

La tectonique moléculaire

Des complexes hôte-substrat aux architectures complexes

Mir Wais Hosseini

Résumé La tectonique moléculaire, une approche à l'intersection de la chimie supramoléculaire et de la chimie moléculaire de l'état solide, s'intéresse à la formation de réseaux moléculaires, architectures périodiques de grande taille, à l'état cristallin. Elle utilise des processus itératifs de reconnaissance moléculaire entre tectons complémentaires (briques de construction actives) pour générer des architectures complexes par auto-assemblage. Cette approche, en considérant le cristal moléculaire comme une hypermolécule, permet non seulement d'analyser et de décrire les cristaux en termes de réseaux, mais également de concevoir des réseaux moléculaires par la conception de tectons et nœuds d'assemblage qui sont des motifs de reconnaissance entre les tectons.

Mots-clés Tectonique moléculaire, chimie supramoléculaire, cristal, réseaux moléculaires, auto-assemblage.

Abstract **Molecular tectonics: complex architecture by self-assembly processes** Molecular tectonics, an approach at the intersection between supramolecular chemistry and molecular solid state chemistry, deals with the formation of molecular networks, large size periodic architectures, in the crystalline phase. This approach exploits iterative recognition events between complementary tectons (active construction units) for the formation of complex architecture by self-assembly processes. This approach, by considering a crystal as a hypermolecule, not only permits to analyse and describe crystals as molecular networks, but in addition, allows to conceive molecular networks by the design of tectons and assembling nodes which are recognition motifs between them.

Keywords Molecular tectonics, supramolecular chemistry, crystal, molecular networks, self-assembly.

Chimie supramoléculaire, auto-assemblage et matériaux

Les perspectives qu'offre la chimie supramoléculaire [1] orientée vers la construction contrôlée d'assemblages moléculaires finis ou infinis de grande taille sont immenses. Le panorama rapide et non exhaustif décrit ci-après a pour finalité de susciter une réflexion sur un domaine de recherche en expansion qui a pour objet l'élaboration de nouveaux systèmes moléculaires organisés, dont les propriétés comme la préparation sont contrôlées par la maîtrise des interactions intermoléculaires.

Des molécules aux matériaux et dispositifs intelligents

L'Homme cherche depuis toujours à puiser dans son environnement la matière pour la transformer en nouveaux matériaux répondant à ses besoins. Le terme « matériaux » signifie ici une matière élaborée répondant à une nécessité ou à un besoin de propriétés spécifiques. Aujourd'hui, le besoin de miniaturisation atteint l'échelle moléculaire. Ce monde microscopique est précisément celui de la chimie. Le contrôle et la manipulation de la matière à cette échelle requièrent une grande maîtrise des méthodes d'organisation moléculaire permettant de contrôler les positions relatives des molécules et des atomes à l'échelle du nanomètre.

Ainsi, par analogie avec les circuits imprimés composés de résistances, de condensateurs et de transistors, etc., reliés entre eux de façon spécifique et aboutissant à une fonction élaborée, on peut envisager des systèmes moléculaires (circuits moléculaires) constitués de composants moléculaires dotés de fonctions particulières et organisés de façon spécifique en entités moléculaires assemblées capables d'effectuer des tâches ciblées. L'étape ultime dans ce domaine sera l'intégration de multiples sous-unités dans un dispositif unique dont la fonction serait contrôlée par des couples d'action-réaction entre les sous-unités permettant ainsi d'enclencher et de contrôler la tâche effectuée par l'une des parties par une ou plusieurs autres.

Dans ce contexte, les chimies moléculaire et supramoléculaire ont des rôles primordiaux à jouer. En effet, alors que la chimie moléculaire, par son arsenal de méthodes synthétiques et par la connaissance fine des propriétés des molécules, occupe une place centrale dans la conception et la confection des entités moléculaires, la chimie supramoléculaire permet quant à elle d'assembler ces entités en architectures nettement plus grandes et complexes [2]. Cette approche, en combinant les chimies moléculaire et supramoléculaire à travers des processus d'assemblage et/ou d'auto-assemblage, conduit à une chimie intégrée que l'on peut qualifier de chimie des systèmes moléculaires complexes multi-échelles. De cette approche naîtront dans les années à venir des systèmes moléculaires opérationnels présentant

des intérêts propres, ou des modules de substitution ou non pouvant être intégrés dans des organismes vivants.

Programmation et algorithmique moléculaire

L'auto-assemblage moléculaire est un processus qui permet d'aboutir à des architectures moléculaires complexes à partir d'éléments moléculaires plus ou moins simples que l'on peut qualifier d'unités de construction élémentaires. En termes d'information, ces briques moléculaires portent dans leur structure des sites spécifiques de reconnaissance et par conséquent, un algorithme d'assemblage qui opère lorsqu'elles sont en présence. L'exploitation de l'auto-assemblage comme stratégie de confection d'architectures étendues requiert l'utilisation de processus réversibles de reconnaissance entre les unités de construction. De ce fait, cette stratégie relève de la chimie supramoléculaire. La réversibilité des interactions intermoléculaires permet la mise en place de processus d'autoréparation ou de cicatrisants (voir l'article de L. Leibler *et al.*, p. 49). Ces processus peuvent opérer soit sur des architectures endommagées (réparation post-construction) ou alors durant la construction des édifices. À travers des processus de reconnaissance moléculaire, l'auto-assemblage permet de contrôler, de façon fort efficace, la mise en place de systèmes moléculaires discrets ou infinis possédant des caractéristiques géométriques et topologiques simples ou très complexes. L'un des attraits de cette stratégie réside dans le fait que les briques de construction sont à l'échelle moléculaire (10-30 Å) et par conséquent, leur synthèse est parfaitement abordable, en termes de coût et de temps, par les méthodologies synthétiques (organiques et inorganiques).

Dans le domaine des solides moléculaires, la confection de nouveaux matériaux d'avenir, qualifiés également de « matériaux intelligents », dont les caractéristiques structurales et fonctionnelles seront programmées au niveau moléculaire, sera assurée par des processus d'auto-assemblage. Les propriétés de ces matériaux moléculaires résultant de l'organisation spatiale et dans certains cas temporelle des molécules agissant comme unités de construction peuvent par conséquent être modulées par la nature des briques de construction et par leur mode de connexion.

La tectonique moléculaire, de la molécule aux réseaux moléculaires

L'extension de la chimie supramoléculaire à l'état cristallin a donné naissance à la tectonique moléculaire qui se situe en grande partie à l'intersection entre la chimie supramoléculaire et la chimie moléculaire du solide [3-4]. En effet, pour cette approche, un cristal moléculaire est considéré comme une architecture supramoléculaire [5] périodique résultant d'interactions entre des briques que l'on nomme tectons [6]. En considérant les interactions spécifiques entre les tectons, on peut décrire le cristal comme une hypermolécule composée de réseaux moléculaires [7] dont les nœuds d'assemblage sont les motifs de reconnaissance. Ainsi, la dimension (1-, 2- ou 3D) et la topologie de ces réseaux peuvent être

contrôlées par des processus de reconnaissance moléculaire. Ce contrôle au niveau moléculaire permet de mettre en place un ordre à courte (réseaux discrets) ou à grande distance (réseaux infinis).

Cette approche est pertinente, car non seulement elle permet d'analyser à travers les yeux de la chimie supramoléculaire la nature des interactions entre les unités et de décrire ainsi des cristaux moléculaires comme des réseaux, mais elle ouvre de plus des perspectives intéressantes en termes de confection de cristaux sur mesure par la conception des nœuds d'assemblage dont la formation est contrôlée par la nature des tectons.

Ce domaine a une vingtaine d'années et durant cette période, un grand nombre de nouvelles architectures et matériaux ont vu le jour. Par manque d'espace, nous n'allons présenter ici que quelques exemples illustrant des défis dans ce domaine et qui sont encore d'actualité.

Cristaux luminescents

La confection de cristaux fonctionnels exhibant des propriétés luminescentes est intéressante pour des applications en photonique moléculaire. En combinant des interactions électrostatiques et la formation de liaisons hydrogène, il est possible de construire des réseaux moléculaires 1D. La combinaison de dications de type bis-amidinium cyclique $1-2H^+$ (figure 1a) capables de donner quatre liaisons hydrogène avec des entités de type dicyanoaurate ($[M(CN)_2]^-$, $M = Au, Ag$) conduit à la formation de réseaux moléculaires 1D neutres (figure 1b) avec un contrôle très précis, par la nature de l'unité connectant les deux cycles amidinium, de la distance M-M intra-réseau aboutissant à la génération de cristaux luminescents sous excitation (figure 1c) [8].

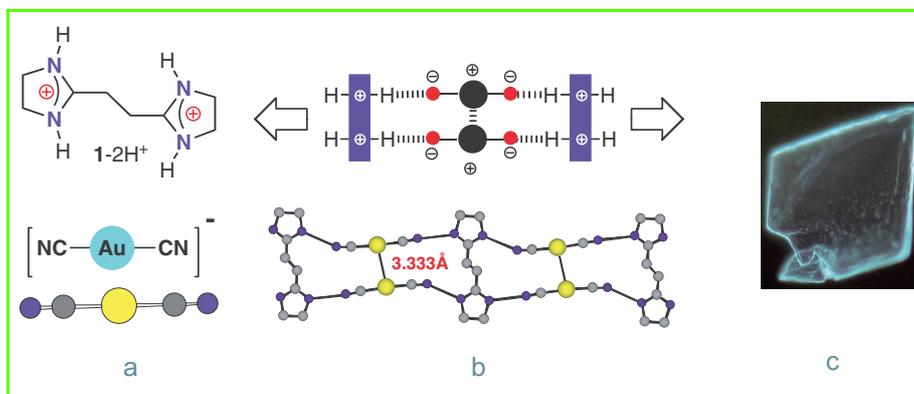


Figure 1 - La combinaison du dication $1-2H^+$ donneur de quatre liaisons hydrogène avec le dicyanoaurate (a) conduit à l'état cristallin à la formation d'un réseau 1D (b). La courte distance Au-Au imposée par la nature de l'unité connectant les deux groupes amidinium cycliques permet la mise en place d'interactions aurophiles à l'origine de la luminescence bleue du cristal (c).

Cristaux liquides luminescents

Les concepts développés dans le cadre de la tectonique moléculaire peuvent être utilisés pour la formation de cristaux liquides ioniques luminescents. En effet, une combinaison du tecton dicationique $2-H^+$ (figure 2a) comportant un cœur rigide et des chaînes flexibles empêchant la cristallisation avec le dicyanoargentate (figure 2a) conduit à la formation d'un réseau moléculaire 1D (figure 2b) maintenu par des interactions électrostatiques combinées à des liaisons hydrogène. Au sein de ce réseau, la distance Ag-Ag courte

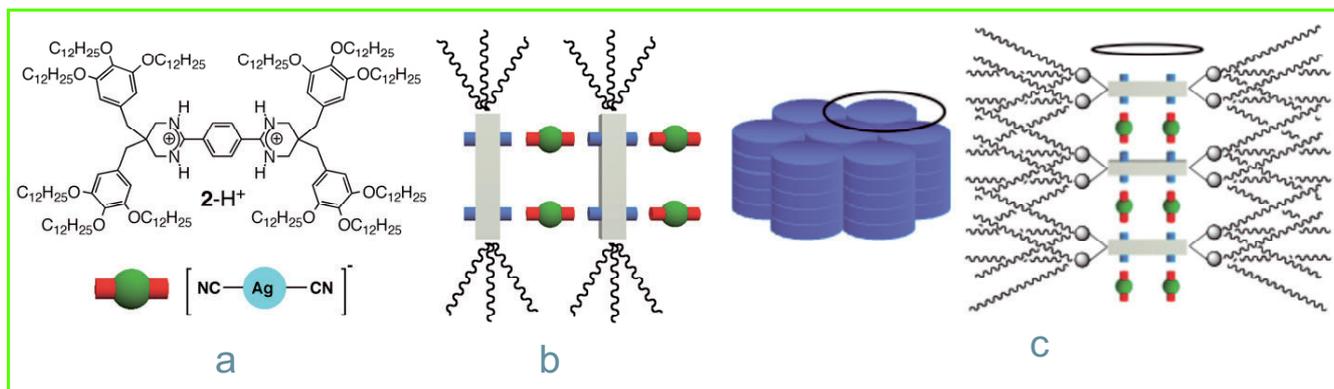


Figure 2 - La combinaison du dication 2-H^+ donneur de quatre liaisons hydrogène avec le dicyanoargentate (a) conduit à l'état cristallin à la formation d'un réseau 1D (b). Ces réseaux s'organisent en une mésophase colonnaire (c) luminescente due à la courte distance Ag-Ag imposée par le dication 2-H^+ .

imposée par le tecton organique donne naissance à des interactions argentophiles conduisant à l'émission de lumière bleue (430 nm) sous excitation à 380 m. Ces réseaux s'organisent en une structure colonnaire (Col_h) conduisant à la formation d'une mésophase (figure 2c). Le domaine thermique d'existence de ce cristal liquide luminescent s'étend de 25 à 110 °C [9].

Solutions solides

Une solution solide moléculaire est un cristal multicomposant, périodique en position mais pas en composition. En d'autres termes, la périodicité des positions occupées par les entités moléculaires confère le caractère cristallin à l'ensemble, mais la distribution des molécules différentes est aléatoire au sein du cristal. La combinaison du tecton 3-H^+ (figure 3) avec divers hexacyanométallates ($[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation d'un réseau moléculaire 2D du type nid d'abeille pour lequel tous les cations et anions sont liés par interactions électrostatiques et liaisons hydrogène. Les cristaux (figure 3a, c et d) obtenus avec les trois anions sont isostructuraux (même disposition des unités dans le cristal) et isométriques (des paramètres de maille proches). En s'appuyant sur cette identité d'organisation et similitude métrique, une solution solide composée du même

tecton organique 3-H^+ et de trois hexacyanométallates avec un rapport 1/1/1 (système à quatre composants) a été obtenue (figure 3b). En faisant varier la proportion des différents anions, on peut moduler la couleur des solutions solides. Il est intéressant de noter que le type de connectivité entre les tectons conduisant à l'organisation en nid d'abeille génère des canaux qui sont occupés par des molécules d'eau formant entre elles une chaîne polymère maintenue par des liaisons hydrogène [10].

Cristaux de cristaux

La confection contrôlée de cristaux de cristaux est un véritable défi car il s'agit d'une construction hiérarchique de cristal composite. En utilisant des systèmes cristallins isostructuraux et isométriques, il est possible de mettre en place une croissance épitaxiale en trois dimensions. Ainsi, en combinant deux tectons organiques différents 3-H^+ et 4-H^+ avec deux hexacyanométallates différents ($[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, M = Fe, Cr), il a été possible de confectionner un cristal de cristal de première génération (figure 4). La méthodologie explorée consiste à préparer un cristal basé sur la combinaison du tecton 3-H^+ avec $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristal orange), puis à faire croître sur ce cristal germe un cristal contenant l'autre tecton 4-H^+ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristal incolore). Ainsi le cristal composite contient de façon contrôlée et hiérarchique quatre composants moléculaires différents. Le même processus peut être poursuivi, conduisant à des cristaux de cristaux de génération supérieure. Il est à remarquer que, alors que la construction n'est pas hiérarchique dans le cas de la formation de solutions solides, elle l'est dans le cas de la croissance épitaxiale [11].

Cristaux polaires

L'exploitation de propriétés vectorielles en phase cristalline requiert des cristaux polaires. La conception et la confection de ce type de cristaux sont encore un véritable défi. En considérant certains types de cristaux moléculaires comme un compactage de réseaux moléculaires 1D, on peut tenter de maîtriser l'organisation directionnelle de ces réseaux par un choix judicieux des tectons. Un premier défi ici est de concevoir des tectons capables de former des réseaux 1D directionnels. Pour ce faire, on peut combiner le tecton organique non centrosymétrique **5** comportant un pôle de coordination tridentate (terpyridine) et un pôle de

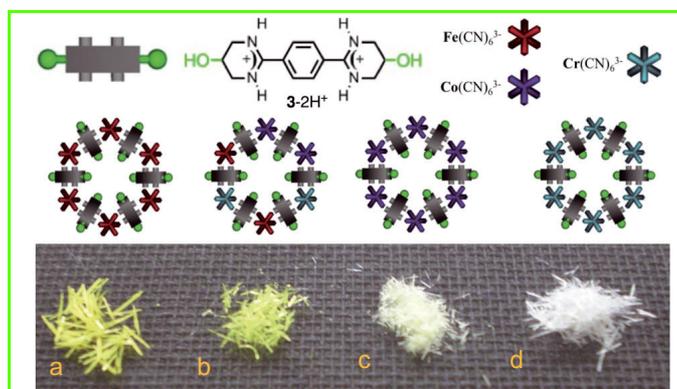


Figure 3 - La combinaison du dication 3-H^+ avec divers hexacyanométallates conduit, à l'état cristallin, à la formation de réseaux 2D de type nid d'abeille (a, c-d).

Les cristaux ainsi obtenus sont isostructuraux et isométriques. La combinaison du même dication 3-H^+ avec trois hexacyanométallates différents ($[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$, M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation d'une solution solide composée de quatre composants différents (b).

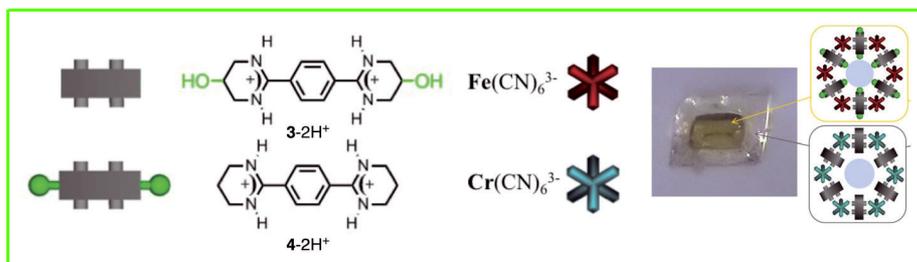


Figure 4 - Les cristaux formés entre le tecton $3\text{-}2\text{H}^+$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristaux oranges) d'une part et entre le tecton $4\text{-}2\text{H}^+$ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (cristaux incolores) d'autre part sont isostructuraux et presque isométriques. Partant d'un cristal germe composé de $3\text{-}2\text{H}^+$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ préformé, il est possible de faire croître de façon épitaxiale un cristal composé de $4\text{-}2\text{H}^+$ et $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Pour le cristal de cristal, la croissance épitaxiale conduit à une continuité du système cristallin.

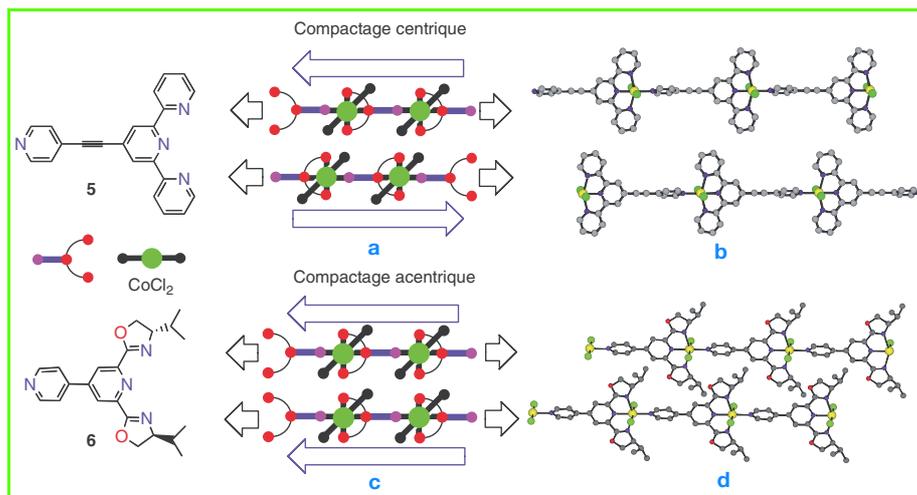


Figure 5 - La combinaison du tecton organique coordiant achiral **5** avec CoCl_2 conduit à la formation d'un réseau moléculaire de coordination 1D directionnel (a). Le compactage de ces réseaux dans les deux autres directions de l'espace conduisant à la formation du cristal se fait de façon centrosymétrique, conduisant ainsi à la perte de directionnalité (b). En revanche, la combinaison du tecton organique chiral **6** avec CoCl_2 conduit à la formation de réseaux 1D directionnels (c) se compactant dans les deux directions de l'espace de façon non centrée, conduisant ainsi à un cristal polaire (d).

coordination monodentate (pyridine) avec un complexe métallique offrant quatre positions de coordination libres occupant les quatre coins d'un carré (CoCl_2). Par conception même, cette combinaison conduit à la formation d'un réseau 1D de coordination directionnel (figure 5a). Malheureusement, dans la très grande majorité des cas, le compactage se fait de façon centrosymétrique, conduisant ainsi à une organisation non directionnelle dans le cristal (figure 5b) [12]. Une façon de contourner ce compactage centré est d'introduire de la chiralité au niveau du tecton organique. Par exemple, substituer le pôle tridentate de coordination de type terpyridine par un pôle chiral comportant deux unités oxazoline (tecton **6**). La combinaison de ce dernier avec CoCl_2 conduit en effet à une organisation non centrosymétrique des réseaux 1D directionnels (figure 5c) dans les deux directions de l'espace perpendiculaires à l'axe du réseau (figure 5d). Le cristal ainsi généré est polaire [13].

Cristaux à base d'hélices

L'obtention contrôlée d'architectures hélicoïdales infinies présente non seulement un attrait esthétique, mais pourrait également induire des propriétés physiques ou mécaniques intéressantes. On peut concevoir ce type d'arrangement en combinant par exemple des tectons organiques avec des métaux. Ainsi, la combinaison du tecton organique coordiant **7** portant deux groupes benzonitrile comme site coordiant primaire et un fragment oligoéthylèneglycol comme site coordiant secondaire avec le cation argent conduit à la formation d'hélices hybrides résultant de la coordination du cation par deux sites primaires appartenant à deux tectons consécutifs. Ces hélices sont tressées par l'intermédiaire des fragments oligoéthylèneglycol entourant les cations argent appartenant aux brins adjacents (figure 6a). Cette organisation ressemble fortement à une cote de mailles (figure 6b) [14].

Cristaux poreux

La porosité est certainement une caractéristique importante associée aux solides moléculaires. En effet, les cristaux poreux offrant des cavités et canaux de dimensions nanométriques peuvent être utilisés pour faire de la séparation, de la décontamination ou encore de la catalyse. Dans ce domaine, un aspect fort pertinent est d'une part de générer le solide poreux vide de toutes molécules incluses dans les canaux, et d'autre part de démontrer la possibilité d'échange

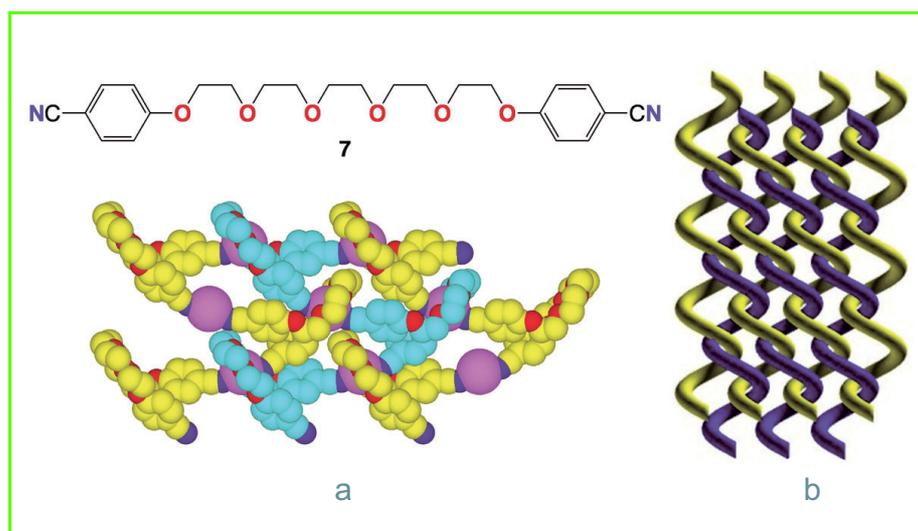


Figure 6 - La combinaison du tecton organique coordiant **7** avec le cation argent conduit à la formation d'hélices hybrides par coordination du cation par deux sites primaires appartenant à deux tectons consécutifs. Les hélices sont tressées par l'intermédiaire des fragments oligoéthylèneglycol entourant les cations argent appartenant aux brins adjacents, donnant ainsi une organisation en cote de mailles (b).

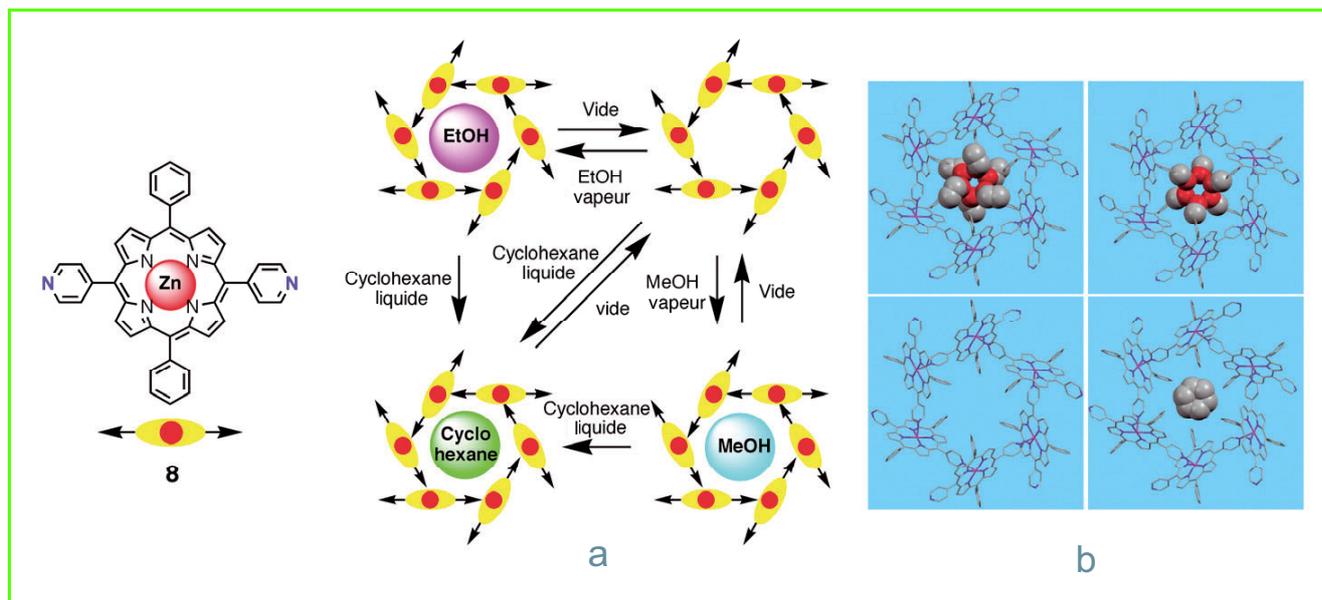


Figure 7 - Le complexe **8** à base d'une porphyrine métallée au zinc portant deux groupes pyridyles en positions *méso* 10 et 20 est un tecton autocomplémentaire. Il forme en phase cristalline un réseau de coordination 3D offrant des cavités hexagonales remplies de molécules de solvants. Ce cristal poreux peut être vidé (a) sans perte d'intégrité structurale (b). De plus, les molécules de solvants emprisonnées dans les canaux peuvent être échangées (a) sans altérer la structure de l'édifice (b). Ces processus peuvent être réalisés sur le même cristal, démontrant ainsi que la transformation est de type monocristal à monocristal.

des molécules emprisonnées. Le complexe *méso*-5,15-diphényl-10,20-di(4-pyridyl)porphyrine métallé au Zn^{II} **8** conduit, par l'intermédiaire de liaisons de coordination en position axiale du métal, à la formation d'un réseau de coordination tridimensionnel présentant des cavités hexagonales (figure 7). Une étude systématique a non seulement démontré que le solide poreux vide peut être obtenu, mais aussi que le cristal peut être le siège de processus réversibles d'échange de solvants (figure 7b). De plus, la transformation a lieu sur le même cristal (figure 7c), montrant que l'échange n'affecte pas l'intégrité de l'édifice (transformation monocristal à monocristal) [15].

Conclusion

La tectonique moléculaire allie les concepts développés en chimie supramoléculaire et les processus d'auto-assemblage. Elle combine ainsi des processus de reconnaissance moléculaire avec des processus itératifs d'assemblage pour générer des architectures périodiques complexes à l'état cristallin. Les mêmes concepts peuvent également être employés en deux dimensions, conduisant ainsi à la structuration de surfaces [16]. Cette approche, à l'intersection de la chimie supramoléculaire et de la chimie moléculaire de l'état solide, n'en est qu'à ses débuts et nécessite encore un travail conséquent avant qu'elle puisse prédire l'organisation précise des tectons dans le cristal et de le doter de propriétés sur mesure, pour concevoir ainsi des cristaux fonctionnels.

Références

- [1] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] Hosseini M.W., *Chem. Commun.*, 2005, p. 5825.
- [3] Mann S., *Nature*, 1993, 365, p. 499.
- [4] Hosseini M.W., *Acc. Chem. Res.*, 2005, 38, p. 313 ; Hosseini M.W., *L'Act. Chim.*, 2005, 290-291, p. 59.
- [5] Dunitz J.D., *Pure Appl. Chem.*, 1991, 63, p. 177.

- [6] Wuest J.D., *Chem. Commun.*, 2005, p. 5830.
- [7] Hosseini M.W., *CrystEngComm*, 2004, 6, p. 318.
- [8] Paraschiv C., Ferlay S., Hosseini M.W., Bulach V., Planeix J.-M., *Chem. Commun.*, 2004, p. 2270.
- [9] Dechambenoit P., Ferlay S., Donnio B., Guillon D., Hosseini M.W., *Chem. Commun.*, 2011, 47, p. 734.
- [10] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., *Chem. Commun.*, 2009, p. 1559.
- [11] Ferlay S., Hosseini M.W., Kyritsakas N., *Chem. Commun.*, 2004, p. 787 ; Dechambenoit P., Ferlay S., Hosseini M.W., *Cryst. Growth & Design*, 2005, 5, p. 2310 ; Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, p. 17106.
- [12] Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., *Chem. Commun.*, 2000, p. 1863 ; Jouaiti A., Jullien V., Hosseini M.W., Planeix J.-M., De Cian A., *Chem. Commun.*, 2001, p. 1114.
- [13] Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., *Chem. Commun.*, 2002, p. 1898.
- [14] Schmaltz B., Jouaiti A., Hosseini M.W., De Cian A., *Chem. Commun.*, 2001, p. 1242 ; Jouaiti A., Hosseini M.W., Kyritsakas N., *Chem. Commun.*, 2003, p. 473 ; Bourlier J., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., *New J. Chem.*, 2007, 31, p. 25.
- [15] Deiters E., Bulach V., Hosseini M.W., *Chem. Commun.*, 2005, p. 3906 ; Kühn E., Bulach V., Hosseini M.W., *Chem. Commun.*, 2008, p. 5104.
- [16] Surin M., Samori R., Jouaiti A., Kyritsakas N., Hosseini M.W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, p. 245 ; Ciesielski A., Piot L., Samori P., Jouaiti A., Hosseini M.W., *Adv. Mat.*, 2009, 21, p. 1131.



Mir Wais Hosseini

est professeur à l'Université de Strasbourg* et membre senior de l'Institut Universitaire de France (Chaire de Tectonique Moléculaire).

* Laboratoire de Chimie de coordination organique, UMR CNRS 7140 (Tectonique Moléculaire), Institut Le Bel, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, F-67081 Strasbourg Cedex. Courriel : hosseini@unistra.fr www-chimie.u-strasbg.fr/~lcco