# Libre voyage d'un chimiste autour des formes

Gérard Férey

**Résumé** La notion de formes est aussi vieille que l'humanité, avec ses incidences en sciences aussi bien que dans les arts depuis l'Antiquité. En particulier, la chimie, que ce soit dans ses aspects macroscopiques ou moléculaires, est assujettie à cette notion puisqu'elle représente une extraordinaire combinaison de formes, connectées et/ou imbriquées, qui détermine les arrangements. Au-delà de cet aspect descriptif, une réflexion sur les formes, illustrée ici par les concepts de réseaux augmentés et de chimie d'échelle, peut devenir un bel outil de création rationnelle de nouveaux édifices chimiques aux propriétés fascinantes.

**Mots-clés** **Chimie structurale, solides platoniciens, réseaux augmentés, chimie d'échelle, décoration.**

**Abstract** **The free trip of a chemist around shapes**
The notion of shape is as old as humanity, with its incidences in sciences as well as in arts, since the Antiquity. In particular, chemistry, both in its macroscopic and molecular aspects, depends on this notion. It indeed represents an extraordinary combination of shapes, connected or interpenetrated, which determines the arrangements. Far beyond this descriptive aspect, thoughts around shapes, illustrated here through the concepts of augmented nets and scale chemistry, can give rise to new tools for the rational creation of new chemical architectures with fascinating properties.

**Keywords** **Structural chemistry, platonic solids, augmented nets, scale chemistry, decoration.**

Formes... Que de sens à ce mot ! Vous êtes en bonne santé… Vous êtes en forme ! Vous avez un projet… Prend-il forme ? Vous êtes courtois… Vous mettez donc les formes.

Mais pour un scientifique, en même temps, quelle leçon d'histoire ! Dans leur sens géométrique – celui qui nous préoccupe aujourd'hui –, elles ont inspiré l'Homme, que ce soit dans l'écriture, l'architecture, et même dans la philosophie – « *La forme est le principe qui détermine la matière et lui apporte une essence déterminée* » disait Aristote – avant de devenir objet mathématique. Dans la suite de cet article, seront néanmoins exclues les formes rondes et aléatoires.

Je suis un chimiste, familier des structures cristallines, donc de l'organisation intime de la matière. J'ai été très vite frappé par l'analogie que je voyais entre les agencements moléculaires dans le solide, déduits de la cristallographie du XX$^{e}$ siècle, et les formes macroscopiques que la géométrie m'avait enseignées. C'eût pu n'être qu'une remarque en passant, mais une conviction s'est vite fait jour dans mon esprit : cette analogie ne pouvait pas être le fruit du hasard. Cette résonance entre le macroscopique et le microscopique, qui m'interpelait, devait avoir une raison. Au fil du temps, j'ai tenté de l'analyser jusqu'à en être convaincu. Convaincu, et fasciné à un point tel que cette résonance est progressivement devenue un outil de création lors de la dernière partie de ma carrière, dédiée aux solides poreux. Cela mérite quelques explications.

## Une courte histoire des formes

Une question n'a jamais été résolue : quand l'Homme a-t-il pris conscience des formes ? Toutes les hypothèses sont autant possibles qu'improbables. J'en ai pour ma part une, qui n'engage bien sûr que moi. C'est le regard des premiers hommes sur ce qui les entourait, en particulier les cristaux, qui aurait été déterminant. Formes simples, régulières, surprenantes pour eux. Imaginez leur surprise en découvrant le cube d'un cristal de pyrite, l'octaèdre d'une magnétite, une tétraédrite… La forme qu'adopte la matière, pour rejoindre Aristote… Un miracle de régularité qu'il fallait utiliser… La première écriture n'est-elle pas l'écriture cunéiforme des Sumériens, dès le 3$^{e}$ millénaire précédant notre ère, ces pointes de tétraèdre qui imprimaient leur empreinte dans l'argile et marquaient le début de la communication écrite (*figure 1*) ?

Un miracle de régularité, certes, mais quelque part, un miracle tout court, dont l'origine ne pouvait être, pour l'époque, que divine et, par là même, devait rejoindre le culte des morts vers leur au-delà. En Égypte, les mastabas des premières dynasties, la pyramide de Djézer, à Saqqarah (- 2778), et celles de Gizeh, environ deux cents ans plus tard, en témoignent, entre autres, avec une épuration croissante des lignes (*figure 2*).

Beaucoup plus tard, dans la Grèce antique, avec toujours cette référence implicite au divin, les philosophes, qui sont en même temps des mathématiciens, s'intéressent aux formes en tant qu'expression de l'harmonie universelle : « *Une harmonie cachée régit tout ce qui est* » disait Pythagore plus de cent ans avant Platon.

Dans son célèbre tableau *L'École d'Athènes*, Raphaël représente justement Platon (sous les traits de Léonard de Vinci) et Aristote en train de discourir, probablement sur l'harmonie (*figure 3*)… Cette harmonie mystérieuse, cette beauté que l'on trouve déjà dans les proportions des pyramides de Gizeh, régies par le célèbre nombre d'or $\Phi$ $((1 + \sqrt{5})/2)$

Figure 1 - Cristal de pyrite et tablette d'écriture cunéiforme.

Figure 2 - Évolution des monuments funéraires pyramidaux dans l'Égypte ancienne.

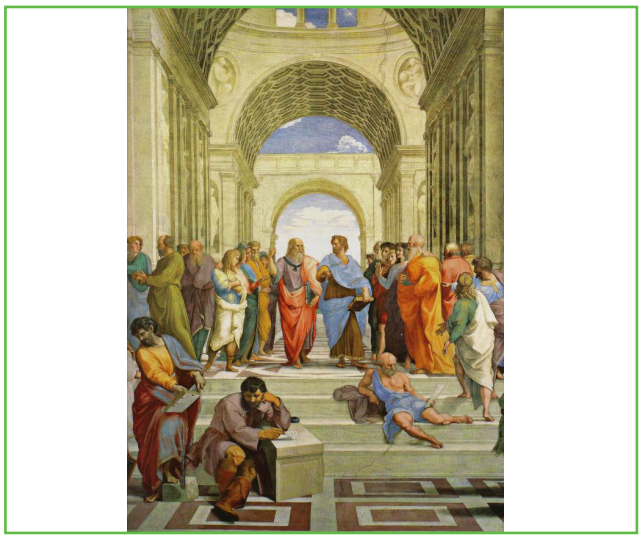


Figure 3 - *L'École d'Athènes* (fragment) de Raphaël (Musée du Vatican).

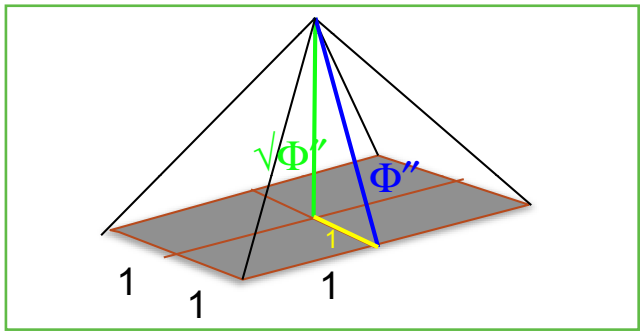



Figure 4 - Le nombre d'or et les proportions de la pyramide Khéops de Gizeh.

(*figure 4*). Cette expression même du « *langage mathématique de la beauté* », dont parle aujourd'hui Fernando Corbalàn [1], fascinait déjà Luca Pacioli, avec son livre *De divina proportione* (1509), illustré par Léonard de Vinci, avant que, au travers des siècles suivants, les savants les plus illustres (Galilée, Euler, Newton, Gauss, Poincaré…) s'y intéressent à leur tour… L'harmonie était devenue mathématique !

Mais auparavant, Platon avait laissé une trace indélébile dans l'histoire des formes avec ses cinq polyèdres, dits platoniciens, aux faces identiques, aux arêtes et aux angles égaux, summum de l'harmonie selon lui, à un point tel qu'il leur attribuait la représentation idéale de ce que l'on considérait à l'époque comme les quatre éléments : le tétraèdre et le feu, le cube et la terre, l'octaèdre et l'air, l'icosaèdre et l'eau, le dodécaèdre pentagonal figurant quant à lui l'univers, pas moins !… Mais, depuis longtemps, ces formes intellectuelles avaient probablement découlé de la forme de cristaux (*figure 5*)…

Ce principe philosophique étant acquis, et dans une quête constante de la vérité (une autre forme de l'harmonie), les mathématiques s'en sont mêlées. Ce furent les treize polyèdres archimédiens (voir *encadré 1*), obtenus à partir des polyèdres platoniciens par la troncature progressive de leurs sommets (notons au passage qu'une succession infinie de troncatures des polyèdres aboutirait à la sphère). Cette science des formes culmina avec Euclide (- 325/- 265), contemporain d'Archimède. Auteur des *Éléments de mathématiques* et surtout des *Éléments*, ses 467 propositions marquent encore l'enseignement scientifique en Occident.

Notons incidemment que, outre le fait d'alimenter la science, ces formes, autant parfaites que mystérieuses, ont été parées très tôt – et même hélas encore de nos jours ! – de vertus ésotériques qui font la fortune des charlatans…

Mais l'intérêt des formes pour les physiciens et les chimistes n'est apparu qu'au début du XX$^{e}$ siècle lorsqu'après la découverte des rayons X par Röntgen en 1895 et de leur propriété (due à Max von Laue en 1912 et qui lui valut le prix Nobel de physique deux ans après) d'être diffractés par la matière organisée et périodique, cette percée majeure a permis d'accéder à l'organisation du solide à l'échelle atomique. Subodorée par René-Just Haüy dès le milieu du XVIII$^{e}$ siècle avec sa fameuse expérience sur les cassures successives d'un cristal de calcite $CaCO_3$, éclairée par les bases de stéréochimie de Le Bel et van't Hoff, elle ouvre la voie à une nouvelle science, la cristallographie, qui sera – et est toujours ! – déterminante pour la connaissance de la structure des solides. Rappelons que la détermination de la première structure intervient seulement trois ans après l'expérience de Laüe : celle de NaCl par William et Lawrence Bragg, son fils. Elle leur vaut la même année le prix Nobel de physique.

C'est à ce moment qu'apparaît cette merveilleuse résonance entre l'organisation du solide à l'échelle macroscopique et l'agencement des atomes à l'échelle moléculaire. Si, dans une structure ionique, on assimile les atomes à leur centre, leur disposition dans l'espace semble souvent obéir aux mêmes topologies que celles des polyèdres platoniciens et archimédiens ! Alors que, depuis 1915, les représentations des structures se faisaient sous forme de cercles et de liaisons (ce que gardent toujours les chimistes organiciens), le mérite

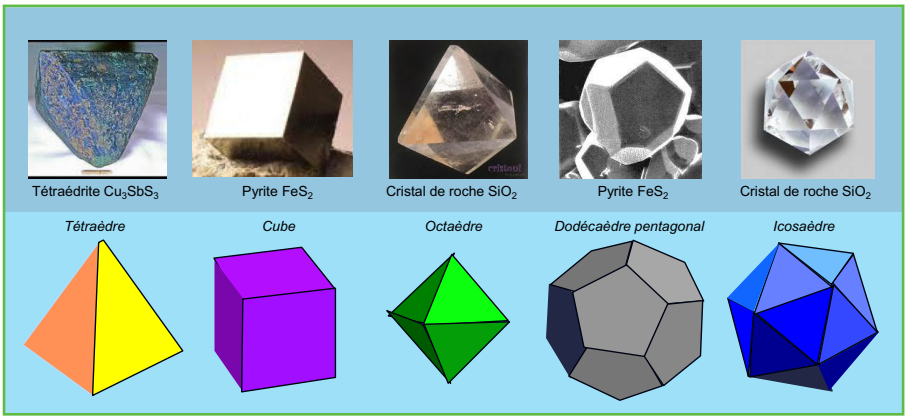



Figure 5 - Les cristaux naturels qui ont peut-être inspiré les cinq polyèdres platoniciens.

de cette vision du solide en revient à Pauling [2] qui, le premier, dès 1929, la suggéra en édictant ses fameuses cinq règles qui introduisaient la notion de nombre et de polyèdre de coordination (voir *encadré 2*). Outre ce que cette notion impliquait du point de vue de la connaissance de la liaison chimique, cette représentation simplifiait la lecture des figures dans le cas de structures complexes, à un point tel que les chimistes du solide l'ont depuis longtemps adoptée dans leurs publications. Si l'on s'affranchit des légères variations de distances à l'intérieur d'un polyèdre de coordination, le solide devient considéré comme un assemblage régulier et périodique des polyèdres des philosophes de la Grèce antique…

Nous devons rappeler à ce stade la notion de topologie que nous utiliserons souvent dans la suite. Elle est définie comme l'étude des propriétés géométriques se conservant par déformation continue. Ainsi, partant d'un cube parfait, même si l'on déplace les sommets de façon quelconque de manière à ce que ni ses côtés, ni ses angles ne demeurent égaux, le volume obtenu aura une topologie cubique. Notons malgré tout que cette déformation peut ne pas être quelconque. On pourra considérer par exemple qu'un rhomboèdre, qui correspond à l'élongation (ou la contraction) d'un cube suivant une de ses diagonales, conserve la topologie cubique. Il en sera de même pour un parallélépipède rectangle.

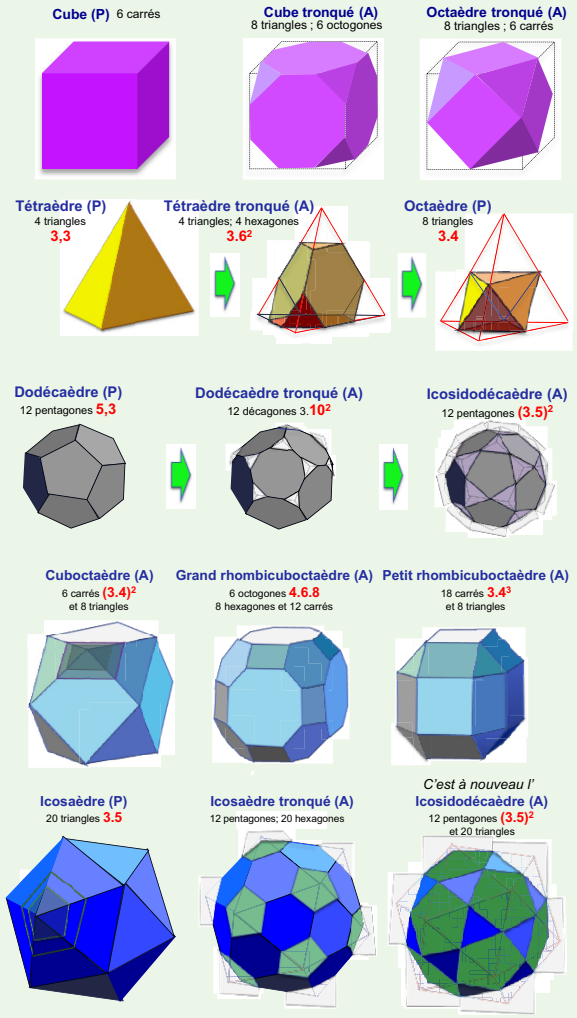
## Pourquoi ces formes cristallines en chimie ?

Avant de valider cette approche, on peut se demander quelle est la raison physique d'une telle résonance entre le moléculaire et le macroscopique. Prenons le cas le plus simple et, en même temps, le plus historique : NaCl. Pourquoi, dans la nature (mines de sel ou marais salants), les cristaux de NaCl se découvrent-ils sous forme de cubes ou d'octaèdres, en combinant parfois les deux comme le montrent les trémies de sel gemme, résultant de l'accolement de petits cubes par des faces, mais dont le développement du cristal se fait en forme d'octaèdre creux (*figure 6*) ?

Cela tient à deux raisons. La première est bien connue des physiciens de la croissance cristalline : lors de sa croissance, les atomes d'un cristal adoptent des dispositions, quelles qu'elles soient, qui correspondent toujours à un minimum de l'énergie de réseau, pour des conditions thermodynamiques déterminées. Ces dispositions peuvent être transitoires, surtout

***Encadré 1***

### *Les principaux polyèdres archimédiens (A)*




Les notations chiffrées (en rouge) correspondent à la notation de Schläfli pour décrire les polyèdres (notés A pour archimédiens, la lettre P se réfère aux platoniciens). Elle exprime la nature et le nombre de faces qui se rejoignent à un sommet. Par exemple, pour l'icosaèdre 3.5, le premier chiffre (3) indique que les faces sont des triangles, le second (5) exprime le nombre de faces triangulaires convergeant au sommet.

***Encadré 2***

### *Les cinq règles de Pauling [2]*

- Autour de chaque cation sont disposés des anions qui occupent les sommets d'un polyèdre. La distance cation-anion dépend de la somme des rayons ioniques et le nombre de coordination dépend de leur rapport.
- Dans un édifice ionique stable, la charge électrostatique q[A(j)] de chaque anion A(j) tend à compenser les forces des liaisons électrostatiques qui le joignent aux cations. $\Sigma_i s(i) = q[A(j)]$.
- Le partage d'arêtes, et encore plus de faces, réduit la stabilité de la structure. Cet effet est plus important pour les cations de valence élevée et de nombre de coordination bas, et il est spécialement critique lorsque le rapport des rayons ioniques est proche de la limite inférieure pour la stabilité du polyèdre.
- Dans un cristal qui contient des cations différents, ceux qui ont la valence la plus élevée et le nombre de coordination le plus bas tendent à ne pas partager de polyèdres de coordination en mettant un sommet, une arête ou une face en commun.
- Le nombre de composants différents d'un cristal tend à être minimum.

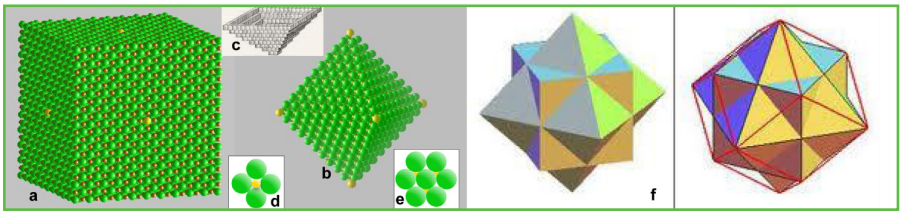



Figure 6 - Développement de la croissance de cristaux de NaCl sous forme de cubes (a), d'octaèdres (b) ou d'assemblage des deux, comme le montrent les trémies macroscopiques (c). Les figures (d) et (e) représentent les deux plans de croissance possibles. La figure (f) montre la dualité de forme entre le cube et l'octaèdre.

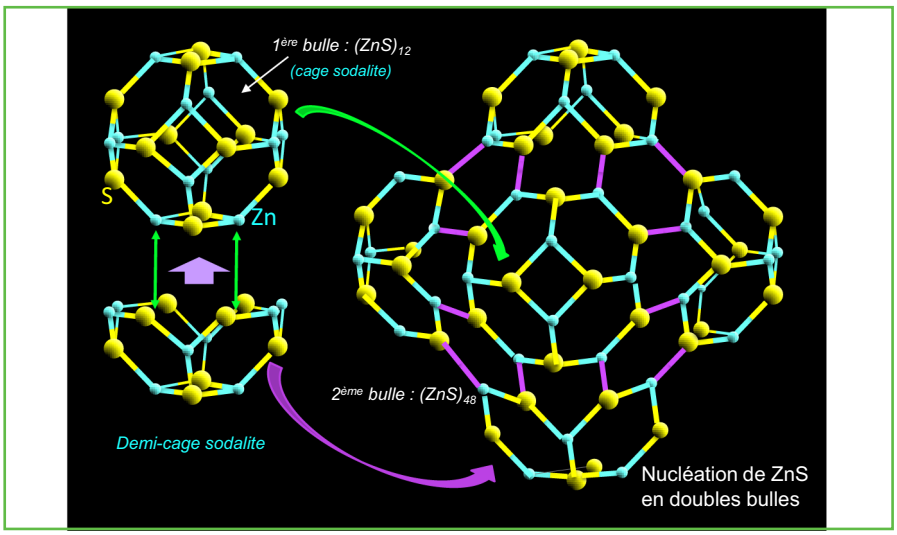



Figure 7 - Nucléation du sulfure de zinc sous forme de doubles bulles, la première à douze motifs ZnS formant une cage de type sodalite sur laquelle viennent se greffer ensuite six demi-cages du même type pour former un cluster à 48 motifs qui enserrera la bulle à douze ZnS. Les liaisons en violet figurent les connexions entre demi-cages. Notez que dans cette phase transitoire, zinc et soufre sont en coordinence 3, au lieu de leur coordinence tétraédrique dans le sulfure cristallisé.

en début de croissance, juste après la nucléation du solide et correspondent à des minima d'énergie locaux, mais supérieurs à celui qui correspondra au solide massif. Richard Catlow l'a très bien montré lors des premières étapes de la croissance du sulfure de zinc [3], dans lesquelles les entités ZnS s'arrangent pour former d'abord une cage de type sodalite avant d'adopter la structure blende cubique finale (*figure 7*).

La seconde raison tient à la formation de la morphologie du cristal. Ses faces de développement sont toujours celles qui correspondent aux plans atomiques les plus denses. Pour NaCl, ces plans sont de deux types : une disposition en carré (*figure 6d*) qui conduira aux faces du cube et un arrangement hexagonal (*figure 6e*) qui permettra la croissance des faces de l'octaèdre dans la direction des diagonales du cube précédent. Cette simultanéité tient à une propriété du cube et de l'octaèdre. Les deux formes sont duales l'une de l'autre, ce qui veut dire que la forme de l'un est obtenue en traçant les normales aux faces de l'autre (*figure 6f*). Ce mode de croissance suivant les plans denses explique par ailleurs la fréquente existence de macles dans les cristaux naturels (*figure 8*). Suivant l'orientation des premiers germes de solide, et avec le même principe, le cristal se développera simultanément dans plusieurs directions imbriquées.

Ce phénomène de nucléation-croissance concerne tous les domaines de la chimie et fait, depuis quelques années, l'objet d'études approfondies grâce aux développements de la microscopie électronique appliquée au nanomonde, cet intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle moléculaire. *L'Actualité Chimique* s'en était d'ailleurs fait l'écho au travers d'une remarquable trilogie d'articles [4]. En particulier, en termes de formes et d'énergie de cohésion, la figure 7 du dernier article, relative à l'élaboration de particules à patches par adsorption de particules de latex sur des gouttelettes d'huile, est fascinante (*figure 9*). Suivant le nombre de billes de latex mises en jeu, se forment successivement le triangle équilatéral, le tétraèdre, l'octaèdre et l'octaèdre capé d'un tétraèdre…. Si Platon avait pu voir cela... !

## La chimie ? Une extraordinaire combinaison des formes…

Qu'elle soit organique, supramoléculaire, inorganique ou métallique, la chimie structurale se décrit en termes de polyèdres simples. Même si cette constatation a eu un effet limitant sur la créativité en chimie (nous y reviendrons dans le dernier paragraphe), elle a permis, si l'on regarde bien, de déterminer des filiations entre des arrangements atomiques ou moléculaires, des classifications qui n'étaient pas forcément évidentes *a priori*, et ce n'est pas le moindre de ses mérites.

Le plus souvent, ces arrangements se déclinent à partir des polyèdres platoniciens et archimédiens. Cela tient à un certain nombre de propriétés de ceux-ci, conséquences de la régularité de leurs géométries, en même temps qu'aux caractéristiques de la liaison chimique.

La première propriété de ces polyèdres concerne leur dualité, déjà évoquée entre octaèdre et cube. Elle est aussi valable entre icosaèdre et dodécaèdre pentagonal, le tétraèdre étant la forme duale de lui-même (*figure 10*). Cela implique qu'une de ces formes peut s'inscrire dans sa forme duale et a une conséquence en chimie. J'en donnerai deux

Figure 8 - Différents types simples de macle dans un cristal cubique : à gauche, dans la staurotide (un aluminosilicate de fer), les deux cubes sont maclés à 90° ; la figure de droite montre un maclage des deux cubes à 60°, rencontré fréquemment dans la pyrite $FeS_2$.

exemples. Le plus célèbre concerne la structure d'un solide intermétallique : $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, décrite par Pauling [5] (*figure 11*). Elle résulte de la disposition cubique centrée des clusters correspondant à cette formulation. Dans chaque cluster, l'aluminium central est entouré d'un icosaèdre de douze aluminiums. Un dodécaèdre pentagonal de magnésium, capé de zinc, inscrit ensuite l'icosaèdre. Il est lui-même inscrit dans l'archimédien petit rhombicuboctaèdre de zinc, capé à son tour par du magnésium. Contrairement à une idée reçue, les alliages intermétalliques ne sont pas les seuls à détenir cette caractéristique d'emboîtement. Plus récemment, Maryvonne Hervieu et son groupe ont décrit un aluminate de bismuth et de strontium $Sr_{33}Bi_{24+\delta}Al_{48}O_{141+\delta/2}$, de caractéristiques voisines [6] (*figure 12*).

La seconde propriété est une conséquence de la première. Des polyèdres différents possèdent des types de faces identiques (triangulaires en particulier), leur donnant ainsi la possibilité de se connecter *via* leurs sommets, leurs arêtes ou encore leurs faces, et d'aboutir ainsi à des réseaux 1D, 2D et 3D (*figure 13*) que l'on retrouvera dans la chimie des solides, quels qu'ils soient.

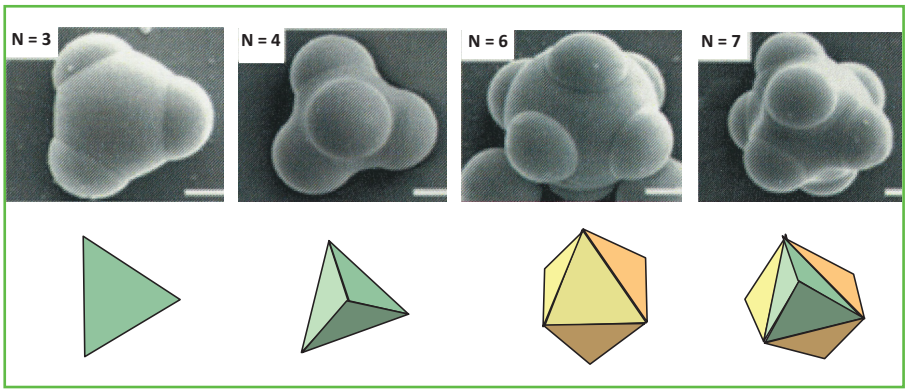



Figure 9 - Évolution de la disposition de nanoparticules de latex adsorbées sur une goutte d'huile en fonction de leur nombre (adaptée de [4]).

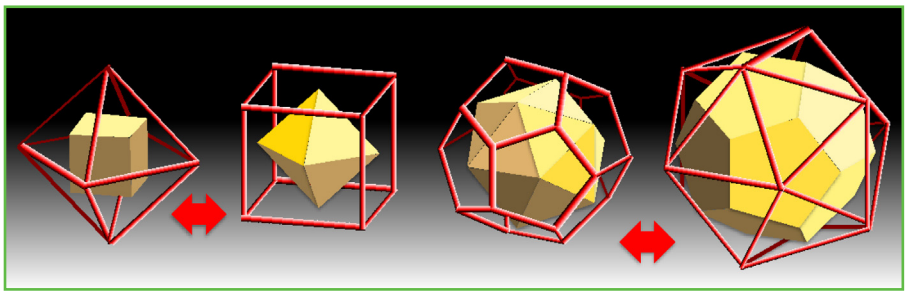


Figure 10 - Illustration de la dualité entre cube et octaèdre (à gauche) et entre icosaèdre et dodécaèdre pentagonal (à droite). L'une se déduit de l'autre en joignant entre eux les points d'intersection des normales aux faces de l'autre. Ainsi, dans cette figure, les sommets du polyèdre inscrit sont les centres des faces du polyèdre exinscrit.

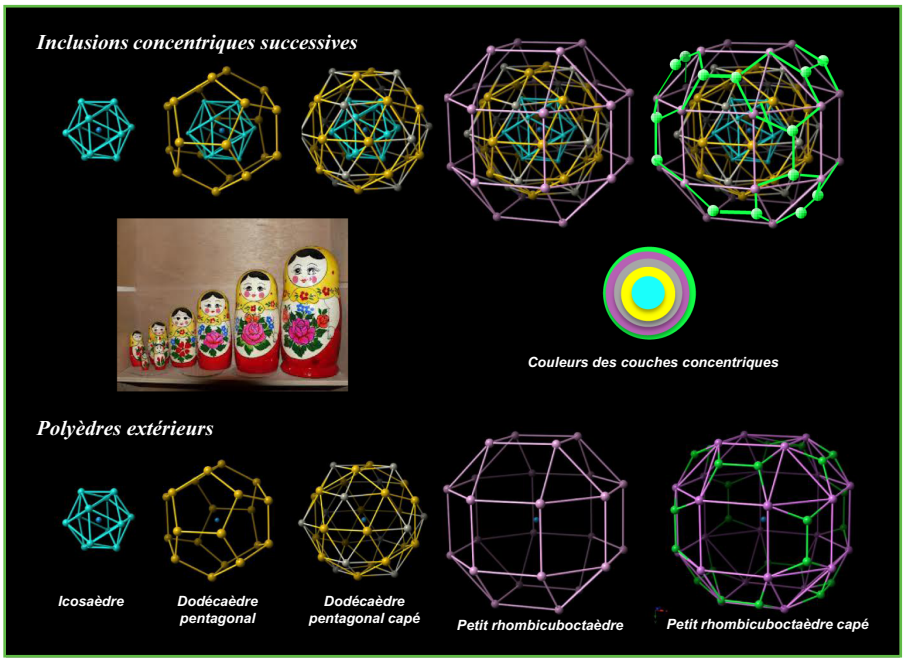



Figure 11 - Emboîtement de polyèdres platoniciens (icosaèdre et dodécaèdre pentagonal) et archimédiens (petit rhombicuboctaèdre) dans le solide intermétallique $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$.
Al : bleu ; Mg : orange ; Zn : gris et violet en allant vers l'extérieur ; à cet endroit, les atomes en vert sont des Mg. Pour des raisons de clarté, les liaisons interatomiques entre les différentes couronnes n'ont pas été représentées.

## La chimie décore (entre autres...) Platon et Archimède... !

En effet, au vu de ce que nous venons de dire, la structure de nombreux solides peut se décrire comme une « décoration » par des objets finis (les atomes ou des agrégats moléculaires) des objets mathématiques que sont les polyèdres platoniciens et archimédiens.

Dans son sens scientifique, décorer un polyèdre simple consiste de façon générale à orner soit ses sommets, soit ses faces, soit son volume intérieur par des motifs plus ou moins complexes (des ensembles d'atomes en chimie), liés entre eux ou non, tout en conservant pour la nouvelle organisation la topologie initiale.

Prenons par exemple le tétraèdre de Platon (*figure 14*). La décoration de ses sommets par des atomes d'hydrogène et de son centre par un atome de carbone conduit au méthane. Si ce sont des groupements méthyle qui remplacent les hydrogènes aux sommets, on obtient le méthane tétraméthyle. De la même manière, relier les atomes de carbone (décorés par un hydrogène) des arêtes par des groupements $CH_2$ procure l'adamantane $C_{10}H_{16}$ (ou $(CH)_4(CH_2)_6$). Ces décorations successives, empruntées au domaine de la chimie organique, trouvent leur équivalent en chimie inorganique avec les ions silicates, phosphates ou le tétraméthylsilane. On pourrait appliquer le même concept au cube, comme l'indique la partie droite de la *figure 14*. Il s'agit alors de décorations extérieures au tétraèdre.

La décoration peut également avoir lieu à l'intérieur du tétraèdre topologique. Celui-ci sert alors d'enveloppe à des assemblages tétraédriques complexes, de nucléarité variable, que l'on rencontre dans toute une famille de séléniures d'indium

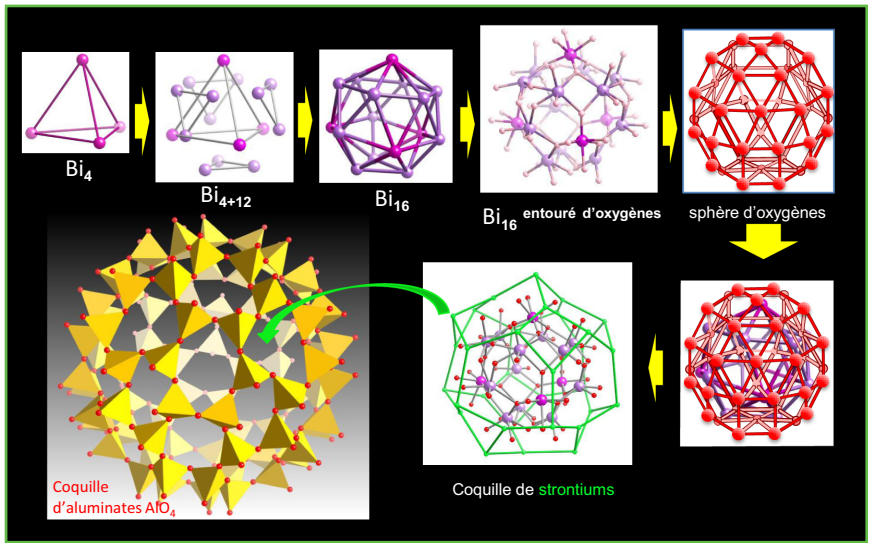



Figure 12 - Emboîtement de polyèdres formant des couches concentriques alternativement cationiques et anioniques dans la structure de l'aluminate de bismuth et de strontium.

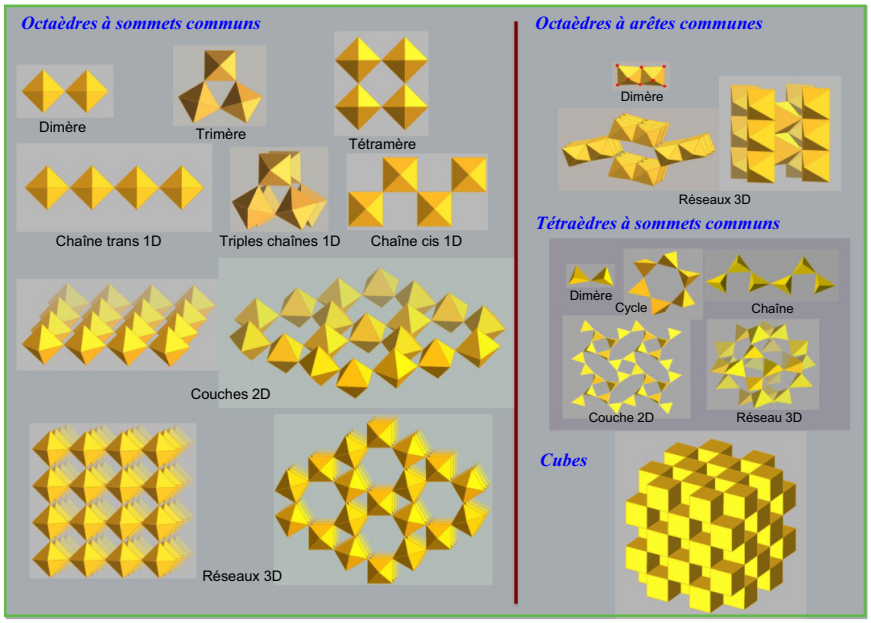



Figure 13 - Quelques exemples de connexions possibles entre polyèdres platoniciens de même nature pour donner des réseaux uni-, bi- ou tridimensionnels.

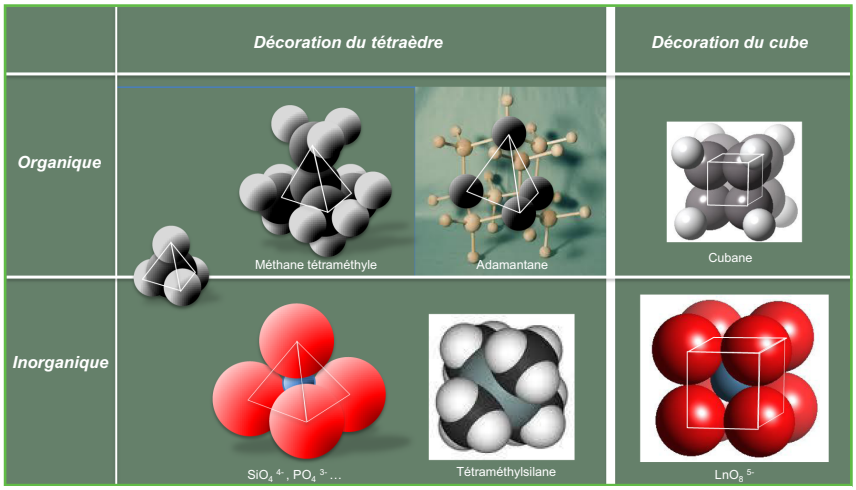



Figure 14 - Quelques exemples de composés chimiques pouvant être décrits comme la décoration du tétraèdre et du cube de Platon par des atomes ou des groupements d'atomes.

(*figure 15*). On atteint alors la notion de fractalité.

À côté de son aspect amusant, ce concept de décoration qui, général, ne se cantonne pas aux polyèdres réguliers, autorise fort utilement des classifications structurales dans tous les domaines de la chimie structurale, quelles que soient les sous-disciplines concernées. Ainsi, la couche externe de tétraèdres de l'aluminate de strontium et de bismuth que nous venons de voir n'est pas autre chose que la décoration du fullerène $C_{84}$ (*figure 16*). De la même manière, le bronze quadratique de tungstène $K_xWO_3$ représente la décoration du composé intermétallique $Mn_2Hg_5$ (*figure 17*).

Ce concept de décoration a un autre avantage : celui de s'affranchir de la nature de la liaison chimique pour trouver des relations topologiques entre des solides de formules absolument différentes, que l'on n'aurait pas l'idée de corréler *a priori*. Il illustre également le fait que ce n'est pas exclusivement la liaison chimique qui oriente la structure, mais surtout des dispositions d'atomes qui minimisent l'énergie libre du réseau. On oublie trop souvent cet aspect énergétique dans la description des structures.

Nous nous sommes limités ici à ces quelques exemples pour illustrer ce concept. Nous pourrions facilement en trouver des centaines d'autres, mais ce n'est pas notre propos. Par contre, en allant plus loin, la décoration amène à reconsidérer notre vision du solide et, dans certains cas, se transforme en un outil de création à la découverte de nouveaux solides.

## Réseaux augmentés et chimie d'échelle

Ces deux concepts sont récents [7-8]. Alors que leurs auteurs résident des deux côtés de l'Atlantique nord (O'Keeffe aux États-Unis pour les réseaux augmentés et l'auteur du présent article en France pour la chimie d'échelle), ils sont curieusement apparus simultanément la même année, dans le même volume du même journal à quelques pages d'écart. Malgré quelques variations dans l'approche et des moyens différents de les exprimer, ils sont en définitive très proches dans leurs réalisations qui relèvent toutes deux d'une homothétie à topologie invariante.

### *Les réseaux augmentés de O'Keeffe*

Le point de départ est toujours une structure simple et connue dont O'Keeffe examine la connectivité de chaque élément de la structure. Il remplace alors chaque atome par son polygone/polyèdre de connectivité et relie ensuite ces formes géométriques par

des traits. Ces traits théoriques symbolisent tout connecteur (en général organique) qui joindra les formes, quelle que soit sa longueur. Ce lien est majoritairement responsable de l'augmentation du réseau, mais en partie seulement. En effet, chaque forme géométrique – qui ne représente en définitive que l'enveloppe de tout agrégat chimique satisfaisant la connectivité de l'atome de départ – intervient également dans l'augmentation globale du réseau initial. Pour peu que la thermodynamique et la chimie s'y prêtent, cette opération topologique peut conduire à un grand nombre de composés chimiques qui, malgré des formules fondamentalement différentes, auront en commun la même topologie que celle d'une structure simple.

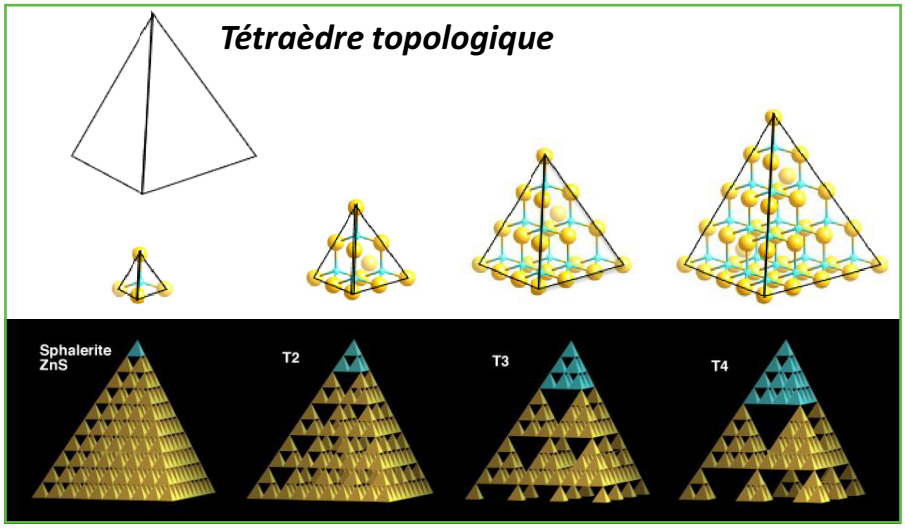



Figure 15 - Décoration intérieure d'un tétraèdre topologique par des clusters tétraédriques (ici en bleu) dont les arêtes comportent deux (T2), trois (T3) ou quatre (T4) tétraèdres élémentaires, comme dans la structure de ZnS type sphalérite. Les phases observées sont des séléniures d'indium.

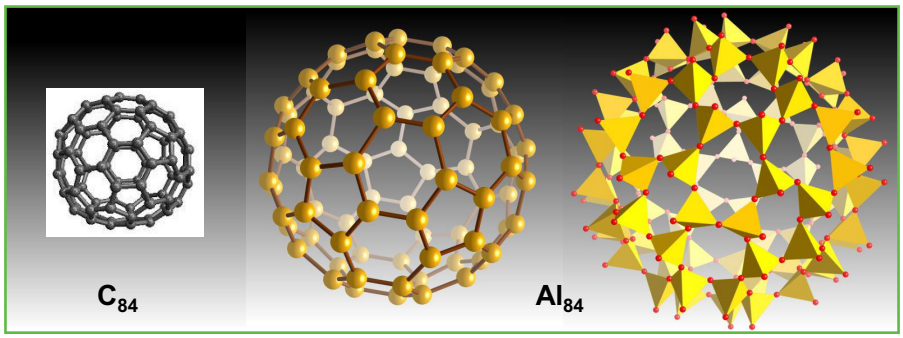



Figure 16 - La coquille externe de l'aluminate de strontium et de bismuth considérée comme la décoration d'une topologie type fullerène $C_{84}$. Les ions $Al^{3+}$ sont à la place des atomes de carbone du fullerène et la décoration se fait par les ions oxydes (en rouge) autour des ions aluminium.

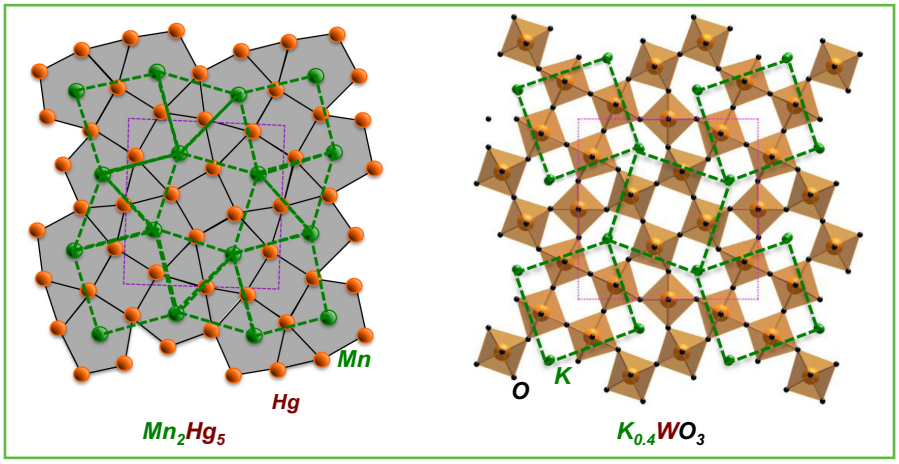



Figure 17 - Analogie topologique entre l'intermétallique $Mn_2Hg_5$ et $K_{0,4}WO_3$, le tungstate de potassium non stœchiométrique de Magnéli. Le potassium occupe la place du manganèse, et le tungstène (décoré cette fois par des ions oxydes) celle du mercure.

Illustrons cela par l'exemple de l'oxyde de platine $Pt_3O_4$ (*figure 18*). Dans celui-ci, le platine est en coordinence carrée plane et l'ion oxyde en coordinence triangulaire. Les briques de connectivité sont donc un carré et un triangle, respectivement en vert et en rouge dans la figure, reliés par des connecteurs. Le but du jeu est alors de trouver des espèces plus complexes qui satisfassent les mêmes connectivités que celles de $Pt_3O_4$. Une connaissance relativement simple des complexes minéraux en solution et des acides carboxyliques, par exemple, permet de satisfaire la règle du jeu. Ainsi, le dimère oxygéné de cuivre(II) bien connu peut jouer le rôle de la brique de connectivité carrée, centrée sur le platine. Les deux pyramides $CuO_5$ qui se font face peuvent être reliées par quatre fonctions carboxylates, situées dans le même plan. Les carbones de cette fonction, en hybridation $sp^2$, déterminent les quatre directions de connexion avec les autres briques inorganiques. De la même manière, la brique de connectivité 3, correspondant à l'oxygène, peut être illustrée par un noyau benzénique fonctionnalisé en 1, 3 et 5 comme l'ion trimésate. La nature des connecteurs qui relieront les deux types de briques pour continuer de créer un réseau tridimensionnel topologiquement identique à celui de $Pt_3O_4$ devient une variable d'ajustement dont la longueur et la forme seront laissées au libre choix de l'expérimentateur, en tenant compte des contraintes thermodynamiques. Le résultat de cette homothétie topologique est représenté *figure 19*.

Ce concept, applicable à tout type de structure de base, conduit à la formation éventuelle de très nombreuses nouvelles phases à topologie contrôlée et caractérisées par de grandes mailles dont on détaillera l'utilité un peu plus loin.

## *La chimie d'échelle* [8]

J'ai dit au début de cet article que la description des structures en termes d'associations de polyèdres simples avait néanmoins, malgré sa richesse, un effet limitant sur la création en chimie. En effet, se focaliser sur les polyèdres et leurs connections revient à une vision minimaliste des architectures chimiques. Si l'on regarde celles-ci avec plus de recul, on s'aperçoit vite que ces structures et leur périodicité

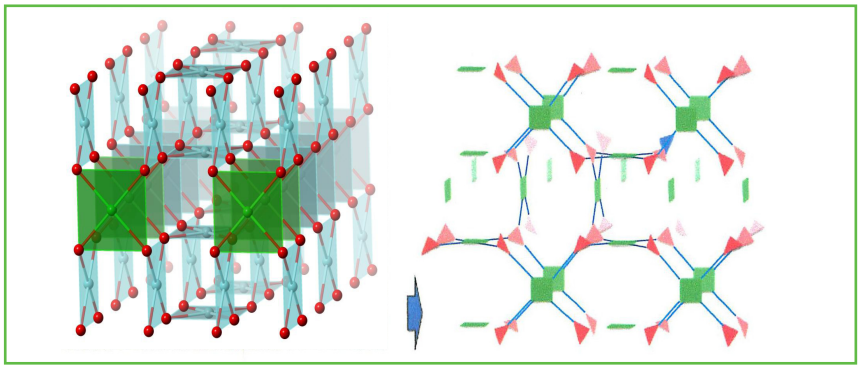


Figure 18 - Vision de la structure de $Pt_3O_4$ (à gauche) au sens de O'Keeffe (à droite) en termes de briques de connectivité.
Pt : vert en coordinence plan carré ; O : rouge en coordinence 3.

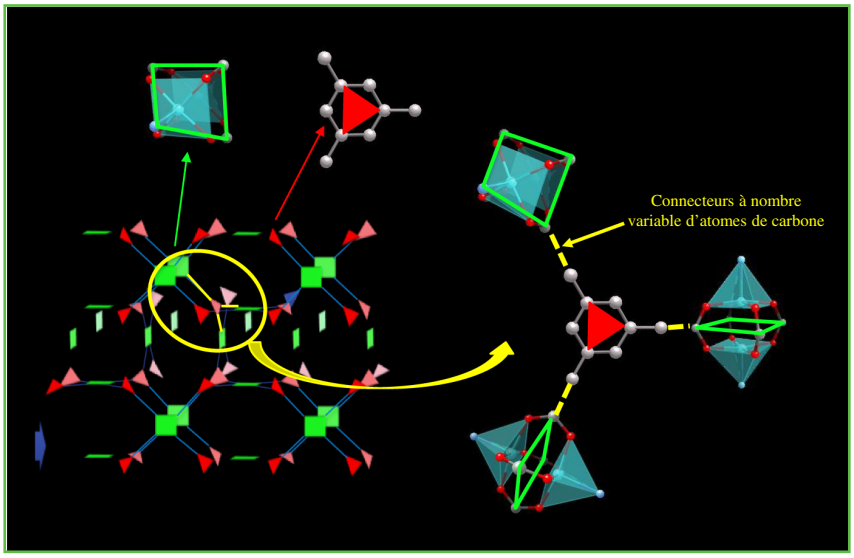



Figure 19 - De la topologie de la structure de $Pt_3O_4$ à un trimésate de cuivre bivalent.
Sur les espèces chimiques (en bleu et gris) figurent les formes des briques de connectivité initiales (en vert et rouge). Les connecteurs éventuels ne sont pas détaillés mais figurent sous la forme de pointillés jaunes entre les briques chimiques.

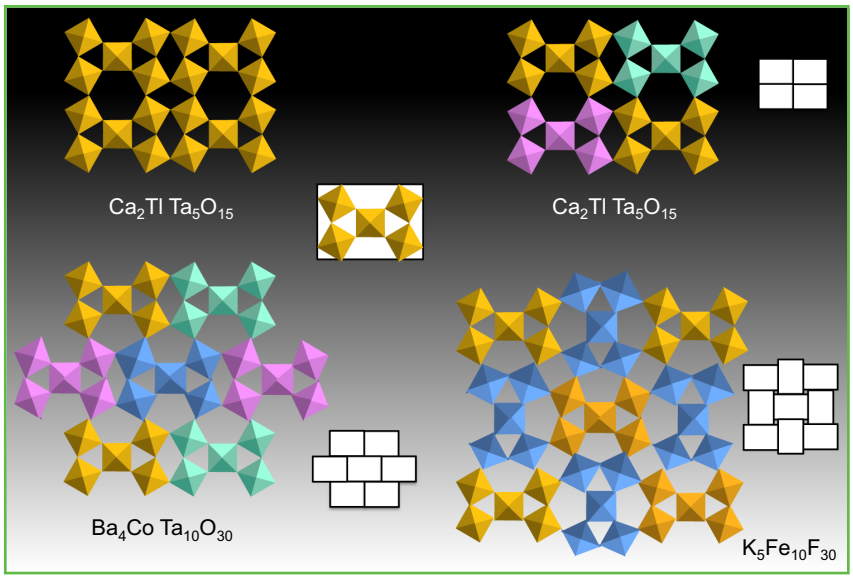



Figure 20 - De l'avantage de décrire les squelettes des structures ci-dessus, que l'on peut toutes représenter sous forme de pentamères d'octaèdres à sommets communs (rectangle blanc central), au lieu de se limiter à une description utilisant la simple connexion d'octaèdres. Même si les dispositions relatives des briques (rectangles blancs) diffèrent entre elles, des corrélations structurales inattendues sont mises en évidence.

peuvent également se décrire, non plus en termes de polyèdres, mais en termes d'agrégats résultant de l'association de plusieurs polyèdres, que nous désignerons dans ce qui suit sous le vocable de briques de construction secondaires et leur acronyme anglo-saxon SBU (pour « secondary building units »).

Prenons l'exemple du tantalate de calcium et de thalium, $Ca_2TlTa_5O_{15}$ (*figure 20*). La description habituelle consiste à dire que sa structure résulte de l'assemblage par sommets communs d'octaèdres, qui délimite des tunnels hexagonaux, losanges et triangulaires. Une alternative consiste à remarquer que cette même structure peut se décliner à partir de l'arrangement périodique de pentamères d'octaèdres à sommets communs, en forme de nœud papillon, qui vont constituer la SBU. Celle-ci présente l'avantage de relier entre elles des structures apparemment différentes, comme le montre la *figure 20*. Même si elles sont de symétries différentes et si leurs orientations respectives sont différentes, ces architectures sont construites à partir de la même brique, un point commun qu'une description en termes d'octaèdres simples ne découvre que difficilement. C'est le premier avantage du concept de chimie d'échelle.

Le second avantage relève de la taille des SBU. Une maison moderne traditionnelle et la pyramide de Khéops sont montées à l'aide de briques parallélépipédiques en quinconce. Même si les dimensions des briques vont de quelques décimètres à une dizaine de mètres, la technique de construction reste invariante. Il en ira de même pour les briques chimiques de construction des solides. Les exemples de ces topologies invariantes, quelles que soient les dimensions des briques, pullulent en chimie (*figure 21*). Partant de structures très simples dans lesquelles l'octaèdre est la brique primaire de construction, on remarque fréquemment que leur topologie est conservée quand on remplace l'octaèdre de départ par des briques de construction plus complexes, et ce, quel que soit le contenu de la brique de construction qui peut être un dimère, un tétramère, un hexamère, voire un décamère comme dans la *figure 21*.

Cette invariance de la topologie à briques variables conduit à décrire aisément des structures complexes. Ainsi, une topologie cubique à faces centrées (*figure 22*) décrit de la même manière la structure du fer γ dont la brique est l'atome de fer lui-même jusqu'à celle de toute une famille de séléniures d'indium – que nous avons déjà évoquée dans le paragraphe sur la décoration – et dont la brique de base, de type cage sodalite, consiste en un assemblage de tétraèdres en nombres variables. Et pourtant, la taille de la brique peut varier de un à plus de dix ångströms et aboutit, pour le volume des mailles cristallines correspondantes, à des variations de plus de trois ordres de grandeur sans que la stabilité thermique des édifices en soit considérablement affectée… Ceci amène probablement à se poser de nouvelles

questions à propos des idées reçues sur la notion même de stabilité…

Ce nouveau concept autorise donc une vision plus unitaire de l'architecture chimique qui s'affranchit de la nature de la liaison chimique, avec un autre avantage que nous allons bientôt développer : celui de créer des interstices plus grands dans la matière, qui vont devenir les pores de la matière poreuse. Plus grosse est la brique, plus large est le pore... C'est la conclusion à laquelle arrivent les deux concepts précédents. Ils permettent de construire de manière plus rationnelle des édifices à des échelles variables. Primitivement nanoporeux (Ø ≤ 2 nm) [9], ils deviennent mésoporeux (2 nm ≤ Ø ≤ 50 nm), puis macroporeux (Ø > 50 nm).

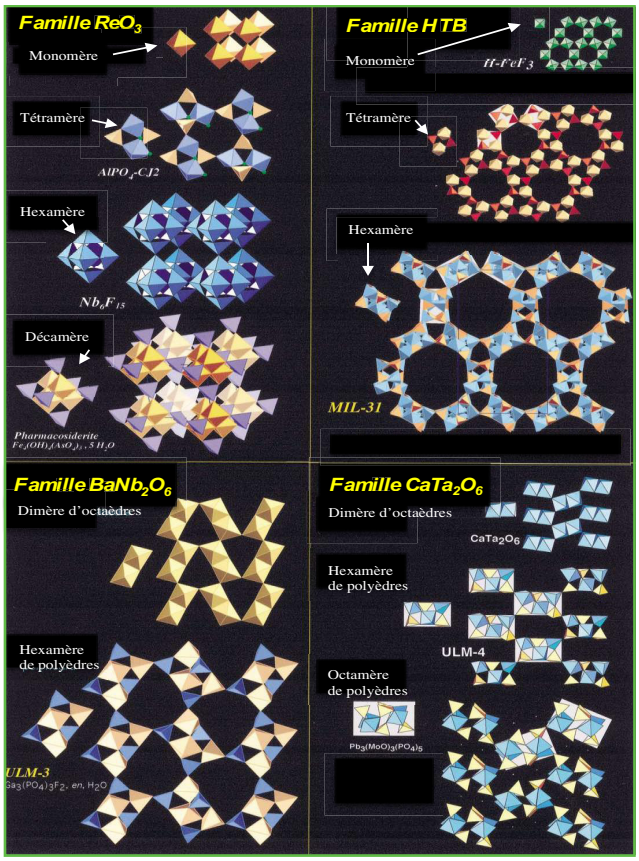



Figure 21 - Exemples de chimie d'échelle à partir de structures simples parmi les plus connues. Les structures purement inorganiques résultantes dérivent de ces dernières par accroissement de la nucléarité à l'intérieur de chaque SBU, en conservant l'invariance de la topologie de départ.

## Architectures augmentées et retour à une chimie créative

On pourrait arguer que, malgré son intérêt académique, ce concept reste un outil de description des architectures cristallines à partir de briques complexes. Il n'en est rien ; il peut en effet se transformer en un outil de création raisonnée si on le considère dans ses deux sens. Nous avons insisté au départ sur l'invariance de la topologie à configuration des briques variables. Il faut désormais éclaircir la question de savoir comment peut se modifier l'architecture topologique à partir d'une brique donnée. Ceci pose en amont la réalité chimique de cette brique. N'est-elle qu'un moyen de description commode, sans existence réelle ? Ou bien a t-elle une réalité physique au cours de la réaction, à tout le moins lorsque le solide final est obtenu par précipitation à partir de mélanges en solution ? Il nous a fallu quelques années pour y répondre en développant des méthodes *in situ* complémentaires disséquant les diverses étapes des réactions en solution [10]. La réponse est claire : la brique existe réellement, dans la solution, avant la précipitation, que l'on aboutisse à un solide purement inorganique ou à un solide hybride. On peut donc jouer avec pour créer de façon rationnelle de nouveaux assemblages comme les enfants le font avec leur jeu de Lego®.

En effet, lors de l'étude des mécanismes de réaction, les méthodes *in situ* – elles-mêmes fixées par les conditions expérimentales initiales aboutissant à la création de la brique – nous ont permis de déterminer les conditions de synthèse associées à la création de la brique. Fixer celles-ci

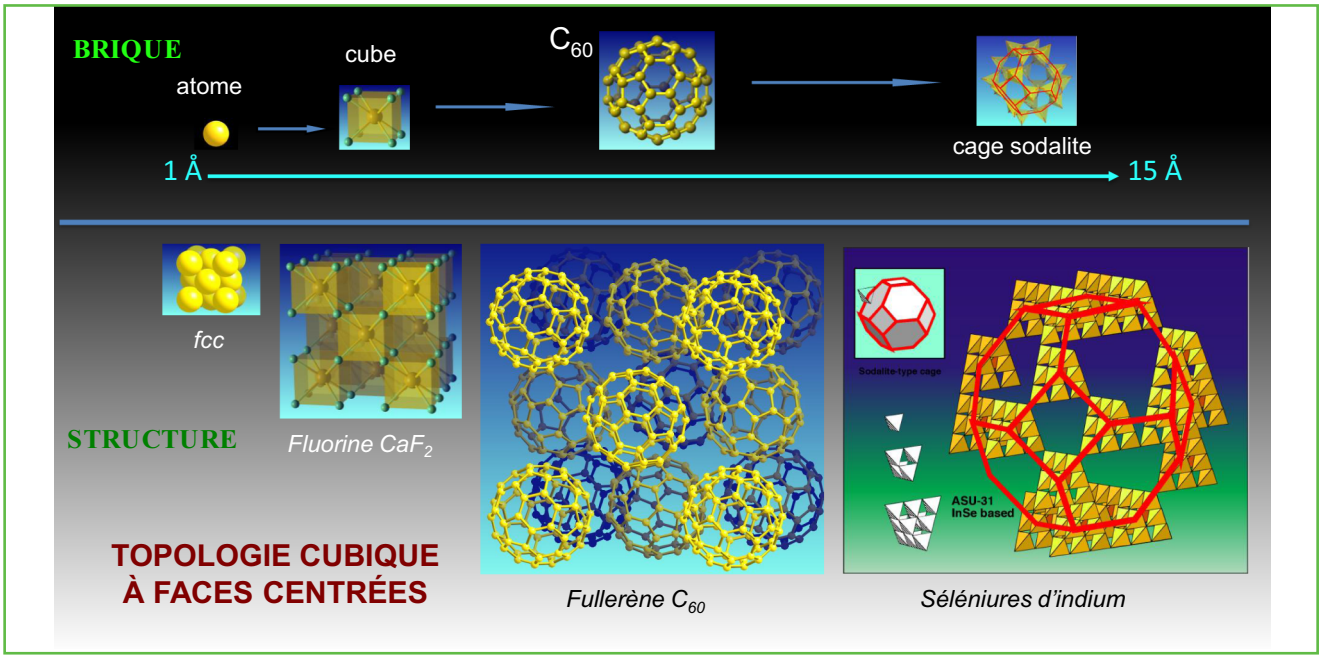



Figure 22 - Le concept de chimie d'échelle appliqué à une topologie cubique à faces centrées utilisant des briques de dimensions très variables.

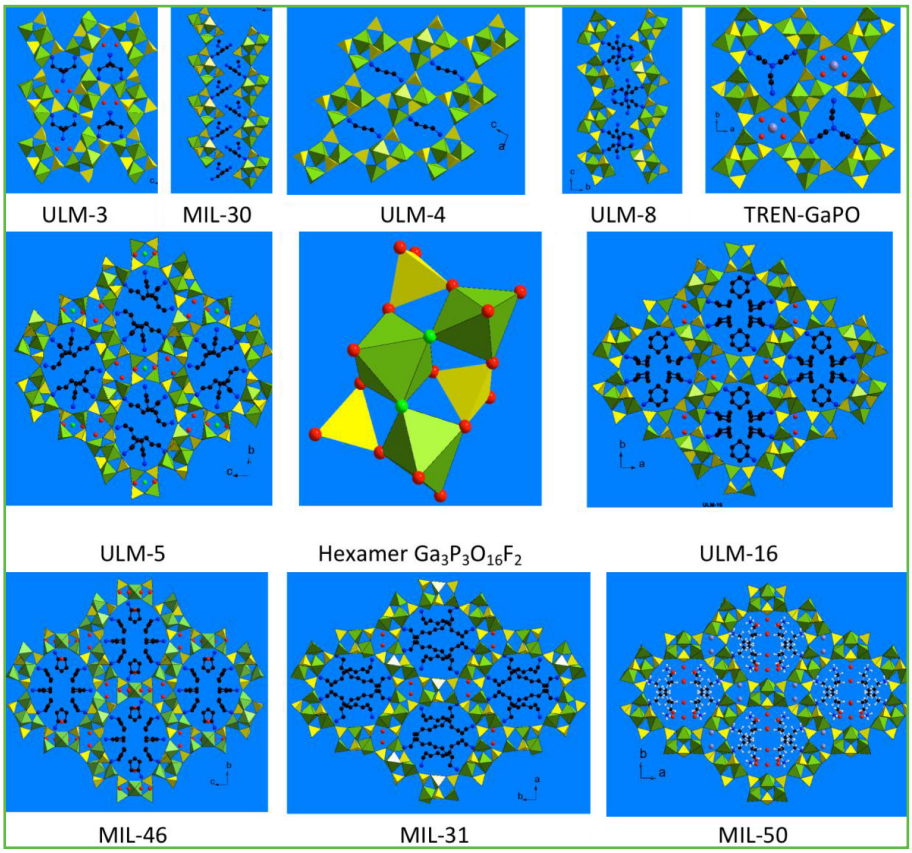



Figure 23 - Les dix nouvelles topologies obtenues à partir de l'hexamère $Ga_3P_3O_{18}F_2$ (au centre de la figure, Ga : vert ; P : jaune ; O : cercles rouges ; F : cercles verts). Certaines d'entre elles sont les représentations augmentées de structures d'oxydes simples (par référence aux habitudes de la communauté des solides poreux qui désigne par trois lettres l'origine géographique des phases découvertes, les acronymes correspondent pour ULM à Université Le Mans et pour MIL à Matériaux de l'Institut Lavoisier).

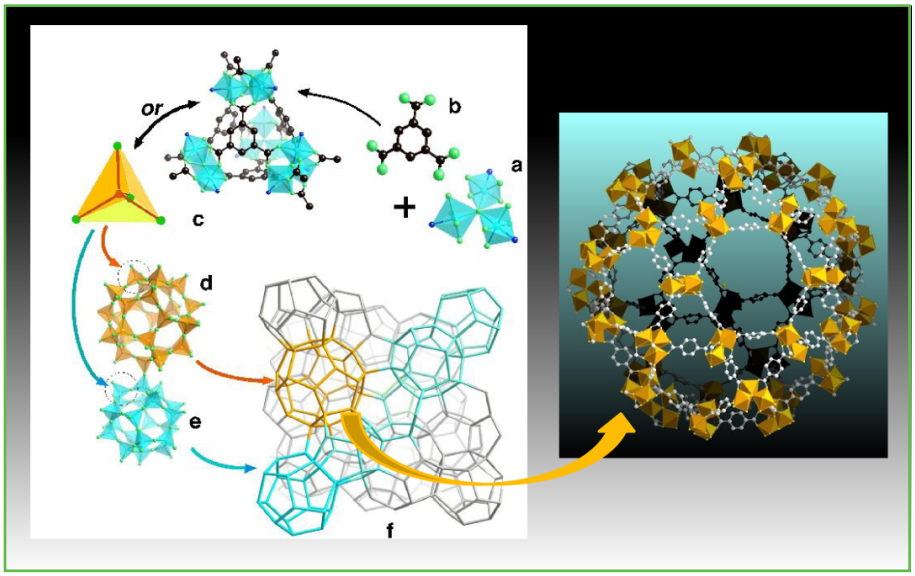



Figure 24 - Construction rationnelle de solides hybrides résultant de l'association entre une brique trimérique inorganique (a) et l'ion trimésate (b) qui donne d'abord des super-tétraèdres (c) plus gros qu'un fullerène dont la connexion assure une architecture très poreuse (d et f) (les MIL-100 et 101 (avec l'ion téréphtalate) suivant la nature du ligand).

assure de l'existence de la brique qui deviendra alors l'invariant du système. Le dernier point à régler sera celui de l'agent susceptible, à brique fixée, de modifier la topologie architecturale finale. Le fait que la chimie d'échelle autorise de grands interstices dans les structures permet alors de remplir ces espaces vides avec différentes espèces, de formes différentes, pour induire les changements des orientations des briques. Dans le cas des solides inorganiques, ce seront des amines qui joueront le rôle de gabarit pour l'édification. Ainsi, en jouant sur la nature de l'amine, nous avons pu créer de manière rationnelle dix nouvelles topologies différentes, toutes construites à partir de la même brique : un hexamère d'ions phosphates et d'ions gallium (*figure 23*).

Pour les solides hybrides, ce sont à la fois les molécules de solvant et la directivité des liaisons covalentes des connecteurs organiques liant les parties inorganiques qui déterminent la topologie (*figure 24*).

En termes de synthèse raisonnée de nouveaux hybrides, on imagine facilement la richesse de ces deux approches conceptuelles voisines. En effet, la chimie de coordination fournit des centaines de briques de nucléarité variable, et dont les conditions d'obtention sont bien identifiées. Si l'on combine cela avec l'immense variété de ligands fonctionnalisés, le nombre des associations possibles est proche de l'infini, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle chimie dont les perspectives académiques comme applicatives sont considérables. Mais ceci ne constitue que le premier stade de l'application des précédents concepts à la créativité chimique…

En effet, c'est Aristote qui disait que « *La nature a horreur du vide* », ce que, des siècles plus tard, Richard Feynman (prix Nobel de physique 1965) a repris sous une autre forme : « *There is plenty of room in the bottom* ». Eh bien, remplissons-le ! Et seuls les chimistes peuvent le faire… C'est donc du second stade de créativité dont il s'agit maintenant : introduire à l'intérieur des cages géantes de nouvelles espèces dont les propriétés s'ajoutent à celles que le nouveau produit contenait intrinsèquement, ouvrant ainsi l'accès à des matériaux multifonctionnels dont l'existence, il y a de cela quelques années, n'était guère envisageable… C'est ainsi qu'avec mon groupe, nous avons pu introduire dans le MIL-100 et le MIL-101 des espèces aussi différentes que des ions de Keggin qui ajoutent des propriétés catalytiques à celles que ces solides possédaient déjà. Mais le plus spectaculaire – et probablement le plus prometteur à terme – aura été l'introduction dans leurs cages de médicaments aussi divers que le codovir (anti-cytomégalovirus), la doxorubicine contre le cancer du sein et du rein, le busulfan contre la leucémie des enfants, et l'AZT-TP contre le sida (*figure 25*).

Nos solides, actifs en imagerie médicale en utilisant les solides à base de fer, servent de nanovecteurs pour le transport quantitatif de médicaments jusqu'à l'organe malade, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle branche de la médecine

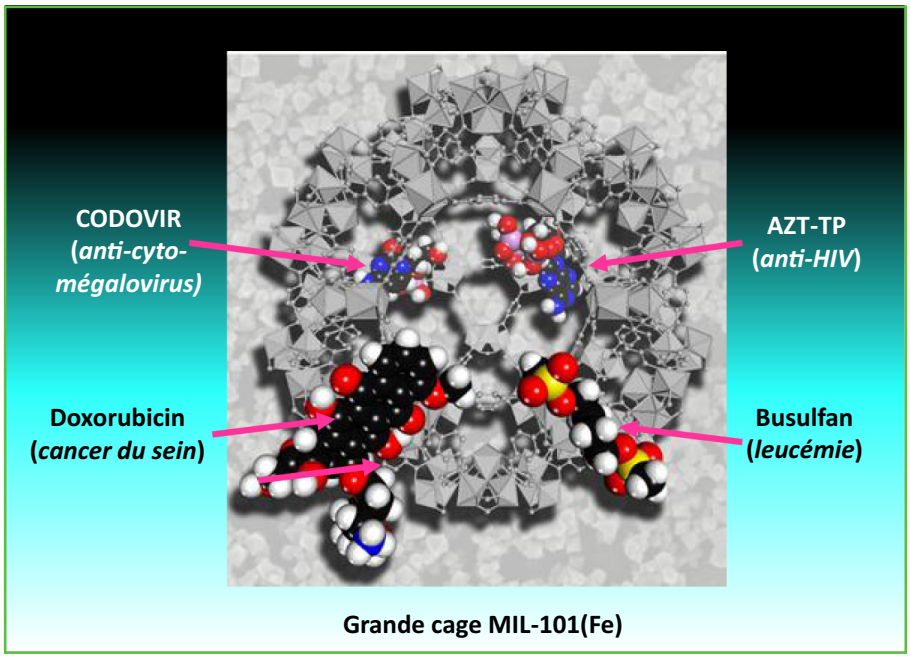



Figure 25 - Insertion de divers médicaments dans les grandes cages du solide MIL-101(Fe).

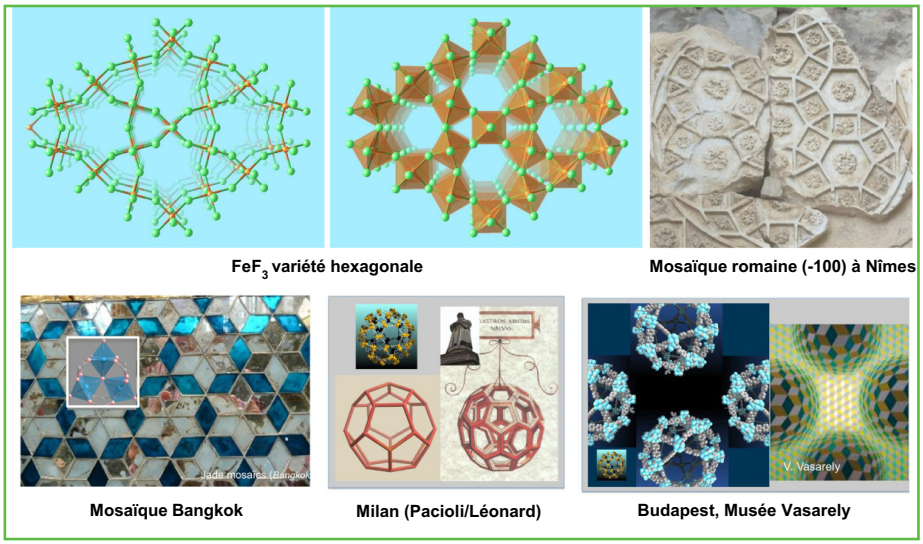



Figure 26 - Résonances entre art et science.

moléculaire : la théranostique, qui combine dans le même assemblage thérapie (avec le médicament) et diagnostic (par la visualisation IRM des trajets dans l'organisme des souris). Leurs performances sont supérieures d'un ordre de grandeur aux liposomes utilisés actuellement.

On peut également, à température ambiante, introduire des gaz dans les cages de nos solides pour les stocker : du $CO_2$ en grande quantité (400 volumes par volume), mais aussi les principaux gaz à effet de serre, en particulier le méthane dans nos solides à base d'aluminium. Ceci a trouvé en 2013 une application avec la mise au point, en collaboration avec BASF, de prototypes d'automobiles alimentées au gaz naturel, stocké dans nos MIL, et dont l'autonomie atteint 400 km…

Et tout ceci parce qu'au départ, les formes me fascinaient…

J'arrive maintenant à la fin de ce voyage et, avec le recul, je me pose encore une question à propos de ces formes, mais que je ne résoudrai (hélas !) jamais. Avant d'avoir des résonances dans l'étude de la matière, les formes ont été d'abord une notion philosophique qui a très tôt inspiré les artistes, et c'est cela qui m'interpelle toujours. Pourquoi, une fois découverte cette nouvelle forme de $FeF_3$, ai-je trouvé la même topologie sur une mosaïque romaine dans le jardin de Diane à Nîmes ? Pourquoi le trimère qui sert de base au MIL-101 figure-t-il sur une mosaïque de Bangkok ? Pourquoi la cage du MIL-101 avait-elle été dessinée par Léonard de Vinci lorsqu'il illustrait en 1509 le livre de Luca Pacioli *De divina proportione* ? Pourquoi la disposition des cages dans le MIL-101 rappelle-t-elle celle des sphères dans un tableau moderne de Vasarely (*figure 26*) ?... Pourquoi ? Pourquoi ? Les artistes auraient-ils donc tout compris avant nous ?…

*Je remercie tout d'abord mon ami Jacques Livage, professeur au Collège de France, qui m'avait demandé en 2006, dans le cadre des conférences du Collège, de donner un séminaire sur les formes en chimie. Cela m'avait alors amené à formaliser quelques idées alors diffuses dans mon esprit. Merci également à Étienne Duguet et ses amis pour avoir réactivé cette réflexion à la lumière de leurs articles dans* L'Actualité Chimique*. Merci aussi à la Rédaction de* L'Actualité Chimique *pour sa demande d'article. Merci enfin aux deux ami(e)s dont l'œil laser a traqué sans concession les multiples coquilles et imprécisions dont le manuscrit initial était truffé.*

## Références

[1] Corbalàn F., *Le nombre d'or, le langage mathématique de la beauté*, Éditions de l'Institut Henri Poincaré, Paris, **2010**.
[2] Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, *51*, p. 1010.
[3] Spano E., Hamad S., Catlow C.R.A., ZnS bubble clusters with onion-like structures, *Chem. Comm.*, **2004**, p. 864.
[4] Duguet E. *et al.*, Les particules mettent les formes, *L'Act. Chim.*, **2010** : I. La sphère parfaite ne fait plus recette, *337*, p. 14 ; II. Quand le dieu romain Janus inspire les scientifiques, *340*, p. 14 ; III. Des atomes aux molécules colloïdales, *340*, p. 18.
[5] Bergman G., Waugh J.L.T, Pauling L., The crystal structure of the metallic phase $Mg_{32}(Al,Zn)_{49}$, *Acta Crystallogr.*, **1957**, *10*, p. 254.
[6] Hervieu M., Mellène B., Retoux R., Boudin S., Raveau B., The route to fullerenoid oxides, *Nature Mater.*, 2004, *3*, p. 269.
[7] O'Keeffe M. *et al.*, Frameworks for extended solids: geometrical design principle, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, p. 3.
[8] Férey G., Building units, design and scale chemistry, *J. Solid State Chem.*, **2000**, *152*, p. 37.
[9] Férey G., Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, *304*, p. I.
[10] Férey G. *et al.*, Nanoporous solids: how do they form? An in situ approach, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, p. 299.

**Gérard Férey**
est professeur émérite de l'Université de Versailles, créateur de l'Institut Lavoisier, membre de l'Institut et Médaille d'or 2010 du CNRS.

* Courriel : gferey@gmail.com
www.gerard-ferey.org