La tectonique moléculaire

Des molécules à l'organisation hiérarchique de la matière complexe

Sylvie Ferlay et Mir Wais Hosseini

Résumé	Le passage du monde microscopique (atomes et molécules) aux architectures macroscopiques est un défi important nécessitant le développement de stratégies de construction. L'auto-assemblage moléculaire est une réponse, pour peu que l'on sache programmer au niveau des molécules. Parmi les différentes formes de la matière solide, le monde des cristaux moléculaires est particulièrement fascinant. Il s'agit en effet de matière macroscopique périodique et ordonnée, composée d'atomes et molécules. La <i>tectonique moléculaire</i> , une approche à l'intersection entre chimie supramoléculaire et chimie moléculaire de l'état solide, s'intéresse à cette forme de programmation moléculaire. Elle considère les cristaux comme des
Mots-clés	réseaux moléculaires composés de tectons liés entre eux par des interactions spécifiques (reconnaissance moléculaire). À travers quelques exemples traitant de la mise en place de propriétés singulières au niveau macroscopique par l'organisation des tectons au niveau microscopique, la portée de la tectonique moléculaire est discutée. Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, tecton, liaisons hydrogène, matériaux cristallins, porosité.

Abstract Molecular tectonics: from molecules to hierarchical organisation of complex matter Bridging the gap between microscopic (atoms and molecules) world and macroscopic molecular architectures is a challenging task requiring the development of construction strategies. Molecular selfassembly is a possible answer provided that one can program the construction processes at the molecular level. Among different forms of solids, the world of crystals is particularly fascinating. These macroscopic solid-state materials composed of atoms and molecules are periodic and ordered. *Molecular tectonics*, an approach at the crossroad between supramolecular chemistry and solid state molecular chemistry, deals with this type of organisation through molecular networks composed of construction units called tectons interconnected through supramolecular reversible intermolecular interactions based on molecular recognition events. Through some selected examples dealing with emerging properties resulting from molecular organisation, the scope of molecular tectonics is discussed. Keywords

Keywords Supramolecular chemistry, molecular tectonics, tecton, hydrogen bond, crystalline materials, porosity.

Chimie supramoléculaire, auto-assemblage et matériaux

Les perspectives qu'offre la chimie supramoléculaire [1] pour la construction programmée d'architectures moléculaires discrètes ou infinies sont très vastes. Nous illustrons ici, par quelques exemples, la *tectonique moléculaire* [2], une approche à l'intersection entre la chimie supramoléculaire et la chimie moléculaire de l'état solide. Nous montrerons, à travers ces quelques cas, à la fois la possibilité de concevoir et de construire de façon contrôlée des matériaux cristallins et la confection hiérarchique de cristaux de cristaux par des processus de croissance épitaxiale.

Des molécules aux matériaux

Un des défis actuel est de concevoir et de former de nouveaux matériaux moléculaires, matière élaborée répondant à

des besoins nécessitant des propriétés physiques spécifiques, à partir d'entités moléculaires de construction programmées. Alors que les molécules appartiennent au monde microscopique, les matériaux sont généralement macroscopiques. La chimie moléculaire dispose aujourd'hui d'un arsenal synthétique très élaboré permettant de confectionner des molécules abiotiques ou d'intérêt biologique très sophistiquées avec un contrôle très précis de l'emplacement des atomes, leur mode de connectivité, leur conformation et leur stéréochimie. Pour ce qui est des matériaux, au cours des années passées, l'approche « bottom-up » a vu le jour. Pour cette stratégie, fondée sur une construction à partir de molécules, deux possibilités ont été explorées : la polymérisation, qui permet d'obtenir des matériaux macroscopiques par répétition d'étapes synthétiques basées sur la formation de liaisons covalentes, et une approche relevant de la synthèse supramoléculaire, qui utilise des processus répétitifs de reconnaissance moléculaire entre des entités programmées



Figure 1 - Cristaux géants découverts dans une grotte au Mexique. © Photo Tullio Bernabei, archivio La Venta.

et conduit à des architectures de grande taille par autoassemblage moléculaire.

Parmi les nombreux matériaux, les matériaux cristallins sont particulièrement intéressants. En effet, pour cette classe de matériaux, la périodicité et un ordre à courte et longue distance peuvent être exploités pour mettre en place des propriétés singulières. La synthèse de cristaux fut et reste un défi important. Depuis quelques années, un nouveau domaine, « l'ingénierie de l'état cristallin » [3], a été développé. Dans ce cadre, l'approche appelée *tectonique moléculaire* semble intéressante car elle peut permettre de concevoir des cristaux (échelle macroscopique) comme il est possible de concevoir des molécules à l'échelle microscopique. Elle permet également de confectionner des matériaux cristallins en utilisant la synthèse supramoléculaire, l'auto-assemblage et l'auto-organisation (voir *encadr*é dans l'article de H. This et J.-M. Lehn p. 11).

Le monde fascinant des cristaux

Un cristal est une matière solide fondée sur une organisation périodique des entités (atomes et/ou molécules) qui le composent. Cette organisation dense résulte d'interactions interatomiques ou intermoléculaires. Ainsi J. Dunitz proposa de considérer les cristaux comme des entités supramoléculaires par excellence [4]. Les cristaux peuvent être de tailles très différentes, allant de l'échelle nanométrique à l'échelle métrique. La découverte d'une grotte au Mexique contenant des cristaux géants (plusieurs mètres) (*figure 1*) [5] est particulièrement fascinante. En effet, pour ces entités, composées d'objets microscopiques, la propagation de l'ordre et de la périodicité conduit à des solides macroscopiques. Ce passage entre le monde des atomes et molécules à celui d'objets de grande taille se fait par des processus d'autoassemblage entre les entités composant le cristal.

Alors que la maîtrise de l'échelle nanométrique est naturelle pour le chimiste moléculariste, le passage des atomes et molécules à des objets macroscopiques est un vrai défi nécessitant la compréhension et la maîtrise de modes de construction d'objets de grande taille. Par exemple, considérons une molécule de porphyrine, d'une taille respectable et composée de 108 atomes. Elle cristallise à partir d'une solution saturée (cristal de couleur violette), permettant ainsi l'élucidation de sa structure par diffraction des rayons X sur monocristal. Cette étude donne des informations non seulement sur la conformation et la taille de la molécule, mais également sur son arrangement en phase cristalline. On peut constater que, dans une direction de l'espace, la longueur de cette molécule est de l'ordre de 20 Å (2 nm pour les nanotechnologues). La dimension du cristal formé à partir de cette entité est millimétrique. Il en résulte que le passage de la molécule au cristal requiert l'organisation de quelques 10^{18} molécules et donc quelques 10^{18} opérations de construction ! Il apparaît ainsi clairement que l'organisation contrôlée de la matière à l'échelle macroscopique nécessite une stratégie fondée sur l'auto-assemblage et l'auto-organisation des entités de base qui peuvent être considérées comme des briques de construction. L'approche qui traite de cette stratégie est nommée la *tectonique moléculaire*.

La tectonique moléculaire : des molécules aux cristaux de cristaux

En considérant les perspectives de la chimie supramoléculaire données par Jean-Marie Lehn [1] et la perception de Jack Dunitz [4] de cristaux comme entités supramoléculaires à l'état solide cristallin, la tectonique moléculaire [2] propose de regarder les cristaux moléculaires comme des hypermolécules dont la construction découle d'interactions supramoléculaires réversibles répétitives, basées sur des processus de reconnaissance moléculaire, entre tectons (unités de construction) [6]. La réversibilité des interactions supramoléculaires permet la mise en place de processus d'autoréparation ou autocicatrisants.

Cette approche, fondée sur l'auto-assemblage et sur l'auto-organisation, se situe en grande partie à l'intersection entre la chimie supramoléculaire et la chimie moléculaire de l'état solide. Ainsi, pour la tectonique moléculaire, un cristal est considéré comme un réseau moléculaire formé par des processus itératifs de reconnaissance moléculaire donnant lieu aux nœuds d'assemblage [7]. La dimensionnalité du réseau moléculaire (1D, 2D ou 3D) est définie par le nombre de translations dans les directions de l'espace du motif de reconnaissance entre les tectons. La formation du cristal résulte de processus d'auto-organisation (compactage de réseaux 1D, 2D et 3D) entre les réseaux moléculaires obtenus par auto-assemblage.

L'intérêt de cette approche est double. En effet, il permet non seulement de décrire les cristaux moléculaires existants comme des réseaux moléculaires résultant de translations de motifs de reconnaissance moléculaire, et également de mettre en place des processus de construction de nouveaux cristaux par la conception de tectons portant dans leur structure des informations de reconnaissance et un programme de construction.

La figure 2 présente une vue synthétique de la tectonique moléculaire organisée par ordre croissant de complexité architecturale et fonctionnelle. Utilisant la synthèse moléculaire fondée sur la formation de liaisons interatomiques de nature covalente, il est possible de préparer des tectons par combinaisons d'atomes (niveau 1). Utilisant la synthèse supramoléculaire basée sur des interactions intermoléculaires réversibles, les tectons conduisent, par des processus d'auto-assemblage, à la formation de réseaux moléculaires (niveau 2). Le compactage des réseaux résultant également d'interactions supramoléculaires conduit au cristal (niveau 3). Le quatrième niveau concerne le contrôle, par la conception des tectons, des caractéristiques intracristallines, comme par exemple la nature et décoration des cavités et canaux (hydrophilie, hydrophobie, présence de sites d'interaction spécifique, incorporation de sites catalytiques). Enfin, le





Figure 2 - Représentation schématique de différents niveaux de complexité d'organisation de la matière contrôlés par la tectonique moléculaire.



Figure 3 - La combinaison du tecton **1**-2H⁺, donneur de quatre liaisons hydrogène avec les dicyanométallates $[M(CN)_2]^-$ (M = Ag ou Au), conduit à l'état cristallin à la formation d'un réseau moléculaire. Au sein de ce réseau, la distance entre les centres métalliques, de l'ordre de 4 Å, est imposée par la nature et métrique du tecton **1**-2H⁺.

cinquième niveau de complexité concerne la fabrication de « cristaux de cristaux » par des processus de construction hiérarchique. Au laboratoire, nous avons à ce jour exploré tous ces niveaux de complexité [8].

Dans cette contribution, les différents niveaux de complexité sont illustrés par quelques exemples. Même si nous avons utilisé divers types d'interaction intermoléculaire pour concevoir les motifs de reconnaissance, seuls les cas relevant de l'utilisation de liaisons hydrogène combinées à des interactions électrostatiques [9] sont présentés.

Émergence de propriétés résultant de l'organisation

Luminescence

L'obtention de cristaux fonctionnels présentant des propriétés de luminescence est intéressant pour des applications en photonique moléculaire ou en imagerie. La combinaison du tecton dicationique $1-2H^+$, capable de donner quatre liaisons hydrogène, avec des dicyanométallates linéaires ([M(CN)₂]⁻, M = Au, Ag), conduit à la formation de réseaux moléculaires 1D neutres avec un contrôle très précis de la distance M-M (*figure 3*).

Profitant de la propension des anions linéaires $[Ag(CN)_2]^-$ et $[Au(CN)_2]^-$ à donner lieu à des interactions métallophiles (interaction d¹⁰-d¹⁰) lorsque les centres cationiques se trouvent à proximité, le tecton **1**-2H⁺ a été employé pour imposer une distance M-M de l'ordre de 4 Å. Il en résulte la formation de cristaux luminescents émet-

tant dans le bleu (430 nm) sous excitation à 380 nm. Il est important de noter que cette propriété optique, non intrinsèque aux tectons, émerge de l'organisation spécifique des entités $[M(CN)_2]^-$ dans le cristal [10].

Ces résultats nous ont conduits à la conception de cristaux liquides luminescents. Pour ce faire, afin d'empêcher le processus de cristallisation d'opérer, des entités mésogènes à base de pyrogallate ont été introduites au niveau du tecton 1-2H⁺. La combinaison de ce nouveau tecton 3-2H⁺ (figure 4a) avec [Ag(CN)₂]⁻ (figure 4b) conduit en effet à la formation d'une mésophase luminescente. Ce cristal liquide résulte de l'organisation des réseaux 1D formés entre le tecton **3**-2H⁺ et $[Ag(CN)_2]^-$ en phase colonnaire (Col_h) dans le domaine de température allant de 25 à 110 °C (figure 4d) [11]. La luminescence dans le bleu, comme dans le cas des cristaux discuté ci-dessus, résulte, du fait de la courte distance de l'ordre de 4 Å, d'interactions argentophiles entre les cations Ag⁺ au sein des réseaux 1D. Cette distance est imposée par l'emploi du tecton 3-2H⁺ (figure 4c). Il s'agit là d'un très rare exemple de cristal liquide luminescent assemblé par des liaisons hydrogène.

Porosité

Le contrôle de la porosité est un défi important. En effet, des solides moléculaires poreux peuvent être utilisés dans de nombreux domaines comme le stockage, la séparation, la catalyse ou la détection. Il s'agit là de moduler non seulement la taille des cavités et canaux au sein d'un cristal, mais également leur nature (canaux hydrophiles ou hydrophobes par exemple) et leurs interactions avec le substrat emprisonné.

La combinaison des tectons $1-2H^+$ ou $2-2H^+$ (portant deux groupements OH) (*figure 5*) avec des cyanométallates de géométrie octaédrique $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation d'une variété de cristaux *iso*structuraux (même groupe d'espace) possédant des paramètres de maille très proches (*iso*métrie) de formule générale $(A-2H^+)_3([M^{III}(CN)_6]^{3-})_2$ ($A = 1-2H^+$ ou $2-2H^+$) avec une stœchiométrie 3/2. Ces cristaux sont poreux. En effet, les interactions par liaisons hydrogène en mode dihapto assistées



Figure 4 - La combinaison du dication $3-2H^+$ donneur de quatre liaisons hydrogène (a) combiné avec le dicyanoargentate [Ag(CN)₂]⁻ (b) conduit à la formation d'un réseau 1D (c). Ces réseaux s'organisent en une mésophase colonnaire luminescente due à la courte distance Ag-Ag imposée par le dication $3-2H^+$ (d).



Figure 5 - Les combinaisons des dications **1**-2H⁺ ou **2**-2H⁺ avec $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduisent à la formation de réseaux *iso*structuraux 2D dont l'empilement génère des cristaux poreux incorporant des molécules d'eau au sein des canaux (représentés en bleu au centre des hexagones formés).

par des interactions électrostatiques conduisent à la formation de réseaux moléculaires 2D de type nid-d'abeilles déformé [12]. L'empilement de ces réseaux bidimensionnels conduit à la formation d'un cristal présentant des canaux occupés par des molécules d'eau (*figure 5*).

Dans le cas de **1**-2H⁺, les molécules d'eau, formant un polymère, n'interagissent pas de façon spécifique avec les parois des canaux. Afin de mettre en place des interactions spécifiques entre les molécules d'eau et les canaux, le tecton **2**-2H⁺ portant deux groupements OH a été conçu (*figure 5*). En effet, étant donné le mode d'interaction entre les entités cationiques et anioniques, les groupements OH, à la fois donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène, sont orientés vers l'intérieur des canaux et interagissent ainsi par la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau emprisonnées.

L'étude de la déshydratation de ces deux familles de cristaux montre que l'élimination thermique des molécules d'eau se fait par une transformation de cristal à cristal. Ce processus, s'accompagnant d'une légère contraction de la maille, est réversible [13].

Par conception même des tectons $1-2H^+$ et $2-2H^+$, un comportement thermique différencié est attendu pour le processus de déshydratation des cristaux formés avec $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr). Ceci est effectivement observé



Figure 6 - Analyse thermique par ATG du processus de déshydration des cristaux obtenus par combinaison de $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ avec les tectons 1-2H⁺ (noir) et 2-2H⁺ (rouge).

par ATG (analyse thermogravimétrique). En effet, cette étude montre clairement que dans le cas de $1-2H^+$, la température de libération de l'eau du cristal a lieu à *ca* 100 °C, alors que dans le cas de $2-2H^+$, à cause de la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements OH du tecton, la température de relargage de l'eau se situe à *ca* 140 °C (*figure 6*). Il est intéressant de noter que ce contrôle de la température de libération de l'eau (*ca* 40 °C de différence) est imposé par les tectons et par leur organisation dans le cristal [13].

La combinaison du cation **4**-2H⁺ (*figure 7*) avec $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit également à la formation de réseaux 2D de type nid-d'abeilles non déformé [14]. À cause de la présence des chaînes propyles, les cavités ainsi formées ne contiennent pas de molécules d'eau mais sont occupées par les chaînes alkyles portées par le tecton **4**-2H⁺. L'empilement des plans conduit à la formation de cristaux *isostructuraux* non poreux (*figure 7*).

La combinaison du tecton **4**-2H⁺ avec les tétraanions $X_4[Fe^{II}(CN)_6]$ (X = Na, K, Rb et Cs) conduit encore une fois à des réseaux *iso*structuraux de type nid-d'abeilles non déformé de formule générale $X_2(4-2H^+)_3([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})_2$. Cependant dans ce cas, le cristal est composé du tecton **4**-2H⁺, de l'anion $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ et de cations alcalins afin d'assurer la neutralité de charge de l'édifice. Dans le cristal,



Figure 7 - Portion de la structure obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal par les combinaisons de l'anion complexe $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) avec le tecton **4**-2H⁺. Le cristal n'est pas poreux car les canaux sont occupés par les chaînes propyles appartenant au tecton **4**-2H⁺.



Figure 8 - Portion des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal des combinaisons du tecton **4**-2H⁺ avec X₄[Fe^{II}(CN)₆] (X = Na, K, Rb et Cs). Les plans consécutifs sont pontés par les cations alcalins permettant de contrôler la distance inter-plans par la taille du cation alcalin.

les réseaux 2D consécutifs sont pontés par les cations alcalins interagissant avec les atomes d'azote des groupes CN⁻ de $[Fe^{II}(CN)_{6}]^{4-}$ (*figure 8*), ce qui conduit à un réseau 3D. Il est intéressant de noter que la distance entre les plans consécutifs peut être contrôlée par la taille du cation alcalin. Cette distance, comme attendu, varie entre 6,95 Å pour le cation Na⁺ et 8,37 Å pour le cation Cs⁺ (*figure 8*) [15].



Figure 9 - Représentation schématique d'un plan formé par l'empilement de réseaux 1D dont la formation résulte d'interactions spécifiques (en gris) entre deux tectons complémentaires (en bleu et rouge) (gauche). Le cristal (périodique en position et en composition) sera formé par empilement de plans identiques dans la troisième direction de l'espace. À droite est donnée une représentation schématique d'une solution solide cristalline composée du même tecton rouge et de deux tectons complémentaires structuralement proches (bleu et vert). Dans ce cas, l'ensemble est périodique en position mais aléatoire en composition.

Profitant de la similarité structurale entre les cristaux de $K_2(4-2H^+)_3([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})_2$ et de $(4-2H^+)_3([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})_2$ (isostructuralité et isométrie), il a été possible d'effectuer une transformation post-cristallisation en réalisant la réduction à l'état solide d'un cristal de $(4-2H^+)_3([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})_2$ (jaune), plongé dans une solution contenant le cation K⁺ (KCI) et un agent réducteur (hydrazine), en cristal de $K_2(4-2H^+)_3([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})_2$ (orange). Ce processus de réduction a été étudié par diffraction des rayons X sur poudre ainsi que par spectroscopie infrarouge [16].

Solutions solides

Nous allons maintenant aborder un niveau de complexité supérieur de matériaux supramoléculaires à l'état solide concernant les solutions solides moléculaires et les « cristaux de cristaux ». Alors qu'un cristal est périodique en position et en composition (*figure 9*, gauche), une solution solide cristalline est périodique en position mais pas en composition. En effet, la périodicité des positions occupées par les entités moléculaires confère le caractère cristallin à l'ensemble, mais la distribution des différentes molécules est aléatoire au sein du cristal (*figure 9*, droite) [17].

En combinant le même tecton (sphère rouge, *figure 9*) avec deux autres tectons structuralement proches (bleu et vert, *figure 9*), il a été possible de former des solutions solides cristallines.

Nous avons montré que la combinaison du tecton cationique **2**-2H⁺ avec divers hexacyanométallates $[M^{III}(CN)_6]^3$ -(M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation de réseaux moléculaires 2D de type nid-d'abeilles ((**2**-2H⁺)₃($[M^{III}(CN)_6]^3$)₂) pour lesquels les cations et les anions complexes sont liés par liaisons hydrogène assistées par des charges [12]. En s'appuyant sur cette identité d'organisation et similitude métrique, une solution solide composée du même tecton organique **2**-2H⁺ et de trois hexacyanométallates avec un rapport 1/1/1 (système à 4 composants) a été obtenue (*figure 10*) [18]. En faisant varier la proportion des différents anions, il est possible de moduler la couleur des solutions solides.



Figure 10 - La combinaison du dication $2-2H^+$ avec divers hexacyanométallates $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) conduit à la formation d'une solution solide *iso*structurale dont la couleur peut être modulée en fonction de la stœchiométrie des anions complexes impliqués.



Figure 11 - La combinaison du dication $1-2H^+$ avec $[M^{II}(CN)_6]^{4^-}$ (M = Fe, Ru) conduit à la formation de réseaux moléculaires 2D. Les deux types de cristaux *iso*structuraux possèdent des couleurs différentes (incolore pour $[Ru^{II}(CN)_6]^{4^-}$ et orange pour $[Fe^{II}(CN)_6]^{4^-}$).

De la même façon, en combinant le tecton dicationique $1-2H^+$ avec $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ (M = Fe, Ru), des réseaux moléculaires 2D d'un autre type sont obtenus. La différence d'organisation résulte de la différence de degré d'oxydation du métal (II au lieu de III) au sein de l'anion complexe et par conséquent de la stœchiométrie des tectons chargés conduisant à des cristaux de formule (($1-2H^+$)₂([M^{III}(CN)₆]⁴⁻))



Figure 13 - Analyse thermogravimétrique des solutions solides poreuses ((1-2H⁺)_{3y}(2-2H⁺)_{3(1-y)}([Cr^{III}(CN)₆]³⁻)₂) pour des valeurs de y = 0,25, 0,5 et 0,75, mettant ainsi en évidence la modulation de la température de départ des molécules d'eau en fonction du rapport (1-2H⁺)/(2-2H⁺).

[12a]. Encore une fois, les cations et les anions sont liés par des liaisons hydrogène assistées par des charges (*figure 11*). Comme il est visible sur la *figure 11*, les cristaux à base de $([Ru^{II}(CN)_6]^{4-})$ sont incolores alors que ceux à base de $([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})$ sont oranges.

En s'appuyant sur cette différence de couleurs, des solutions solides dont la couleur peut être modulée par le rapport Ru/Fe et de formule générique $[1-2H^+]_2[Ru^{II}(CN)_6]_x[Fe^{II}(CN)_6]_{(1-x)}$ ont été formées (*figure 12*) [19].

Les solutions solides mentionnées plus haut étaient basées sur les combinaisons d'un tecton organique ($1-2H^+$ ou $2-2H^+$) et au moins deux anions complexes. Une autre alternative intéressante consiste à combiner le même anion complexe ($[Cr^{III}(CN)_{6}]^{3-}$) avec deux tectons organiques $1-2H^+$ et $2-2H^+$, différant par leurs températures de relargage des molécules d'eau (voir *figure 6*), pour aboutir à des solutions solides



Figure 12 - La combinaison du dication 1-2H⁺ et des deux hexacyanométallates $[M^{II}(CN)_{6}]^{4-}$ (M = Fe, Ru) conduit à la formation de solutions solides $([1-2H^{+}]_{2}[Ru^{II}(CN)_{6}]_{x}[Fe^{II}(CN)_{6}]_{(1-x)})$ dont la couleur peut être modulée par le rapport Ru/Fe.



Figure 14 - Représentation d'un cristal de cristal (gauche) formé de façon hiérarchique par croissance épitaxiale dans les trois directions de l'espace d'un cristal (en bleu, G_1) autour d'un cristal germe (en vert, G_0). Le cristal germe contient les tectons complémentaires (sphères rouges et sphères bleu foncé) alors que le cristal qui entoure ce dernier est composé des tectons complémentaires différents (sphères rouges et sphères vertes). Une coupe du « cristal de cristal » (à droite) montre le cristal germe au centre, la solution solide qui fait la jonction entre les deux cristaux et le cristal à la périphérie.

de formule générique ((**1**-2H⁺)_{3/}(**2**-2H⁺)_{3(1-y)}([Cr^{III}(CN)₆]³⁻)₂). En effet, par la variation du rapport **1**-2H⁺/**2**-2H⁺, il est possible de moduler la température de relargage des molécules d'eau contenues dans les canaux (*figure 13*) [18]. Il est intéressant de noter que cette propriété de porosité émerge de l'organisation des tectons.

Solutions solides et valence mixte

La confection contrôlée de cristaux composés de métaux aux degrés d'oxydation différents est intéressante car ces architectures ordonnées peuvent présenter des propriétés optiques et/ou magnétiques singulières résultant de la présence simultanée de métaux dans deux états redox différents. La stratégie que nous avons développée permet de préparer des solutions solides cristallines composées de deux anions complexes structuralement similaires à base d'un même métal mais différant par les degrés d'oxydation de ce dernier comme par exemple Fe(II) et Fe(III). En effet, les paramètres de mailles obtenus pour les cristaux à base de Cs₂(**4**-2H⁺)₃([Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻)₂ (*figure 8*) sont très proches de ceux observés pour les cristaux à base de (4-2H⁺)₃([Fe^{III}(CN)₆]³⁻)₂. Une étude systématique de formation de solutions solides a ainsi pu être menée [16]. Une solution contenant le tecton **4**-2H⁺, l'anion [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ et K₂(**4**-2H⁺)₃([Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻)₂ conduit à un phénomène de ségrégation, i.e. la formation séparée de cristaux à base de (4-2H⁺)₃([Fe^{III}(CN)₆]³⁻)₂ (jaune pâle) et à base de K₂(4-2H⁺)₃([Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻)₂ (orange). Cette ségrégation résulte de la non-concordance de distances interplans (7,18 Å pour K₂(4-2H⁺)₃([Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻)₂ et 8,61 Å pour $(4-2H^+)_3([Fe^{III}(CN)_6]^3)_2)$. La combinaison de $4-2H^+$, l'anion $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ et $Rb_2(4-2H^+)_3([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})_2$ conduit à la croissance de cristaux à base de Rb₂(4-2H⁺)₃([Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻)₂ autour de cristaux à base de (4-2H⁺)₃ ([Fe^{III}(CN)₆]³⁻)₂). Ceci est lié à une différence moins prononcée de la distance inter-plans $(7,36 \text{ Å pour Rb}_{2}(4-2H^{+})_{3}([Fe^{II}(CN)_{6}]^{4-})_{2}$ et 8,61 Å pour $(4-2H^+)_3([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})_2)$. Enfin, pour la combinaison de $4-2H^+$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ et Cs₂(4-2H⁺)₃($[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$)₂, la formation d'une



Figure 15 - Photos de cristaux de cristaux obtenus par croissance épitaxiale d'un cristal autour d'un cristal germe. Pour les générations G₁ (Fe@Ru ou Ru@Fe), il s'agit de croissance d'un cristal à base de Fe(II) (a) ou de Ru(II) (b) autour d'un cristal germe (G₀) à base de Ru(II) ou de Fe(II) respectivement. En utilisant ces cristaux G₁ comme cristaux germes, il est possible de confectionner des cristaux de génération G₂ (Ru@Fe@Ru (c) ou Fe@Ru@Fe (d)) par croissance épitaxiale de cristal à base de Ru(II) ou de Fe(II) respectivement. De la même manière, il est possible de former des cristaux de cristaux de génération G₃ (Fe@Ru@Fe@Ru (e) ou Ru@Fe@Ru@Fe (f)) par croissance épitaxiale de cristal à base de Fe(II) ou de Ru(II) ou de Ru(II) respectivement.

solution solide à valence mixte (présence simultanée de Fe(II) et Fe(III)) est observée [12b]. Ceci résulte de distances inter-plans dépendant de la nature du cation alcalin utilisé (8,37 Å pour $Cs_2(4-2H^+)_3([Fe^{II}(CN)_6]^{4-})_2$ et 8,61 Å pour $(4-2H^+)_3([Fe^{III}(CN)_6]^{3-})_2$).

Cristaux de cristaux

Le passage d'un cristal à un « cristal de cristal » est un défi important dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Il s'agit en effet de faire croître de facon hiérarchique un cristal de nature différente sur un cristal préformé (cristal germe que nous nommons génération G₀) et d'obtenir ainsi un cristal composé de zones cristallines différentes. Ceci peut se faire par un processus de croissance épitaxiale, *i.e.* faire croître un cristal dans les trois dimensions de l'espace avec la continuité de l'ordre cristallin sur le cristal germe (figure 14). Cependant, pour que la croissance épitaxiale puisse opérer, il est indispensable que le cristal germe et la phase cristalline autour de ce dernier soient isostructuraux (même groupe d'espace et système cristallin) et presque isométriques (paramètres de maille proches). La faible discordance entre les paramètres peut être compensée par la flexibilité de la liaison hydrogène. Cette étape constitue le niveau 5 de contrôle de l'organisation de la matière et se situe à l'échelle micro voire millimétrique (figure 2).

Quelques rares exemples d'une telle organisation ont été rapportés dans la littérature [20], et nous présentons ici les résultats obtenus au laboratoire. Disposant de plusieurs familles de composés *iso*structuraux, des cristaux de cristaux par construction hiérarchique ont été confectionnés.

Comme nous l'avons présenté plus haut (*figure 11*), les combinaisons du tecton organique **1**-2H⁺ avec les anions complexes $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ (M = Fe et Ru) conduisent à la formation de réseaux moléculaires 2D et leur empilement conduit aux cristaux *iso*structuraux et presque *iso*métriques différant par leurs couleurs (incolore dans le cas du Ru(II) et orange pour Fe(II)) [12a]. En mettant à profit cette *iso*structuralité, des cristaux de cristaux de plusieurs générations ont été formés (*figure 15*) [19, 21].

Le même processus a été employé pour préparer des cristaux de cristaux à base d'anions complexes $([M(CN)_6]^{3-}(M = Fe, Co, Cr))$ [22].

Précédemment, nous avons présenté les cristaux de cristaux à base du même tecton organique 1-2H⁺ combiné soit à l'anion [Ru^{II}(CN)₆]⁴⁻ soit à l'anion [Fe^{II}(CN)₆]⁴⁻. Une alternative intéressante consistant à combiner deux anions complexes $[M(CN)_6]^{3-}$ (M = Fe ou Co) avec deux cations organiques 1-2H⁺ ou 2-2H⁺ a été également explorée [18]. En effet, en partant d'un cristal germe formé par combinaison du tecton 2-2H⁺ et [Fe(CN)₆]³⁻, il a été possible de faire croître un cristal composé de 1-2H⁺ et [Cr(CN)₆]³⁻ (figure 16, gauche). Il peut être intéressant de noter que dans ce cas, le cristal germe comportant le tecton 2-2H⁺ retient plus fortement les molécules d'eau localisées dans ces canaux que le cristal qui l'entoure que dans le cas de 1-2H⁺ qui ne possède pas les groupes hydroxyle. Il peut être envisagé dans ce cas de procéder à une déshydratation séquentielle du cristal de cristal ainsi formé. Il a également été possible d'aboutir au cas inverse, consistant à faire croître un cristal de 2-2H⁺ et [Fe(CN)₆]³⁻ sur un cristal germe composé de 1-2H⁺ et [Cr(CN)₆]³⁻ (figure 16, droite). Pour les mêmes raisons mentionnées ci-dessus, dans ce cas, le processus thermique de déshydratation devrait générer in situ une pression au niveau



Figure 16 - Photos d'un cristal de cristal basé sur une croissance épitaxiale d'un cristal à base de 1-2H⁺ et $[Cr(CN)_6]^{3^-}$ autour d'un cristal germe composé de 2-2H⁺ et $[Fe(CN)_6]^{3^-}$ (gauche) et d'un cristal de cristal résultant de la croissance épitaxiale d'un cristal à base de 2-2H⁺ et $[Fe(CN)_6]^{3^-}$ autour d'un cristal germe composé de 1-2H⁺ et $[Cr(CN)_6]^{3^-}$ (droite).

du cristal germe. Ces possibilités résultent de l'organisation hiérarchique de ces cristaux de cristaux.

Conclusion

À travers quelques exemples basés sur l'utilisation de liaisons hydrogène et d'interactions électrostatiques, nous avons illustré la portée de la tectonique moléculaire dans le domaine des matériaux macroscopiques. La maîtrise des processus itératifs de reconnaissance moléculaire et la synthèse supramoléculaire permettent à travers des processus d'autoassemblage et auto-organisation de concevoir et de préparer des matériaux cristallins avec un contrôle structural fin. Cette approche permet également d'atteindre différents niveaux de complexité dans la construction hiérarchique de la matière au niveau macroscopique. La synthèse de « cristaux de cristaux » par croissance épitaxiale en est un exemple marquant. Ce domaine fait aujourd'hui ses premiers pas. En effet, même si dans des cas particuliers, les architectures obtenues correspondent à la conception initiale, il reste beaucoup d'effort à faire pour maîtriser de façon plus précise les processus d'auto-assemblage et par conséguent pour augmenter les degrés de prédiction d'assemblage dans les cristaux. Nous sommes convaincus qu'un grand nombre de matériaux offrant des propriétés ciblées seront conçus et confectionnés par cette approche.

Références

- Lehn J.-M., Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives, Wiley-VCH, 1995.
- [2] a) 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. Am. Chem. Soc., 1991, 113, p. 4696; b) Mann S., Molecular tectonics in biomineralization and biomimetic materials chemistry, Nature, 1993, 365, p. 499; c) Hosseini M.W., Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks, Acc. Chem. Res., 2005, 38, p. 313; d) Hosseini M.W., Self-assembly and generation of complexity, Chem. Commun., 2005, p. 5825.
- [3] a) Desiraju G.R., Supramolecular synthons in crystal engineering: a new organic synthesis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, p. 2311;
 b) Desiraju G.D., *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, **1989**.
 - [4] Dunitz J.D., Phase transitions in molecular crystals from a chemical viewpoint, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, p. 177.
 - [5] http://news.nationalgeographic.com/news/2007/04/photogalleries/ giant-crystals-cave
 - [6] Hosseini M.W., Tectonique moléculaire : des simples tectons aux réseaux moléculaires complexes, L'Act. Chim., 2005, 290-291, p. 59.
 - [7] Hosseini M.W., Reflexion on molecular tectonics, CrystEngComm, 2004, 6, p. 318.
 - [8] Hosseini M.W., La tectonique moléculaire : des complexes hôtesubstrat aux architectures complexes, L'Act. Chim., 2011, 348-349, p. 36.
 - [9] Ward M.D., Design of crystalline molecular networks with chargeassisted hydrogen bonds, *Chem. Commun.*, 2005, p. 5838.
 [10] a) Paraschiv C., Ferlay S., Hosseini M.W., Bulach V., Planeix J.-M.,
 - [10] a) Paraschiv C., Ferlay S., Hosseini M.W., Bulach V., Planeix J.-M., Molecular tectonics: design of luminescent H-bonded molecular networks, *Chem. Commun.*, **2004**, p. 2270; b) Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Molecular tectonics: control of packing of luminescent networks formed upon combining bisamidinium tectons with dicyanometallates, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, p. 1922.
 - [11] Dechambenoit P., Ferlay S., Donnio B., Guillon D., Hosseini M.W., From tectons to luminescent supramolecular ionic liquid crystals, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, p. 734.
 - [12] a) 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; b) 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, *CrystEngComm*, 2002, p. 447; c) Dechambenoit P., Ferlay S., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Molecular tectonics: polymorphism and enhancement of networks dimensionality by combination of primary and secondary H-bond sites, *Chem. Commun.*, 2007, p. 4626.

- [13] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Molecular tectonics: control of reversible water release in porous charge-assisted H-bonded networks, J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, p. 17106.
- [14] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Planeix J.-M., Kyritsakas N., Molecular tectonics: control of packing of hybrid 1-D and 2-D H-bonded molecular networks formed between bisamidinium dication and cyanometallate anions, New. J. Chem., 2006, 30, p. 1403.
- [15] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Molecular tectonics: crystal engineering of mixed valence Fe(II)/Fe(III) solid
- solutions, *Chem. Commun.*, **2010**, p. 868.
 [16] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., In situ reduction of Fe(III) into Fe(II): an example of post-crystallisation transformation, *Chem. Commun.*, **2009**, p. 6798.
- [17] a) Kitaigorodsky A. I., Mixed Crystals, Springer, 1984 ; b) Herbstein F.H., Crystalline Molecular Complexes and Compounds, Springer, 2005.
- [18] Dechambenoit P., Ferlay S., Kyritsakas N., Hosseini M.W., Playing with isostructurality: from tectons to molecular alloys and composite crystals, Chem. Commun., 2009, p. 1559. [19] Dechambenoit P., Ferlay S., Hosseini M.W., From tectons to composite
- crystals, Cryst. Growth & Design, 2005, 5, p. 2310.
- [20] a) MacDonald J.C., Dorrestein P.C., Pilley M.M., Foote M.M., Lundburg J.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., Stang P.J., Engineering the structure and magnetic properties of crystalline solids via the metal-directed selfassembly of a versatile molecular building unit, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, p. 6613; c) Luo T.-J.M., MacDonald J.C., Palmore G.T.R., Fabrication of complex crystals using kinetic control, chemical additives, and epitaxial growth, Chem. Mater., 2004, 16, p. 4916.

- [21] a) Brès E.F., Ferlay S., Dechambenoit P., Leroux H., Hosseini M.W., Reyntjens S., Investigations on crystalline interface within a molecular composite crystal by microscopic techniques, *J. Mat. Chem.*, **2007**, p. 1559; b) Olmsted B.K., Ferlay S., Dechambenoit P., Hosseini M.W., Ward M.D., Microscopic topography of heterocrystal interfaces, *Cryst.* Growth & Design, 2009, 6, p. 2841.
 [22] Ferlay S., Hosseini M.W., Kyritsakas N., Crystalline molecular alloys,
- Chem. Commun., 2004, p. 787.



Sylvie Ferlay et Mir Wais Hosseini sont professeurs au Laboratoire de Tectonique Moléculaire*, UMR 7140 Université de Strasbourg/CNRS, et membres de l'IUF (Institut Universitaire de France).





M.W. Hosseini

Laboratoire de Tectonique Molécu-laire, UMR UdS/CNRS 7140 Chimie de la Matière Complexe, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal, CS 90032, F-67081 Strasbourg Cedex

Courriels : ferlay@unistra.fr ; hosseini@unistra.fr

