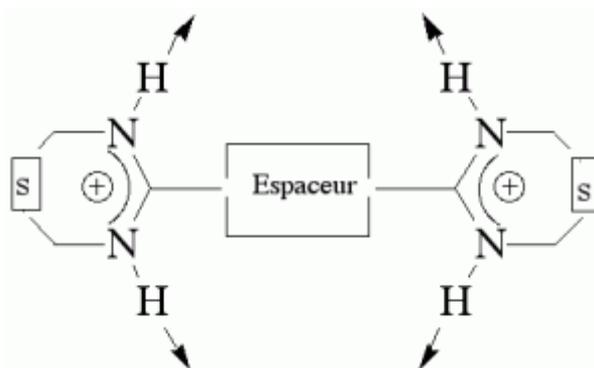


## Activités actuelles au LCCO :

### III Réseaux moléculaires par liaisons H, ingénierie cristalline et propriétés

Au LCCO, parallèlement aux activités présentées ci dessus, j'ai développé un nouvel axe de recherche qui consiste à introduire des complexes métalliques dans les réseaux moléculaires impliquant des liaisons hydrogène, obtenus à partir des donneurs de liaisons hydrogène comme les cations bisamidinium



*Un dication bisamidinium symétrique*

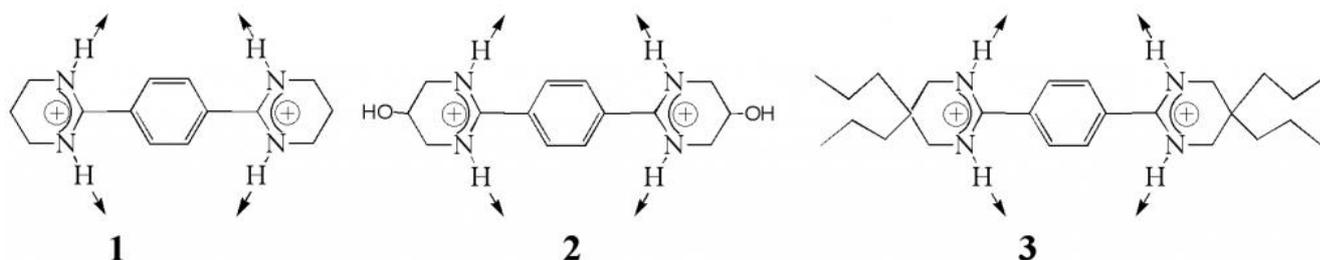
Au Laboratoire, il a récemment été démontré que les tectons moléculaires organiques cationiques de type bisamidinium permettent, et ce grâce à leur flexibilité due à un très grand nombre d'espaceurs S et S' envisageables, la reconnaissance des fonctions organiques de type carboxylates ou sulfonates. Nous avons adapté cela à des accepteurs de liaisons hydrogène métalliques, et les anions qui ont montré le plus d'aptitude à reconnaître les fonctions amidines sont présentés ci dessous, de même que les réseaux qui ont été obtenus. D'une manière générale, les cations sont des donneurs de 4 liaisons hydrogène directionnelles, et peuvent être assimilés à des "ligands" bis bidentate, vis à vis des accepteurs de liaisons hydrogène, si la distance entre les donneurs est en accord avec la distance entre les accpeteurs, comme c'est le cas pour l'espaceurs phenyl.

#### a) Réseaux obtenus à partir d'anions polycyanométallates

(Thèse en cours P. Dechambenoit). Parmi les anions accepteurs de liaisons H, les polycyanométallates constituent une famille stable et riche en diverses géométries. Ils sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	$[M^I(CN)_2]^-$ (Ag, Au)	$[M^{II}(CN)_4]^{2-}$ (Ni, Pd, Pt)	$[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ (Co, Cr, Fe)	$[M^{IV}(CN)_6]^{4-}$ (Fe, Ru)
Charge	-1	-2	-3	-4
Géométrie	Linéaire	Carré Plan	Octaédrique	Octaédrique

Les réseaux seront étudiés avec les cations suivants :



*Cations étudiés pour les études structurales*

## 1) Études structurales

L'espaceur phenyl dans les cations bisamidinium est le plus adapté en taille, c'est pour cette raison qu'il est utilisé dans les trois cations présentés.

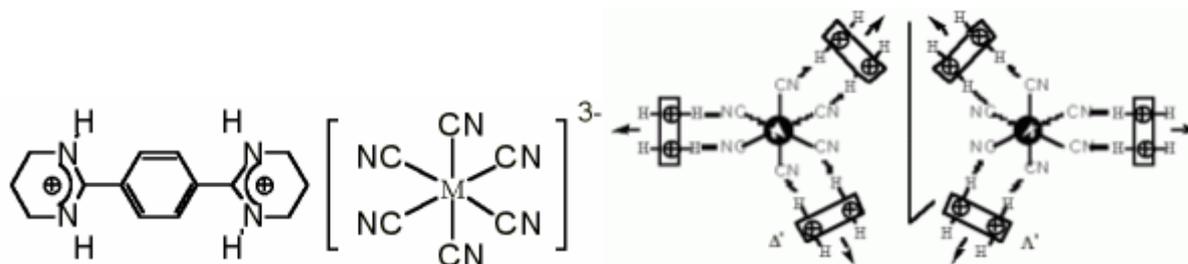
Tous les résultats montrés ci-dessus résultent de la diffraction des RX sur monocristaux, monocristaux qui ont été obtenus en conditions d'auto assemblage, généralement par diffusion des espèces dans un solvant, et un non solvant.

Les résultats montrent le rôle des paramètres suivants dans la prédiction de la structure obtenue :

- La nature de la charge de l'anion impliqué dans le réseau. Le plus souvent la stoechiométrie  $n(\text{charge anion})/m(\text{charge cations})$  est respectée.
- La géométrie de l'anion
- Les molécules de solvants présentes dans le réseau qui dans certains cas permettent à un réseau d'exister en le structurant
- L'intervention des groupements fonctionnels greffés sur le cation organique qui peuvent, dans les cas des groupements OH, augmenter la dimensionnalité

Nous allons, pour un premier exemple décrire une structure, les autres résultats seront rassemblés dans un tableau synthétique présenté page suivante.

Nous prendrons l'exemple des anions  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{III}) \text{ et } \text{Cr}(\text{III})$ ), combinés avec le cation 1. Comme prévu par la stoechiométrie, la formule générale est  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2[1-2\text{H}^+]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Les anions hexacyanométallates contiennent 3 cations bidentates dans leur environnement et ainsi une chiralité supramoléculaire est observée. La stoechiométrie fait que le réseau obtenu est un réseau (6,3) bidimensionnel (figure 11b), de type nid d'abeille, avec alternance de la chiralité supramoléculaire sur chaque centre métallique. Les hexagones sont très déformés et remplis par des molécules d'eau, comme le montre la figure.



**Chiralité supramoléculaire obtenue dans le réseau 6,3 et coposants du réseau**

"Second sphere supramolecular chirality: racemic hybrid H-bonded 2-D molecular networks" S. Ferlay, O. Felix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 702-703, 2002. ([download .pdf](#))

Les résultats des autres assemblages sont présentés dans le tableau récapitulatif ci-dessous :

	[1-2H <sup>+</sup> ] Stoichiométrie Réseau formé	[2-2H <sup>+</sup> ] Stoichiométrie Réseau formé	[3-2H <sup>+</sup> ] Stoichiométrie Réseau formé
[M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> M = Fe(III), Co(III) et Cr(III)	Stoichiométrie <b>3/2</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> H <sub>20</sub> ] <sub>2</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> • 8H <sub>2</sub> O 2D 	Stoichiométrie <b>3/2</b> [C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>20</sub> ] <sub>3</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> • 8H <sub>2</sub> O 2D 	Stoichiométrie <b>3/2</b> [C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3</sub> 2D 
[M <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> M = Fe(II) et Ru(II)	<b>2/1</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> H <sub>20</sub> ] <sub>2</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> • 8H <sub>2</sub> O 2D 	<b>2/1</b> [C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>20</sub> ] <sub>2</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O 2D 	<b>2/1</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> H <sub>20</sub> ] <sub>2</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O 2D Idem précédant <b>3/2</b> 2D [C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> K ou Na 
[M <sup>II</sup> (CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> M = Pd(II), Pt(II) et Ni(II)	<b>1/1</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ] [M(CN) <sub>4</sub> ] 1D 	<b>1/1</b> [C <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> H <sub>20</sub> ] [M(CN) <sub>4</sub> ] 2D 	<b>1/1</b> [C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> ] [M(CN) <sub>4</sub> ] 1D 
[M <sup>I</sup> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> M = Ag(I) et Au(I)	<b>1/2</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ] [M(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 1D 	<b>1/2</b> [C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ] [M(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 2D 	<b>1/2</b> [C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> ] [M(CN) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> 1D 

"Charge assisted chiral hybriide H-bonded molecular networks" S. Ferlay, R. Holakovsky, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, Chem. Comm, 1224-1225, 2003. ([download .pdf](#)) "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 " S. Ferlay, V. Bulach, O. Felix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, N. Kyritsakas, Cryst. Eng. Comm, 4, 447-453, 2002. ([download .pdf](#))

## 2) Obtention de cristaux "composites" à partir d'espèces isostructurales

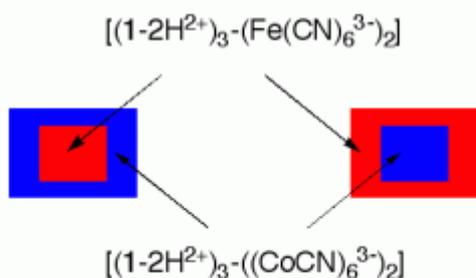
Parmi toutes les structures présentées précédemment, nous avons vu que plusieurs sont isostructurales, lorsque nous utilisons anions avec différents métaux de même degré d'oxydation. Il nous est alors naturellement venu à l'idée, facilitée par le fait que la cristallisation de telles espèces est relativement "aisée", de faire croître, et ce de manière épitaxiale, selon les trois axes cristallographiques (a, b, c) deux structures isostructurales. C'est ce que nous appellerons dans la suite, les cristaux "cristaux de cristaux" ou "cocristaux", différents des alliages métalliques.

Ces co-cristaux sont constitués des deux phases cristallines, qui sont orientées selon les mêmes directions des axes cristallographiques. Ceci a été mis en évidence par diffraction des rayons X sur monocristaux composites.

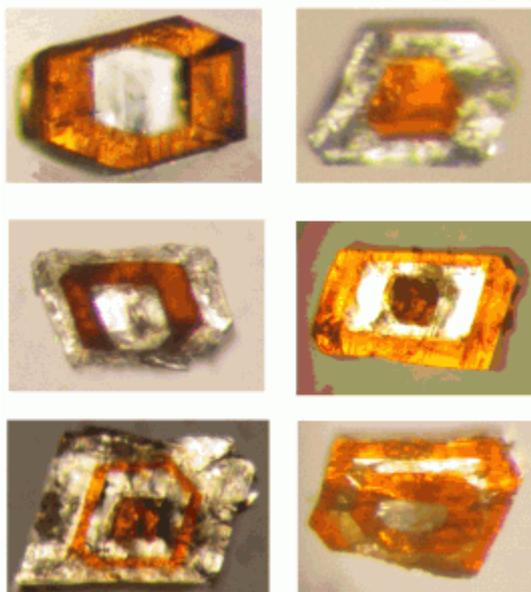
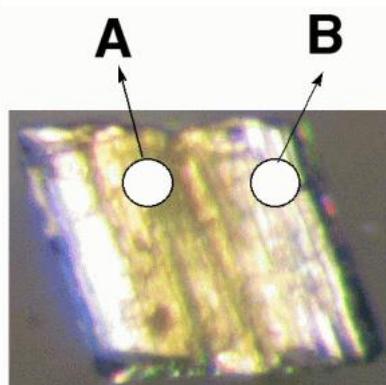
La formation de ces phases, qui peuvent avoir des applications en optique en mettant en évidence la formation de plusieurs générations.



Generation 0



Generation I



***Cristaux composites: Méthode d'obtention et cocristaux obtenus***

Les cocristaux ont été formés pour beaucoup des espèces présentées dans le tableau, et sont moins fragiles lorsque l'on utilise les cations hexacyanométallates.

Une étude de l'interface, à laquelle la croissance a lieu, a été entreprise sur le cocrystal  $[1.2H^+]_2[M(CN)_6] \cdot 8H_2O$  (M = Ru ou Fe) à l'aide de la microscopie électronique, par analyse EDX, et il a été possible d'obtenir une cartographie de la présence des métaux (Fe et Ru) en prenant une droite perpendiculaire à l'interface. Cela a mis en évidence une diffusion des espèces de part et d'autre de l'interface sur une épaisseur de 0,7  $\mu m$  environ.

"Crystalline Molecular Alloys " Sylvie Ferlay, Mir Wais Hosseini, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 2004,788-789. ([download.pdf](#))

"From tectons to multilayered monocrystals "Pierre Dechambenoît, Sylvie Ferlay, Mir Wais Hosseini, Cryst. Gr. Des., 2005, 5, 2310-2312. ([download.pdf](#))

"Investigations on crystalline interface within a molecular composite crystal by microscopic techniques " Etienne F. Brès, Sylvie Ferlay, Pierre Dechambenoit, Hugues Leroux, Mir Wais Hosseini, Steve Reyntjens, J. Mater. Chem., 2007, 1559-1562. ([download.pdf](#))

### 3) Propriétés d'adsorption-désorption de molécules de solvants

Comme il a été montré précédemment, les composés à base d'hexacyanométallates présentent des molécules d'eau dans leur structure, eau qui joue un rôle particulier. Nous avons essayé de mettre à profit ses propriétés pour déshydrater les composés cristallins ainsi formés, en mettant à profit leur stabilité thermique jusqu'à 200°C. Cela a été montré sur 4 systèmes. Les travaux sont résumés dans le tableau présenté ci dessous. La conservation de la monocristallinité a été montrée par diffraction sur monocristal déshydraté, et sur la poudre, la conservation de la structure a été montrée par diffraction sur poudre. L'adsorption et désorption de molécule a été montrée par mesures ATG-DSC.

	$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$
[1-2H <sup>+</sup> ]	$[1.2\text{H}]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Perte réversible de toute l'eau (T = 110°C) Conservation monocristallinité Adsorption réversible de MeOH, EtOH, THF	$[1.2\text{H}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Perte réversible de toute l'eau (T = 120°C) Perte monocristallinité Conservation de la structure Effet thermochromique Adsorption réversible de MeOH, EtOH, THF
[2-2H <sup>+</sup> ]	$[2.2\text{H}]_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ Perte réversible de toute l'eau (T = 110°C) Conservation monocristallinité Adsorption réversible de MeOH, EtOH, THF	$[2.2\text{H}]_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Perte réversible de toute l'eau (T = 150°C) Perte monocristallinité Conservation de la structure Effet thermochromique Adsorption réversible de MeOH, EtOH, THF

**Tableau : Résumé des propriétés de désorption-adsorption de molécules de solvants pour les composés à base d'hexacyanométallates et de cations [1-2H<sup>+</sup>] et [2-2H<sup>+</sup>]**

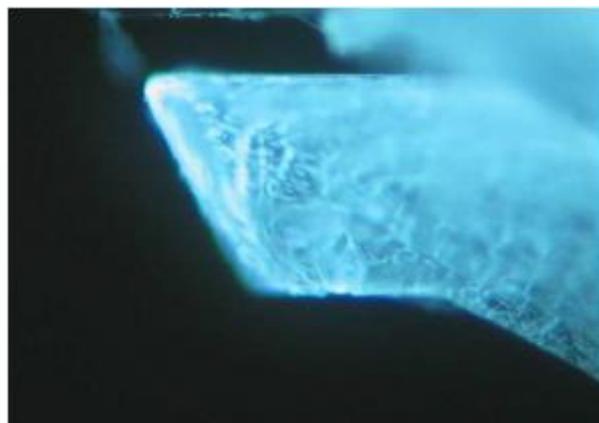
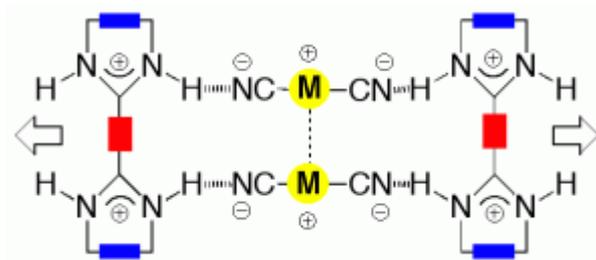
### 4) Propriétés Redox à l'état solide

Nous avons vu dans le tableau récapitulatif, qu'avec le cation [3-2H<sup>+</sup>] et les anions  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , selon les conditions de synthèse, il était possible d'obtenir deux types de stoechiométries différentes. Une des stoechiométrie (3/2) inclut un cation alcalin dans la structure de type nid d'abeille. Comme le même type de structure avait été obtenu avec les anions  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ , nous avons réalisé la réduction  $[3-2\text{H}^+][\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$  en  $[3-2\text{H}^+][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\text{K}$ . Cela a été montré à l'état cristallin, en présence de KCl en solution, et avec un réducteur chimique de type hydrazine. Les résultats sont présentés ci dessous sous forme de photos, montrant le changement de couleur caractéristique des composés, mais également par spectroscopie IR, mettant en évidence le passage de Fe<sup>III</sup> à Fe<sup>II</sup>.

### 5) Propriétés de luminescence à l'état solide

Certains composés obtenus à partir de  $[\text{M}^{\text{I}}(\text{CN})_2]^-$  (M = Ag ou Au) et des cations bisamidinium ont montré des propriétés de luminescence, dues aux distances M-M plus ou moins courtes (entre 3.3 et 4 Å) : ces composés absorbent (entre autre) dans le violet et réémettent dans le bleu.

Il en est de même pour les composés (non présentés ci-dessus) obtenus à partir de  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CN})_x$ , présent sous diverses formes dans



*Composés luminescents à base de  $[M^I(CN)_2]^-$*

"Molecular Tectonics: Design of Luminescent H-Bonded Molecular networks "Carmen Paraschiv, Sylvie Ferlay, Mir Wais Hosseini, Véronique Bulach, Jean-Marc Planeix, J. Chem. Soc., Chem. Comm., 2004, 2270–2271. ([download .pdf](#))

### **b) Réseaux obtenus à partir d'anions polythiocyanatométallates**

Les anions cyanométallates ayant montré une grande affinité pour les cations bisamidinium ; nous avons voulu valider cette approche avec d'autres accepteurs comme les dérivés  $[Hg(NCS)_4]^{2-}$ ,  $[Cu(NCS)_4]^{2-}$  ainsi que  $[Ni(NCS)_6]^{4-}$ . Des réseaux moléculaires ont été obtenus avec les cations bisamidinium, cependant la stabilité en solution moindre des complexes métalliques, font que la prédictibilité concernant le mode de coordination et la dimensionnalité du réseau formé est moins aisée qu'avec les anions cyanométallates. [Publication en préparation]

### **c) Réseaux obtenus à partir d'anions métalliques portant des fonctions carboxylate**

Les anions cyanométallates ayant montré une grande affinité pour les fonctions organiques du type carboxylates, nous avons adopté une stratégie afin de transposer cette approche aux réseaux hybrides organiques/inorganiques. Afin de construire des réseaux moléculaires présentant des architectures contrôlées, nous nous sommes intéressés dans un premier temps, aux anions métalliques dérivés de pyridine tri-et-dicarboxylates. Des réseaux moléculaires ont été obtenus avec divers cations bisamidinium, des "cristaux de cristaux" présentant une gamme étendue de couleurs disponibles ont également été préparés.

(Thèse en cours C. Carpanese)

Nous avons élargi cette voie, en utilisant des ligands bidentates comportant des atomes donneurs et des fonctions carboxylates. C'est le travail de thèse de C. Carpanese, qui fonctionnalise en différentes positions des ligands comme phenanthroline, bipyridine, naphthapyridine, etc, par des groupements carboxylates, pour les complexer avec des métaux, et ensuite construire des réseaux de porosité contrôlée avec les cations bisamidinium.