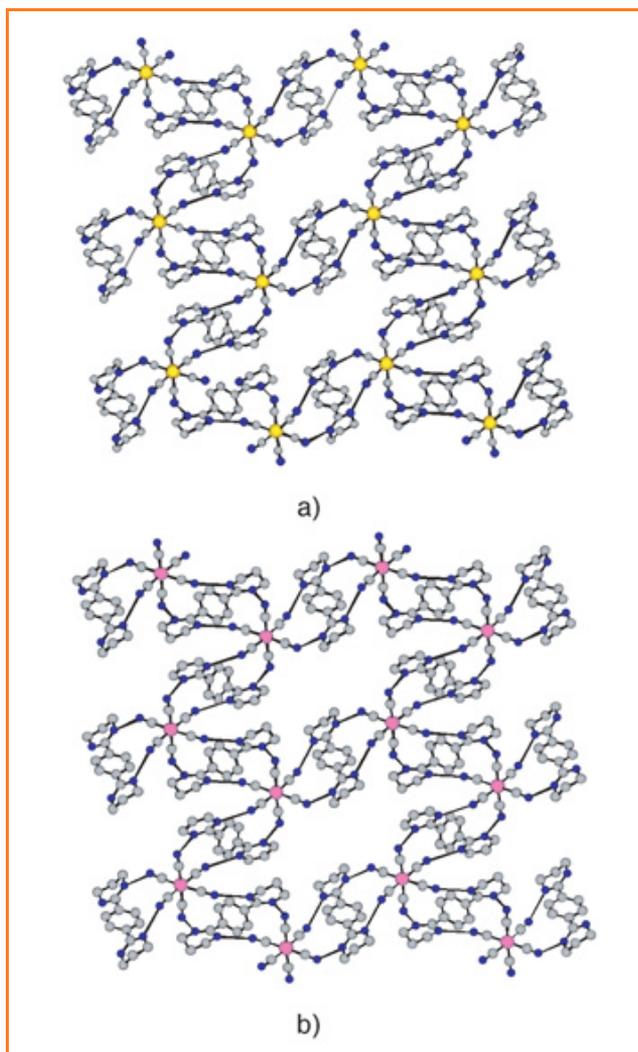


Figure 13 - Une partie des structures des réseaux par liaisons H obtenus en combinant le tecton **18** et les anions complexes $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (a) et $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (b). Les atomes de carbone, sauf ceux impliqués dans des liaisons H, et les molécules solvants ne sont pas représentés.

Des réseaux moléculaires aux cristaux de cristaux

Comme les cristaux obtenus en combinant le tecton **18** avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristal **A** jaune) et $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristal **B** incolore) sont isostructuraux, nous avons démontré la possibilité de générer des cristaux composites par croissance épitaxiale en trois dimensions en utilisant ces deux combinaisons [30]. Basé sur la différence de couleur entre les deux systèmes cristallins **A** et **B**, le processus de croissance d'un cristal sur l'autre a été démontré en observant le changement de couleur à l'interface entre les deux cristaux (figure 14). En utilisant le cristal **A** comme point de départ, la croissance de **B** sur **A** conduit à un cristal composite (**A-B**) dont la surface est incolore. Par contre, en faisant croître le système cristallin **A** sur le cristal **B**, on obtient un cristal composite (**B-A**) dont la surface est jaune.

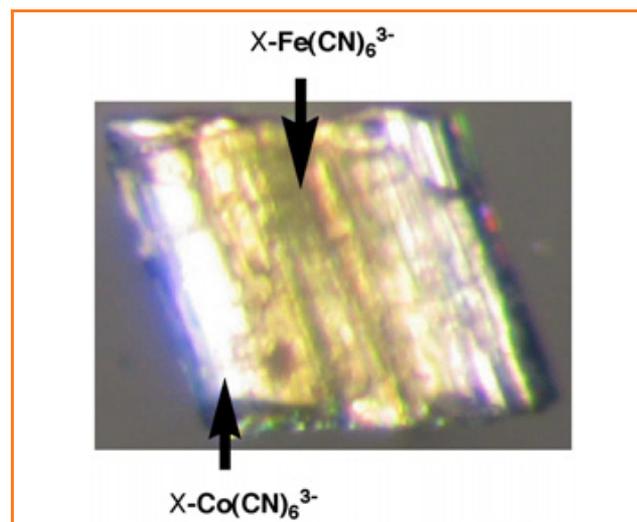


Figure 14 - Photo montrant la croissance épitaxiale conduisant à l'obtention du cristal composite (**A-B**) (voir texte pour la définition de **A** et **B**, ainsi que pour la stratégie employée).

La diffraction des rayons X sur le cristal composite (**A-B**) montre que les deux systèmes cristallins sont orientés de la même façon dans l'espace et par conséquent, il s'agit en effet d'une croissance épitaxiale en trois dimensions. Les cristaux composites ainsi formés présentent les caractéristiques suivantes : i) les composants de (**A-B**) et de (**B-A**) sont des molécules ; ii) le matériau moléculaire formé par croissance épitaxiale en 3D est cristallin et possède par conséquent une périodicité ainsi qu'un ordre à courte et à longue distance ; iii) (**A-B**) ou (**B-A**) possèdent le tecton **18** comme unité commune et les deux systèmes ne diffèrent que par la nature de M (Fe pour **A**, Co pour **B**). Une approche analogue basée sur d'autres complexes a également été publiée récemment [31].

Réseaux de coordination : jeu entre tectons organiques et métalliques

Les réseaux de coordination (ou polymères de coordination) sont des architectures infinies de type métal-organique résultant de pontage mutuel de tectons organiques et métalliques. La conception de ce type de réseaux avec une dimensionnalité prédéfinie (1D, 2D ou 3D)

est guidée par les caractéristiques électroniques et géométriques des tectons organiques et métalliques. Comme la combinaison de tectons organiques et métalliques offre de très vastes possibilités structurales et que les métaux présentent des propriétés physiques très variées (électroniques, redox, magnétiques, optiques), la formation de réseaux de coordination est devenue un sujet très actuel et fortement étudié par un grand nombre de laboratoires [32]. Nous avons publié un grand nombre de réseaux de coordination de dimensionnalité diverses (1D, 2D [33] et 3D [34]), mais dans ce bref exposé, nous allons nous focaliser uniquement sur des réseaux 1D présentant des particularités.

Réseaux de coordination tubulaires

Les architectures tubulaires sont des réseaux 1D. Ce type d'assemblées moléculaires peut être obtenu par auto-assemblage utilisant la formation de liaisons de coordination réversibles (figure 15) [35].

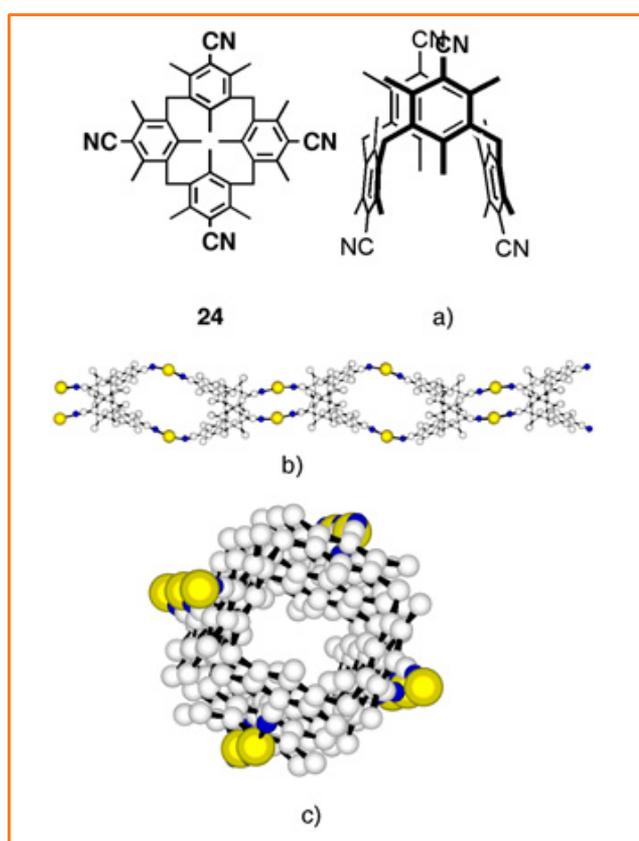


Figure 15 - Le tecton **24** adoptant une conformation alternée (a) conduit en présence de cation argent à la formation d'un réseau de coordination tubulaire (b, c).

Le tecton **24** a été conçu car il adopte une conformation 1,3-alternée et de ce fait offre quatre sites de coordination de type nitrile situés de part et d'autre de son squelette macrocyclique (figure 15a). La combinaison du tecton **24** et du cation Ag^+ conduit, comme prévu, à la formation d'un réseau tubulaire par interconnexion des unités **24** par les atomes d'argent adoptant une géométrie de coordination linéaire (figure 15b-c). Les réseaux 1D cationiques sont arrangés de façon parallèle, probablement à cause

d'interactions entre les cycles aromatiques appartenant aux réseaux successifs. Les réseaux tubulaires ne sont pas vides mais occupés par des molécules de solvants.

Réseaux de coordination hélicoïdaux

La formation de polymères de coordination hélicoïdaux est un sujet fortement exploré actuellement [36]. Les tectons **25-27** sont des ligands bis-monodentates obtenus par la fonctionnalisation à leur extrémité d'unités oligoéthylèneglycoles par deux pyridines (figure 16). La combinaison des tectons **25-27** avec le cation Ag^+ conduit à la formation de doubles hélices infinies (figure 17) [37-38]. Le pontage des tectons organiques par les atomes d'argent donne naissance à une simple hélice polycationique. De façon intéressante, mais encore une fois non prédite, on observe la formation de doubles hélices par complexation des cations Ag^+ appartenant à un brin par les unités oligoéthylèneglycoles adoptant une conformation de type pseudo éther couronne appartenant à l'autre brin. Basés sur les différences de longueur et de positionnement des atomes d'azote sur les cycles pyridiniques, nous avons montré qu'il était possible de moduler le pas des hélices formées.

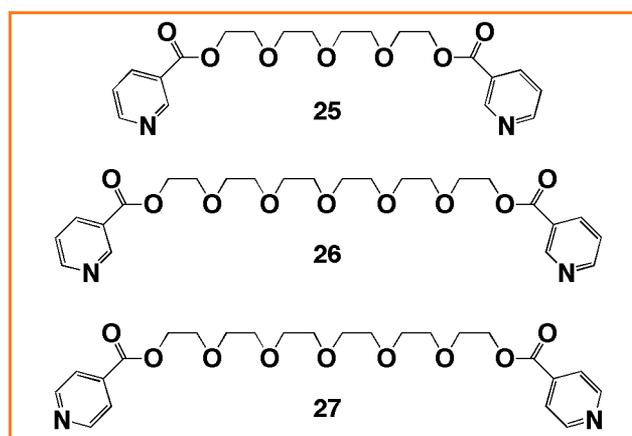


Figure 16.

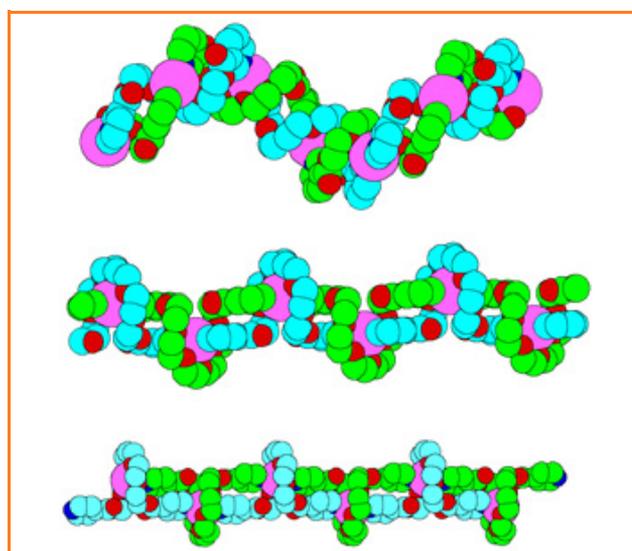


Figure 17 - Une partie des structures des réseaux de coordination hélicoïdaux à doubles brins formés entre les tectons **25** (a), **26** (b) et **27** (c) et le cation argent.
Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

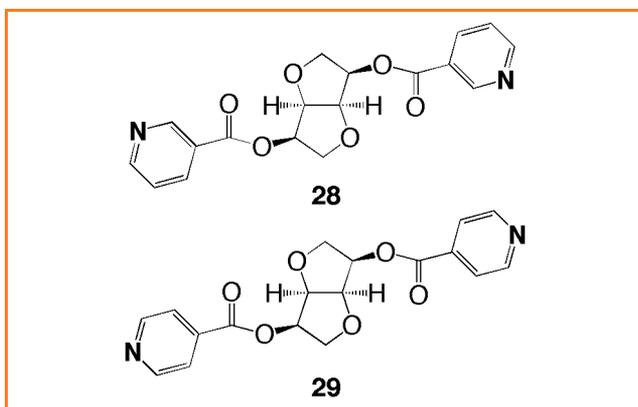


Figure 18.

Les trois exemples de polymères hélicoïdaux que nous venons de mentionner sont basés sur des tectons achiraux. De ce fait, nous observons la formation de racémates dans les trois cas. Ceci est vrai pour la majorité des exemples publiés. Afin de générer des arrangements hélicoïdaux optiquement purs, nous avons utilisé les tectons **28** et **29** (figure 18) énantiomériquement purs [39]. Ces deux tectons sont basés sur l'utilisation d'isomannide comme squelette optiquement pur. Les sites de coordination sont encore une fois deux unités pyridines. La différence entre les deux tectons réside dans l'orientation des cycles pyridines qui résulte de leurs positions d'accrochement. Une combinaison de **28** avec HgCl_2 comme métallatecton neutre conduit en effet à la formation d'une hélice simple énantiomériquement pure (hélicité P imposée par l'isomannide) [40]. Le réseau hélicoïdal infini est obtenu par le pontage des unités **28** par les atomes de mercure (figure 19a). Il est intéressant de noter que les hélices sont compactées de façon *syn*parallèle, conduisant ainsi à un cristal polaire (figure 19b).

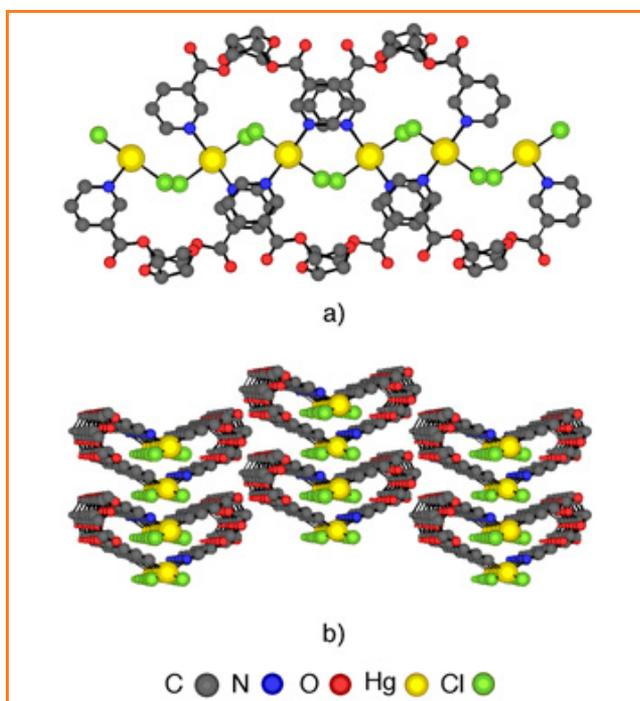


Figure 19 - Une partie de la structure de l'hélice simple brin formée entre HgCl_2 et le tecton **28** (a) et l'arrangement *syn*parallèle des réseaux 1D conduisant à un solide polaire. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

La combinaison du tecton **29** avec encore une fois le complexe neutre HgCl_2 conduit également à la formation d'un réseau hélicoïdal monobrin et énantiomériquement pur. Comme dans le cas précédent, le réseau est obtenu par pontage des tectons consécutifs **29** par les complexes HgCl_2 (figure 20). Cependant, pour des raisons d'orientation des deux atomes d'azote, nous observons dans ce cas la formation d'une triple hélice résultant d'interaction latérale entre les trois brins. La triple hélice n'est pas cylindrique mais aplatie. La compaction des hélices conduisant à la formation du cristal est à nouveau parallèle [39].

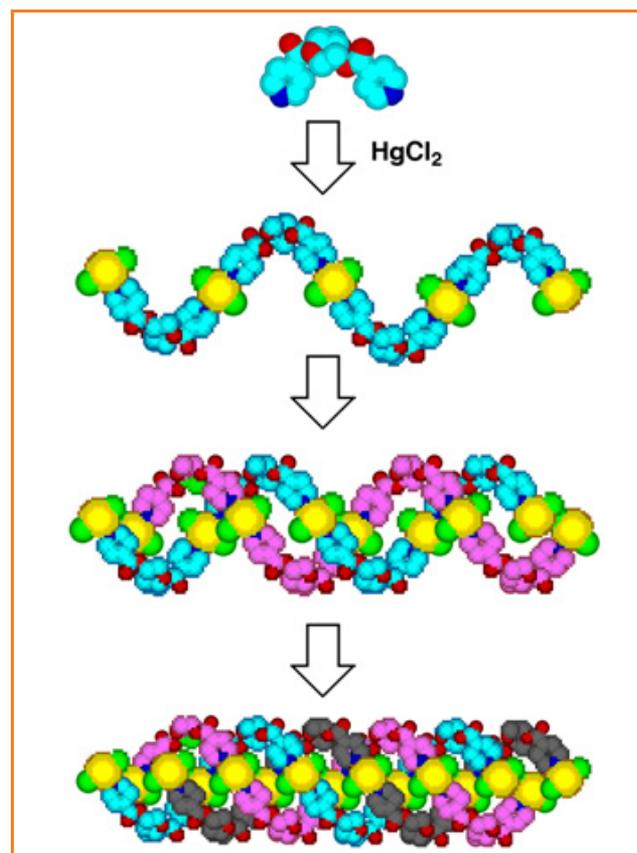


Figure 20 - Formation d'une triple hélice entre HgCl_2 et le tecton **29**. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Une autre façon de générer un réseau de coordination hélicoïdal peut être basée sur l'utilisation de tectons de type *exo*-bischélates, comme par exemple les composés **30-33** (figure 21) [41]. Ces macrocycles, à cause du connecteur $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)-$ reliant les deux unités 2,2'-bipyridine en positions 4 et 4', adoptent une conformation en forme de toit. Pour cette raison, la combinaison du tecton **31** avec l'atome d'argent adoptant une géométrie de coordination tétraédrique conduit à la formation d'un réseau hélicoïdal. L'interconnexion entre les tectons organiques se fait dans ce cas par l'intermédiaire des atomes d'argent selon un mode bis-chélate (figure 22). Comme dans les cas décrits précédemment, à cause de la nature non chirale du tecton **31**, le cristal est un racémate composé à la fois d'hélices P et M.

Réseaux de coordination directionnels

La conception de réseaux directionnels est certainement très importante si l'on souhaite exploiter des propriétés

physiques directionnelles. Nous nous limitons ici uniquement aux réseaux monodimensionnels. La stratégie développée est basée sur l'utilisation de tectons dissymétriques,

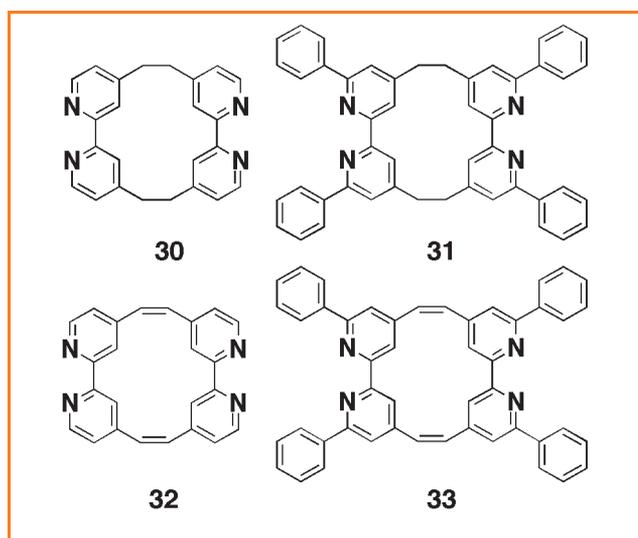


Figure 21.

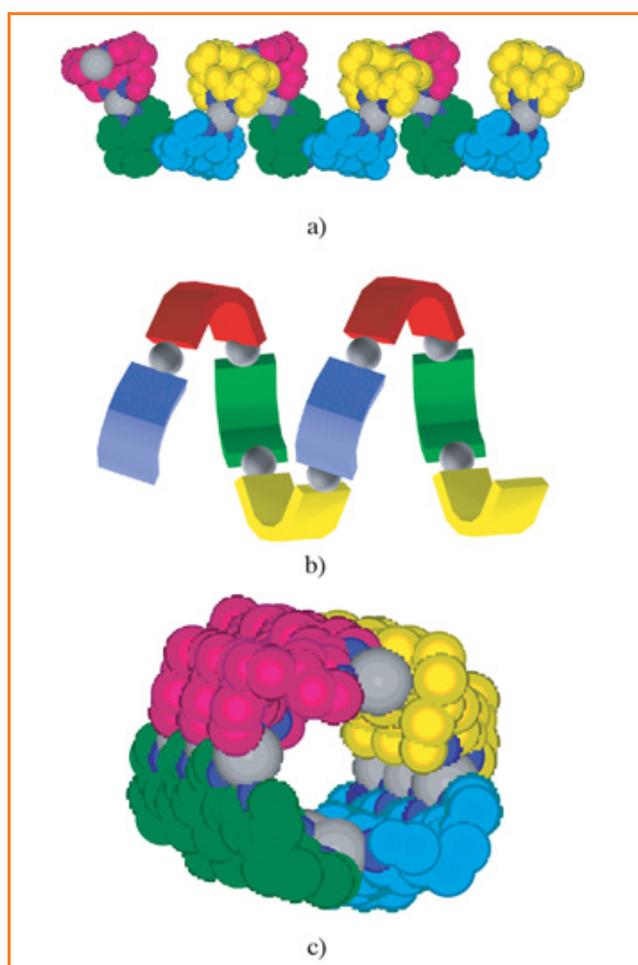


Figure 22 - Une partie de la structure de l'hélice simple brin formée entre le cation argent adoptant une géométrie de coordination tétraédrique et le tecton macrocyclique bis-chélate **31** (a), sa représentation schématique (b) et une vue latérale (c). Les atomes d'hydrogène et les anions ne sont pas représentés.

comme par exemple les composés **34** et **35** possédant un pôle de coordination tridentate et un autre pôle monodentate (figure 23). La combinaison de ce type de tectons avec un complexe neutre de cobalt, adoptant une géométrie de coordination octaédrique et offrant quatre sites de coordination vacants disposés aux sommets d'un carré comme par exemple CoCl_2 , conduit en effet à des réseaux 1D neutres directionnels (figure 24) [42].

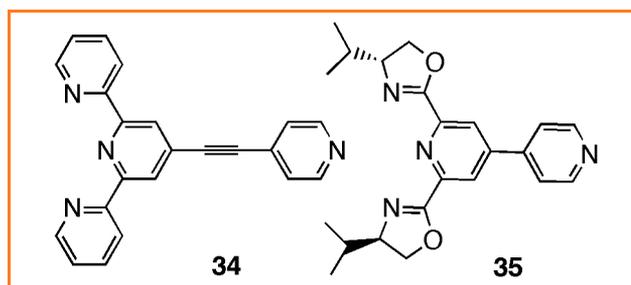


Figure 23.

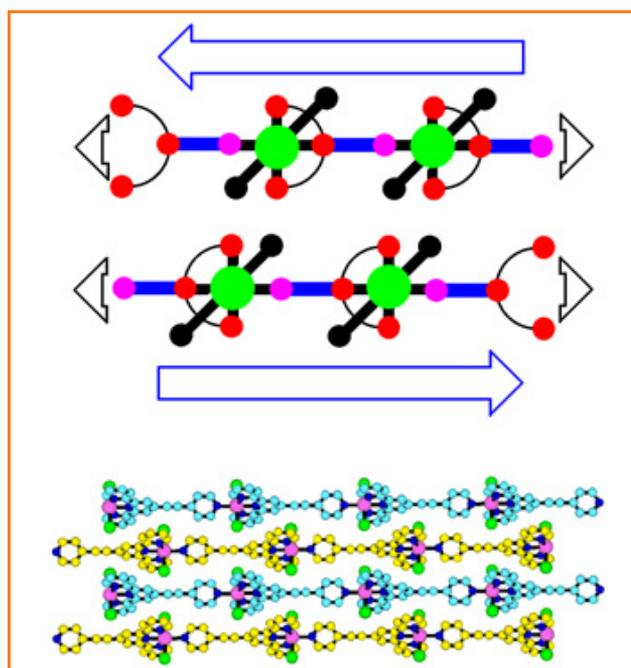


Figure 24 - Représentation schématique de compactage *antiparallèle* de deux réseaux 1D directionnels (haut) et une partie de la structure du réseau neutre formé entre CoCl_2 et le tecton achiral **34** (bas).

Les atomes de carbone appartenant aux réseaux consécutifs sont colorés différemment et les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

En ce qui concerne les réseaux 1D directionnels, deux possibilités de compaction (*synparallèle* et *antiparallèle*) peuvent être envisagées. Dans le cas du tecton achiral **34**, nous observons comme attendu un arrangement centrosymétrique (orientation *antiparallèle* des réseaux) conduisant à la formation d'un cristal apolaire. Afin d'étudier la possibilité d'éviter un arrangement centrosymétrique, l'introduction de la chiralité au niveau du tecton organique est explorée. Pour ce faire, le tecton neutre **35** possédant une chiralité c_2 a été conçu et synthétisé sous sa forme optiquement pure. La

conception de ce tecton possédant un pôle tridentate et un pôle monodentate est fondée sur l'introduction de deux unités oxazolines au niveau du pôle de coordination tridentate [43].

La combinaison du tecton chiral **35** avec, comme dans le cas précédent, le complexe neutre CoCl_2 conduit à la formation d'un réseau 1D directionnel et chiral. Comme mentionné dans le cas du tecton **34**, la directionnalité du réseau résulte de la nature dissymétrique du tecton **35**. Contrairement au cas précédent qui conduisait à un cristal apolaire, l'utilisation du tecton chiral **35** génère un cristal polaire par un arrangement *syn*parallèle des réseaux 1D directionnels (figure 25).

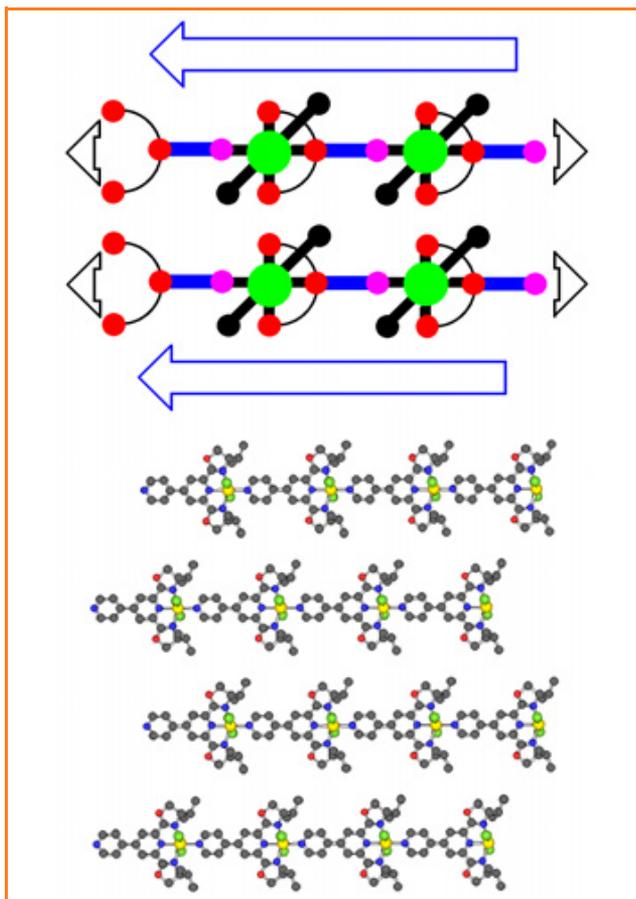


Figure 25 - La représentation schématique de compactage *syn*parallèle de deux réseaux 1D directionnels (haut) et une partie de la structure du réseau neutre formé entre CoCl_2 et le tecton chiral **35** montrant l'arrangement non centrosymétrique des réseaux 1D (bas).

Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

Conclusion et perspectives

Dans cette brève contribution, nous avons démontré que la tectonique moléculaire était une approche viable pour la conception et la génération de réseaux moléculaires à l'état cristallin. En effet, en concevant des tectons en tant que briques de construction actives, portant dans leur structure à la fois de l'information de reconnaissance permettant leur association et de l'information de répétition permettant l'itération du processus de reconnaissance, on peut prédire, dans certains cas, la connectivité intertectons et par conséquent, le type de réseaux moléculaires à l'état solide.

La prédiction de l'architecture finale est certainement un point central dans cette approche [3, 44-45]. Elle dépend fortement de la qualité de conception des tectons (nombre de tectons impliqués, type d'énergie d'association, géométrie des sites d'interaction, rigidité du squelette). Malgré les efforts consentis au cours des 15-20 années passées, ce domaine reste encore relativement inexploité et nécessite un travail constant et approfondi pour atteindre la maturité. Un autre aspect qui nous semble pertinent, en développement actuellement, est l'analyse détaillée de ces architectures sur le plan énergétique [46]. Cette analyse permet une description fine des interactions intervenant à la fois dans la génération des réseaux et de leurs arrangements conduisant à la formation des cristaux. En particulier, le passage de réseaux de structures (domaine actuellement fortement étudié) aux réseaux de fonctions reste un défi important. Dans les années à venir, sur la base des connaissances acquises quant aux aspects structuraux de la formation de réseaux moléculaires, des cristaux fonctionnels, exploitant l'ordre à courte et à longue distance ainsi que la notion de mise en réseau conduisant à une disposition précise des tectons dans une topologie donnée avec une connectivité contrôlée, seront conçus, confectionnés et exploités pour leurs applications en magnétisme, optique et électronique.

Remerciements

Cet article est basé sur des recherches menées depuis une quinzaine d'années par de nombreux collaborateurs et étudiants. Je les remercie pour leur travail et leur contribution. Nous remercions également l'Université Louis Pasteur, l'Institut Universitaire de France, le CNRS et le Ministère de la Recherche pour nous avoir donné les moyens de mener nos recherches.

Références

- [1] Dunitz J.D., Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint, *Pure and Appl. Chem.*, **1991**, *63*, p. 177.
- [2] a) Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; b) Hosseini M.W., Reflexion on molecular tectonics, *Crys. Eng. Comm.*, **2004**, *6*, p. 318.
- [3] a) Desiraju G.D., *Crystal engineering: The design of organic solids*, Elsevier, New York, **1989**; b) Hosseini M.W., Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, *38*, p. 313.
- [4] Mann S., Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, *Nature*, **1993**, *365*, p. 499.
- [5] Brand G., Hosseini M.W., Félix O., Schaeffer P., Ruppert R., Molecular tectonics: self-assembly of charged molecular tectons into one and two dimensional solids, *Magnetism: A Supramolecular Function*, NATO ASI Series, O. Kahn (ed), Serie c, Kluwer, Dordrecht, **1995**, *484*, p. 129.
- [6] Simard M., Su D., Wuest J.D., Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three dimensional networks with large chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, p. 4696.
- [7] Hosseini M.W., De Cian A., Molecular tectonics: an approach to organic networks, *Chem. Comm.*, **1998**, p. 727.
- [8] Delaigue X., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Leize E., Kieffer S., Van Dorsselaer A., Multicavitand I: synthesis and X-ray crystal structure of a fused bis p-tert-butylcalix[4]arene by two silicon atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, p. 3285.
- [9] Martz J., Graf E., Decian A., Hosseini M.W., Molecular tectonics: molecular networks based on inclusion processes, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, G. Desiraju (ed), Wiley, **2003**, p. 177.
- [10] Gutsche C.D., Calixarenes, *Monographs in Supramolecular Chemistry*, J.F. Stoddart (ed), RSC, Londres, **1989**.
- [11] Delaigue X., Hosseini M.W., Leize E., Kieffer S., van Dorsselaer A., Multicavitands II: synthesis of a non centrosymmetric hollow molecular unit (koiland) based on fusion of two p-tert-butylcalix[4]arenes by both silicon and titanium atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, *34*, p. 7561.
- [12] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Multicavitands V: synthesis and X-ray analysis of unsymmetrical linear koilands based on the double fusion of two different calix[4]arenes by two silicon atoms, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 4555.

- [13] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics X: design, synthesis and structural analysis of a molecular network based on inclusion processes in the crystalline phase, *J. Mat. Chem.*, **1998**, *8*, p. 2331.
- [14] Hajek F., Graf E., Hosseini M.W., Delaigue X., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics I: the first synthesis and X-ray analysis of a linear coilate obtained by self-assembly of linear coilands and hexadiyne, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1401.
- [15] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., à paraître.
- [16] Martz J., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Directional 1-D inclusion networks: self-assembly of unsymmetrical coilands into directional coilates in the crystalline phase, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **2000**, p. 791.
- [17] a) Etter M.C., Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compound, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, *23*, p. 120 ; b) Aakerøy C.B., Seddon K.R., *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, p. 397 ; c) Subramanian S., Zaworotko M.J., Exploitation of the hydrogen bond: recent developments in the context of crystal engineering, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, *137*, p. 357 ; d) Desiraju G.R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2311 ; e) Lawrence D.S., Jiang T., Levett M., Self-assembling supramolecular complexes, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, p. 2229 ; f) Stoddart J.F., Philip D., Self-assembly in natural and unnatural systems, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, p. 1154 ; g) Fredericks J.R., Hamilton A.D., *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, J.L. Atwood, J.E. Davis, D.D. Macnicco, F. Vögtle (eds), vol. 9 (J.-P. Sauvage, M.W. Hosseini (eds)), Elsevier, Oxford, **1996**, p. 565 ; h) Braga D., Grepioni F., Intermolecular interactions in non organic crystal engineering, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, p. 601.
- [18] Hosseini M.W., Molecular tectonics: from molecular recognition of anions to molecular networks, *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *240*, p. 157.
- [19] Taylor R., Kennard O., Hydrogen-bond geometry in organic crystals, *Acc. Chem. Res.*, **1984**, *17*, p. 320.
- [20] Saladino R., Hanessian S., Crystal design and function, *Perspectives in Supramolecular Chemistry*, G.R. Desiraju (ed), Wiley, **2003**, *7*, p. 77.
- [21] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: design of enantiomerically pure single-stranded helical H-bonded molecular networks, *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, *5*, p. 414.
- [22] Jaunky W., Hosseini M.W., Planeix J.-M., De Cian A., Kyritsakas N., Fischer J., Molecular braids: quiptuple helical hydrogen bonded molecular network, *Chem. Comm.*, **1999**, p. 2313.
- [23] Holman K.T., Pivovar A.M., Swift J.A., Ward M.D., Metric engineering of soft molecular host frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 107.
- [24] a) Hosseini M.W., Ruppert R., Schaeffer P., De Cian A., Kyritsakas N., Fischer J., A molecular approach to the solid state synthesis: prediction and synthesis of self-assembled infinite rods, *Chem. Comm.*, **1994**, p. 2135 ; b) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics V: molecular recognition in the formation of molecular networks based on hydrogen bonding and electrostatic interactions, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 1933 ; c) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics IV: molecular networks based on hydrogen bonding and electrostatic interactions, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, p. 1755.
- [25] a) Hosseini M.W., Brand G., Schaeffer P., Ruppert R., De Cian A., Fischer J., A molecular approach to solid Structures II: prediction and Synthesis of sheets through assembly of complementary molecular units, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, p. 1405 ; b) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Molecular tectonics III: the simultaneous use of H-bonding and charge-charge interactions for the self-assembly of fumaric acid and cyclic bisamidinium into one- and two-dimensional molecular networks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, p. 102 ; c) Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Crystal engineering of 2-D hydrogen bonded molecular networks based on the self-assembly of anionic and cationic modules, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 281.
- [26] Félix O., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., A molecular approach to organic solids: synthesis of phenyl di- and tri-carboxamidines, *New J. Chem.*, **1997**, *21*, p. 285.
- [27] Ferlay S., Félix O., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Second sphere supramolecular chirality: racemic hybrid H-bonded 2-D molecular networks, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 702.
- [28] Ferlay S., Bulach V., Félix O., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Molecular tectonics and supramolecular chirality: rational design of hybrid 1-D and 2-D H-bonded molecular networks based on bisamidinium dication and metal cyanide anions, *Cryst. Eng. Comm.*, **2002**, *4*, p. 447.
- [29] Lewis G.R., Orpen A.G., A metal containing synthon for crystal engineering: synthesis of the hydrogen bond ribbon polymer [4,4'-H₂bipy][MCl₄] (M = Pd, Pt), *Chem. Comm.*, **1998**, p. 1873.
- [30] Ferlay S., Hosseini M.W., Crystalline molecular alloys, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 787.
- [31] a) MacDonald J.C., Dorrestein P.C., Pilley M.M., Foote J.M.M., Lundburg L., Henning R.W., Schultz A.J., Manson J.L., Design of layered crystalline materials using coordination chemistry and hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 11692 ; b) Noveron J.C., Lah M.S., Del Sesto R.E., Arif A.M., Miller J.S., Engineering the structure and magnetic properties of crystalline solids via the metal-directed self-assembly of a versatile molecular building unit, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, p. 6613.
- [32] a) Batten S.R., Robson R., Interpenetrating nets: ordered periodic entanglement, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, p. 1460 ; b) Blake A.J., Champness N.R., Hubberstey P., Li W.S., Withersby M.A., Schröder M., Inorganic crystal engineering using self-assembly of tailored building-blocks, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *183*, p. 117 ; c) Hosseini M.W., An approach to the crystal engineering of coordination networks, *Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*, NATO ASI Series, D. Braga, F. Grepioni, G. Orpen (eds), *Serie C*, Kluwer, Dordrecht, Pays-Bas, **1999**, *538*, p. 181 ; d) Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., Modular chemistry: secondary building blocks as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks, *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, p. 319 ; e) Moulton B., Zaworotko M.J., From molecules to crystal engineering: supramolecular isomerism and polymorphism in network solids, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 1629.
- [33] a) Akdas H., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Harrowfield J.McB., Design, synthesis and structural investigation of a 2-D coordination network based on the self-assembly of the tetracarboxylate derivative of tetrakis(4-arene)silver and silver cation, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 2219 ; b) Zimmer B., Bulach V., Hosseini M.W., De Cian A., Kyritsakas N., 1- and 2-D coordination networks based on porphyrin and copper: an example of supramolecular isomerism, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, p. 3079 ; c) Grosshans P., Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Gradual increase in the dimensionality of cobalt and mercury coordination networks based on conformation of tetradentate tectons, *New J. Chemistry*, **2003**, *27*, p. 793.
- [34] a) Klein C., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Design and structural analysis of interpenetrated 3-D coordination networks by self-assembly processes using tetrapyridinocyclophane and silver cations, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, p. 207 ; b) Ferlay S., Koenig S., Hosseini M.W., Pansanel J., De Cian A., Kyritsakas N., Design of 3-D coordination networks: topology and metrics, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 218.
- [35] Klein C., Graf E., Hosseini M.W., De Cian A., Fischer J., Metallatubulane: synthesis and structural analysis of an infinite tubular coordination network formed by the self-assembly of a tetracyanocyclophane and silver cations, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 239.
- [36] Munakata M., Wu L.P., Kuroda-Sowa T., Towards the construction of Functional solid-state supramolecular metal complexes containing cooper(I) and silver(I), *Advanc. Inorg. Chem.*, **1999**, *46*, p. 173.
- [37] Schmalz B., Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., Double stranded interwound infinite linear silver coordination network, *Chem. Comm.*, **2001**, p. 1242.
- [38] Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Molecular tectonics: infinite cationic double stranded helical coordination networks, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 473.
- [39] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: from enantiomerically pure sugars to enantiomerically pure triple stranded helical coordination network, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 1336.
- [40] Grosshans P., Jouaiti A., Bulach V., Planeix J.-M., Hosseini M.W., Nicoud J.-F., Molecular tectonics: design and structural analysis of enantiomerically pure tectons and helical coordination networks, *C. R. Chimie*, **2004**, *7*, p. 189.
- [41] Kaes C., Hosseini M.W., Rickard C.E.F., Skelton B.W., White A.H., Synthesis and structural analysis of a helical coordination polymer formed by the self-assembly of a 2,2'-bipyridine based exoditopic macrocyclic ligand and silver cations, *Angew. Chem. Int. Natl. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, p. 920.
- [42] Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., Design, synthesis and structural investigation of a 1-D directional coordination network based on the self-assembly of an unsymmetrical mono-tridentate ligand and cobalt cation, *Chem. Comm.*, **2000**, p. 1863.
- [43] Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Non-centrosymmetric packing of 1-D coordination networks based on chirality, *Chem. Comm.*, **2002**, p. 1898.
- [44] Gavezotti A., Are crystal structures predictable?, *Acc. Chem. Res.*, **1994**, *27*, p. 309.
- [45] Dunitz J.D., Are crystal structures predictable?, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 545.
- [46] Henry M., Hosseini M.W., Molecular tectonics: geometry and energy based analysis of coordination networks, *New J. Chem.*, **2004**, *28*, p. 897.



Mir Wais Hosseini

est professeur à l'Université Louis Pasteur* et membre senior de l'Institut Universitaire de France (chaire de tectonique moléculaire).

* Laboratoire de tectonique moléculaire du solide (UMR CNRS 7140), Université Louis Pasteur, Institut Le Bel, 4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg.
Tél. : 03 90 24 13 23. Fax : 03 90 24 13 25.
Courriel : hosseini@chimie.u-strasbg.fr
http://www-chimie.u-strasbg.fr/%7EIlcco/perso/wais/index_fr.html