

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

**UMR 7140**

**THÈSE** présentée par :

**Cyril ADOLF**

soutenue le : **4 octobre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de  
Strasbourg** Discipline/ Spécialité : Sciences Chimiques

**Cristaux Moléculaires :  
des cristaux cœur-coquille aux  
réseaux de cristaux**

**THÈSE dirigée par :**

**M. HOSSEINI Mir Wais**  
**Mme. FERLAY Sylvie**

Professeur, université de Strasbourg  
Professeur, université de Strasbourg

**RAPPORTEURS :**

**Mme. FROMM Katharina**  
**M. COQUEREL Gérard**

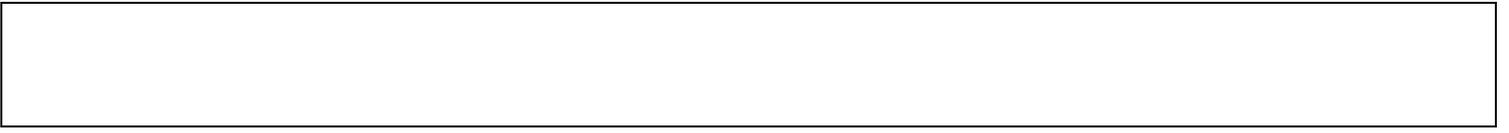
Professeur, université de Fribourg  
Professeur, université de Rouen

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. SANCHEZ Clément**  
**M. SAMORI Paolo**

Professeur, Université Pierre et Marie Curie  
Professeur, Université de Strasbourg



## Remerciements

Les travaux effectués dans le cadre de cette thèse ont été financés par la Fondation pour la Recherche aux frontières de la Chimie (FRC) et réalisés au Laboratoire de Tectonique Moléculaire de Strasbourg (UMR 7140).

Dans un premier temps, je souhaiterais adresser mes plus sincères remerciements aux membres du jury : Pr. Dr. Katarina Fromm, Pr. Gérard Coquerel, Pr. Clément Sanchez et Pr. Paolo Samorì qui me font l'honneur d'évaluer mon travail en qualité d'examineur ou de rapporteur.

Je remercie chaleureusement le Pr. Mir Wais Hosseini pour son accueil au sein de son laboratoire. Je salue sa disponibilité et son engagement permanent qui ont permis la réalisation de cette thèse dans les meilleures conditions.

Un grand MERCI à Sylvie Ferlay-Charitat qui a codirigé cette thèse et qui a toujours été disponible pour m'orienter ou m'encourager quand cela était nécessaire. Je te remercie vivement pour tout ce travail et le temps que tu m'as consacré. Merci également pour ta bonne humeur à toutes épreuves !

Je remercie les autres permanents du laboratoire que j'ai pu côtoyer ces trois dernières années et qui participent tous à la vie du laboratoire, tant sur le plan scientifique qu'humain : Audrey, Aurélie, Aziz, Jean-Marc (merci pour le bureau), Mattéo, Nathalie, Stéphane et Véronique.

Merci aux doctorants ; Bérangère, Damien, Damien2, Dimby, Elena, Elsa, Fan, Katia, Maxime (et ses merveilleuses aventures), Romain (mon partenaire de jeu de cartes pour enfant sur ordinateur), Donata, Alessandro, Nicolas (parti trop tôt...), ainsi que les nombreux stagiaires. Vous avez tous partagé tout ou une partie de ces années, les discussions diverses et variées autour de breuvages plus ou moins alcoolisés, les parties de Molky ou autres activités (curling, bowling, restau, etc.) sont autant de souvenirs qui me restent. Une pensée également pour les non chimistes : Joanna et Maéva, qui ont apporté de la diversité aux discussions parfois trop professionnelles de notre table.

Enfin, (*last but not least*) merci à mes parents qui sont mon plus grand soutien et qui me font savoir qu'ils sont fiers de moi. Merci à Jasmine, qui a embelli les moments de joies et avec qui les moments difficiles ont été surmontés.

# Sommaire

# Sommaire

|                   |   |           |
|-------------------|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 1</b> | <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>  | <b>1</b>  |
| <b>I</b>          | <b>La chimie supramoléculaire</b>                                       | <b>1</b>  |
| <b>II</b>         | <b>La tectonique moléculaire</b>  | <b>3</b>  |
| II.A              | Briques de construction utilisées dans le projet                        | 5         |
| II.B              | Interactions mises en jeu   | 6         |
|                   | <i>II.B.1 La liaison hydrogène</i>                                      | 7         |
|                   | <i>II.B.2 La liaison de coordination</i>                                | 9         |
| II.C              | Conception de réseaux cristallins par la tectonique moléculaire         | 11        |
| <b>III</b>        | <b>Réseaux cristallins, cristaux et quelques définitions</b>            | <b>12</b> |
| III.A             | Les cristaux à l'état naturel   | 12        |
| III.B             | Les cristaux moléculaires   | 14        |
| III.C             | Cristallisation et croissance épitaxiale                                | 14        |
|                   | <i>III.C.1 Nucléation</i>   | 15        |
|                   | <i>III.C.2 Croissance cristalline</i>                                   | 16        |
|                   | <i>III.C.3 Cristallogenèse</i>  | 17        |
|                   | <i>III.C.4 Croissance épitaxiale</i>                                    | 18        |
| III.D             | Solutions solides   | 20        |
| III.E             | Ingénierie cristalline  | 20        |
| III.F             | Mise en forme des cristaux sous forme de cristaux de type cœur-coquille | 21        |
| <b>IV</b>         | <b>Cristaux cœur-coquille : état de l'art</b>                           | <b>23</b> |
| IV.A              | Cristaux cœur-coquille formés par liaisons hydrogène                    | 24        |
| IV.B              | Cristaux cœur-coquille formés par liaisons de coordination              | 29        |
| IV.C              | Propriétés des systèmes à base de cristaux cœur-coquille                | 31        |
|                   | <i>IV.C.1 Propriétés de porosité et catalyse</i>                        | 32        |
|                   | <i>IV.C.2 Propriétés magnétiques</i>                                    | 33        |
|                   | <i>IV.C.3 Propriétés optiques</i>                                       | 34        |
| IV.D              | Stratégie pour la formation de réseaux de cristaux                      | 35        |
| <b>V</b>          | <b>Objectifs du projet</b>  | <b>36</b> |
| <b>VI</b>         | <b>Références bibliographiques</b>                                      | <b>39</b> |

|                   |   |           |
|-------------------|---|-----------|
| <b>CHAPITRE 2</b> | <b>DES TECTONS VERS LES RÉSEAUX CRISTALLINS ASSEMBLÉS PAR LIAISONS HYDROGÈNE.....</b> | <b>45</b> |
| <b>I</b>          | <b>Objectifs et stratégies.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>II</b>         | <b>Présentation des tectons utilisés.....</b>   | <b>47</b> |
| II.A              | Tectons donneurs de liaisons hydrogène .....  | 48        |
| II.A.1            | Tecton bis-amidinium BADbenzC2 <sup>2+</sup> = 1 <sup>2+</sup> .....                  | 48        |
| II.A.2            | Tecton bis-amidinium BADbenzC3 <sup>2+</sup> = 2 <sup>2+</sup> .....                  | 48        |
| II.A.3            | Tecton bis-amidinium BADbenzC3OH <sup>2+</sup> = 3 <sup>2+</sup> .....                | 49        |
| II.B              | Tectons accepteurs de liaisons hydrogène.....   | 50        |
| II.B.1            | Métallatecton [ML <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .....                                  | 50        |
| II.B.2            | Métallatecton [ML <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> .....                                  | 51        |
| II.B.3            | Métallatecton [M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> .....                               | 52        |
| II.B.4            | Métallatecton [M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup> .....                               | 52        |
| <b>III</b>        | <b>Réseaux formés .....</b>   | <b>53</b> |
| III.A             | Réseaux moléculaires 1-M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> .....                           | 53        |
| III.A.1           | Présentation .....  | 53        |
| III.A.2           | Analyse par DRX sur monocristaux.....   | 54        |
| III.A.3           | Analyse par DRXP .....  | 55        |
| III.B             | Réseaux moléculaire 1 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> .....              | 56        |
| III.B.1           | Présentation .....  | 56        |
| III.B.2           | Analyse par DRX sur monocristaux.....   | 57        |
| III.B.3           | Analyse par DRXP .....  | 59        |
| III.B.4           | Orientation des cristaux .....  | 60        |
| III.B.5           | Caractérisation UV-visible.....   | 61        |
| III.B.6           | Stabilité thermique.....  | 62        |
| III.C             | Réseaux moléculaire 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> .....              | 64        |
| III.C.1           | Présentation .....  | 64        |
| III.C.2           | Analyse par DRX sur monocristaux.....   | 64        |
| III.C.3           | Analyse par DRXP .....  | 67        |
| III.D             | Réseaux moléculaires 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> .....          | 68        |
| III.D.1           | Présentation .....  | 68        |
| III.D.2           | Analyse par DRX sur monocristaux.....   | 69        |
| III.D.3           | Analyse par DRXP .....  | 70        |
| III.D.4           | Préparation de solutions solides.....   | 71        |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| III.E   | Réseaux moléculaires $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ ..... | 72 |
| III.E.1 | <i>Présentation</i> .....  | 72 |
| III.E.2 | <i>Analyse par DRX sur monocristaux</i> .....                                  | 73 |
| III.E.3 | <i>Analyse par DRXP</i> .....  | 74 |
| III.E.4 | <i>Stabilité thermique</i> .....   | 75 |
| III.F   | Réseaux moléculaire $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ .....  | 76 |
| III.F.1 | <i>Présentation</i> .....  | 76 |
| III.F.2 | <i>Analyse par DRX sur monocristaux</i> .....                                  | 76 |
| III.F.3 | <i>Analyse par DRXP</i> .....  | 78 |
| III.F.4 | <i>Préparation de solutions solides</i> .....                                  | 79 |
| III.F.5 | <i>Stabilité thermique</i> .....   | 79 |
| IV      | <b>Conclusion</b> .....  | 82 |
| V       | <b>Références bibliographiques</b> .....                                       | 83 |

### CHAPITRE 3      DES RÉSEAUX CRISTALLINS VERS LES RÉSEAUX DE CRISTAUX..... 85

|       |   |    |
|-------|---|----|
| I     | <b>Formation de cristaux cœur-coquille par croissance épitaxiale</b> .....        | 87 |
| I.A   | Objectifs et stratégie adoptée .....  | 87 |
| I.B   | Famille iso-structurale $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ .....                  | 89 |
| I.B.1 | <i>Préparation de cristaux cœur-coquille</i> .....                                | 89 |
| I.B.2 | <i>Caractérisation</i> .....  | 90 |
| I.C   | Famille iso-structurale $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ .....                | 90 |
| I.C.1 | <i>Préparation de cristaux cœur-coquille</i> .....                                | 90 |
| I.C.2 | <i>Caractérisation</i> .....  | 91 |
| I.D   | Famille iso-structurale $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ .....                | 92 |
| I.E   | Famille iso-structurale $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ .....             | 92 |
| I.E.1 | <i>Préparation de cristaux cœur-coquille</i> .....                                | 92 |
| I.E.2 | <i>Caractérisation</i> .....  | 93 |
| I.F   | Famille iso-structurale $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ ..... | 94 |
| I.F.1 | <i>Préparation de cristaux cœur-coquille</i> .....                                | 94 |
| I.F.2 | <i>Caractérisation</i> .....  | 94 |
| I.G   | Famille iso-structurale $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ ..... | 95 |
| I.G.1 | <i>Préparation de cristaux cœur-coquille</i> .....                                | 95 |
| I.G.2 | <i>Caractérisation</i> .....  | 95 |
| I.H   | Conclusions intermédiaires .....  | 96 |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>II</b>  | <b>Formation de soudures cristallines par croissance épitaxiale .....</b>                  | <b>96</b>  |
| II.A       | Objectifs et stratégie adoptée .....   | 96         |
|            | II.A.1 Homo-soudure cristalline .....  | 98         |
|            | II.A.2 Hétéro-soudure cristalline .....  | 99         |
|            | II.A.3 Soudure cristalline à partir de deux cristaux germes différents .....               | 99         |
|            | II.A.4 Soudure cristalline latérale.....   | 100        |
|            | II.A.5 Conditions de formation de la soudure .....   | 100        |
|            | II.A.6 Caractérisation de la soudure .....   | 101        |
| II.B       | Système $2_2\text{-M}_{II}(\text{CN})_6$ .....   | 102        |
|            | II.B.1 Soudure cristalline.....  | 102        |
|            | II.B.2 Soudure cristalline et solutions solides.....                                       | 106        |
|            | II.B.3 Conclusions intermédiaires .....  | 108        |
| II.C       | Système $1_2\text{-M}^{II}\text{L}_2$ .....  | 108        |
|            | II.C.1 Homo-soudure cristalline .....  | 109        |
|            | II.C.2 Hétéro-soudure cristalline .....  | 110        |
|            | II.C.3 Soudure cristalline à partir de deux cristaux germes différents .....               | 112        |
|            | II.C.4 Soudure cristalline latérale.....   | 113        |
|            | II.C.5 Soudure avec angle .....  | 115        |
| <b>III</b> | <b>Contrôle et séquençage de l'organisation de zones cristallines macroscopiques .....</b> | <b>116</b> |
| III.A      | Croissance épitaxiale sur une soudure cristalline.....                                     | 117        |
|            | III.A.1 Préparation et séquences .....   | 117        |
|            | III.A.2 Préparation .....  | 118        |
|            | III.A.3 Caractérisation .....  | 119        |
| III.B      | Soudure cristalline à partir de cristaux cœur-coquille.....                                | 120        |
|            | III.B.1 Préparation et séquences .....   | 121        |
|            | III.B.2 Caractérisation .....  | 123        |
| III.C      | Conclusion.....  | 124        |
| <b>IV</b>  | <b>Formation d'entités cristallines organisées en milieu confiné .....</b>                 | <b>124</b> |
| IV.A       | Restriction de la croissance par l'emploi d'un gabarit.....                                | 126        |
|            | IV.A.1 Préparation de supports par impression 3D.....                                      | 127        |
|            | IV.A.2 Moulage de support PolyDiMéthySiLoxane (PDMS).....                                  | 128        |
| IV.B       | Encapsulation par un gel.....  | 130        |
|            | IV.B.1 Croissance cristalline en milieu confiné.....                                       | 130        |
|            | IV.B.2 Croissance cristalline en milieu confiné de seconde génération .....                | 133        |
|            | IV.B.3 Soudure cristalline en milieu confiné .....   | 136        |

|            |   |   |     |
|------------|---|---|-----|
|            | IV.B.4  | Conclusions intermédiaires .....          | 138 |
| V          |   | Conclusion .....                          | 139 |
| VI         |   | Références bibliographiques .....         | 140 |
| <br>       |   |   |     |
| CHAPITRE 4 | DES TECTONS VERS LES RÉSEAUX CRISTALLINS ASSEMBLÉS PAR LIAISONS DE COORDINATION .....                             |   | 141 |
| I          | Objectifs et stratégie adoptée .....  |   | 143 |
| II         | Tectons pour la formation de réseaux <i>iso</i> -structuraux à base de liaisons de coordination .....             |   | 143 |
| II.A       | Métallatecton trans-[Pt(C≡CPy) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] = <b>4</b> .....                   |   | 144 |
| II.B       | Complexe métallique [Mo <sup>IV</sup> (CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> .....                                     |   | 145 |
| II.C       | Ligand tris(2-aminoethylamine) = <b>5</b> .....   |   | 145 |
| III        | Familles de cristaux <i>iso</i> -structuraux .....  |   | 146 |
| III.A      | Réseaux moléculaires 4-M <sup>II</sup> X <sub>2</sub> .....   |   | 146 |
|            | III.A.1   | Présentation et propriétés .....          | 146 |
|            | III.A.2   | Analyse par DRX sur monocristaux .....    | 148 |
|            | III.A.3   | Analyse par DRXP .....                    | 150 |
|            | III.A.4   | Formation de cristaux cœur-coquille ..... | 152 |
|            | III.A.5   | Caractérisation .....                     | 153 |
| III.B      | Réseaux moléculaires [(M <sub>x</sub> M' <sup>1-x</sup> ) <sub>2</sub> 5 <sub>2</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> ] ..... |   | 154 |
|            | III.B.1   | Présentation et propriétés .....          | 154 |
|            | III.B.2   | Analyse par DRX sur monocristaux .....    | 156 |
|            | III.B.3   | Formation de cristaux cœur-coquille ..... | 157 |
| IV         | Conclusions .....   |   | 158 |
| V          | Références bibliographiques .....   |   | 160 |
| <br>       |   |   |     |
|            | CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....   |   | 161 |
| <br>       |   |   |     |
|            | ANNEXES .....   |   | 167 |
| I          | Materials and methods .....   |   | 173 |
| II         | Ligand synthesis .....  |   | 175 |
| III        | Molecular Networks data .....   |   | 178 |
| IV         | Crystallization methods .....   |   | 232 |
| V          | X-ray diffraction characterization .....  |   | 246 |
| VI         | Publications and communications .....   |   | 255 |

# Chapitre 1: Introduction Générale



## I La chimie supramoléculaire

C'est en partie grâce à de brillantes recherches, notamment en chimie, que l'Université de Strasbourg jouit aujourd'hui d'une renommée d'excellence à l'échelle internationale. Celles-ci ont été distinguées, entre autres, par deux prix Nobel en Chimie lors des trente dernières années,<sup>1,2</sup> qui ont grandement contribué au développement de la **chimie supramoléculaire**.

La chimie supramoléculaire a pour objectif l'étude d'assemblage d'entités complexes formées par liaisons non-covalentes.<sup>3,4</sup> En partie, cette approche s'intéresse aux processus d'auto-assemblage et d'auto-organisation en solution et à l'état solide conduisant aux **supramolécules**.<sup>5</sup> Les entités moléculaires impliquées dans le processus de formation d'une supramolécule sont formées par liaisons covalentes robustes, tandis que les supramolécules sont, elles, caractérisées par la présence d'interactions intermoléculaires non-covalentes et réversibles. Les interactions supramoléculaires mises en jeu, caractérisées par une force (*Figure 1*), une distance interatomique et une directionnalité, permettent l'élaboration d'architectures supramoléculaires variées.

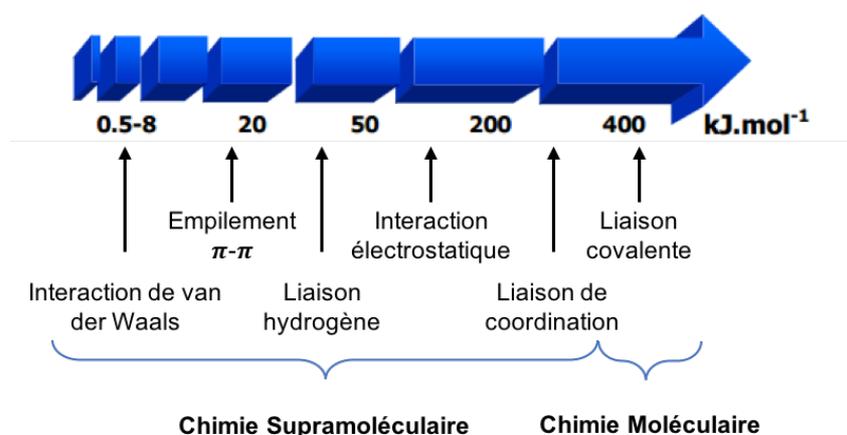


Figure 1 : Échelle d'énergie des forces des différents types d'interactions chimiques présentes dans les édifices supramoléculaires.

La chimie supramoléculaire se définit donc comme l'étude des phénomènes d'auto-assemblage<sup>6</sup> formés par liaisons non-covalentes au sein d'édifices de taille supérieure à la molécule. Les différents types d'interactions utilisés, en chimie supramoléculaire et par la nature permettent, par reconnaissance moléculaire spécifique,<sup>7,8</sup> l'élaboration d'architectures complexes, dont les mécanismes de formation et de réaction restent en partie non maîtrisés. Il peut s'agir, de l'organisation de l'ADN<sup>9</sup> ou de réactions enzymatiques complexes par exemple. Ces phénomènes de reconnaissance, hautement efficaces et sélectifs sont cruciaux dans le monde du vivant et exigent un contrôle des interactions supramoléculaires

qui régissent leur arrangement supramoléculaire (interactions électrostatiques, liaisons hydrogène, interactions de van der Waals, etc. (Figure 1). Afin de se rendre compte de la diversité des assemblages supramoléculaires formés par interactions non-covalentes, différents exemples sont présentés pour les différentes interactions décrites (Figure 2).

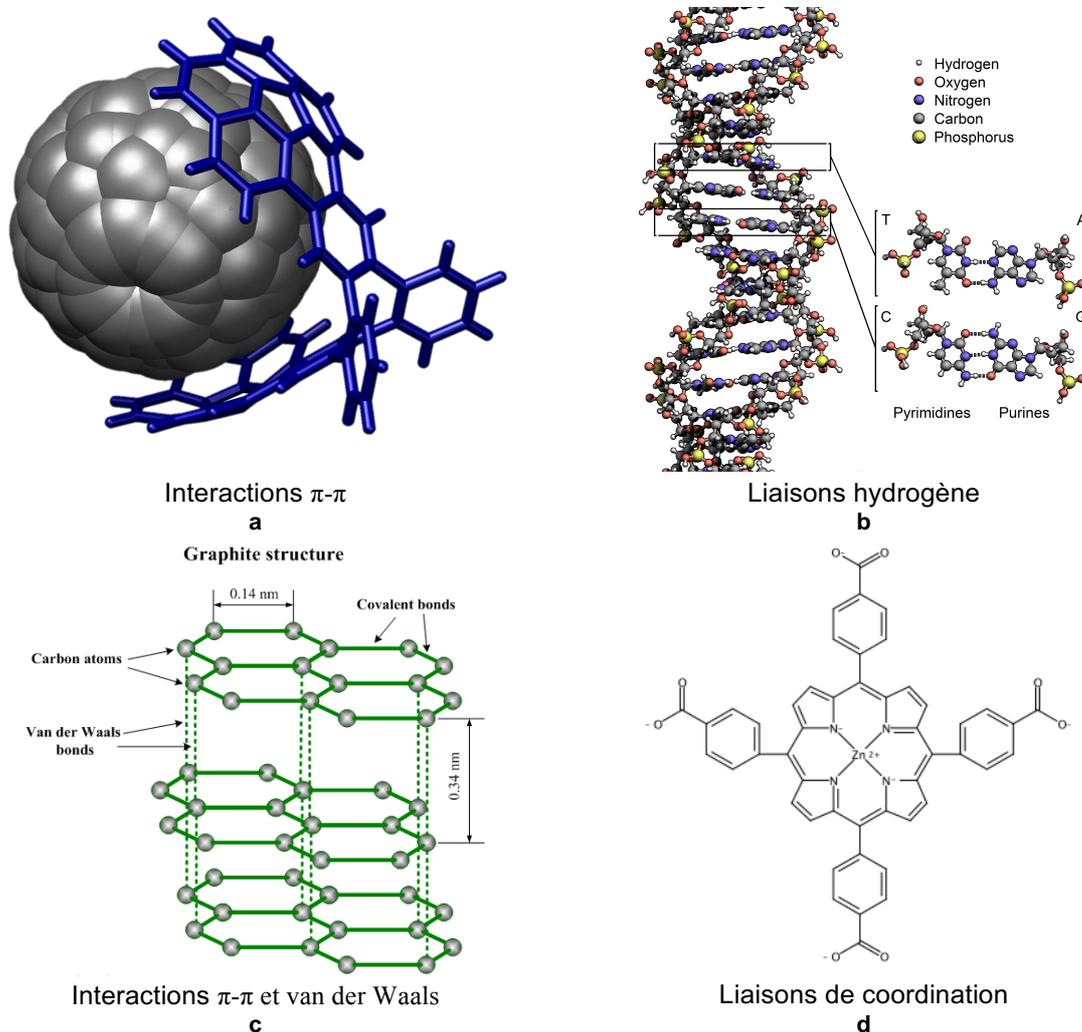


Figure 2 : Exemples de systèmes formés par interactions supramoléculaires mettant en jeu principalement des interactions  $\pi$ - $\pi$  (a),<sup>10</sup> liaisons hydrogène (b),<sup>9</sup> interactions de van der Waals (c)<sup>11</sup> et liaisons de coordination (d).<sup>12</sup>

Il existe déjà un grand nombre d'architectures dites supramoléculaires, mais, de façon encore plus intéressante, un nombre infini de systèmes peut-être envisagé. On comprend aisément l'importance et l'impact de cette discipline dans le domaine de la recherche scientifique. La compréhension de ces assemblages complexes permet leur retranscription au niveau de systèmes variés. Ceci est d'une importance capitale dans le monde du vivant par exemple, mais également en science des matériaux, pour la préparation de nouvelles architectures complexes auto-assemblées<sup>11,13</sup> ainsi que pour le développement de nouveaux matériaux applicatifs.<sup>14</sup>

La chimie supramoléculaire est une science qui couvre donc de multiples domaines. Elle peut être définie comme une approche interdisciplinaire allant de la physique à la biologie. Chaque domaine couvert par la chimie supramoléculaire ne pouvant être détaillé dans cette introduction, cette dernière est limitée aux aspects nécessaires à la compréhension des **matériaux supramoléculaires cristallins**, travaux réalisés dans le cadre de cette thèse.

L'organisation de composés monocristallins par auto-assemblage supramoléculaire est un domaine d'une grande importance. En dehors des espèces de type cœur-coquille, aucun exemple de mise en forme contrôlée de zones cristallines n'a été décrit à ce jour. L'ambition de nos travaux est la description d'une méthode de **mise en forme de la matière cristalline** par l'emploi de la *tectonique moléculaire* afin de parvenir à une organisation hiérarchisée de la matière cristalline.

C'est donc l'organisation contrôlée de la matière cristalline, par la chimie supramoléculaire, qui sera traitée et développée plus profondément dans cette partie introductive. Ainsi, dans un premier temps, nous nous efforcerons de présenter les bases de la *tectonique moléculaire* et son intérêt pour le développement d'entités cristallines hautement organisées.

## II La tectonique moléculaire

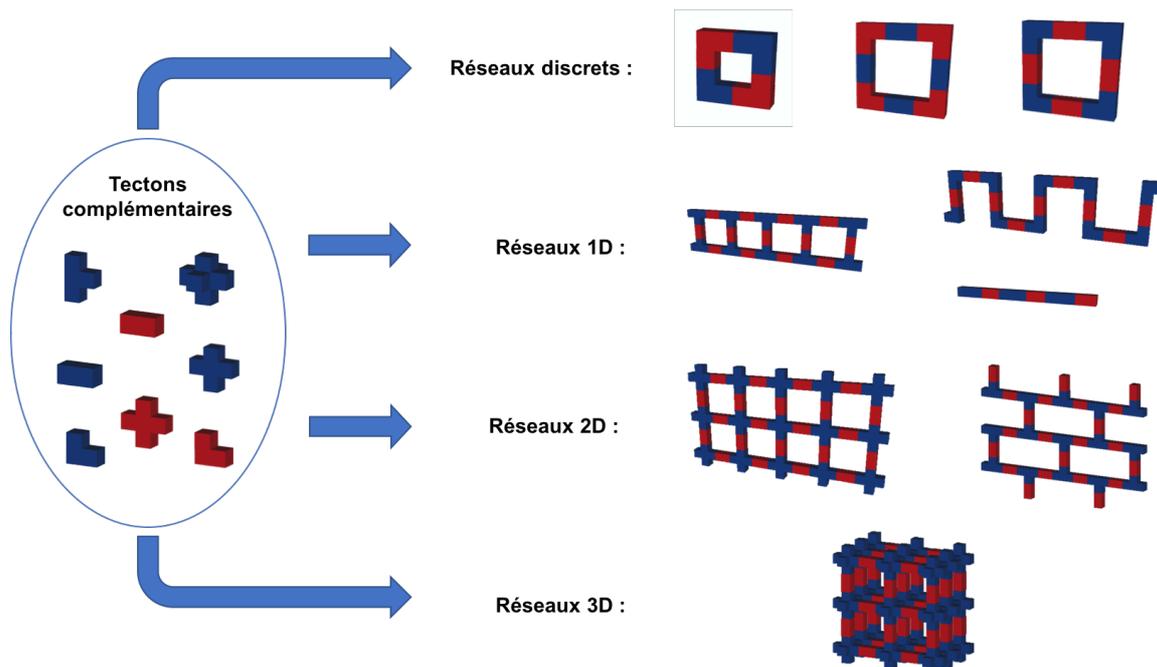
Définie à la fin du XX<sup>ème</sup> siècle par J. D. Wuest,<sup>15</sup> S. Mann<sup>6</sup> et M. W. Hosseini,<sup>16</sup> la *tectonique moléculaire* est une branche de la chimie supramoléculaire,<sup>3</sup> qui traite des phénomènes d'auto-organisation d'entités moléculaires à l'état cristallin.<sup>16</sup> Comme cela a déjà été évoqué, celle-ci repose sur l'emploi de liaisons non-covalentes (*Figure 1*) pour l'élaboration de systèmes auto-assemblés thermodynamiquement stables.<sup>17,18</sup> À la différence de la chimie supramoléculaire, la *tectonique moléculaire* s'intéresse à la fois à la préparation d'entités organisées à l'état solide, et plus précisément à l'état cristallin et à l'organisation moléculaire en surface.

La *tectonique moléculaire* est basée sur la conception de briques de construction moléculaires susceptibles de se lier, de manière sélective, afin d'induire un contrôle de l'organisation. Ces briques moléculaires sont appelées **tectons** et ont pour finalité l'auto-assemblage avec un *tecton* complémentaire (il peut s'agir d'un seul *tecton* auto complémentaire), par un mode de reconnaissance spécifique (complémentarité géométrique, électronique, etc.).

En ce qui concerne les travaux présentés ici, le contrôle de l'organisation de réseaux cristallins a pour but le développement de matériaux présentant des propriétés à une échelle

macroscopique. Pour ce faire, la stratégie est, à partir de tectons ne présentant pas de propriétés particulières, de générer, par l'arrangement de ces derniers, une architecture à propriétés singulières. Celle-ci résulte de la reconnaissance et de l'organisation des tectons à l'échelle micro et macroscopique.

Par la conception de tectons, en termes de géométrie et densité électronique (groupements chimiques spécifiques par exemple), il est possible d'influencer les propriétés des réseaux formés, en commençant par le contrôle de la dimensionnalité : espèces discrètes, réseaux mono-, bi- ou tri-dimensionnels, de géométrie contrôlée (*Figure 3*).



*Figure 3 : Schéma d'assemblage de différents tectons complémentaires en entités discrètes ou réseaux moléculaires mono-, bi- ou tridimensionnels.*

Comme le montre la *Figure 3*, la possibilité de conception de réseaux moléculaires « à la carte », apportée par la *tectonique moléculaire*, se base sur la combinaison de tectons de géométries particulières et sur leurs complémentarités dans le but d'influencer leur organisation en réseaux cristallins. Par exemple, la mise en place de propriétés par l'utilisation de tectons à géométrie spécifique (linéaire et présentant des sites de reconnaissance localisés aux extrémités) et de métaux adaptés permet la préparation d'architectures métallo-organiques poreuses.<sup>19</sup>

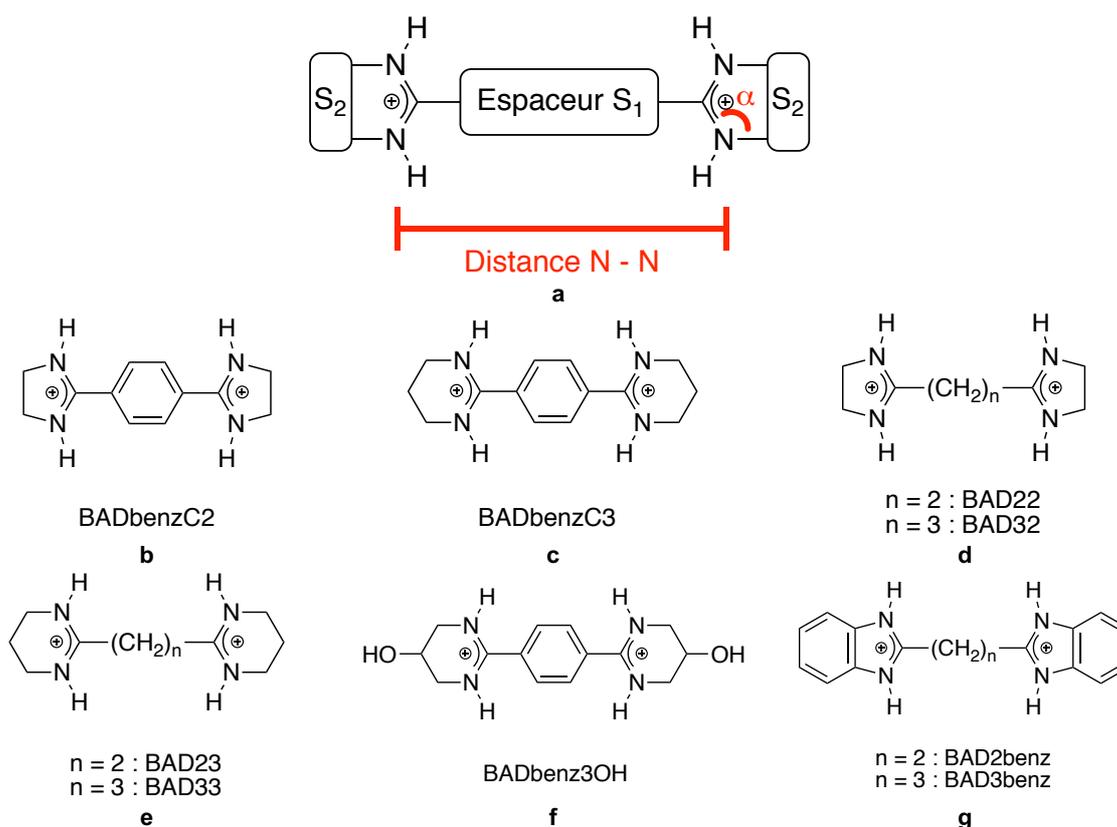
Nous voyons ici la force de cette approche pour la conception de réseaux cristallins robustes et reproductibles, à partir de briques moléculaires judicieusement choisies. Une présentation plus détaillée des briques de construction est proposée, en relation avec celles utilisées dans ce travail.

## II.A Briques de construction utilisées dans le projet

Comme déjà évoqué, un **tecton**<sup>15</sup> est une brique moléculaire de construction portant des sites de reconnaissance, lui permettant, par auto-assemblage avec d'autres tectons complémentaires ou avec lui-même, de former des supramolécules.

Différents tectons ont été synthétisés et étudiés au laboratoire, un exemple qui nous intéresse est présenté ici. Il permet de se rendre compte de la liberté de conception offertes par la *tectonique moléculaire* (géométrie, type de liaisons mises en jeu, densité électronique, etc.). Ce tecton, de type **Bis-AmiDinium** cyclique (**BAD**) (*Figure 4 a*), est caractérisé par la présence de deux sites de reconnaissance de type amidinium, donneurs de quatre liaisons hydrogène, et porteurs de charges positives (sous leur forme protonée).<sup>20,21</sup>

Dans la suite de ce travail, nous nous focaliserons majoritairement sur ces espèces. Afin de simplifier la nomenclature, une notation faisant intervenir les différents espaceurs  $S_1$  et  $S_2$  (formant un cycle) est utilisée, la notation générale est donc  $BADS_1S_2$  (*Figure 4 a*). Ci-dessous sont présentés la plupart des dications synthétisés et utilisés au laboratoire (*Figure 4 b à g*).<sup>21-23</sup>



*Figure 4 : Représentation schématique de tectons dicationiques de la famille des bisamidinium avec leurs caractéristiques géométriques particulières liées aux espaceurs  $S_1$  et  $S_2$  (a) et exemple de tectons de type bisamidinium synthétisés au laboratoire (b à g).*

Ces tectons sont caractérisés par un groupement espaceur  $S_1$  (au centre) qui permet d'ajuster la distance entre les groupements amidinium et donc l'écartement des deux sites

donneurs de liaisons hydrogène ainsi que l'angle entre les deux cycles formés. Une seconde liberté est apportée par la modification de  $S_2$  lors de la conception de la brique de construction, il s'agit de l'angle «  $\alpha$  ». Celui-ci permet d'ajuster parfaitement le mode de reconnaissance de type dihapto de part et d'autre du tecton.<sup>24</sup>

Les tectons dicationiques de type BAD protoné sont de bons tectons capables de reconnaissance avec des entités anioniques de type carboxylate, sulfonate, phosphonate, etc. (critères électroniques),<sup>21,24,25</sup> avec l'ajustement possible des paramètres géométriques.

Cet exemple d'une famille de tectons, donneurs de liaison hydrogène, montre la possibilité d'obtenir une brique de construction avec un contrôle (i) de la géométrie (présence de différents espaceurs, présence de groupements « ancrés »), (ii) du type et du nombre de sites de reconnaissance (*Figure 4 f* six fois donneur de liaisons hydrogène) et (iii) de la densité électronique (nature électronique des sites accepteurs de liaisons hydrogène). Les possibilités de modifications chimiques de cette famille de tectons sont infinies. La force de cette approche pour la conception d'espèces susceptibles de s'auto-organiser est ainsi démontrée.

D'autres types d'interactions sont également développées pour la construction de réseaux moléculaires, nous verrons par exemple au *Chapitre 4* l'utilisation de la liaison de coordination. Ainsi, une discussion sur les principales interactions chimiques possibles pour la conception de réseaux cristallins, par la tectonique moléculaire, est présentée dans cette prochaine partie.

## II.B Interactions mises en jeu

Dans le but de former des édifices cristallins à partir de briques de construction moléculaires, un point important à prendre en compte est la reproductibilité et la fiabilité des interactions nécessaires pour atteindre l'échelle macroscopique. En effet, le passage d'une molécule (échelle nanométrique) à un cristal micrométrique est une opération complexe qui nécessite la répétition de processus de reconnaissance de l'ordre de plusieurs milliards de milliards de fois ( $10^6$  dans chaque dimension, soit au moins  $10^{18}$  opérations). Il est alors évident que les interactions qui régissent cette connectivité doivent être spécifiques et fiables. On parle ici de niveaux d'énergie et d'état thermodynamique stables permettant de passer un tel gap de taille (*Figure 5*).

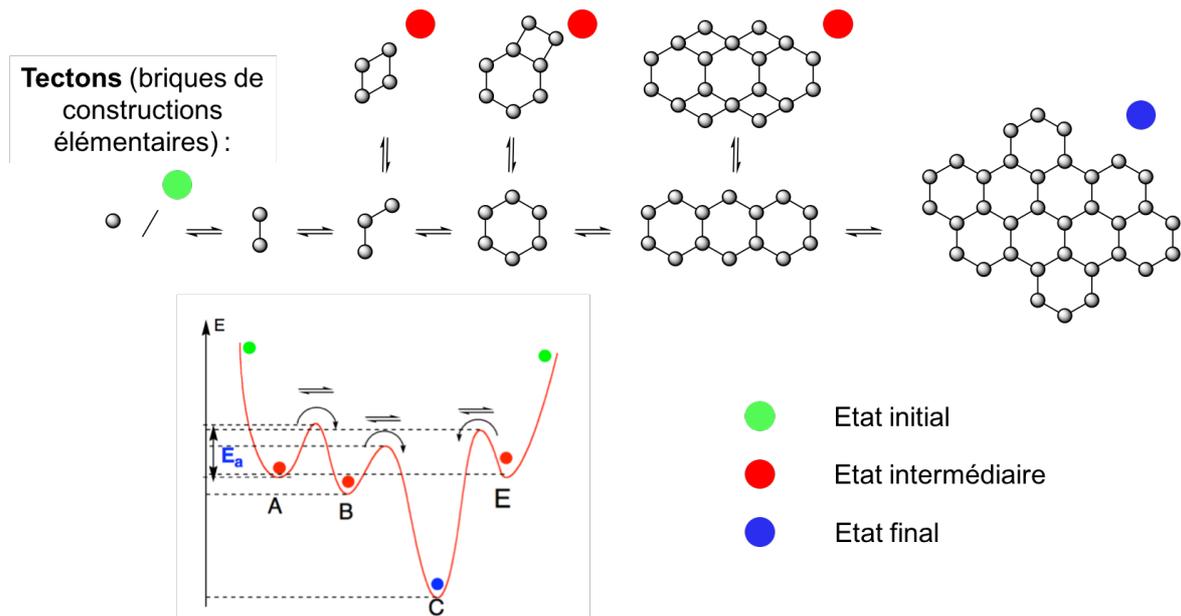


Figure 5 : Représentation schématique de l'auto-assemblage d'un réseau (haut) et diagramme énergétique des différents états formés (bas) conduisant à l'obtention d'un édifice cristallin stable.

Par l'emploi d'interactions faibles mais surtout réversibles (Figure 1), un processus d'autoréparation devient alors possible. Celui-ci permet d'atteindre la formation d'édifices cristallins thermodynamiquement stables, alors que ceux présentant une instabilité sont détruits et se recombinent au fur et à mesure de l'avancement de la construction. Cette stratégie est primordiale pour la préparation d'entités cristallines définies par une organisation de haut niveau, selon les trois dimensions de l'espace, à une échelle macroscopique. Cependant, Il faut noter que malgré les processus de réparation (correction), les cristaux contiennent toujours un grand nombre de défauts structuraux.

Bien qu'une large gamme d'interactions non-covalentes soit disponible pour la formation de réseaux auto-assemblés (Figure 1), une majorité des réseaux décrits implique la formation de liaisons hydrogène<sup>26-30</sup> ou de liaisons de coordination.<sup>31-34</sup> Ces deux types d'interactions étant largement utilisés dans la partie qui traite des résultats, leur définition respective est présentée ci-dessous.

### II.B.1 La liaison hydrogène

Le terme de liaison hydrogène fut proposé en 1920 par W. M. Latimer et W. H. Rodebush suite à leur étude effectuée sur l'arrangement de molécules d'H<sub>2</sub>O. Ce mode d'association singulier résulte d'interactions entre des entités donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. Dans le cas de H<sub>2</sub>O, celle-ci se comporte à la fois comme donneur (par les deux atomes d'hydrogène) et accepteur (par les doublets non liants de l'atome d'oxygène).<sup>35</sup> Suite à ces travaux, L. Pauling propose, en 1940, propose une définition de la

liaison hydrogène décrivant des interactions au caractère ionique « *telles qu'elles donnent une stabilité à un système de deux molécules avec des structures complémentaires en juxtaposition* ». <sup>36</sup> Des définitions plus variées de la liaison hydrogène ont été données par différents chimistes et biologistes. <sup>37-39</sup> À ce stade, la liaison hydrogène est ainsi définie pour les interactions dites classiques, de type O-H  $\cdots$  O ou encore O-H  $\cdots$  N. D'autres interactions de type liaison hydrogène, plus variées, seront définies pour la compréhension d'assemblages supramoléculaires à l'état cristallin, de style C-H  $\cdots$  X (pour X = O, N, halogène, etc.). <sup>40,41</sup> Une liaison hydrogène est ainsi définie comme l'interaction d'un atome accepteur de liaison hydrogène (noté **A**, et généralement porteur d'un doublet électronique), avec un atome lié par une liaison covalente avec un atome d'hydrogène et donc donneur de liaisons hydrogène (noté **D-H**) (*Figure 6 d*). En d'autres termes, une liaison hydrogène se forme entre un centre possédant une densité électronique non engagée dans une liaison covalente et un atome d'hydrogène polarisé positivement, lié à un atome plus électronégatif que l'hydrogène.

Différents modes d'interactions sont possibles pour la liaison hydrogène: le cas le plus simple est un mode d'interaction entre un seul donneur et un seul accepteur de liaisons hydrogène, cependant les modes bifurqué (*Figure 6 b*) et trifurqué (*Figure 6 c*) sont également décrits dans la littérature, mettant en jeu deux ou trois accepteurs de liaisons hydrogène. <sup>42</sup> Ce type de liaison est ainsi décrit par différentes caractéristiques géométriques, de longueur et d'angle (*Figure 6 d*).

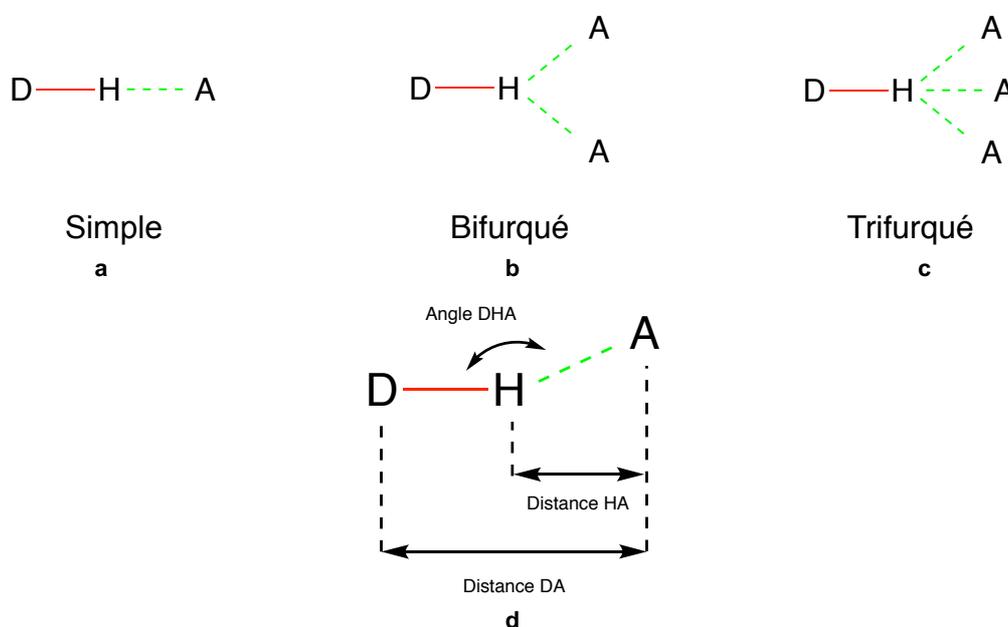


Figure 6 : Représentation de différents modes d'interactions d'une liaison hydrogène (a, b et c) et caractéristiques géométriques d'une interaction par liaison hydrogène entre un donneur (D-H) et un accepteur de liaisons hydrogène (A) (d). <sup>42</sup>

L'énergie d'interaction de la liaison hydrogène, de nature électrostatique, est due à la polarisation des groupements mis en jeu et dépend donc de la nature de ces derniers. Ainsi

l'énergie pour ce mode d'interaction varie de  $10 \text{ KJ.mol}^{-1}$ , pour les atomes donneurs et accepteurs neutres, à *ca*  $200 \text{ KJ.mol}^{-1}$  pour des espèces chargées.<sup>41,42</sup> L'interaction, par liaisons hydrogène d'espèces chargées, est largement reprise pour la préparation de systèmes cristallins, notamment au laboratoire.<sup>21,43-45</sup> La liaison hydrogène assistée par des charges (Charge Assisted Hydrogen Bond, CAHB),<sup>46</sup> se distingue donc par un caractère directionnel et flexible (longueur et angle) mais aussi une force de cohésion importante (énergie électrostatique renforcée), permettant d'atteindre des valeurs d'énergie d'interaction élevées. La notion de « liaison faible », dans ce cas, est discutable, cependant cette combinaison d'interactions reste réversible. La liaison hydrogène assistée par des charges, à la fois forte, réversible et flexible (longueur et angle) est intéressante pour la formation de systèmes cristallins. Ce type d'interactions peut être exploité en combinant les tectons cationiques de type BAD, précédemment présentés, avec des tectons anioniques. Par exemple, la combinaison de ce type de tectons avec des entités de type carboxylate, conduit au mode d'interaction nommé dihapto entre les deux tectons complémentaires. Ce mode résulte d'établissement simultané de deux liaisons hydrogène entre le donneur et l'accepteur (Figure 7).<sup>24,25</sup>

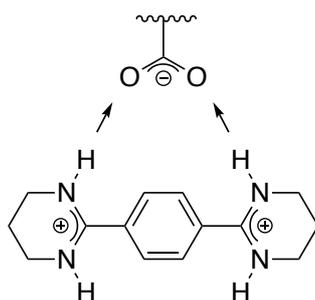


Figure 7 : Représentation des liaisons hydrogène assistées par charges entre un tecton BADbenzC3 et une fonction carboxylate : mode de reconnaissance de type dihapto.

L'utilisation de liaisons hydrogène assistées par charge apporte une cohésion importante des assemblages moléculaires. Ce type d'interaction sera utilisée pour la préparation de réseaux cristallins présentés au *Chapitre 2*.

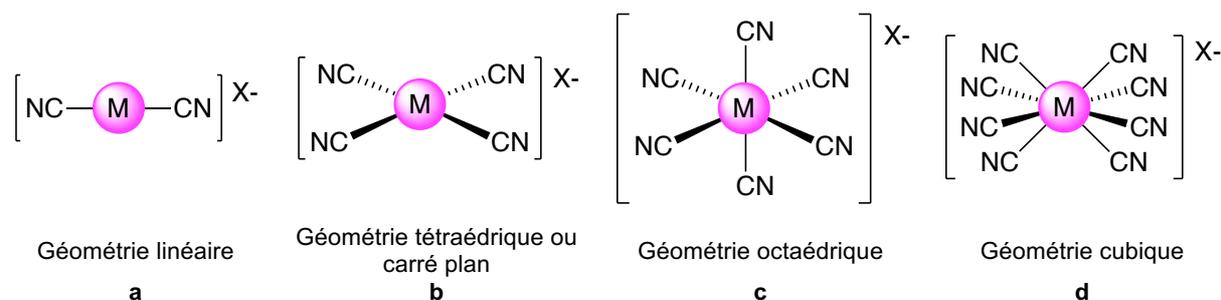
Afin de couvrir les réseaux présentés au *Chapitre 4*, il est nécessaire de présenter l'emploi de la liaison de coordination appliquée à la chimie supramoléculaire.

## II.B.2 La liaison de coordination

Établissant les bases de la chimie des complexes de coordination, la liaison de coordination est introduite, à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, par Alfred Werner, lauréat du prix Nobel de chimie en 1913 pour ses travaux sur la chimie de coordination.<sup>47</sup> Ce domaine de recherche traite de complexes, définis par la présence d'un atome central (généralement un métal de transition) ainsi qu'un ou plusieurs ligands (généralement organiques).<sup>48</sup>

Pour les travaux menés, nous nous limiterons aux cas présentant des complexes métalliques, caractérisés par la présence d'un atome central métallique (de la famille des métaux de transition). Cet atome est le plus souvent à l'état de cation, la liaison de coordination se définit alors par une origine à la fois électrostatique et orbitale. La liaison de coordination résulte d'une interaction entre un acide de Lewis (métal de transition à un degré d'oxydation différent de zéro) et une base de Lewis (ligand organique présentant un atome donneur de doublet électronique).

Une première caractéristique de la liaison de coordination est sa capacité de dissociation, en effet, il est très souvent possible, et plus particulièrement en solution, de substituer les ligands organiques par d'autres ligands, en fonction des conditions expérimentales<sup>49</sup> : cela fait intervenir la notion de constante d'association entre le(s) ligand(s) et le métal. Une deuxième caractéristique spécifique à la liaison de coordination est son énergie d'interaction qui se situe dans une gamme allant de faible à très forte, découlant des recouvrements orbitaux entre le centre métallique et le(s) ligand(s) coordonnés. Dans le cas d'énergie élevée, les complexes sont robustes et il est possible de les conserver jusqu'à l'échelle macroscopique.<sup>50</sup> Une dernière caractéristique permettant de définir la liaison de coordination est son caractère directionnel, découlant de l'aspect orbitalaire des interactions. Ce dernier point permet, par la connaissance et le contrôle du degré d'oxydation et de la géométrie de coordination des ions métalliques centraux, la formation de complexes dont la géométrie est fixée (*Figure 8*).



*Figure 8 : Exemples de géométries possibles pour différents complexes métalliques, par le contrôle de la nature et du degré d'oxydation de l'ion métallique central.*

Les complexes métalliques trouvent des applications dans de nombreux domaines, la présence d'un ion métallique et la possibilité de transfert de charges ou d'électrons par ces derniers permettant l'élaboration de systèmes : actifs en catalyse hétérogène,<sup>51</sup> présentant des propriétés de luminescence,<sup>52</sup> de magnétisme<sup>53</sup> ou encore de conduction électronique.<sup>54</sup> Enfin, l'organisation précise de complexes en systèmes tridimensionnels poreux permet également d'avoir accès à des matériaux moléculaires présentant des propriétés remarquables pour la catalyse,<sup>55</sup> la séparation<sup>56</sup> ou le stockage de molécules.<sup>57</sup>

## II.C Conception de réseaux cristallins par la tectonique moléculaire

Comme nous l'avons montré dans cette première partie, la *tectonique moléculaire* est une approche permettant, par la synthèse et la combinaison contrôlée de tectons, de contrôler l'organisation de la matière cristalline.

Ainsi, différents niveaux de contrôle de l'organisation sont accessibles depuis l'atome jusqu'au cristal. Tout d'abord par l'assemblage d'atomes *via* liaisons covalentes, pour la formation contrôlée de tectons, cette étape permet de fixer le nombre, la position et le type de site de reconnaissance, la densité électronique (nature des groupements greffés) ainsi que la géométrie des tectons.

Ces différentes spécificités, propres à chaque tecton, permettent, par combinaison entre différentes briques moléculaires, d'influencer leur arrangement les uns par rapport aux autres et donc autorisent le contrôle du type d'interaction mis en jeu ainsi que la dimensionnalité du réseau (*Figure 3*). Bien que la prédiction de la connectivité semble plus facile que celle de l'empilement de ces réseaux en système cristallin,<sup>58,59</sup> il est, dans certains cas, également possible de contrôler l'arrangement supramoléculaire des systèmes à l'état cristallin.<sup>60</sup>

Pour les travaux liés à ce projet, on se concentrera sur l'organisation de la matière à une échelle macroscopique et la possibilité de générer des espèces cristallines hiérarchisées de type cœur-coquille. Par modification de la stratégie de préparation de ces derniers, la conception de réseaux de cristaux est visée.

En fonction des applications visées, différents niveaux de contrôle sont donc accessibles par la *tectonique moléculaire*. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la préparation de cristaux organisés hiérarchiquement.

La conception de matériaux moléculaires présentant une architecture maîtrisée peut par exemple permettre le développement de cellules solaires grâce à une organisation contrôlée de domaines de mobilité électronique particulière.<sup>61</sup> Ceci n'est qu'un exemple isolé, de nombreux exemples sont disponibles dans la littérature (*Chapitre 1, § IV.C*). Ceci nécessite donc un contrôle de l'organisation à une échelle macroscopique qui peut être atteint par croissance épitaxiale de composés cristallins *iso*-structuraux. Cette approche faisant intervenir de nombreuses notions, il est indispensable de traiter de la phase cristalline dans cette introduction.

### III Réseaux cristallins, cristaux et quelques définitions

#### III.A Les cristaux à l'état naturel

L'état cristallin, présent à l'état naturel depuis des millénaires, a toujours fasciné par son aspect géométrique et sa transparence. Cependant, l'étude scientifique des cristaux n'a débuté qu'au siècle des lumières par les travaux de l'abbé René Just Haüy. Il est le premier à observer la périodicité de la structure de la phase cristalline et à émettre l'hypothèse de l'existence de « particules intégrantes » plus tard définies comme mailles élémentaires.<sup>62</sup>

*« Lorsque les cristaux sont assez tendres pour être divisés, on peut faire, dans le noyau, des sections parallèles à ses différentes faces ; toute la matière enveloppante se divise aussi parallèlement aux faces du noyau : en sorte que toutes les parties que l'on retire par ces différentes sections sont semblables entre elles et au noyau »*

Les connaissances en cristallographie se sont élargies par la contribution d'Auguste Bravais qui énumère les quatorze réseaux cristallins dans lesquels la matière cristallise, auxquels il donnera son nom, ainsi que les trente-deux groupes de rotations compatibles avec ces derniers, définissant les géométries observables par l'arrangement de mailles élémentaires.<sup>63</sup> Cette analyse mathématique, complétée par les travaux de Evgraf S. I. Fedorov et Arthur Schönflies, permet l'énumération des deux cents trente groupes d'espace répertoriant toutes les symétries observables à l'état cristallin. Ces différents travaux ont mené à l'établissement d'une définition rigoureuse, confirmée par le développement des techniques de caractérisation actuelles, basé sur les rayons X découverts par Wilhelm C. Roentgen (prix Nobel de physique en 1901) est appliqué par William L. Bragg (prix Nobel de physique en 1915).<sup>64</sup>

Un cristal est ainsi défini comme un solide dont la **structure** microscopique est caractérisée par la **répétition périodique**, dans les trois dimensions de l'espace, d'un motif unique. Selon les **symétries** présentes dans cet arrangement moléculaire, il est possible de définir le plus petit motif de répétition inscrit dans le plus petit volume décrivant le cristal, appelé aussi **maille élémentaire**. La succession des mailles élémentaires définit ainsi un **réseau cristallin** (Figure 9).

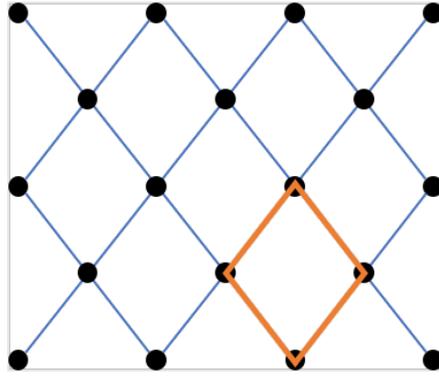


Figure 9 : Représentation schématique d'un réseau cristallin (bleu) et de la maille élémentaire correspondante (orange).

Un cristal peut être défini sur plusieurs échelles de taille, allant du nanomètre au décimètre. Les fameux cristaux découverts en l'an 2000 dans la grotte de Naïca, au nord du Mexique, détiennent le record des plus grands cristaux au monde. Il s'agit de cristaux de gypse ( $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) qui ont pu croître dans des conditions de pression et de température leur permettant d'atteindre jusqu'à treize mètres de long (Photo 1) !



Photo 1 : Cristaux géants de gypse, dans la grotte de Naïca (Mexique).

La découverte de ces cristaux géants démontre la possibilité d'organisation infinie qui régit les systèmes cristallins. Par l'optimisation des conditions expérimentales, la croissance des cristaux est théoriquement illimitée.

Ce cas présente la croissance de cristaux de sels ioniques, formés à partir de molécules (cations et anions) de petite taille. Par la suite nous nous intéresserons à la préparation de cristaux moléculaires, une brève présentation de telles entités est donc proposée ci-dessous.

### III.B Les cristaux moléculaires

Un **cristal moléculaire** est défini par la présence d'un motif moléculaire de répétition sur l'ensemble de l'entité cristalline. Pour un cristal moléculaire, les briques de construction sont de nature moléculaire (ce cas se distingue des cristaux ioniques de type NaCl). Les cristaux moléculaires présentent généralement des interactions faibles, de nature supramoléculaire (*Figure 1*), entre les entités les constituants.

L'exemple de cristal moléculaire le plus connu est sans doute, la glace (*Photo 2*), qui correspond à la forme la plus organisée de la molécule H<sub>2</sub>O. Le type d'interaction mis en jeu pour former cet état solide est la liaison hydrogène. Le cas particulier de la glace est très étudié en raison de l'existence de plusieurs polymorphes obtenus pour cette seule molécule, à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène (il s'agit donc d'un tecton auto-complémentaire).



*Photo 2 : Cristal de glace, d'un polymorphe particulier.*

La notion de **polymorphisme** sera également discutée à travers les prochains chapitres, elle concerne des réseaux obtenus à partir de briques moléculaires identiques mais caractérisés par des arrangements différents en fonction des conditions expérimentales de cristallisation : ils cristallisent dans des groupes d'espace différents.

Souvent décrit par l'approche de la tectonique moléculaire, la préparation de cristaux moléculaires peut être achevée par l'utilisation de différents types d'interactions non-covalentes entre les briques de construction.

### III.C Cristallisation et croissance épitaxiale

La cristallisation est, par définition, un phénomène d'auto-assemblage. Dans les cas qui seront présentés ici, les interactions étant non-covalentes, il s'agit d'assemblages supramoléculaire.<sup>6</sup>

Le processus de formation de cristaux, la cristallisation, se compose de deux phases distinctes, la nucléation (ou germination) et la croissance. Une présentation brève de ces

phénomènes complexes est proposée ici, elle sera utile pour comprendre les résultats observés dans les *Chapitres 3 et 4*.

### III.C.1 Nucléation

Différents mécanismes de nucléation existent, un premier cas décrit un germe qui se forme dans la solution mère, on parle alors de **nucléation homogène**. D'autres nucléations peuvent être observées en présence d'impuretés (poussières ou parois rugueuses) il s'agit de **nucléation hétérogène**, les facteurs enthalpiques sont alors modifiés et favorisent la nucléation. Ce second cas n'est pas détaillé ici.

La formation de cristaux à partir de la solution est permise par la rencontre des entités (molécules, atomes ou ions) mises en jeu (briques de construction), en solution. La diffusion des briques de construction en solution, liée aux facteurs expérimentaux (concentration, température, nature du solvant, etc.) est donc à l'origine de la nucléation. Lorsque les facteurs expérimentaux permettent de démarrer la nucléation, on parle de conditions de **sursaturation**.

Dans le cas où la sursaturation est atteinte, les briques de construction en solution (molécules, atomes ou ions) se regroupent et se combinent de manière successive, on peut alors parler d'un germe cristallin défini par un volume et une surface. Ce dernier n'est pas stable en raison de l'opposition entre les enthalpies libres de surface et de volume qui lui sont propres, comme montré sur le graphique présenté (*Figure 10*).

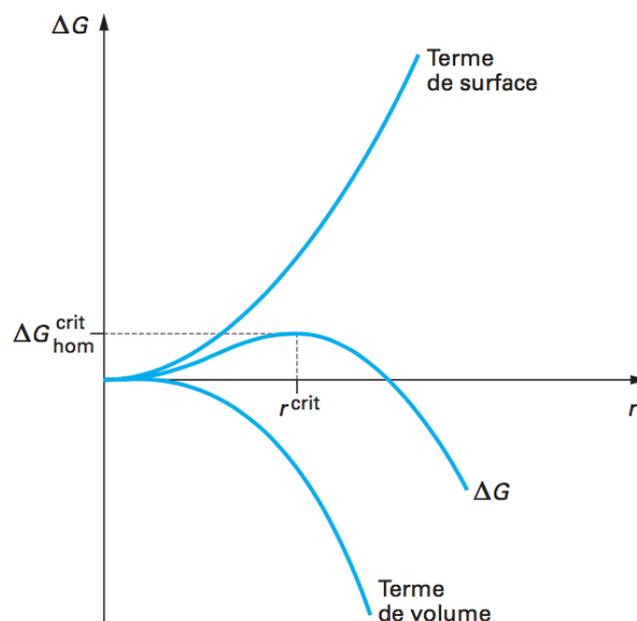


Figure 10 : Représentation graphique de l'enthalpie libre d'activation de la nucléation ( $\Delta G$ ) en fonction du rayon ( $r$ ) du germe formé (par le terme de volume et le terme de surface).<sup>65</sup>

En effet, l'enthalpie libre de volume est apportée par la solution en sursaturation et permet l'accroissement du germe, cependant l'enthalpie libre de surface (qui augmente avec le volume) tend à diminuer la taille du germe.<sup>65</sup> L'énergie nécessaire peut être comparée à une barrière d'activation qui demande une énergie supplémentaire à la solution afin de compenser la création de la surface. Celle-ci est indispensable jusqu'à ce qu'un rayon critique soit atteint ( $r^{\text{crit}}$ ), le terme de surface (varie en  $r^2$ ) est alors égal au terme de volume (varie en  $r^3$ ). Ce point critique correspond à un équilibre instable où le système ne peut que diminuer son enthalpie libre, par la dissolution ou la croissance. Les conditions expérimentales (concentration, température, nature du solvant, etc.) doivent ainsi être déterminées afin de permettre le passage de cette barrière d'activation et favoriser la nucléation. À partir de ce germe, la seconde étape de la cristallisation peut débuter, il s'agit de la croissance cristalline. Les travaux présentés dans les *Chapitres 2, 3 et 4* font constamment références aux conditions expérimentales permettant d'atteindre les phases de nucléation et de croissance cristalline.

### III.C.2 Croissance cristalline

Une fois la stabilité du germe atteinte, et donc une domination de l'enthalpie libre du germe par le terme du volume face à la surface, la croissance cristalline peut débuter.

La croissance d'un germe cristallin, par l'ajout de matière en solution, se fait par diffusion des unités de construction sur le germe. La croissance étant favorisée sur les faces rugueuses, en raison de la présence de sites d'adsorption cinétiquement favorables, ce sont les faces planes qui limitent la croissance.<sup>66</sup> La présence de défauts disparaît rapidement et ceci explique le passage d'un germe relativement sphérique à un cristal caractérisé par des faces cristallines planes. La croissance cristalline d'une surface peut se faire sur différents sites, de type escalier, cran ou terrasse (*Figure 11*).

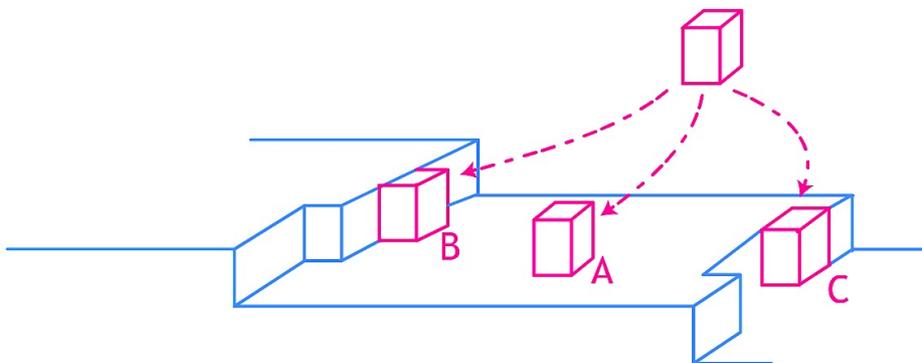
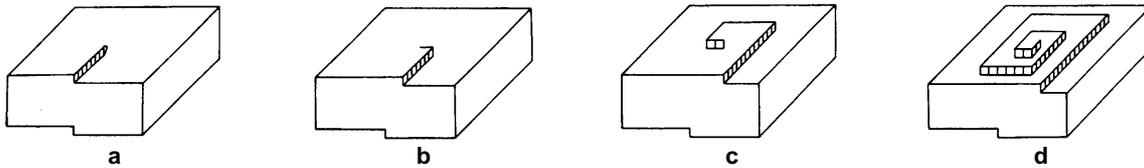


Figure 11 : Diffusion et adsorption d'une unité de construction (rose) sur une surface (bleue) pour différents sites de germination dits terrasse (A), escalier (B) et cran (C).

On peut alors décrire deux mécanismes de croissance par germination bidimensionnelle (à partir d'une face plane) ou par dislocation (*Figure 12*).



*Figure 12 : Représentation schématiques des différentes étapes de croissance cristalline par dislocation.*

Les phénomènes de diffusion et d'adsorption permettent de déterminer les énergies libres de surfaces caractéristiques pour chaque face d'un système cristallin. Ainsi, ces derniers déterminent d'éventuels axes de croissance préférentiels et se traduisent, à une échelle macroscopique par la forme du cristal. La dimension d'une face étant définie par la vitesse de croissance selon une direction normale à cette dernière, une face définie par une énergie de surface haute, relativement aux autres énergies de surface, aura une petite surface, car elle croît plus rapidement.

Pour les travaux présentés aux *Chapitres 2 et 3*, nous serons très souvent confrontés aux questions de croissance préférentielle pour les systèmes étudiés.

La cristallisation est fondamentalement un phénomène hors équilibre dans lequel les paramètres thermodynamiques et cinétiques permettent, ou non, la formation d'un ou plusieurs (polymorphes) réseaux cristallins stables (*Figure 5*). De ce fait, les conditions de cristallisation (concentration, température, nature du solvant, etc.) sont déterminantes et peuvent, de plus, mener à des polymorphes. Il est important de noter que les structures formées plus rapidement peuvent tout à fait dominer une structure plus stable.

### III.C.3 Cristallogenèse

La cristallogenèse est la science qui s'intéresse, par l'optimisation des phases décrites (nucléation et croissance cristalline), à la formation de cristaux. Pour cela différentes méthodes impliquant des diverses conditions physicochimiques (concentration, température, nature du solvant, etc.) ont été définies (*Figure 13*). Celles-ci sont utilisées pour la formation des cristaux étudiés aux *Chapitres 2, 3 et 4*.

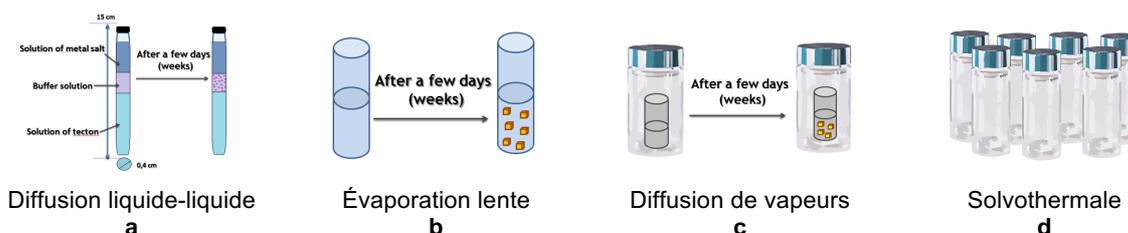


Figure 13 : Méthode de cristallisation par diffusion liquide-liquide (a), évaporation lente (b), diffusion de vapeurs (c) et solvothermale (d).

Les méthodes de cristallisation ayant permis la préparation des réseaux cristallins présentés dans les prochains chapitres ne nécessitant pas le passage d'une grande barrière d'activation, la méthode solvothermale (haute température) (Figure 13 d) n'a pas été utilisée. En effet, les voies douces, réalisées à température ambiante et basées sur la diffusion des briques de construction (Figure 13 a), la concentration de ces dernières en solution (Figure 13 b) ou la nature du solvant (Figure 13 c), ont permis l'obtention de cristaux de bonne qualité.

Les différentes méthodes de cristallisation ainsi que les conditions expérimentales propres à chaque famille de réseaux cristallins sont précisées en annexes (Annexes, § III).

La cristallogenèse permet également la mise en forme de ces composés cristallins de même phase et de différentes compositions par l'emploi de conditions expérimentales particulières. Ainsi, afin de mener à bien ce projet, des notions plus complexes concernant la croissance cristalline épitaxiale sont nécessaires. La préparation d'édifices complexes, par croissance épitaxiale, sera ainsi décrites dans les *Chapitres 3 et 4*, cette dernière est présentée théoriquement ci-dessous.

### III.C.4 Croissance épitaxiale

La croissance cristalline est étudiée et exploitée dans de nombreux domaines: pharmaceutique,<sup>67</sup> matériaux pour l'optique<sup>68</sup> ou la microélectronique.<sup>69</sup> Pour ces domaines, il est souvent question du caractère **épitaxial** de la croissance cristalline. Cette spécificité se définit par une croissance cristalline avec conservation des axes cristallographiques sur une zone cristalline dite « germe » (sur un plan cristallin bien défini) de même composition (homo-épitaxie) ou d'une zone cristalline *iso*-structurale de composition différente (hétéro-épitaxie) (Figure 14). Cette notion de croissance épitaxiale sera largement reprise pour les travaux présentés aux *Chapitres 3 et 4*.

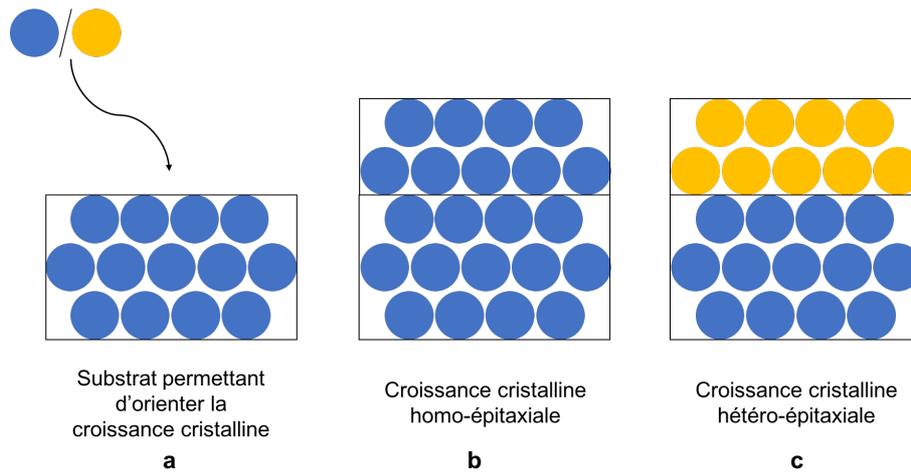


Figure 14 : Représentation schématique, à partir d'un substrat cristallin (a), d'une croissance cristalline homo-épitaxiale (b) et croissance cristalline hétéro-épitaxiale de composés iso-structuraux présentant un ou deux composants différents (c).

Pour le cas d'une homo-épitaxie, la croissance se fait avec une conservation de la composition dans les différents domaines (Figure 14 b), celle-ci ne nécessite pas de conditions supplémentaires, il s'agit du même processus de croissance cristalline défini précédemment. Dans le second cas (croissance hétéro-épitaxiale), la composition de la phase cristalline n'est pas identique, bien que l'arrangement soit conservé (Figure 14 c). Différentes conditions sont alors nécessaires afin de conserver une orientation cristalline entre les deux phases en présence (germe et zone de croissance) de différentes compositions pour une reconnaissance effective: (i) une correspondance des groupes d'espace des deux composés est indispensable : les deux entités doivent cristalliser avec le même système cristallin, les réseaux sont alors dits **isomorphes** et (ii) la concordance des paramètres de mailles doit exister entre les deux composés, on dit alors les systèmes cristallins **isométriques**. La combinaison des deux caractéristiques permet de former des réseaux **iso-structuraux**, il s'agit là d'une condition nécessaire à la croissance cristalline épitaxiale. Les travaux réalisés dans cette thèse sont centrés sur des croissances cristallines hétéro-épitaxiales multiples. Ces différents points seront repris dans les chapitres suivants.

Par cette méthode il est ainsi possible de générer des espèces cristallines présentant deux composés de compositions différentes. Les phénomènes résultant de cette juxtaposition, à l'interface, parfois à partir de phases cristallines caractérisées par des propriétés physiques opposées,<sup>70</sup> permettent le développement de matériaux présentant des propriétés exceptionnelles. Un exemple notable, dans le domaine de la chimie du solide, montre la présence de supraconductivité.<sup>71</sup> La conception de telles entités cristallines est l'ambition première des travaux menés pour cette thèse.

Un second cas de composés cristallins présentant une variation contrôlée de la composition traite de formation de solutions solides.

### III.D Solutions solides

La notion de « **solution solide** » est notamment employée en chimie du solide pour désigner la formation de matériaux applicatifs innovants comme les matériaux thermoélectriques,<sup>72</sup> cette notion est très importante dans le domaine des matériaux moléculaires.

Une solution solide est définie, structurellement, par un réseau cristallin et donc une organisation périodique mais avec une composition aléatoire dans la maille (*Figure 15*).<sup>73,74</sup> Les alliages métalliques sont un exemple courant de solutions solides non moléculaires.

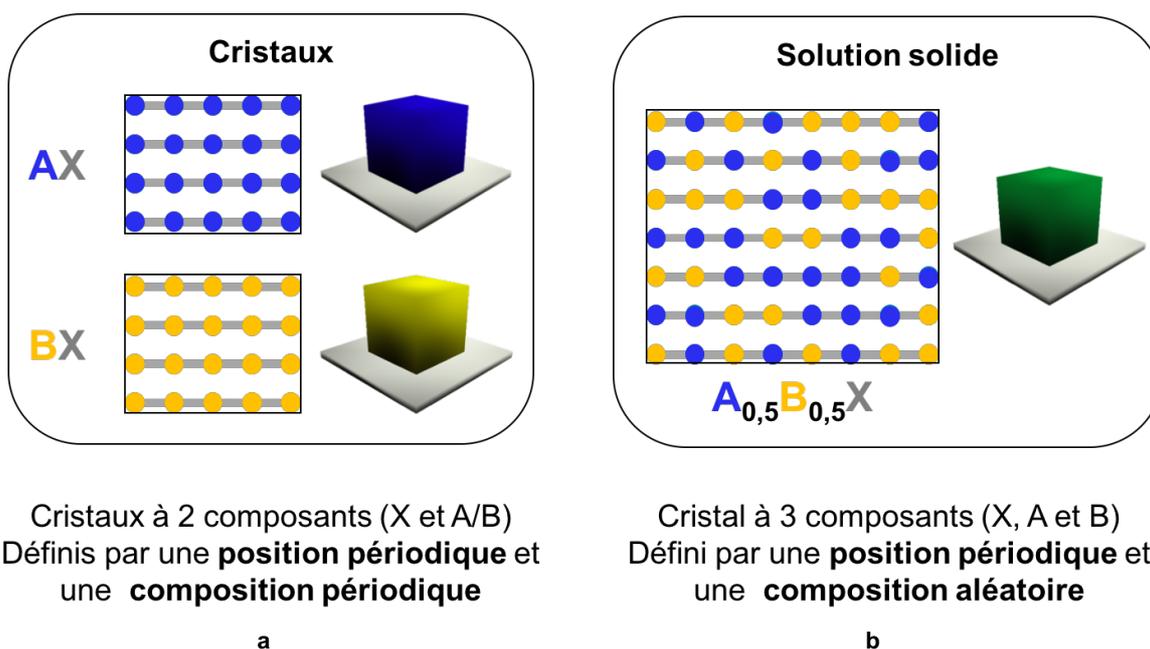


Figure 15 : Représentation de la structure de cristaux iso-structuraux (a) et d'une solution solide (b).

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux solutions solides à base de tectons moléculaires : ces entités mixtes peuvent également être appelées alliages moléculaires.<sup>44,75-78</sup> Ils peuvent être nommés cristaux mixtes lorsqu'ils résultent de la co-cristallisation de cristaux.<sup>45,79</sup>

Pour ces entités cristallines, le contrôle de l'organisation par l'ingénierie cristalline, est indispensable au développement de nouveaux matériaux présentant des propriétés singulières.

### III.E Ingénierie cristalline

L'**ingénierie cristalline** peut être considérée comme la formation synthétique, contrôlée, de la matière cristalline. En effet, un cristal pouvant être défini comme une

« supermolécule par excellence », son architecture peut être déterminée par des facteurs supramoléculaires.<sup>27</sup> La conception et la compréhension de la manière par laquelle les molécules s'assemblent et se reconnaissent permet la formation de nouveaux matériaux avec une structure contrôlée.<sup>80</sup> Ceci dans le but de conduire à un contrôle des propriétés résultant de l'organisation. Cependant, la synthèse de molécules et de cristaux est incomparable par l'échelle et la diversité qui les définissent, ils se distinguent par des niveaux de complexité très différents.

La synthèse contrôlée de cristaux est délicate du fait qu'elle dépende, entre autres, d'une synergie entre interactions à différentes échelles. Certaines interactions deviennent négligeables avec l'augmentation de la distance (induction et dispersion, facteur  $1/r^6$ ), alors que d'autres, comme la liaison hydrogène<sup>81</sup> et les interactions dipolaires, peuvent subsister à une bien plus grande distance. Ce n'est, de ce fait, pas aussi facile de prédire quelles interactions vont être dominantes et mener à l'obtention d'un réseau cristallin.<sup>58</sup>

La mise en place d'une méthode de construction pour la préparation de zones cristallines organisées est un exemple d'ingénierie cristalline qui a été employé, dans un premier temps, pour la préparation de cristaux de type cœur-coquille ou des cristaux soudés. La mise en forme de cristaux organisés (de type cœur-coquille ou réseau de cristaux) est décrite dans les chapitres suivants.

### III.F Mise en forme des cristaux sous forme de cristaux de type cœur-coquille

La cristallogénèse permet l'obtention de cristaux de tailles variées, selon les applications visées. Cependant, des mises en forme particulières de cristaux ont été jusqu'à peu développées. Nous souhaitons, dans ce travail, proposer de nouvelles approches et méthodes de mise en forme de matériaux moléculaires cristallins. Nous nous appuierons tout d'abord sur les concepts définis pour la formation de cristaux moléculaire de type **cristaux cœur-coquille** afin de préparer, par **croissance cristalline épitaxiale**, différents **réseaux de cristaux**.

Pour expliciter ces deux mises en forme, et dans un premier temps, la formation de cristaux cœur-coquille, nous traiterons de composés moléculaires à deux composants (deux tectons).

Un cristal cœur-coquille est formé à partir d'un cristal moléculaire germe (ou cœur), de composition **AX** (deux composants moléculaires, **A** et **X**), par croissance cristalline hétéro-épitaxiale d'une couche monocristalline de composition **BX** et *iso*-structurale de la

phase **AX** (deux composants moléculaires, **B** et **X**) autour du cristal germe. Un cristal de type cœur-coquille est ainsi composé d'une superposition de couches monocristallines de différentes compositions, dans les trois dimensions de l'espace. Dans le cas présent, la croissance cristalline est caractérisée par une croissance épitaxiale, c'est-à-dire qu'elle s'effectue avec une conservation de la structure cristalline selon les trois axes cristallographiques (Figure 16).

Un tel cristal cœur-coquille est noté **BX@AX**, cette notation, qui tient compte d'une hiérarchie et d'une croissance tridimensionnelle, sera utilisée dans la suite de ce manuscrit.

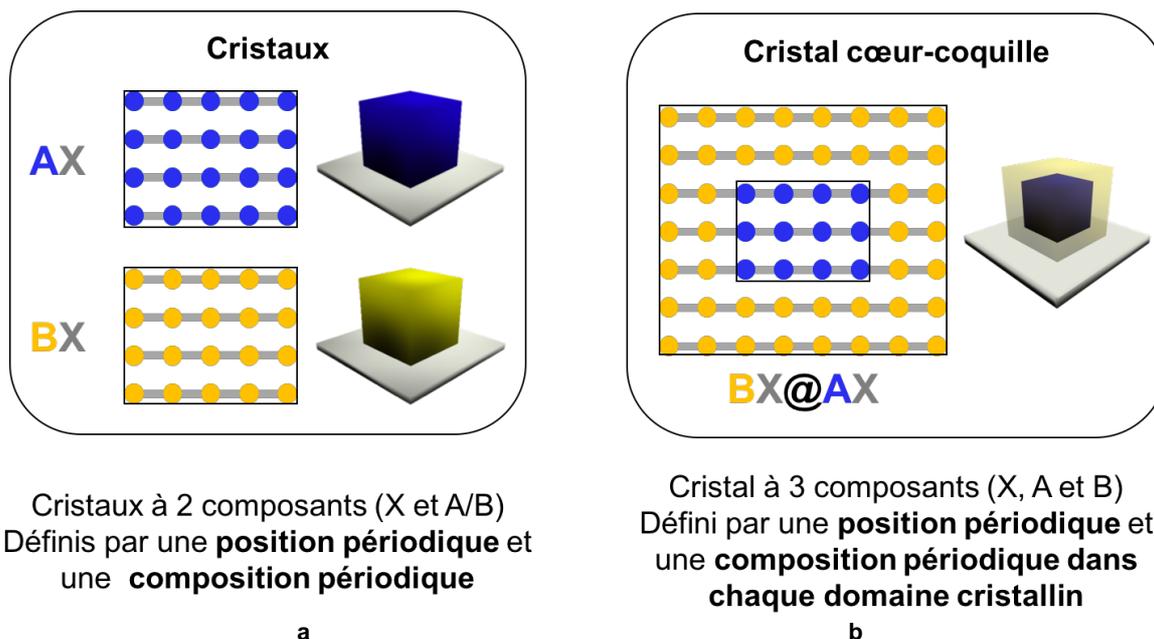


Figure 16 : Représentation schématique de la structure de cristaux iso-structuraux **AX** et **BX** (a) et d'un cristal cœur-coquille **BX@AX** (cœur = **AX** et coquille = **BX**) (b).

Le but de cette étude est de montrer qu'à partir de familles de cristaux *iso-structuraux*, il est possible de former un édifice cristallin ayant les propriétés d'un monocristal et caractérisé par des zones cristallines de compositions différentes tout en assurant une continuité de l'organisation du réseau à travers ces différentes zones notamment par croissance épitaxiale.

Selon les facteurs cinétique et thermodynamique propres aux systèmes cristallins formant un cristal cœur-coquille, il est possible de définir une zone de diffusion plus ou moins grande à l'interface.<sup>82</sup> Celle-ci est dû à la dissolution de la surface du cristal germe avant la croissance de la couche coquille. Cette interface peut donc être définie comme une « solution solide », présentant trois composants répartis de manière statistiques dans l'espace.

La méthode de préparation de ces cristaux cœur-coquille est hiérarchisée : un ou plusieurs cristaux, de composition **AX**, sont isolés et placés dans une solution contenant les tectons (**B** et **X**) nécessaires à la croissance de cristaux de composition **BX** (pas à

sursaturation). Dans des conditions optimales de cristallisation (concentration, température, solvant, etc.), après un temps donné, on observe la formation, par croissance épitaxiale, d'une couche monocristalline de composition **BX** sur les cristaux germes **AX** (Figure 17).

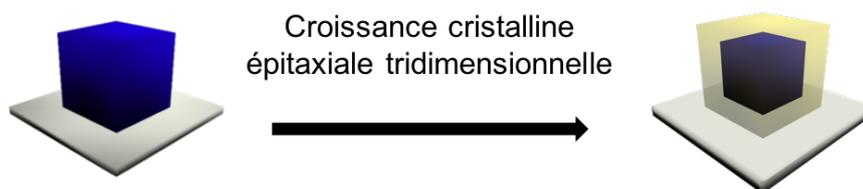


Figure 17 : Représentation schématique de la formation d'un cristal cœur-coquille **BX@AX** (jaune et bleu) à partir d'un cristal germe **AX** (bleu).

Ces cristaux, notés **BX@AX**, ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristaux, confirmant le caractère épitaxial de la croissance cristalline. Un protocole de caractérisation est décrit dans le *Chapitre 3* (*Chapitre 3, § I.A et Annexes, § V.A.1*).

Plusieurs exemples de composés cristallins de type cœur-coquille ont été présentés dans la littérature, allant de l'échelle nano à l'échelle macroscopique. Nous présentons ces résultats reportés dans la littérature ci-après. Dans la section suivante, nous présentons des résultats impliquant des systèmes cristallins *iso*-structuraux à base de liaisons hydrogène et de liaisons de coordination, ainsi que les domaines d'applications couverts par de telles organisations.

## IV Cristaux cœur-coquille : état de l'art

Les systèmes organisés de type cœur-coquille ont déjà été reportés dans le domaine des matériaux organisés, notamment sous forme de nanoparticules<sup>83</sup> ou de polymères.<sup>84</sup> Généralement, la superposition d'une cœur cristallin avec une (ou plusieurs) zone coquille permet de développer de nouvelles particularités et fonctionnalités par combinaison des propriétés de chaque couche distincte et propres à cette mise en forme particulière.

Comme déjà mentionné, différentes dénominations sont utilisées dans la littérature pour qualifier ces systèmes cristallins de type cœur-coquille: matériaux cristallins en couches,<sup>79</sup> cristaux composites<sup>85</sup> ou encore cristaux de cristaux.<sup>43</sup>

Dans cette partie, nous décrivons les systèmes reportés dans la littérature et nous mettons en exergue les propriétés que de telles assemblées.

## IV.A Cristaux cœur-coquille formés par liaisons hydrogène

La particularité de ces cristaux formés à partir de réseaux *iso*-structuraux basés sur la liaison hydrogène est apportée par la flexibilité de la liaison hydrogène qui permet une transition de phase « douce », permettant de compenser efficacement les différences de paramètres de maille entre les deux composés cristallins.

La liaison hydrogène assistée par des charges (CAHB),<sup>46</sup> plus énergétique, sera principalement rencontrée pour la formation des cristaux cœur-coquille préparés.

Une première observation de la possibilité de croissance de systèmes de compositions différentes à partir d'une espèce préformée a été proposée par le Prof. M. D. Ward. Ces travaux décrivent les effets de la présence d'un substrat afin d'induire une croissance épitaxiale.<sup>86</sup> L'objectif ici n'est pas la préparation de cristaux de type cœur-coquille mais la cristallisation sélective d'un polymorphe par l'emploi d'un substrat spécifique. En raison de l'absence de description de cristaux de type cœur-coquille, ces travaux ne seront pas discutés plus en avant. Cette preuve de concept permet le développement de la croissance épitaxiale qui sera reprise dans tous les exemples suivants.

Le premier exemple de cristaux cœur-coquille décrit, relate des travaux réalisés en 2000 par l'équipe du Prof. J. C. MacDonald *et al.*, et concerne cinq réseaux cristallins *iso*-structuraux.<sup>79</sup> Les briques moléculaires utilisées sont un monocation amidinium (donneur de deux liaisons hydrogène) combiné à un complexe métallique formé à partir de deux ligands pyridine dicarboxylate et d'un ion métallique de la famille des métaux de transition au degré d'oxydation (II) (accepteur de liaisons hydrogène) (*Figure 18 b*). Les réseaux cristallins sont formés par liaisons hydrogène assistées par charge entre les fonctions carboxylate et imidazolium (*Figure 18 b*). L'emploi d'interaction flexibles et réversibles permet à ces systèmes d'atteindre une taille millimétrique.

Ces réseaux, différant uniquement par la nature de l'ion métallique, présentent un arrangement identique et les réseaux sont donc *iso*-structuraux.

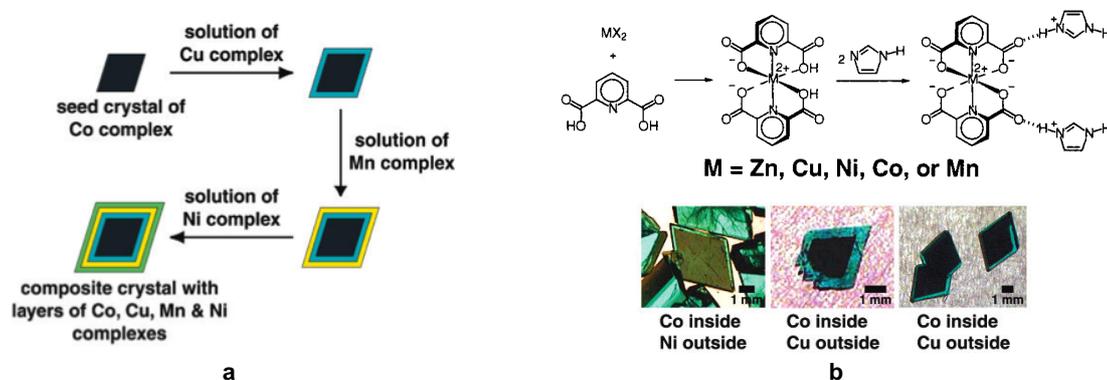
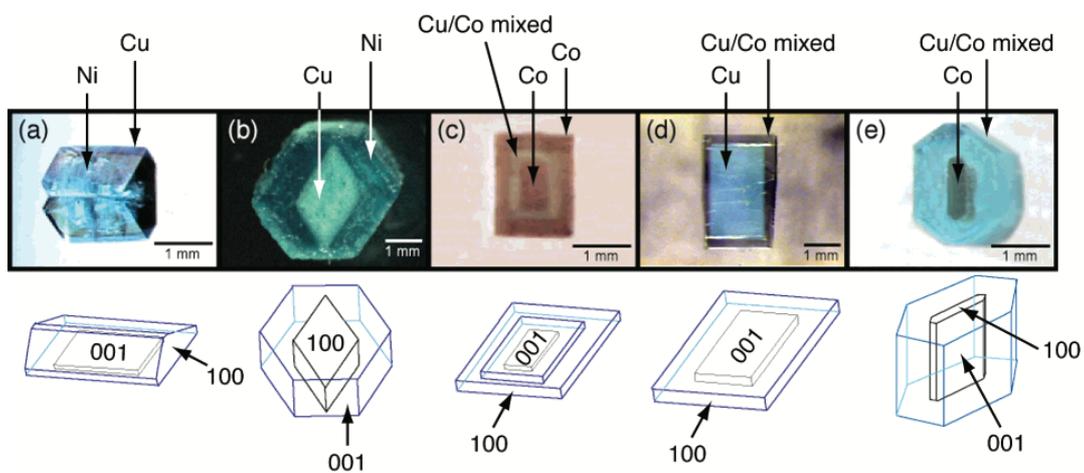


Figure 18 : Représentation schématique de la stratégie de formation d'entités cœur-coquille (a) et briques de construction employées pour la préparation de tels cristaux par liaisons hydrogène assistées par des charges (b).<sup>79</sup>

Cette famille de réseaux cristallins *iso*-structuraux permet l'obtention de « matériaux cristallins en couche », préparés par une méthode hiérarchisée (*Figure 18*).<sup>79</sup> En effet, pour ce cas, les « cristaux composites » de taille millimétrique sont préparés en plaçant un cristal germe dans une solution pour démarrer la croissance d'une zone cristalline *iso*-structurale de composition différente. Le caractère épitaxial de la croissance est déterminé par Diffraction des Rayons X sur Poudre (DRXP), cette analyse confirme l'existence d'un seul réseau pour les cristaux composites, identiques à celui d'une phase pure correspondante.

Les résultats obtenus ont été complétés par une étude cinétique de la formation de ces mêmes cristaux *iso*-structuraux, publiée en 2004, dans le but de déterminer des conditions expérimentales permettant la croissance préférentielle le long d'un axe cristallographique donné (*Figure 19*).<sup>87</sup>



*Figure 19 : Exemple de croissance épitaxiale sur la face (001) de différents cristaux germes.*<sup>87</sup>

Ces travaux montrent, pour des cristaux millimétriques, la possibilité d'organiser la matière cristalline en couches monocristallines (d'épaisseur contrôlable) ainsi que la possibilité d'influencer la géométrie des phases cristallines en présence d'agents extérieurs. Trois facteurs sont modifiés afin d'observer leur influence sur la topologie des cristaux. Ainsi la méthode de synthèse se fait par auto-assemblage en solution, (i) pour différentes concentrations, (ii) en présence d'un second tecton de type amidinium présentant un carbone supplémentaire (10% par rapport au tecton amidinium), (iii) et/ou en présence d'un cristal germe de forme particulière. La caractérisation de ces cristaux n'est pas décrite par ces travaux publiés.

Un second exemple a été fourni par l'équipe du Prof. Stang en 2002.<sup>85</sup> Ces travaux reposent sur la combinaison du ligand, N-(4-Pyridyl)BenzAmide (NPBA), pourvu de divers sites de reconnaissances (*Figure 20 a*), avec différents cations métalliques ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$  ou  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ). Différents polymorphes sont décrits ainsi qu'une famille de réseaux *iso*-structuraux assemblés par liaisons hydrogène. Les cristaux de type cœur-coquille, millimétriques (*Figure*

20 **b**), sont préparés à partir de cristaux pré-formés (germes) placés dans une solution permettant la croissance d'une zone *iso*-structurale de composition différente.

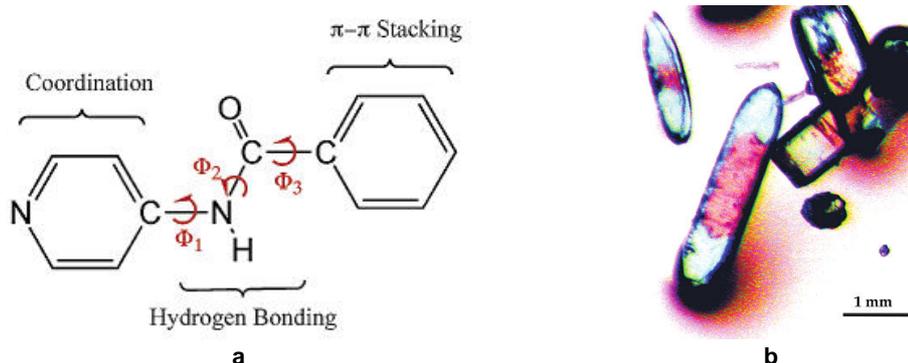


Figure 20 : Tecton NPBA (a) et « cristaux composites » à deux composants (b).<sup>85</sup>

Différents cristaux « composites » (cristaux cœur-coquille) sont obtenus à partir de ces réseaux cristallins (Figure 20 **b**).<sup>85</sup> Les cristaux présentés sont caractérisés par Diffraction des Rayons X sur monocristaux (DRX) pour un « monocristal composite ». Une étude des propriétés magnétiques pour les composés à un seul métal et différentes solutions solides est présentée mais celle-ci ne traite pas des cristaux cœur-coquille.

Au laboratoire, nous avons également rapporté la formation de cristaux cœur-coquille formés à partir de dications amidinium combinés à un complexe métallique formé à partir de deux ligands pyridine tri-carboxylate et d'un ion métallique M<sup>II</sup> (M = Co, Ni, Cu ou Zn).<sup>43</sup> La méthode de synthèse est semblable aux cas précédents, c'est-à-dire qu'un cristal germe est placé, en solution, dans des conditions expérimentales permettant la croissance d'une zone cristalline *iso*-structurale, de composition différente. Dans ce cas, la caractérisation se fait par DRX sur monocristaux pour le cristal cœur-coquille puis pour chaque zone composant ce dernier. La comparaison de ces données cristallographiques permet de confirmer le caractère épitaxiale de la croissance cristalline. C'est cette stratégie de caractérisation qui est reprise dans les travaux effectués pour les différents cristaux cœur-coquille obtenus dans le cadre de ce travail de thèse (Chapitre 3, § I.A et Annexes, § V.A.1).

Cet exemple servira de base au développement des réseaux cristallins présentés dans le Chapitre 2 et seront donc présentés plus longuement, ultérieurement (Chapitre 2, § III.A).

D'autres exemples d'organisation en cristaux de type cœur-coquille ont également été rapportés par notre laboratoire, concernant uniquement l'utilisation de liaisons hydrogène assistées par charge.<sup>44,45</sup> Des cristaux cœur-coquille ont été formés à partir de dications de type bisamidinium (Figure 21 **a**) et leur assemblage avec des anions octaédriques de type [M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> (M = Co, Cr ou Fe)<sup>44,78</sup> ou [M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> (M = Fe ou Ru) (Figure 21 **b**)<sup>45,82,88</sup> par

reconnaissance des fonctions amidinium par les ligands cyanures portés par les centres métalliques.

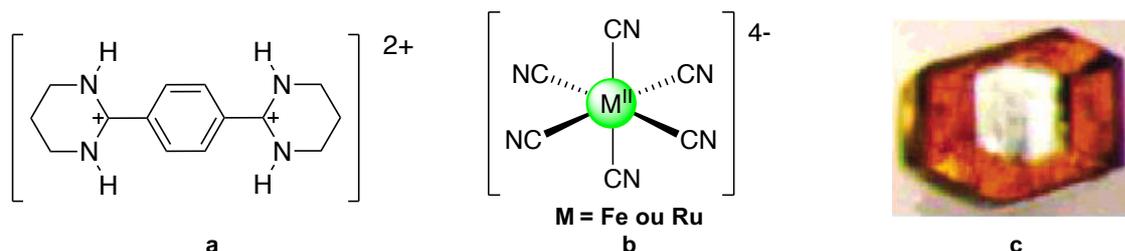


Figure 21 : Formules développées des tectons donneurs (a) et accepteurs de liaisons hydrogène (b) et cristal cœur-coquille préparé par une méthode hiérarchisée à partir de ces deux composants (c).<sup>45</sup>

L'utilisation de tetra-anions hexacyanométallates  $[M^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $M = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ) (Figure 21 b) et du dication bisamidinium (Figure 21 a) conduit à deux réseaux iso-structuraux assemblés par liaisons hydrogène. Les cristaux cœur-coquille millimétriques, préparés par une méthode hiérarchisée, se caractérisent par une différence de couleur qui permet de distinguer les zones cristallines de différentes compositions, correspondant aux phases ne comportant que  $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$  (orange) ou  $[\text{Ru}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$  (incolor) (Figure 21 c).<sup>45</sup>

La caractérisation de tels édifices cristallins est effectuée par DRX sur monocristaux pour chaque zone ne comportant qu'un seul métal des cristaux formés (Chapitre 3, § 1.A). Cependant de plus amples caractérisations ont été entreprises pour ce système cristallin, et plus particulièrement à l'interface entre les deux composés cristallins de composition différentes : (i) par spectroscopie RX couplée à un Microscope Électronique en Transmission (MET) et analyse par spectroscopie à rayons X à Dispersion d'Énergie (EDX)<sup>82</sup> ce qui a mis en évidence une interface sous forme de solution solide d'une épaisseur de 700  $\mu\text{m}$  (Figure 22 a) et (ii) par microscopie à force atomique (AFM) (Figure 22 b), ayant permis de comprendre l'influence de la préparation de la surface des cristaux germes avant la croissance épitaxiale de la couche monocristalline.<sup>88</sup>

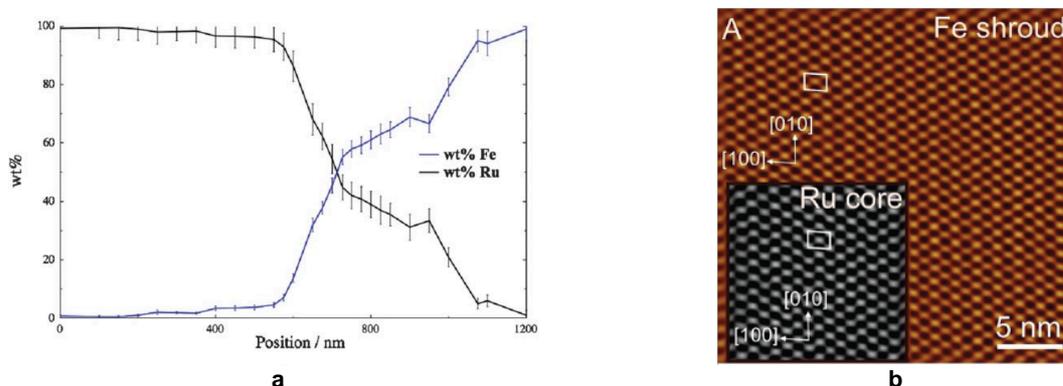


Figure 22 : Représentation graphique de la proportion des ions métalliques Fe et Ru à l'interface d'un cristal de type cœur-coquille, déterminé par EDX (a)<sup>82</sup> et image AFM in situ et positionnement des deux mailles lors de la croissance épitaxiale pour le système obtenu par combinaison de  $[M^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $M = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ) avec le cation bisamidinium (b).<sup>88</sup>

Ces analyses permettent également d'attester de l'alignement des deux couches dans les deux dimensions de l'espace qui composent cette interface : le caractère épitaxial de la croissance cristalline est alors confirmé.

Enfin, un dernier exemple de préparation de systèmes de type cœur-coquille impliquant des liaisons hydrogène, avec un système beaucoup plus complexe, bio-macromoléculaire, (à un seul composant moléculaire), a récemment été reporté dans la littérature. Une famille de cristaux d'ADN, plus précisément le nucléotide BET66, assemblée par liaisons hydrogène, et pouvant insérer plusieurs éléments invités luminescents ou non, a été mise en évidence.<sup>89</sup> Cet exemple montre la superposition de couches monocristallines organisées par croissance épitaxiale, se différenciant par la présence ou non de molécules photoluminescentes dans les cavités du système cristallin qu'il est possible de distinguer par microscopie optique et de fluorescence (*Figure 23*).

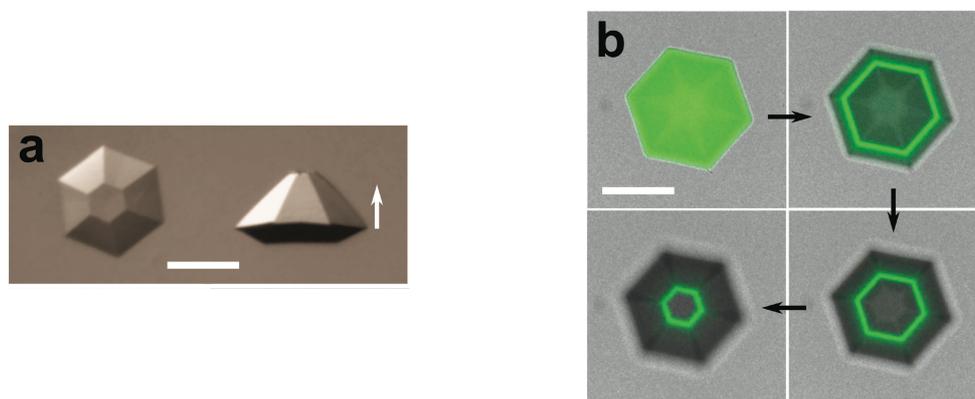


Figure 23 : Représentation de la forme d'un cristal BET66 (a) et coupes de cristaux cœur-coquille réalisées pour différentes valeurs de l'axe orthogonal aux faces hexagonales, pour des croissances cristallines épitaxiales de couches comportant des molécules invitées dont certaines sont fluorescentes (b).<sup>89</sup>

Ces cristaux micrométriques sont préparés par croissance épitaxiale à partir d'un germe formé dans une première solution, celui-ci est isolé puis placé dans une seconde solution permettant la croissance épitaxiale de la zone cristalline coquille.

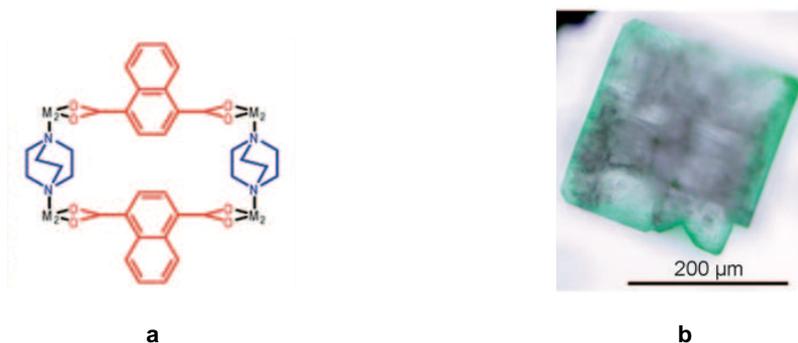
Par l'emploi de réseaux moléculaires formés par liaisons hydrogène, la mise en forme de cristaux de type cœur-coquille, de systèmes cristallins complexes, par croissance épitaxiale d'une couche monocristalline sur un cristal germe, a été démontrée à travers ces différents exemples. Il semble ainsi que la flexibilité en angle et en longueur de ce type d'interactions (assistées par des charges ou non) constitue un bon amortissement de différence des paramètres de maille entre les systèmes isomorphes et quasi isométriques mis en jeu.

Bien que les interactions de type liaisons hydrogènes soient favorables, la préparation de cristaux de type cœur-coquille a également été réalisée à partir de liaisons de coordination.

#### IV.B Cristaux cœur-coquille formés par liaisons de coordination

La préparation de familles de systèmes cristallins assemblés par liaisons de coordination et notamment dans le cadre de la préparation de polymères de coordination poreux (réseaux organo-métalliques, MOFs) a largement été décrite dans la littérature.<sup>50</sup> Différentes mises en forme de tels systèmes ont été rapportées : nanoparticules, films, cristaux, poudres microcristallines, etc., la formation de cristaux cœur-coquille a également été rapportée.

Le premier cas présenté est décrit par l'équipe de S. Kitagawa, par utilisation de deux réseaux cristallins iso-réticulaires MOF **A** (Zn) et MOF **B** (Cu) (*iso*-structuraux) pour la croissance épitaxiale (MOF **B**)@(MOF **A**) (*Figure 24*).<sup>90</sup>



*Figure 24 : Représentation schématique de l'assemblage d'ion métallique et de pilier organique pour la formation de MOF **A** (M = Zn) et MOF **B** (M = Cu) iso-structuraux (a) et photo d'un cristal cœur-coquille (MOF **B**)@(MOF **A**) formé pour ces systèmes iso-structuraux, par croissance épitaxiale (b).<sup>90</sup>*

La préparation d'un édifice de type cœur-coquille micrométrique (*Figure 24 b*), formé par croissance épitaxiale est démontrée. Ce cas présente une méthode de préparation originale dans le sens où celui-ci est préparé en synthèse « one-pot » contrairement aux exemples précédents, le facteur cinétique des deux systèmes cristallins permet de différencier la croissance et de former un germe de MOF **A** avant la zone cristalline, dite coquille, de composition MOF **B**. Cette approche fonctionne en raison de l'absence de cristallisation pour le système MOF **B**, sans présence de germes.

Ces travaux montrent également l'influence de la présence d'un cristal germe permettant d'induire la cristallisation d'une phase cristalline dont la phase de nucléation ne

semble pas suffisamment stable, puisque des cristaux de MOF **B** n'ont, à ce jour, pas pu être obtenus.

L'étude de l'organisation de ces systèmes cristallins de type cœur-coquille à l'interface est également développée : elle montre la présence d'une légère rotation ( $11,7^\circ$ ) à l'interface (MOF **A**)/(MOF **B**) permettant d'assurer une correspondance des paramètres de maille entre ces deux zones (*Figure 25*).

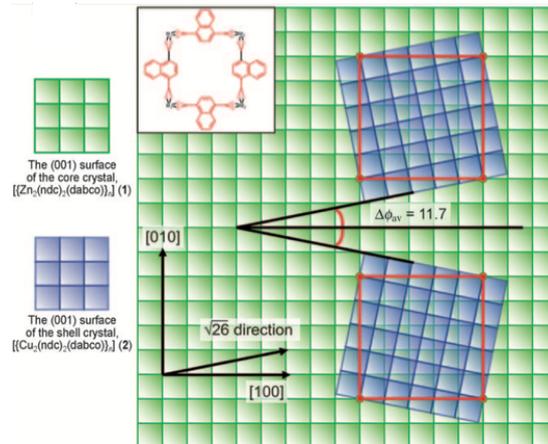


Figure 25 : Représentation schématique de l'arrangement structural à l'interface adopté pour la croissance de deux réseaux iso-structuraux assemblés par liaisons de coordination (bleu et vert).<sup>90</sup>

L'étude de la croissance épitaxiale pour un système cristallin analogue (un pilier différent) est reprise dans une seconde publication.<sup>91</sup> Ce groupe a mis à profit ce type de mise en forme pour plusieurs types de systèmes à base de liaisons de coordination et plus particulièrement en raison des propriétés de catalyse ou de séparation qu'ils peuvent présenter (nombreuses publications à ce sujet),<sup>92</sup> ces derniers seront repris lors de la présentation des systèmes cœur-coquille présentant des propriétés.

D'autres groupes ont également réalisé des travaux sur la superposition de couches monocristallines de MOFs,<sup>93-95</sup> par croissance épitaxiale de familles iso-structurales (caractérisées par la modification exclusive de l'ion métallique) de réseaux de coordination étendus, et l'obtention de cristaux cœur-coquille (MOF **C**)@(MOF **D**) (*Photo 3*). Dans les cas présentés, la préparation des cristaux de type cœur-coquille micrométriques est également réalisée par une méthode séquentielle, à partir d'un cristal germe. La préparation de cristaux cœur-coquille de seconde génération (trois couches monocristallines superposées épitaxialement), en trois étapes, est également décrite. Pour cela un cristal germe préformé est placé en solution, dans des conditions expérimentales permettant la croissance d'une zone coquille (par diffusion lente), il s'agit de la méthode commune à la formation des édifices cristallins de type cœur-coquille. Le cristal cœur-coquille, défini comme un monocristal, est à son tour placé dans des conditions de croissance cristalline d'une seconde

zone coquille. Ainsi, par répétition du processus, un cristal cœur-coquille de seconde génération est obtenu.<sup>93</sup>

La caractérisation par DRX sur monocristaux des édifices formés est reprise en 2010.<sup>94</sup>

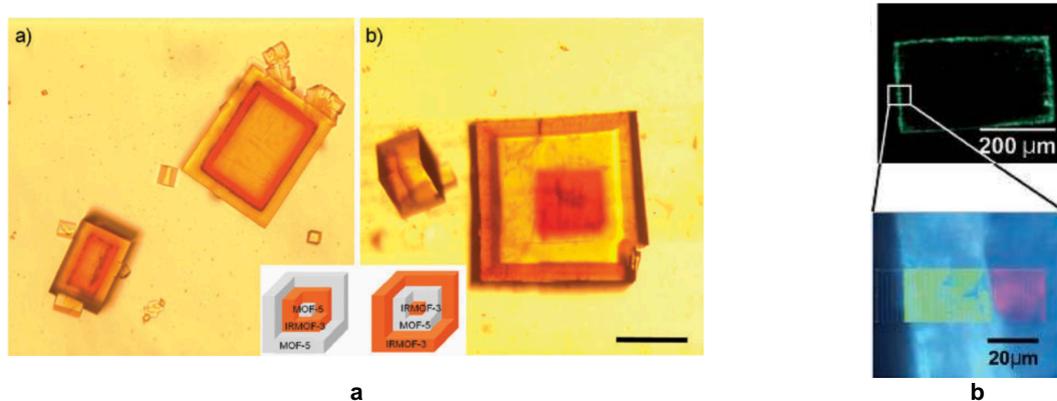


Photo 3 : Pour des familles de systèmes iso-structuraux assemblés par liaisons de coordination, cristaux cœur-coquille de seconde génération (a)<sup>93</sup> et cristal cœur-coquille de première génération avec zoom sur l'interface cœur-coquille où la coquille présente des propriétés de luminescence (b).<sup>92</sup>

Par comparaison des différents systèmes décrits, on remarque une variation de taille des entités cristallines cœur-coquille obtenues. En effet, les cristaux cœur-coquille à base de liaisons hydrogène sont généralement de taille millimétrique tandis que les entités formées par liaisons de coordination sont, au mieux de taille micrométrique. La différence de taille de ces deux cas peut être reliée à la réversibilité des liaisons les plus faibles qui permettent une stabilité thermodynamique plus grande. La flexibilité de ces liaisons et le caractère moins directionnel confère une plus grande stabilité thermodynamique à ces systèmes cristallins.

Nous nous intéressons par la suite à décrire les propriétés présentées par les cristaux cœur-coquille.

#### IV.C Propriétés des systèmes à base de cristaux cœur-coquille

L'ensemble des travaux présentés ci-dessus (systèmes à base de liaisons hydrogène et à base de liaisons de coordination) publiés par différents groupes depuis une dizaine d'années, ont permis le développement de différentes applications pour cette mise en forme.

##### IV.C.1 Propriétés de porosité et catalyse

Une des applications remarquables des systèmes iso-réticulaires est d'abord décrite par le groupe de Kitagawa, avec les MOFs, **poreux** par définition.<sup>96</sup> Un cristal cœur-coquille, résultant de l'assemblage de deux MOFs iso-réticulaires présentant des caractéristiques

différentes en ce qui concerne la porosité est présentée.<sup>97</sup> Cette combinaison conduit à un cristal cœur-coquille dont la coquille est caractérisée par une grande sélectivité, (diamètre des canaux faible) et le cœur présente une disponibilité importante pour l'accueil de molécules invitées. Les cristaux micrométriques, de type cœur-coquille, préparés par une méthode en deux étapes, croissance du germe puis croissance, en présence d'un germe, de la zone coquille (par diffusion lente) sont de taille micrométrique. La dimension de ces derniers est limitée en raison du type de liaisons utilisé, à savoir la liaison de coordination. Ces édifices cristallins sont caractérisés par synchrotron à RX en surface et à l'interface de deux zones cristallines de compositions différentes, montrant le caractère épitaxiale de la croissance cristalline.

Par la conception même et la mise en forme de MOFs, il est possible d'accéder à une grande sélectivité, une capacité de stockage et une accessibilité plus importantes et plus performantes (Figure 26). L'exemple donné ci-dessous traite de la sélectivité d'alcane de différentes tailles par le cœur alors qu'ils ne sont pas sélectionnés par la coquille.<sup>97</sup>

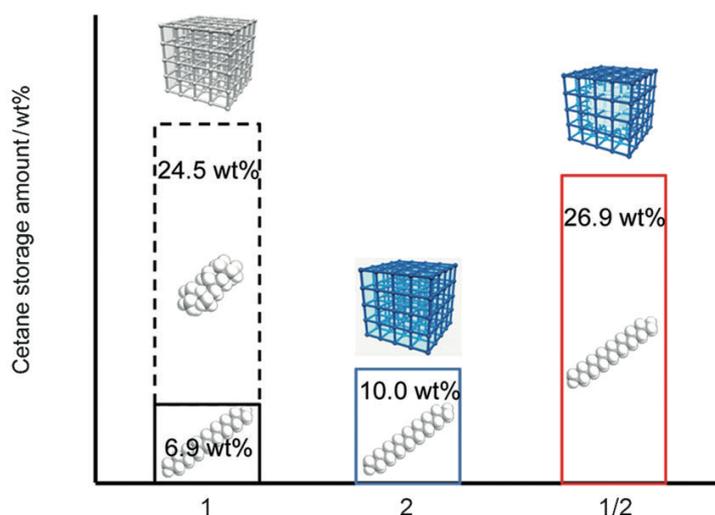


Figure 26 : Adsorption spécifique d'alcane de différentes taille, par des MOFs mis en forme de cristaux cœur coquille.<sup>97</sup>

Avec des systèmes analogues, d'autres exemples de cristaux cœur-coquille ont été décrits, afin d'augmenter la sélectivité, la stabilité et l'adsorption ainsi que la nature des molécules invitées, ou la polymérisation sélective de petites molécules.<sup>91</sup>

Cette fonctionnalisation constitue un premier exemple d'utilisation de la mise en forme de matériaux moléculaires cristallins, sous forme de cristaux cœur-coquille, qui permet de valider cette stratégie de mise en forme à l'échelle macroscopique. En effet, par la combinaison de différents systèmes cristallins, il est possible de préparer des entités à base de réseaux de coordination présentant plus que la simple addition de deux porosités distinctes apportées par les réseaux de coordination.

Un second exemple est fourni par des systèmes à base de liaisons de coordination de type MOFs, synthétisés dans le groupe du Prof. Rosi.<sup>98</sup> Il s'agit d'un cristal cœur-coquille dont le cœur est constitué d'une zone cristalline présentant une importante capacité de stockage mais une stabilité limitée. Celui-ci est encapsulé dans une coquille constituée d'une zone cristalline *iso*-structurale, plus stable *vis-à-vis* du solvant. (Figure 27). La méthode de synthèse, pour ces systèmes cristallins est, une fois encore, réalisée à partir d'un cristal germe placé dans une solution permettant la croissance, par diffusion lente, de la phase cristalline de composition différente pour aboutir à la préparation d'espèces micrométriques, partiellement recouvertes, de type cœur-coquille. On remarque ici, que la taille de ces cristaux correspond aux observations faites pour les systèmes formés par liaisons de coordination.

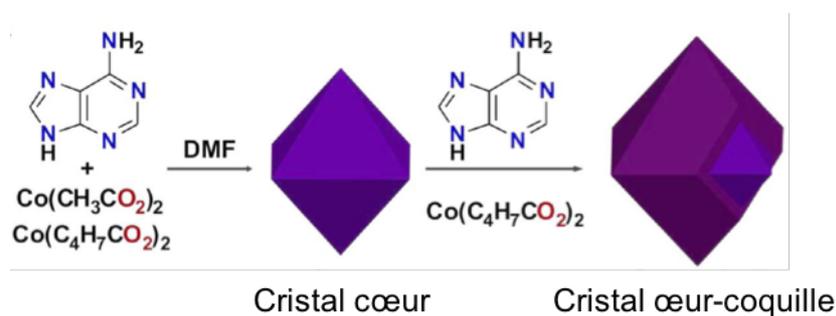


Figure 27 : Stratégie hiérarchique pour la préparation d'entités cristallines de type cœur-coquille.<sup>98</sup>

La caractérisation des architectures cristallines obtenues est faite par DRXP, montrant l'existence d'un seul réseau cristallin et confirme donc le caractère épitaxial de la croissance cristalline.

Les capacités d'adsorption de ces espèces cœur-coquille, différentes de celles des zones cristallines qui les composent, sont confirmées par une mesure d'adsorption de gaz ( $N_2$  et  $CO_2$ ). Cette stratégie est également adaptée à d'autres systèmes cristallins et montre généralement une plus grande capacité des espèces cœur-coquille à stocker des petites molécules ( $N_2$ ,  $H_2$  et  $CO_2$ ).<sup>99,100</sup>

#### IV.C.2 Propriétés magnétiques

Concernant les propriétés **magnétiques**, des exemples de mise en forme de nanoparticule de type cœur-coquille ont déjà été fournis. Il s'agit d'analogues des polymères de coordination tridimensionnels de type bleu de Prusse, étudiés par les groupes de Mallah,<sup>101,102</sup> Talham<sup>103</sup> et Yusuf<sup>100</sup> dont les propriétés magnétiques et photomagnétiques ont été décrites, mais ne seront pas reprises en détails ici. Pour les trois cas, la préparation des systèmes cristallins de type cœur-coquille est basée sur la méthode séquentielle décrite dans la littérature. Ces différents édifices sont tous caractérisés par MET.

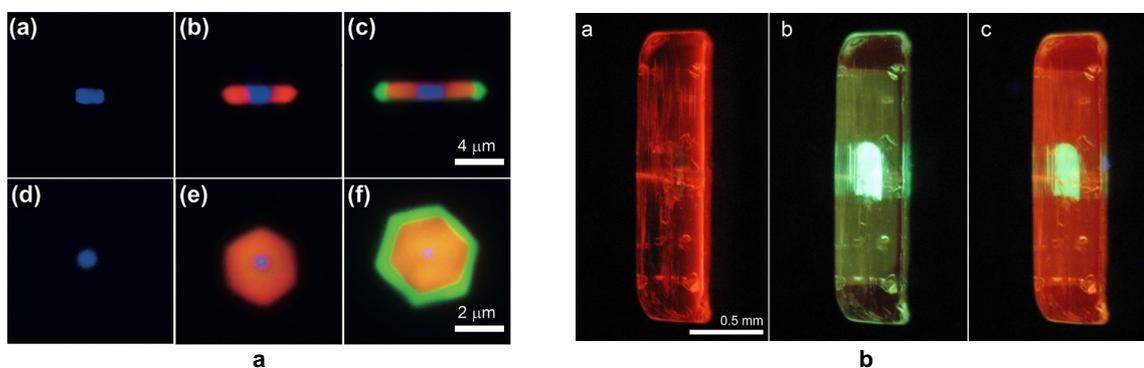
Il s'agit de nanoparticules de type cœur-coquille de taille nanométrique. Les différentes couches cristallines présentant des propriétés magnétiques différentes (dia-, para- ou ferromagnétique), leur interaction à l'interface entre deux couches cristallines sont analysées. L'effet de la lumière sur les propriétés magnétiques (dans certains cas) est également étudié.<sup>101–103</sup>

#### IV.C.3 Propriétés optiques

Concernant les propriétés **optiques**, des travaux récents ont été rapportés, liés aux propriétés de luminescence. Dans ce cas, il ne s'agit pas, comme dans les cas précédents, de composés de coordination présentant des structures étendues, mais de complexes de coordination isolés ou de composés assemblés par liaison hydrogène. Des familles de complexes de coordination isolés, à base de différents lanthanides ont été décrites : (i) des sels de lanthanides fluorés<sup>104</sup> (moins moléculaires) (*Photo 4 a*) et (ii) présentant des liaisons hydrogène faibles en raison de la présence de ligands organiques (*Photo 4 b*)<sup>105</sup>

Dans le cas des sels de lanthanides fluorés,<sup>104</sup> des cristaux de taille micrométrique ont pu être obtenus, par voie hydrothermale, à partir d'un germe. Le caractère épitaxial de cette croissance est justifié par MET. Ces édifices cristallins montrent des propriétés de luminescence différentes en fonction de la nature du lanthanide présent dans une couche cristalline (*Photo 4 a*). La dimension de ces cristaux est à mettre en parallèle avec les interactions régissant leur assemblage, à savoir la liaison ionique.

Dans le second cas à base de complexes de lanthanides,<sup>105</sup> il est possible d'obtenir des cristaux cœur-coquille de taille millimétrique, avec activation sélective de l'émission selon la « zone » du cristal cœur-coquille (en fonction de la nature de l'émission liée au lanthanide présent dans le complexe) (*Photo 4 b*). Ces édifices cristallins sont préparés par deux étapes de cristallisation successives et le caractère épitaxial de la croissance est confirmé par DRX sur différentes zones du cristal cœur-coquille formé.



*Photo 4 : Systèmes cristallins à base de complexes de lanthanides, sous la forme de cristaux cœur-coquille et présentant des propriétés de luminescence, observées par MET (a).<sup>104</sup> Complexes de coordination assemblés par liaisons hydrogène, observés par microscopie optique pour différentes longueurs d'onde d'excitations (b).<sup>105</sup>*

Les travaux présentés jusqu'ici, concernant des polymères de coordination, des sels ioniques et des complexes de coordination, confirment l'intérêt lié à la mise en forme de la matière cristalline sous forme de cristaux cœur-coquille pour diverses applications : propriétés de porosité (stockage, séparation, catalyse), magnétiques et optiques. Ces architectures particulières présentent un réel intérêt et une réelle attractivité par rapport aux propriétés des composés cristallins présentant un seul constituant. Ces différents travaux présentés ici confirment l'intérêt du développement de nouvelles stratégies permettant la mise en forme de la matière cristalline.

Enfin, avant de présenter le projet de recherche de ce travail lié à la mise en forme de la matière cristalline, et la formation de réseaux de cristaux, nous souhaitons faire le point, à partir de la littérature, concernant cette mise en forme qui a, jusque-là été très peu exploitée.

#### IV.D Stratégie pour la formation de réseaux de cristaux

À l'exception des cristaux de type cœur-coquille, la littérature montre peu d'exemples d'organisation des cristaux moléculaires macroscopiques. Une amorce d'exemple concerne des composés issus de la chimie du solide : très récemment, des travaux ont été publiés, présentant l'obtention de cristaux d'oxyde de Béryllium ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) de grande taille (une dizaine de centimètres), par croissance épitaxiale à partir de deux cristaux germes, par méthode hydrothermale.<sup>106</sup> Cette méthode permet l'obtention d'une seule espèce monocristalline à partir de deux surfaces cristallines germes préalablement alignées et en contact avant la phase de croissance cristalline. Bien que la composition des composés cristallins germes et de croissance soient identiques, la caractérisation des édifices formés montre la présence de défauts dans la zone de contact entre les deux germes. Une observation par MET à haute résolution a permis de mettre en évidence la présence de différents domaines (caractérisés par une orientation structurale propre) séparés par une interface amorphe (*Figure 28*).

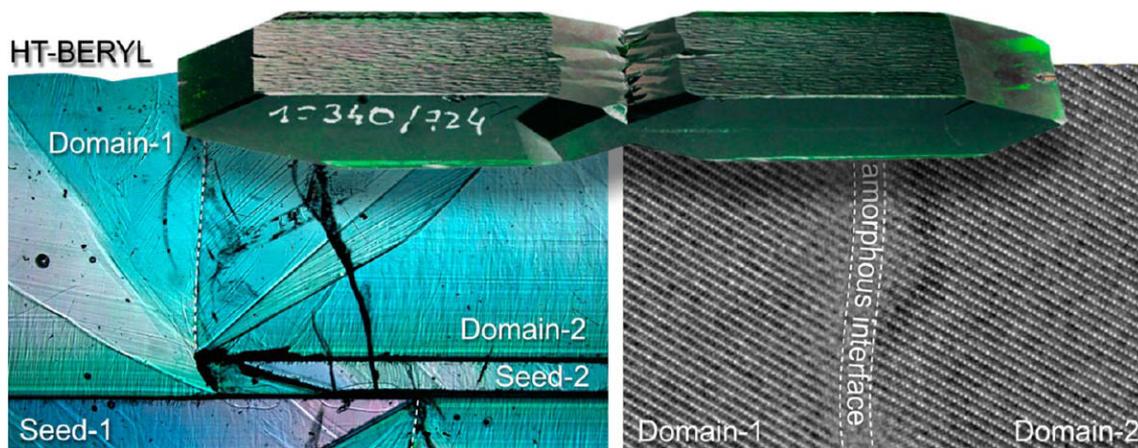


Figure 28 : Cristal d'émeraude formé à partir de deux surfaces germes de même composition (haut) et caractérisation de l'interface par méthode optique (gauche) et par MET de haute résolution (droite) mettant en évidence les différents domaines observés lors de la « soudure ».<sup>106</sup>

La formation et la caractérisation de ces édifices permettent de montrer la préparation de cristaux d'émeraude (oxydes). Ces derniers sont cependant caractérisés par la présence d'interfaces amorphes (Figure 28, image MET), comme ce que l'on observe dans les phases de soudure métalliques, séparant des domaines cristallins non alignés. Un phénomène d'auto-alignement des cristaux germes a également pu être observé lors de la croissance de la phase cristalline englobant les cristaux germes.<sup>106</sup>

Cet exemple de mise en forme de cristaux en réseaux de cristaux, relevant du domaine des oxydes métalliques, est cependant lié à notre projet pour ce qui est de l'organisation de cristaux moléculaires en réseaux de cristaux. Par l'emploi de systèmes plus flexibles, définis par liaisons hydrogène par exemple, une correction de l'arrangement et donc une continuité structurale entre les différentes zones est possible. Celle-ci est démontrée dans la partie résultat (Chapitre 3).

## V Objectifs du projet

Dans le domaine des matériaux applicatifs, parmi les défis actuels, la conception et la fabrication de matériaux structurellement organisés et hiérarchisés est un point important. Par une approche moléculaire, cet objectif est accessible par une stratégie de construction « bottom-up » par auto assemblage et auto-organisation de différents composants moléculaires.

Nous souhaitons ici accéder à un **niveau d'organisation macroscopique et proposer une étude sur l'organisation de la matière cristalline moléculaire** (Figure 29), pour aller encore plus loin dans le contrôle de l'organisation de la matière, en s'appuyant sur des concepts de la chimie supramoléculaire et de la tectonique moléculaire.

## Niveaux d'organisation

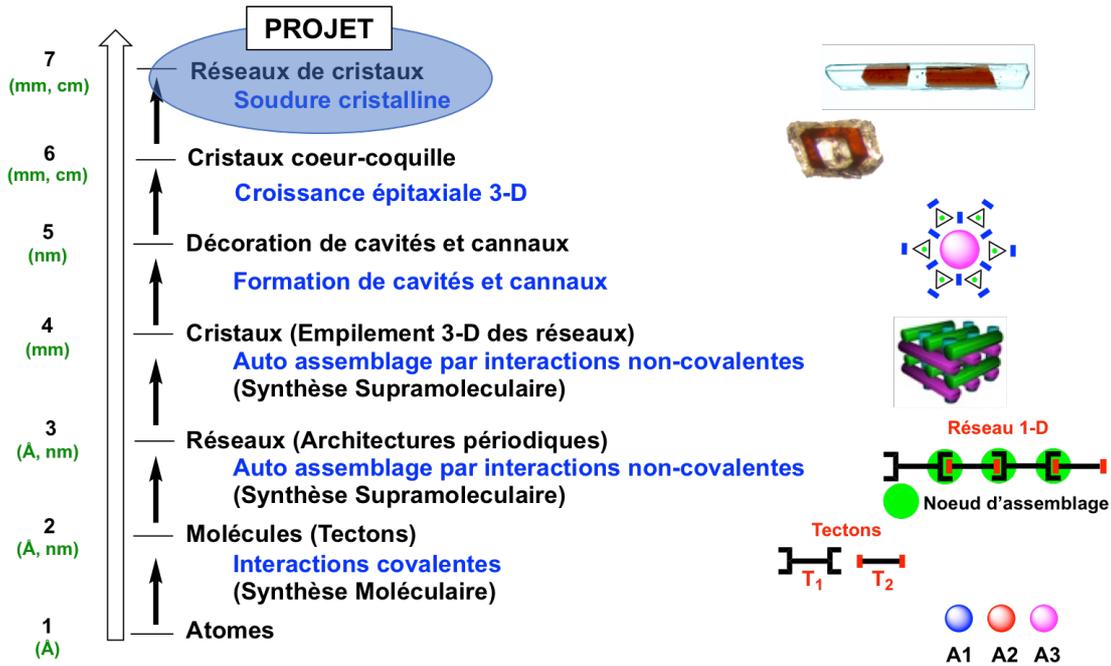


Figure 29 : Représentation schématique des différents niveaux d'organisation définis par un contrôle des interactions intermoléculaires et positionnement du projet dans ce dernier.

Le contrôle de l'organisation de la matière cristalline permet d'influencer la matière depuis l'échelle moléculaire jusqu'à la formation de cristaux macroscopiques (Figure 29, étapes 1 à 5). Les travaux réalisés dans ce travail consistent à organiser la matière à une échelle macroscopique (Figure 29, étape 6 et 7). Notre objectif est donc de proposer de nouvelles mises en forme de matériaux moléculaires cristallins : la formation de cristaux moléculaires de type **cristaux cœur-coquille** et la **soudure cristalline**.

En se basant sur les précédents travaux développés au laboratoire, portant sur la préparation de cristaux de type cœur-coquille (« cristaux de cristaux ») formés par croissance épitaxiale de zones cristallines *iso*-structurales, le développement de cette nouvelle stratégie peut être entrepris, à l'aide de différentes familles de systèmes cristallins moléculaires *iso*-structuraux.

Pour la formation de réseaux de cristaux par soudure cristalline (Figure 29, étape 7) et donc le passage de deux cristaux distincts, séparés par une distance donnée, à une seule entité cristalline, la croissance épitaxiale sera étudiée. Celle-ci, dans des conditions expérimentales précises, permet la connexion d'entités cristallines, *iso*-structurales, en un réseau de cristaux monocristallin (Figure 30). Il s'agit donc d'une soudure dans le sens où l'on assemble deux entités en une seule.

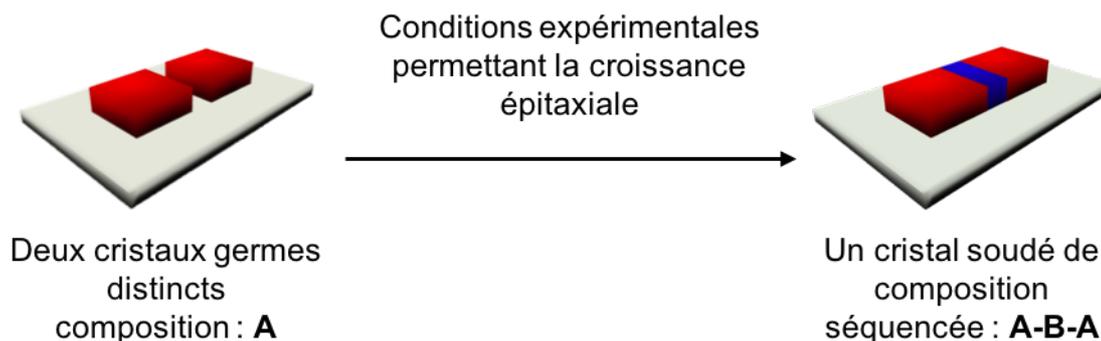


Figure 30 : Représentation schématique d'une soudure de deux cristaux **A** par une zone cristalline **B** pour la formation d'une soudure **A-B-A**.

Par rapport à une soudure mécanique classique, la soudure cristalline est réalisée dans des conditions de température douces, celle-ci se fait donc sans changement de phase et la structure interne des composants de départ est conservée (et même prolongée) afin de définir une unique entité monocristalline. La formation d'une phase amorphe à l'interface est donc écartée.

La stratégie proposée est centrée sur la croissance épitaxiale tridimensionnelle d'une zone cristalline *iso*-structurale à partir de cristaux moléculaires *iso*-structuraux préformés. Ce type d'architecture cristallines, auto-assemblées par une stratégie de construction hiérarchisée, est susceptible de mener à l'élaboration de systèmes complexes montrant de nouvelles propriétés.

Pour atteindre nos objectifs, la première étape consiste en la préparation de différentes séries de cristaux *iso*-structuraux moléculaires, formées par liaisons hydrogène et susceptible d'être candidates à l'étude de la croissance épitaxiale. Ce premier point est développé dans le *Chapitre 2*. Les tests de croissance épitaxiale et de formation d'entités cristallines organisées et soudées sont réalisés à partir des familles cristallines présentées au *Chapitre 3*. Enfin, un quatrième chapitre présente les travaux réalisés, à partir de réseaux formés par liaisons de coordination, appliqués à la croissance épitaxiale tridimensionnelle.

## VI Références bibliographiques

1. J.-M. Lehn, *Angew. Chem.*, **1988**, *100*, 91.
2. J.-P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, n/a.
3. J.-M. Lehn, "Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives", **1995**, VCH: Weinheim, Germany.
4. J. W. Steed and J. L. Atwood, Wiley: Supramolecular Chemistry, 2nd Edition, <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0470512342.html>.
5. J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **2002**, *99*, 4763.
6. S. Mann, *Nature*, **1993**, *365*, 499.
7. P. K. Coughlin, J. C. Dewan, S. J. Lippard, E. Watanabe, and J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 265.
8. C. M. Drain, K. C. Russell, and J.-M. Lehn, *Chem. Commun.*, **1996**, 337.
9. S. G. Gregory, K. F. Barlow, K. E. McLay, R. Kaul, D. Swarbreck, A. Dunham, C. E. Scott, K. L. Howe, K. Woodfine, C. C. A. Spencer, M. C. Jones, C. Gillson, S. Searle, Y. Zhou, F. Kokocinski, L. McDonald, R. Evans, K. Phillips, A. Atkinson, R. Cooper, C. Jones, R. E. Hall, T. D. Andrews, C. Lloyd, R. Ainscough, J. P. Almeida, K. D. Ambrose, F. Anderson, R. W. Andrew, R. I. S. Ashwell, K. Aubin, A. K. Babbage, C. L. Bagguley, J. Bailey, H. Beasley, G. Bethel, C. P. Bird, S. Bray-Allen, J. Y. Brown, A. J. Brown, D. Buckley, J. Burton, J. Bye, C. Carder, J. C. Chapman, S. Y. Clark, G. Clarke, C. Clee, V. Cobley, R. E. Collier, N. Corby, G. J. Coville, J. Davies, R. Deadman, M. Dunn, M. Earthrowl, A. G. Ellington, H. Errington, A. Frankish, J. Frankland, L. French, P. Garner, J. Garnett, L. Gay, M. R. J. Ghori, R. Gibson, L. M. Gilby, W. Gillett, R. J. Glithero, D. V. Grafham, C. Griffiths, S. Griffiths-Jones, R. Grocock, S. Hammond, E. S. I. Harrison, E. Hart, E. Haugen, P. D. Heath, S. Holmes, K. Holt, P. J. Howden, A. R. Hunt, S. E. Hunt, G. Hunter, J. Isherwood, R. James, C. Johnson, D. Johnson, A. Joy, M. Kay, J. K. Kershaw, M. Kibukawa, A. M. Kimberley, A. King, A. J. Knights, H. Lad, G. Laird, S. Lawlor, D. A. Leongamornlert, D. M. Lloyd, J. Loveland, J. Lovell, M. J. Lush, R. Lyne, S. Martin, M. Mashreghi-Mohammadi, L. Matthews, N. S. W. Matthews, S. McLaren, S. Milne, S. Mistry, M. J. F. Moore, T. Nickerson, C. N. O'Dell, K. Oliver, A. Palmeiri, S. A. Palmer, A. Parker, D. Patel, A. V. Pearce, A. I. Peck, S. Pelan, K. Phelps, B. J. Phillimore, R. Plumb, J. Rajan, C. Raymond, G. Rouse, C. Saenphimmachak, H. K. Sehra, E. Sheridan, R. Shownkeen, S. Sims, C. D. Skuce, M. Smith, C. Steward, S. Subramanian, N. Sycamore, A. Tracey, A. Tromans, Z. Van Helmond, M. Wall, J. M. Wallis, S. White, S. L. Whitehead, J. E. Wilkinson, D. L. Willey, H. Williams, L. Wilming, P. W. Wray, Z. Wu, A. Coulson, M. Vaudin, J. E. Sulston, R. Durbin, T. Hubbard, R. Wooster, I. Dunham, N. P. Carter, G. McVean, M. T. Ross, J. Harrow, M. V. Olson, S. Beck, J. Rogers, and D. R. Bentley, *Nature*, **2006**, *441*, 315.
10. A. Sygula, F. R. Fronczek, R. Sygula, P. W. Rabideau, and M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 3842.
11. A. K. Geim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 6966.
12. Y. Diskin-Posner and I. Goldberg, *New J. Chem.*, **2001**, *25*, 899.

13. C. Sanchez, G. J. D. A. A. Soler-Illia, F. Ribot, and D. Grosso, *Comptes Rendus Chim.*, **2003**, 6, 1131.
14. D. Limón, C. Jiménez-Newman, M. Rodrigues, A. González-Campo, D. B. Amabilino, A. C. Calpena, and L. Pérez-García, *ChemistryOpen*, **2017**, 6, 585.
15. M. Simard, D. Su, and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
16. M. W. Hosseini, *CrystEngComm*, **2004**, 6, 318.
17. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **1991**, 254, 1312.
18. J. S. Lindsey, *New J. Chem.*, **1991**, 15, 153.
19. P. Larpent, A. Jouaiti, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4468.
20. P. Dechambenoit, "Tectonique moléculaire : fonctionnalisation de briques cationiques pour l'élaboration d'architectures auto-assemblées aux propriétés modulables" Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, **2008**.
21. S. Ferlay and M. W. Hosseini, *Functional Supramolecular Architectures: For Organic Electronics and Nanotechnology*, ed. P. Samori and F. Cacialli, Wiley-VCH, **2010**.
22. G. Brand, M. W. Hosseini, R. Ruppert, A. De Cian, J. Fischer, and N. Kyritsakas, **1995**, 19, 9.
23. O. Félix, M. W. Hosseini, A. D. Cian, and J. Fischer, *Chem. Commun.*, **2000**, 281.
24. O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, and J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1755.
25. M. W. Hosseini, R. Ruppert, P. Schaeffer, A. D. Cian, N. Kyritsakas, and J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2135.
26. S. Subramanian and M. J. Zaworotko, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 357.
27. G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2311.
28. D. S. Lawrence, T. Jiang, and M. Levett, *Chem Rev*, **1995**, 95, 2229.
29. D. Philp and J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1154.
30. O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3747.
31. B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3606.
32. S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 1460.
33. G. F. Swiegers and T. J. Malefetse, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3483.
34. B. Moulton and M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629.
35. W. M. Latimer and W. H. Rodebush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, 1419.
36. L. Pauling and M. Delbrück, *Science*, **1940**, 92, 77.
37. G. C. Pimentel and A. L. McClellan, "*The hydrogen bond*", **1960**, Freeman W. H., San Francisco, CA.
38. L. Pauling, "*The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*", **1960**, Cornell University Press.
39. S. N. Vinogradov and R. H. Linell, "*Hydrogen Bonding*", **1971**, Van Nostrand Reinhold, New York.
40. G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 441.
41. T. Steiner, *Chem. Commun.*, **1997**, 727.
42. C. B. Aakeröy and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, 22, 397.
43. G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 11209.

44. S. Ferlay and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2004**, 788.
45. P. Dechambenoit, S. Ferlay, and M. W. Hosseini, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 2310.
46. M. D. Ward, *Chem. Commun.*, **2005**, 5838.
47. A. Werner, *J Chem Soc*, **1895**, 9, 382.
48. J. Amiel and J.-P. Scharff, Composés de coordination, Encyclopædia Universalis.
49. F. Basolo, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 100, 47.
50. H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **1999**, 402, 276.
51. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, **1966**, 1711.
52. H.-J. Son, S. Jin, S. Patwardhan, S. J. Wezenberg, N. C. Jeong, M. So, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, G. C. Schatz, R. Q. Snurr, O. K. Farha, G. P. Wiederrecht, and J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 862.
53. O. Kahn, “*Molecular magnetism, VCH: New York*”, **1993**, NY.
54. C. H. Hendon, D. Tiana, and A. Walsh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 13120.
55. H. He, F. Sun, B. Aguila, J. A. Perman, S. Ma, and G. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 15240.
56. J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477.
57. L. J. Murray, M. Dincă, and J. R. Long, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1294.
58. J. D. Dunitz, *Chem. Commun.*, **2003**, 0, 545.
59. J. D. Dunitz and A. Gavezzotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1766.
60. J. T. A. Jones, T. Hasell, X. Wu, J. Bacsá, K. E. Jelfs, M. Schmidtman, S. Y. Chong, D. J. Adams, A. Trewin, F. Schiffman, F. Cora, B. Slater, A. Steiner, G. M. Day, and A. I. Cooper, *Nature*, **2011**, 474, 367.
61. M. S. Vezie, S. Few, I. Meager, G. Pieridou, B. Dörling, R. S. Ashraf, A. R. Goñi, H. Bronstein, I. McCulloch, S. C. Hayes, M. Campoy-Quiles, and J. Nelson, *Nat. Mater.*, **2016**, 15, 746.
62. R.-J. (1743-1822) Haüy, “*Essai d’une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées / par M. l’abbé Haüy,...*”, **1784**, Gogué et Née de La Rochelle, Paris.
63. A. Bravais, “*Etudes cristallographiques*”, **1866**, Gauthier-Vilars, Paris.
64. W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci.*, **1913**, 89, 248.
65. F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin, *Cristallisation - Aspects théoriques, Techniques de l’ingénieur*, **2015**.
66. R. Boistelle and J. P. Astier, *J. Cryst. Growth*, **1988**, 90, 14.
67. N. K. Duggirala, M. L. Perry, Ö. Almarsson, and M. J. Zaworotko, *Chem Commun*, **2016**, 52, 640.
68. R. Bharathikannan, A. Chandramohan, M. A. Kandhaswamy, J. Chandrasekaran, R. Renganathan, and V. Kandavelu, *Cryst. Res. Technol.*, **2008**, 43, 683.
69. A. M. Munshi, D. L. Dheeraj, V. T. Fauske, D.-C. Kim, A. T. J. van Helvoort, B.-O. Fimland, and H. Weman, *Nano Lett.*, **2012**, 12, 4570.
70. A. Gozar, G. Logvenov, L. F. Kourkoutis, A. T. Bollinger, L. A. Giannuzzi, D. A. Muller, and I. Bozovic, *Nature*, **2008**, 455, 782.

71. F. Baiutti, G. Logvenov, G. Gregori, G. Cristiani, Y. Wang, W. Sigle, P. A. van Aken, and J. Maier, *Nat. Commun.*, **2015**, 6.
72. W. G. Zeier, A. Zevalkink, Z. M. Gibbs, G. Hautier, M. G. Kanatzidis, and G. J. Snyder, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 6826.
73. A. I. Kitaigorodsky, "Physical Chemistry", **1973**, Vol. 29, Academic, New York, 572.
74. A. I. Kitaigorodsky, *Springer-Verl. Berl.*, **1984**.
75. D. Braga, G. Cojazzi, D. Paolucci, and F. Grepioni, *Chem. Commun.*, **2001**, 803.
76. K. Sada, K. Inoue, T. Tanaka, A. Epergyes, A. Tanaka, N. Tohnai, A. Matsumoto, and M. Miyata, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 7059.
77. F. H. Herbstein, **2005**, Oxford.
78. P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2009**, 1559.
79. J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, and J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 11692.
80. G. R. Desiraju and G. W. Parshall, "Crystal engineering: the design of organic solids", **1989**, Elsevier, New York.
81. M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 120.
82. E. F. Brès, S. Ferlay, P. Dechambenoit, H. Leroux, M. W. Hosseini, and S. Reyntjens, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1559.
83. H.-X. Zhao, Q. Zou, S.-K. Sun, C. Yu, X. Zhang, R.-J. Li, and Y.-Y. Fu, *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 5294.
84. L.-C. Ho, C.-H. Hsu, C.-M. Ou, C.-W. Wang, T.-P. Liu, L.-P. Hwang, Y.-Y. Lin, and H.-T. Chang, *Biomaterials*, **2015**, 37, 436.
85. J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller, and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6613.
86. S. J. Bonafede and M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7853.
87. T.-J. M. Luo, J. C. MacDonald, and G. T. R. Palmore, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4916.
88. B. K. Olmsted, S. Ferlay, P. Dechambenoit, M. W. Hosseini, and M. D. Ward, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9, 2841.
89. R. McNeil and P. J. Paukstelis, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, n/a.
90. S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakata, S. Shimomura, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 1766.
91. S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2009**, 5097.
92. K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 8057.
93. K. Koh, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, *Chem. Commun.*, **2009**, 6162.
94. Y. Yoo and H.-K. Jeong, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 1283.
95. J. Zhang, T. Zhang, K. Xiao, S. Cheng, G. Qian, Y. Wang, and Y. Feng, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, 16, 6494.

- 
96. O. Shekhah, K. Hirai, H. Wang, H. Uehara, M. Kondo, S. Diring, D. Zacher, R. A. Fischer, O. Sakata, S. Kitagawa, S. Furukawa, and C. Wöll, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 4954.
  97. K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, M. Meilikhov, Y. Sakata, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6472.
  98. T. Li, J. E. Sullivan, and N. L. Rosi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 9984.
  99. X. Song, T. K. Kim, H. Kim, D. Kim, S. Jeong, H. R. Moon, and M. S. Lah, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 3065.
  100. P. Bhatt, S. Banerjee, S. Anwar, M. D. Mukadam, S. S. Meena, and S. M. Yusuf, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, 6, 17579.
  101. L. Catala, D. Brinzei, Y. Prado, A. Gloter, O. Stéphan, G. Rogez, and T. Mallah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 183.
  102. N. Dia, L. Lisnard, Y. Prado, A. Gloter, O. Stéphan, F. Brisset, H. Hafez, Z. Saad, C. Mathonière, L. Catala, and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2013**, 52, 10264.
  103. M. F. Dumont, E. S. Knowles, A. Guet, D. M. Pajerowski, A. Gomez, S. W. Kycia, M. W. Meisel, and D. R. Talham, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 4295.
  104. Y. Zhang, L. Huang, and X. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 5718.
  105. C. M. Balogh, L. Veyre, G. Pilet, C. Charles, L. Viriot, C. Andraud, C. Thieuleux, F. Riobé, and O. Maury, *Chem. Eur. J.*, **2017**, 23, 1784.
  106. V. G. Thomas, N. Daneu, A. Rečnik, D. A. Fursenko, S. P. Demin, S. P. Belinsky, and P. N. Gavryushkin, *Cryst. Growth Des.*, **2017**, 17, 763.

Chapitre 2: Des tectons vers les  
réseaux cristallins assemblés par  
liaisons hydrogène



## I Objectifs et stratégies

La *tectonique moléculaire*<sup>1-3</sup> définit les briques de construction moléculaires (tectons) comme des éléments permettant la formation de réseaux cristallins auto-assemblés (*Chapitre 1, § II*).<sup>4</sup> Les caractéristiques moléculaires des tectons (géométrie, densité électronique et localisation de site d'interaction) permettent en principe de contrôler la nature et le nombre d'interactions mises en jeu au cours de processus d'auto-assemblage.<sup>5,6</sup> En effet, comme déjà mentionné, la nature et la répartition des sites de reconnaissance au niveau des tectons complémentaires permettent de programmer la dimensionnalité (mono-, bi- ou tridimensionnel) des réseaux infinis périodiques similaires générés par des processus itératifs à partir de tectons différents.<sup>7</sup>

Comme il a été démontré au laboratoire, la formation de réseaux moléculaires similaires à base de liaisons hydrogène<sup>8</sup> par des tectons appropriés, proches en terme de structure et de charge permet l'étude de la croissance épitaxiale.<sup>9-11</sup> En se basant sur ces travaux, de nouvelles familles de réseaux cristallins *iso*-structuraux, qui vont être utilisées par la suite, ont pu être préparées. Elles sont décrites dans ce premier chapitre.

Les résultats présentés démontrent la possibilité de constituer des séries (familles) de cristaux *iso*-structuraux possédants des métriques proches. La première partie des résultats décrit les différents tectons donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène. La description de réseaux moléculaires formés par auto-assemblage de briques de construction complémentaires fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre, dans certains cas des solutions solides seront également reportées.

## II Présentation des tectons utilisés

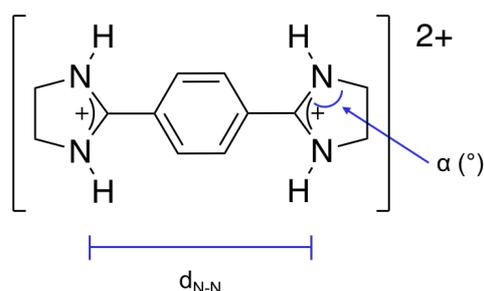
Comme mentionné dans le premier chapitre, pour la *tectonique moléculaire*, un tecton est défini comme une brique moléculaire de construction caractérisée par la présence de sites d'interaction conduisant, par des processus itératifs de reconnaissance, à la formation de réseaux périodiques à l'état cristallin. Il est possible, par la conception des tectons et imposition de type d'interactions, de former des réseaux cristallins avec un certain contrôle de leur dimensionnalité et géométrie.

Dans cette première partie, des tectons conduisant à la formation des réseaux à base de liaisons hydrogène sont présentés. Ils sont décrits en deux groupes, en fonction de leurs sites de reconnaissance, *i.e.* donneurs ou accepteurs de liaisons hydrogène.

## II.A Tectons donneurs de liaisons hydrogène

### II.A.1 Tecton bis-amidinium BADbenzC2<sup>2+</sup> = 1<sup>2+</sup>

Le premier dication présenté, donneur de liaisons hydrogène, est de type bis-amidinium, ayant pour formule brute [C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> (*Figure 1*). Selon la nomenclature définie précédemment (*Chapitre 1, § II.A*), ce dication est appelé BADbenzC2 et noté 1<sup>2+</sup> pour des raisons de simplification d'écriture. Ce dication symétrique est doté de deux groupements « amidinium », formant ainsi l'espèce dicationique capable de donner quatre liaisons hydrogène. Ce tecton est susceptible de former des liaisons hydrogène dans un mode de reconnaissance de type bis-dihapto.<sup>12</sup> La synthèse du sel 1.2Cl est effectuée au laboratoire, il s'agit d'une réaction de condensation de deux équivalents de 1,2-diaminoéthane sur le 1,4-dicyanobenzène en présence de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (*Annexes, § II.A*).<sup>13,14</sup> Le dication se présente sous la forme d'un solide cristallin jaune, soluble dans H<sub>2</sub>O.



*Figure 1 : Formule semi-développée du dication 1<sup>2+</sup>.*

Ce dication est caractérisé par deux fonctions amidinium espacées par un groupement benzénique rigide (distance entre les deux cycles  $d_{N-N} \approx 7,204$  Å) et dont l'orientation des atomes d'hydrogène est fixée par la taille du cycle (angle  $\alpha \approx 111^\circ$ , cycle à 5) (*Annexes, Tableaux 1 et 3*). Les deux charges positives délocalisées, portées par ce dication permettent des interactions charge-charge avec un accepteur de liaisons hydrogène anionique par CAHB (*Chapitre 1, § II.B.1*).

### II.A.2 Tecton bis-amidinium BADbenzC3<sup>2+</sup> = 2<sup>2+</sup>

Un second dication de type bis-amidinium (BADbenzC3, noté 2<sup>2+</sup>) est présenté ci-dessous (*Figure 2*). Ce dernier fut impliqué dans différents réseaux lors de travaux antérieurs, reportés par le laboratoire.<sup>15,16</sup> La synthèse du sel 2.2Cl est réalisée par condensation de deux équivalents de 1,3-diaminopropane sur le dicyanobenzène, en présence de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (*Annexes, § II.B*), ce sel est soluble dans l'eau.

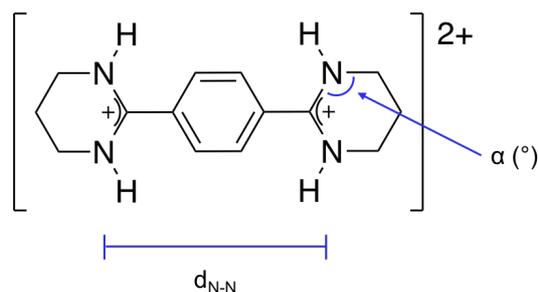


Figure 2 : Formule semi-développée du dication  $2^{2+}$ .

Le dication  $2^{2+}$  (Figure 2) est semblable au précédent ( $1^{2+}$ ) sa formule brute est  $[C_{14}H_{20}N_4]^{2+}$ . Il est lui aussi quatre fois donneur de liaisons hydrogène.  $1^{2+}$  et  $2^{2+}$  présentent le même connecteur  $S_1$  entre les groupements amidinium : ainsi pour  $2^{2+}$ , la distance entre les deux fonctions amidinium est  $d_{N-N} \approx 7,123$  Å. La différence avec  $1^{2+}$  est due à l'orientation induite par la nature du cycle (angle  $\alpha \approx 123^\circ$  pour  $2^{2+}$ , cycle à 6) (Annexes, Tableaux 5, 7 et 9). Comme dans le cas précédent, pour  $2^{2+}$ , la présence de charges permet la formation de liaisons hydrogène assistées par charges.

### II.A.3 Tecton bis-amidinium BadbenzC3OH $^{2+} = 3^{2+}$

Un troisième tecton donneur de liaison hydrogène noté  $3^{2+}$ , est BADbenzC3OH $^{2+}$  (Figure 3). Ce tecton, sous la forme de  $3.2Cl$ , est synthétisé par une méthode analogue à celle décrite pour les tectons  $1^{2+}$  et  $2^{2+}$ . Il s'agit de la condensation de deux équivalents de 1,3-diamino-2-propanol sur le 1,4-dicyanobenzène en présence de  $P_2S_5$ .<sup>17</sup> Cette réaction permet de former le sel  $3.2Cl$ , soluble dans  $H_2O$ .<sup>15</sup>

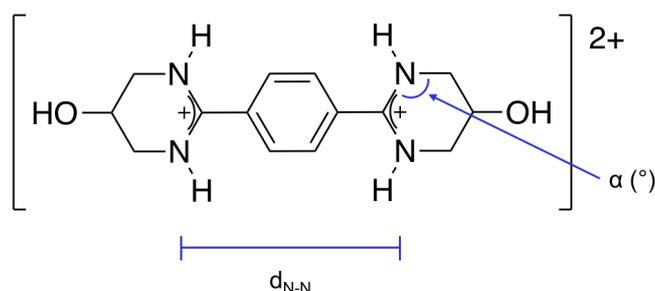


Figure 3 : Formule semi-développée du dication  $3^{2+}$ .

$3^{2+}$  se différencie de  $2^{2+}$  par la présence de deux groupements hydroxyl en position 4 des fonctions amidinium : sa formule brute est donc  $[C_{14}H_{20}N_4O_2]^{2+}$ . Ce dication est six fois donneur de liaisons hydrogène, quatre fois par les deux groupements amidinium (CAHB) et deux fois par les fonctions hydroxyle. Comme pour  $1^{2+}$  et  $2^{2+}$ , le connecteur est un benzyle et la distance entre les groupements amidinium est similaire à celle observée pour  $2^{2+}$  ;  $d_{N-N} \approx 7,028$  Å. L'orientation de la liaison hydrogène susceptible d'être formée par les fonctions amidinium est comparable à celle observée pour  $2^{2+}$  :  $\alpha \approx 122^\circ$  (Annexes, § III.G.1). Protoné, ce dication est porteur de deux charges positives qui permettent la combinaison des liaisons

hydrogène, susceptibles d'être formées par les fonctions amidinium, avec des interactions électrostatiques.

## II.B Tectons accepteurs de liaisons hydrogène

En plus des cyanométallates, deux familles de métallatectons anioniques  $[ML_2]^{2-}$  et  $[ML_2]^{4-}$  utilisées lors de ce travail sont présentées dans la suite de ce travail. Ces métallatectons sont basés sur la présence d'une entité de type pyridine coordonnée à l'ion métallique octaédrique  $M^{II}$ . Ces métallatectons anioniques sont préparés en une seule étape (synthèse « one-pot ») et présentent une grande stabilité thermodynamique et cinétique.

### II.B.1 Métallatecton $[ML_2]^{2-}$

Un premier métallatecton dianionique a précédemment été décrit dans la littérature.<sup>11,18</sup> Il est formé par liaisons de coordination entre un cation métallique de la famille des métaux de transitions de la première série au degré d'oxydation (II) ( $M^{II}$ , sous forme de sels métalliques de type chlorure hexahydraté ;  $M^{II}Cl_2 \cdot (H_2O)_6$ ) et deux équivalents d'un ligand triacide (2,4,6-pyridine tri-carboxylique acide, noté L), déprotoné deux fois (pKa des acides en ortho = 1, en para = 1,8).

La coordination de deux ligands L, dans les conditions décrites, avec un métal de transition de la première série, s'effectue par un mode tridentate par l'azote et les fonctions carboxylates (position 2 et 6 de la pyridine). L'espèce octaédrique ainsi formée,  $[ML_2]^{2-}$ , est porteuse de quatre fonctions carboxylates et de deux fonctions de type acide carboxylique en position 4 des groupements pyridine (Figure 4).

Le ligand L est synthétisé au laboratoire par oxydation de la triméthylpyridine,<sup>17</sup> la forme protonée de l'acide se présente sous la forme d'un solide blanc. La solubilité dans  $H_2O$  de la forme déprotonée est mise à profit pour la formation des cristaux (Annexes, structures 1 à 4).

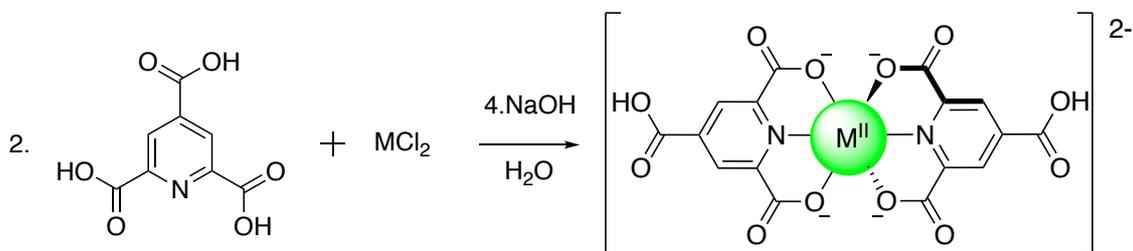


Figure 4 : Schéma réactionnel correspondant à la préparation du métallatecton  $[ML_2]^{2-}$  à partir du ligand 2,4,6-pyridine tri-carboxylique acide (L) et un métal de transition M.

L'unité de construction ainsi formée est porteuse de quatre charges négatives par les fonctions carboxylate et deux charges positives sur l'ion métallique pour une charge globale de -2. Les groupements carboxylates de  $[ML_2]^{2-}$  sont des sites accepteurs de liaisons

hydrogène, les deux acides carboxyliques sont, eux, à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogène. Ce métallatecton, noté  $[ML_2]^{2-}$ , a pour formule brute  $[M^{II}(C_8H_3NO_6)_2]^{2-}$ .

La substitution de l'ion métallique, divalent et octaédrique, au centre du métallatecton permet de disposer d'une famille de tectons anioniques stables possédant une répartition topologique des sites de reconnaissance identique. L'utilisation de cette famille de métallatectons analogues permet la formation de réseaux *iso*-structuraux.

### II.B.2 Métallatecton $[ML_2]^{4-}$

Le métallatecton  $[ML_2]^{4-}$  est obtenu à partir de deux équivalents de ligands L, déprotoné trois fois, coordiné à un ion métallique de la famille des métaux de transition au degré d'oxydation deux (sous forme de sels métalliques de type chlorure hexahydraté ;  $MCl_2 \cdot 6H_2O$ ) : il a donc pour formule brute  $[M(C_8H_2NO_6)_2]^{4-}$  (Figure 5).

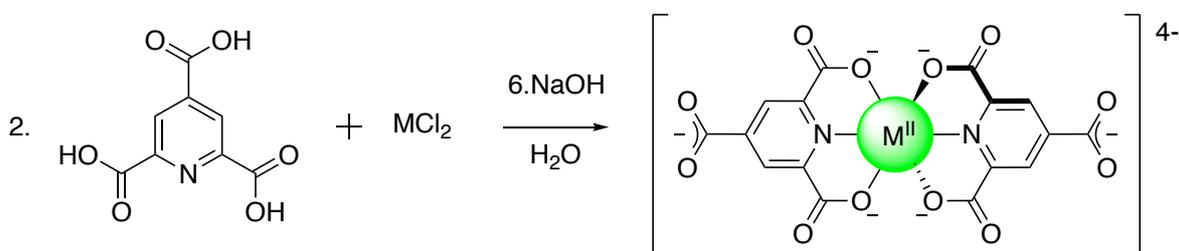


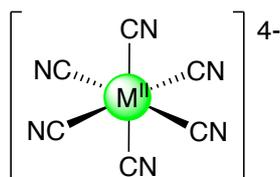
Figure 5 : Schéma réactionnel correspondant à la préparation du métallatecton  $[ML_2]^{4-}$  à partir du ligand 2,4,6-pyridine tri-carboxylique (L).

Par rapport à  $[ML_2]^{2-}$ ,  $[ML_2]^{4-}$  est placé dans des conditions de pH permettant de déprotoner les deux fonctions acides supplémentaires. Il est ainsi possible d'obtenir un métallatecton tétranionique porteur de six groupements carboxylates. L'interaction entre le métal de transition  $M^{II}$ , octaédrique, et les deux ligands  $L^{3-}$  se fait toujours par un mode tridentate (O-N-O), la liaison de coordination N-M étant favorisée d'un point de vue thermodynamique. Le métallatecton défini ici est donc six fois accepteur de liaisons hydrogène. La charge globale, quatre fois négative et surtout les charges portées par des fonctions carboxylates, accepteurs de liaisons hydrogène, favorisent la formation de liaisons hydrogènes assistées par charges.

Pour la suite, nous présentons les complexes octaédriques anioniques de type hexacyanométallates utilisés dans ce travail. Pour ces complexes, la répartition similaire des sites de reconnaissances accepteurs de liaisons hydrogène (ligands cyanure) et portant des charges négatives, est un des points important pour le but recherché, à savoir la préparation de réseaux *iso*-structuraux formés par liaisons hydrogènes assistées par charges. Les sels métalliques des complexes d'hexacyanométallates sont utilisés sous leur forme microcristalline et sont solubles dans  $H_2O$ .

### II.B.3 Métallatecton $[M(CN)_6]^{4-}$

Le complexe métallique, de géométrie octaédrique, accepteur de liaisons hydrogène de type hexacyanométallate tétraanionique (*Figure 6*) a été employé dans différents travaux précédemment réalisés au laboratoire.<sup>9,16,19</sup> Il s'agit d'un tecton six fois accepteur de liaisons hydrogène par les groupements cyanure et chargé quatre fois négativement, le métal étant au degré d'oxydation (II). Ce métallatecton sera noté par sa formule brute  $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$  ( $M = Fe$  ou  $Ru$ ).

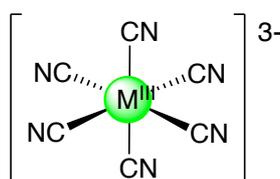


*Figure 6 : Formule semi-développée du complexe métallique  $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$ .*

Différents sels de potassiums tétraanioniques, caractérisés par une topologie des sites de reconnaissances identique, sont disponibles commercialement :  $A_4Fe^{II}(CN)_6$  et  $A_4Ru^{II}(CN)_6$  ( $A^+ = K^+, Na^+, NH_4^+, \dots$ ). Ces sels sont solubles dans  $H_2O$ , sauf le sel d'ammonium, soluble dans les solvants organiques.

### II.B.4 Métallatecton $[M(CN)_6]^{3-}$

Un second métallatecton octaédrique du même type que le complexe hexacyanométallate précédent, est présenté ici. Celui-ci se différencie par la charge portée par l'ion métallique (+III) et sera noté  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  ( $M = Fe, Co$  ou  $Cr$ ). Le complexe métallique  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  a déjà été utilisé lors de travaux antérieurs au laboratoire.<sup>20</sup> Il s'agit d'un ligand pourvu de six groupements cyanure qui est donc six fois accepteur de liaisons hydrogène (*Figure 7*).



*Figure 7 : Formule semi-développée du complexe métallique  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$ .*

Les différents complexes métalliques trianioniques disponibles commercialement sont :  $A_3Fe^{III}(CN)_6$ ,  $A_3Co^{III}(CN)_6$  et  $A_3Cr^{III}(CN)_6$  ( $A^+ = K^+, Na^+, NH_4^+, \dots$ ). La solubilité de ce tecton est identique à  $[M(CN)_6]^{4-}$ .

### III Réseaux formés

L'association de tectons complémentaires (anioniques/cationiques), décrits dans la première partie a permis la formation de réseaux moléculaires. La description des réseaux à base de liaisons hydrogène obtenus par cette méthode et l'obtention de familles iso-structurales sont présentées dans cette partie. Ces réseaux feront l'objet d'une analyse topologique complète permettant de définir un échantillon de candidats à l'étude de la croissance épitaxiale. Afin de simplifier la notation, les réseaux seront nommés selon les tectons qui les composent et leur stoechiométrie ; pour plus de confort, la présence de molécules de solvant dans le réseau cristallin ne sera pas précisée dans cette notation.

#### III.A Réseaux moléculaires $1-M^{II}L_2$

##### III.A.1 Présentation

Une première famille de réseaux présentés ici est formée par interaction du tecton donneur de liaisons hydrogène  $1^{2+}$  avec le métallatecton  $[ML_2]^{2-}$  (Figure 8). La description de ces réseaux, obtenus au laboratoire, se base sur les travaux du Dr. G. Marinescu (Annexes, structures 1 à 4).<sup>11</sup>

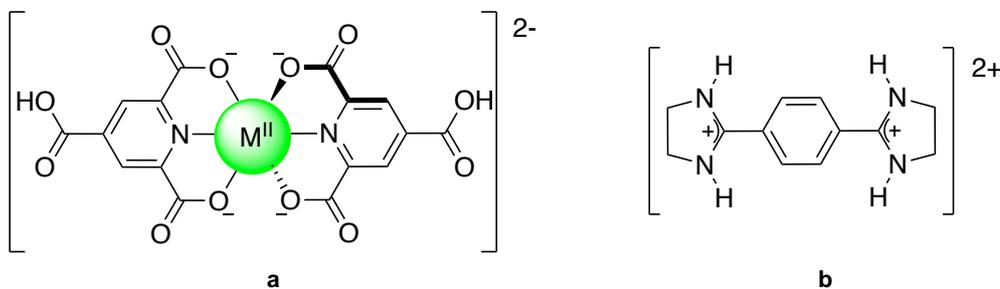


Figure 8 : Formule semi-développée des tectons  $[ML_2]^{2-}$  ( $M = Co, Ni, Cu$  ou  $Zn$ ) (a) et  $1^{2+}$  (b).

Par interaction des tectons  $[ML_2]^{2-}$  et  $1^{2+}$ , en solution aqueuse (10% DMSO), avec une stoechiométrie 1:1, des cristaux en forme d'aiguille ont été obtenus par diffusion lente (Photo 1). Ces cristaux permettent, par analyse par DRX sur monocristaux et sur poudres microcristallines, de donner une description complète pour cette famille de réseaux cristallins iso-structuraux notée  $1-M^{II}L_2$ .

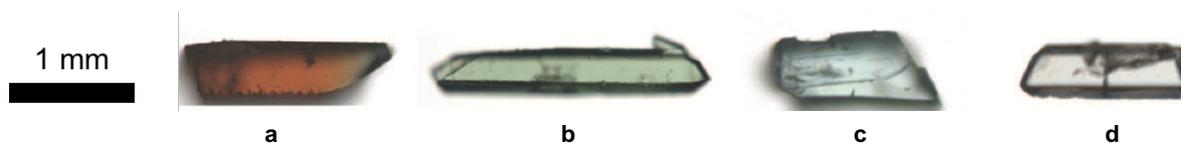


Photo 1 : Cristaux de la famille  $1-M^{II}L_2$  :  $1-CoL_2$  (a),  $1-NiL_2$  (b),  $1-CuL_2$  (c) et  $1-ZnL_2$  (d).

La modification de l'ion métallique, au centre du métallatecton  $[ML_2]^{2-}$ , permet de modifier la composition de ce dernier tout en conservant le nombre et la géométrie des sites

de reconnaissance. Les réseaux cristallins  $1-M^{\text{II}}L_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$ ) se différencient par leur couleur : orange pour  $1-\text{CoL}_2$  (Photo 1 a), vert pour  $1-\text{NiL}_2$  (Photo 1 b), bleu pour  $1-\text{CuL}_2$  (Photo 1 c) et incolore pour  $1-\text{ZnL}_2$  (Photo 1 d), due à la nature électronique de l'ion métallique.

### III.A.2 Analyse par DRX sur monocristaux

L'analyse par DRX, effectuée sur cette famille de cristaux (monocliniques), permet d'analyser les différents paramètres de mailles (Annexes, structures 1 à 4) (Tableau 1).

|                                | $1-\text{CoL}_2$ | $1-\text{NiL}_2$ | $1-\text{CuL}_2$ | $1-\text{ZnL}_2$ |
|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| <b>Groupe d'espace</b>         | <i>C2/c</i>      | <i>C2/c</i>      | <i>C2/c</i>      | <i>C2/c</i>      |
| <b>a (Å)</b>                   | 19,2011(5)       | 19,1971(5)       | 19,2201(5)       | 19,2791(5)       |
| <b>b (Å)</b>                   | 9,6470(3)        | 9,6310(2)        | 9,6352(3)        | 9,6312(3)        |
| <b>c (Å)</b>                   | 17,4182(6)       | 17,0962(4)       | 17,0833(5)       | 17,0771(5)       |
| <b><math>\alpha</math> (°)</b> | 90               | 90               | 90               | 90               |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>  | 107,494(4)       | 106,581(11)      | 106,751(14)      | 107,809(14)      |
| <b><math>\gamma</math> (°)</b> | 90               | 90               | 90               | 90               |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>       | 3022,4(2)        | 3029,4(2)        | 3029,4(3)        | 3019,0(3)        |
| <b>Couleur</b>                 | orange           | vert             | bleu             | incolore         |

Tableau 1 : Paramètres de maille pour les différents cristaux du système  $1-M^{\text{II}}L_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$ ).

La caractérisation par DRX sur monocristaux met en avant une famille de réseaux cristallins isomorphes et montre également les faibles différences de paramètres de maille : la famille de cristaux est donc à la fois isomorphe et quasi isométrique. Nous avons donc à faire à une famille de réseaux moléculaires *iso-structuraux*. Cette analyse sur monocristaux permet également de représenter l'organisation des tectons au sein du réseau cristallin  $1-\text{CuL}_2$  (Annexes, structure 3) (Figure 9).

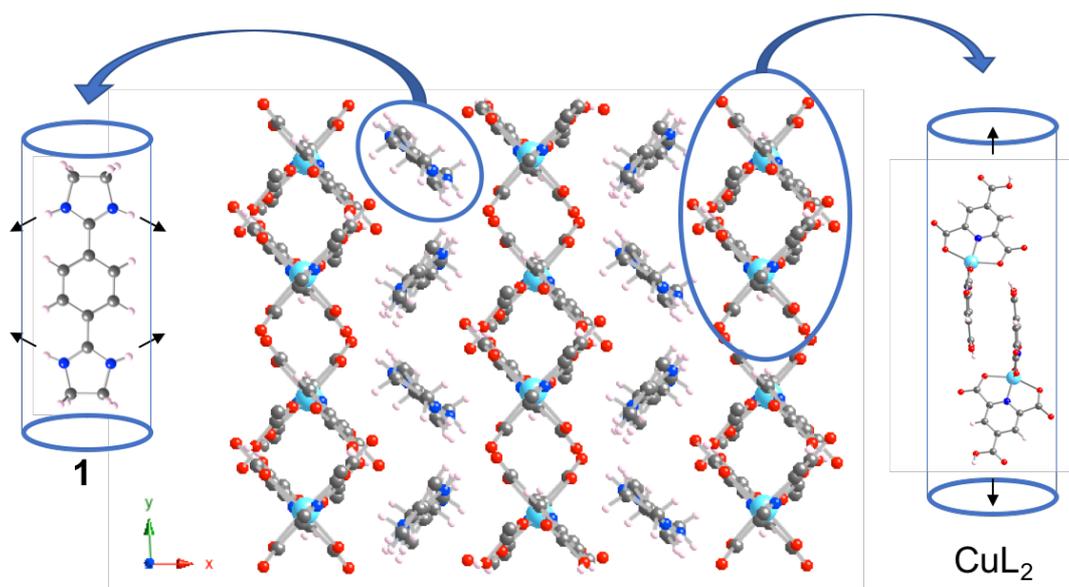


Figure 9 : Représentation du réseau tridimensionnel  $1\text{-CuL}_2$ , assemblé par liaisons hydrogène.

Le réseau formé cristallise dans un système monoclinique de groupe d'espace  $C2/c$  ; quatre molécules de solvant ( $\text{H}_2\text{O}$ ) sont également présentes dans la maille élémentaire ayant pour formule brute  $\text{M}(\text{C}_8\text{H}_3\text{NO}_6)_2(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$ . Les positions particulières des molécules de solvant s'expliquent par les liaisons hydrogène avec les groupements carboxylates avec une distance moyenne pour les quatre systèmes cristallins  $d_{\text{moy}}(\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}) = 2,814 \text{ \AA}$  (Annexes, Tableau 2). Ces dernières ne semblent cependant pas indispensables au maintien de l'architecture du réseau. L'arrangement spatial de ce réseau est défini par des CAHB entre les cations  $1^{2+}$  et les anions  $[\text{ML}_2]^{2-}$ . Un premier type d'interaction est formé par liaisons hydrogène entre la fonction acide carboxylique (donneur de liaison hydrogène) d'un premier complexe métallique, et un groupement carboxylate (accepteur de liaisons hydrogène) d'un second complexe métallique (Figure 9 à droite) présentant une distance  $\text{O}_{\text{aci}}\text{-(H)-O}_{\text{car}}$  de 2,544 à 2,558 Å (selon la nature de M) (Annexes, Tableau 2). Ceci définit des chaînes monodimensionnelles de métallatectons, connectées entre elles par liaisons hydrogène entre les fonctions carboxylate et les fonctions amidinium du second tecton, donneur de liaisons hydrogène (distance  $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-N}_{\text{ami}}$  de 2,723 à 2,893 Å) (Annexes, Tableau 2). La connexion en mode tétrakis mono-hapto de  $1^{2+}$  fait le lien entre quatre métallatectons différents, ceci conduit donc à un réseau tridimensionnel, assemblé par liaisons hydrogène assistées par charges.

### III.A.3 Analyse par DRXP

Les poudres microcristallines des cristaux obtenus pour l'association des tectons  $1^{2+}$  et  $[\text{ML}_2]^{2-}$  sont analysées par DRXP et les diffractogrammes obtenus sont comparés à un diagramme simulé à partir de l'analyse par DRX sur monocristal  $1\text{-CoL}_2$  (Annexes, structure 1) (Figure 10).

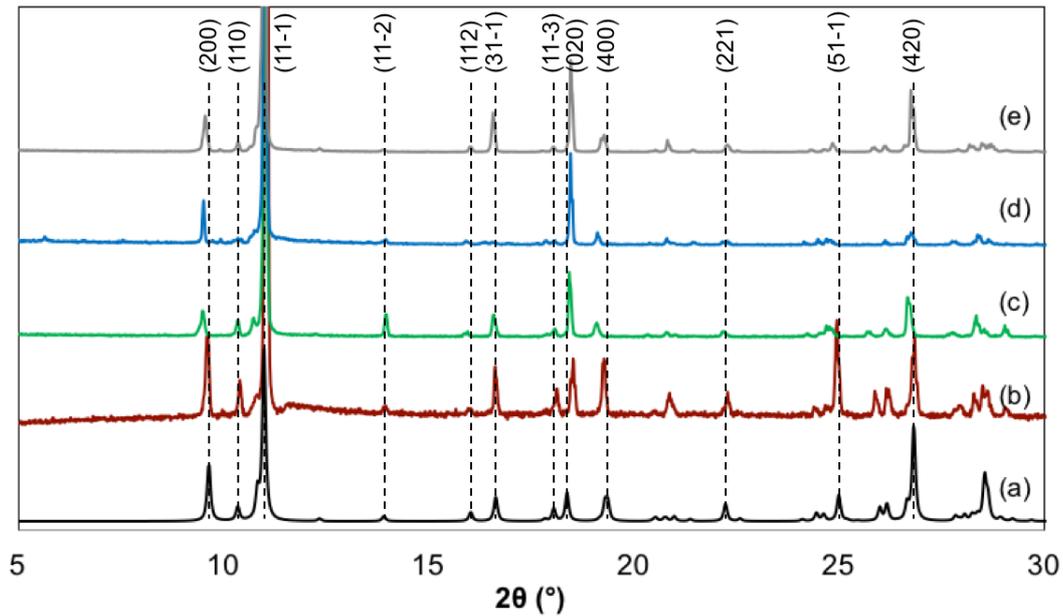


Figure 10 : Diffraction simulé pour  $1\text{-CoL}_2$  (a) et enregistrés sur les poudres microcristallines de  $1\text{-CoL}_2$  (b),  $1\text{-NiL}_2$  (c),  $1\text{-CuL}_2$  (d) et  $1\text{-ZnL}_2$  (e).

Par comparaison des diffractogrammes, le caractère *iso*-structural des quatre réseaux formés pour les quatre ions métalliques est confirmé. Les diffractogrammes enregistrés présentent plusieurs pics en accord, en termes de positions et d'intensité, avec le diagramme simulé. La première série de pics, à 9,6, 10,4, 10,8 et 11°, correspondants respectivement, aux plans (200), (110), (002) et (11-1) est présente sur quatre diagrammes expérimentaux. D'autres pics caractéristiques présents à 18,4, 19,2 et 26,8° ainsi que l'absence de pics sur certaines zones (avant 9°), confirment également ce résultat.

De plus amples analyses peuvent être envisagées, en effet, la présence de  $\text{H}_2\text{O}$  dans les réseaux décrits autorise l'étude de la déshydratation des cristaux par traitement thermique et son influence sur la cristallinité des réseaux. Celle-ci n'a pas été réalisée à ce jour et pourra faire l'objet de futurs travaux. L'analyse UV-vis (par réflectivité sur les poudres microcristallines) de ces systèmes, présentant une large gamme de couleur est également envisageable et permettra de compléter la caractérisation de cette famille de cristaux.

La démonstration, pour cette famille de réseaux cristallins, du caractère *iso*-structural, permet d'envisager l'étude de la croissance épitaxiale et sera développée dans le prochain chapitre.

### III.B Réseaux moléculaires $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$

#### III.B.1 Présentation

Par une approche analogue, une série de cristaux moléculaires a été obtenue par l'association du métallatecton  $[\text{ML}_2]^{4-}$  et de deux équivalents du ligand bis-amidinium  $1^{2+}$

(Annexes, structures 5 à 10) (Figure 11). Ces travaux, réalisés au laboratoire, ont déjà fait l'objet d'une publication.<sup>21</sup>

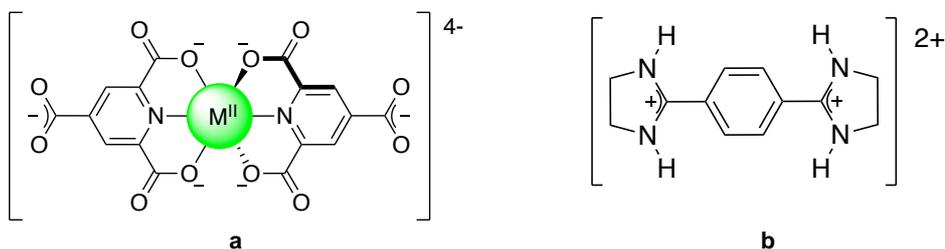


Figure 11 : Formule semi-développée des tectons  $[M^{II}L_2]^{4-}$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  ou  $Zn$ ) (a) et  $1^{2+}$  (b).

La modification de l'ion métallique, au centre du métallatecton, permet l'obtention de six cristaux de composition différente, présentant une forme caractéristique en aiguille par évaporation lente (Photo 2). Les réseaux ainsi formés sont notés  $1_2-M^{II}L_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  ou  $Zn$ ).

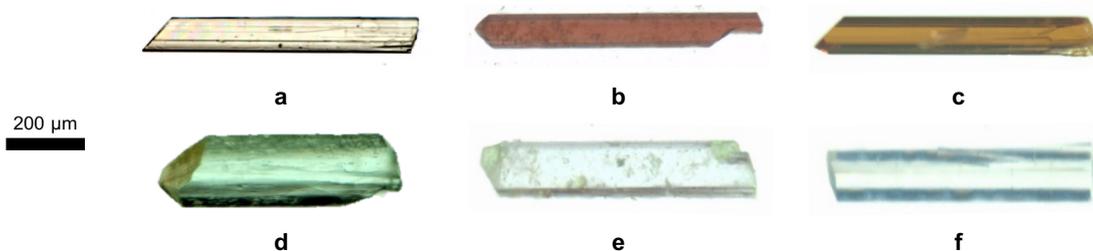


Photo 2 : Cristaux  $1_2-MnL_2$  (a),  $1_2-FeL_2$  (b),  $1_2-CoL_2$  (c),  $1_2-NiL_2$  (d),  $1_2-CuL_2$  (e) et  $1_2-ZnL_2$  (f).

En raison d'une absorption de la lumière différente en fonction de l'ion métallique, une large gamme de couleur est présentée : jaune pour  $1_2-MnL_2$  (Photo 2 a), rouge pour  $1_2-FeL_2$  (Photo 2 b), marron pour  $1_2-CoL_2$  (Photo 2 c), vert pour  $1_2-NiL_2$  (Photo 2 d), bleu pour  $1_2-CuL_2$  (Photo 2 e) et incolore pour  $1_2-ZnL_2$  (Photo 2 f) (voir caractérisation UV, § III.B.5).

La caractérisation de ces cristaux est réalisée par DRX sur monocristaux et sur poudres, les résultats obtenus permettent la description des réseaux formés.

### III.B.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les données cristallographiques pour cette famille de réseaux cristallins sont obtenues par une analyse de DRX sur monocristaux (Tableau 2). Celle-ci permet, de mettre en avant le caractère iso-structural de cette famille de réseaux cristallins (Annexes, structures 5 à 10).

|                                | $1_2\text{-MnL}_2$ | $1_2\text{-FeL}_2$ | $1_2\text{-CoL}_2$ | $1_2\text{-NiL}_2$ | $1_2\text{-CuL}_2$ | $1_2\text{-ZnL}_2$ |
|--------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| <b>Groupe d'espace</b>         | C2/c               | C2/c               | C2/c               | C2/c               | C2/c               | C2/c               |
| <b>a (Å)</b>                   | 17,773(4)          | 17,7416(8)         | 17,7748(10)        | 17,7068(6)         | 17,7789(8)         | 17,4195(13)        |
| <b>b (Å)</b>                   | 20,164(4)          | 20,1449(10)        | 20,1503(13)        | 20,1062(7)         | 20,1578(10)        | 20,0414(17)        |
| <b>c (Å)</b>                   | 13,844(3)          | 13,7768(5)         | 13,7871(10)        | 13,7031(4)         | 13,7028(5)         | 13,7279(8)         |
| <b><math>\alpha</math> (°)</b> | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>  | 102,750(8)         | 102,375(2)         | 102,2740(18)       | 101,7673(14)       | 101,8630(10)       | 101,871(2)         |
| <b><math>\gamma</math> (°)</b> | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 | 90                 |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>       | 4839,0(2)          | 4809,5(4)          | 4825,2(5)          | 4776,0(3)          | 4806,0(4)          | 4690,1(6)          |
| <b>Couleur</b>                 | jaune              | rouge              | brun               | vert               | bleu               | incolore           |

Tableau 2 : Paramètres de maille pour les différents cristaux du système  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn}$ ).

Par cette analyse, les caractères isomorphe et quasi isométrique sont justifiés pour les six réseaux cristallins appartenant à cette famille. De ce fait, l'étude cristallographique de cette famille peut être simplifiée, bien que tous les réseaux aient été analysés, seul le réseau  $1_2\text{-FeL}_2$  est décrit ci-dessous, les cinq autres étant structurellement identiques.

$1_2\text{-FeL}_2$ , cristallise dans un système monoclinique, de groupe d'espace C2/c (Annexes, structure 6). La formule brute  $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_8\text{H}_2\text{NO}_6)_2(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{10}$  de la structure cristalline correspondante, atteste de la présence de dix molécules d' $\text{H}_2\text{O}$  par maille élémentaire. Six molécules de solvant sont liées par liaison hydrogène à différents groupements carboxylates (distance  $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$  de 2,673 à 2,909 Å) et deux autres molécules forment des liaisons hydrogène avec des atomes d'azote de  $1^{2+}$  (distance  $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$  de 2,693 à 2,719 Å). Les deux dernières molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  sont liées avec d'autres molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par liaisons hydrogène pour une distance  $\text{O}_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$  de 2,773 à 2,904 Å (Annexes, Tableau 4).

Afin de décrire ce réseau de façon compréhensible, une vue polyédrique est proposée : les métallatectons sont représentés par des polyèdres orange dont les extrémités sont définies par les sites de reconnaissances (fonctions carboxylate) et les tectons **1** sont représentés par des rectangles bleus dont les sommets correspondent aux atomes d'azote (Figure 12).

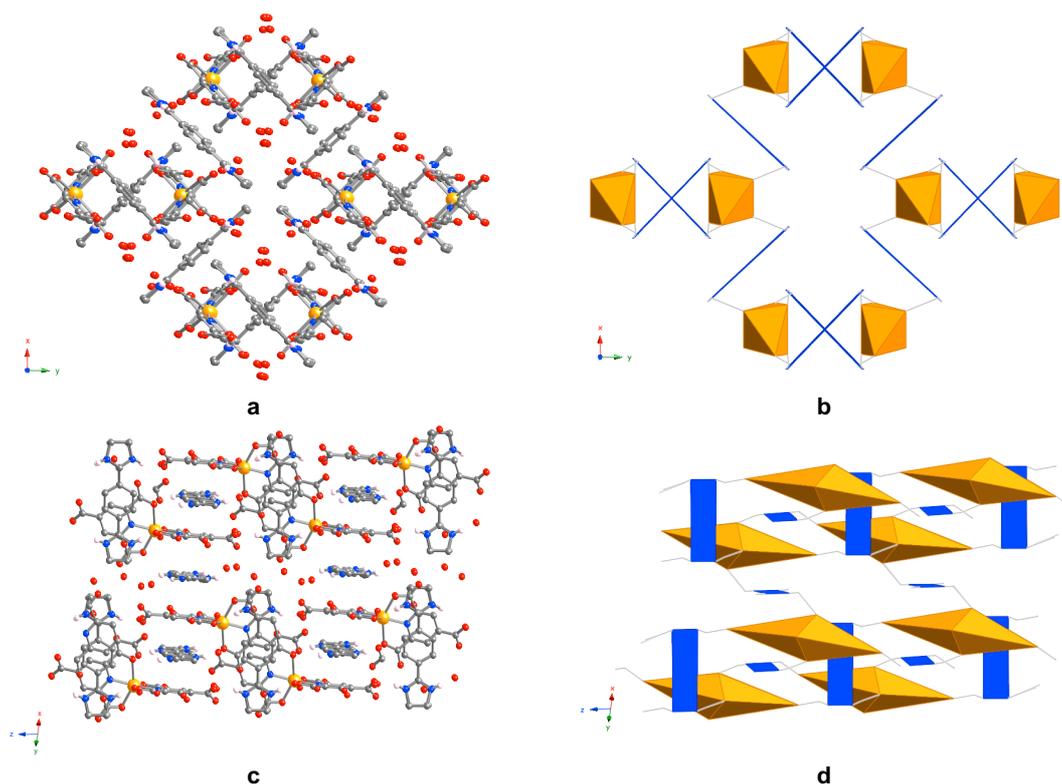


Figure 12 : Représentation « balls and sticks » (a) et vue polyédrique (b) du réseau  $12\text{-FeL}_2$  selon le plan (001) et représentation « balls and sticks » (c) et vue polyédrique (d) selon le plan (110).

Les vues présentées permettent de se rendre compte de l'arrangement des tectons, chaque groupement carboxylate d'un métallatecton est en interaction, par liaisons hydrogène assistées par charges, avec un atome d'azote de  $1^{2+}$  différent (distance  $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-N}_{\text{ami}}$  de 2,728 à 3,106 Å) (*Annexes, Tableau 4*), le métallatecton  $[\text{ML}_2]^{4-}$  présente donc une connectivité égale à six. Concernant  $1^{2+}$ , il présente des interactions par liaisons hydrogène avec quatre fonctions carboxylates de quatre métallatectons différents, ces interactions génèrent ainsi un réseau monodimensionnel. Ces derniers sont connectés entre eux par le second équivalent de tecton  $1^{2+}$  pour former le réseau tridimensionnel, auto-assemblé, par liaisons hydrogène assistées par des charges.

La représentation polyédrique des interactions par liaisons hydrogène formées entre les deux tectons (*Figure 12 b et d*) permet de se rendre compte de la géométrie pseudo-cubique du réseau ainsi formé.<sup>22</sup>

### III.B.3 Analyse par DRXP

L'analyse par DRXP pour les six systèmes cristallins obtenus, permet la comparaison des diffractogrammes correspondants à cette famille de réseaux cristallins avec un diagramme simulé, obtenu à partir de la DRX sur un monocristal  $12\text{-FeL}_2$  (*Annexes, structure 6*) (*Figure 13*).

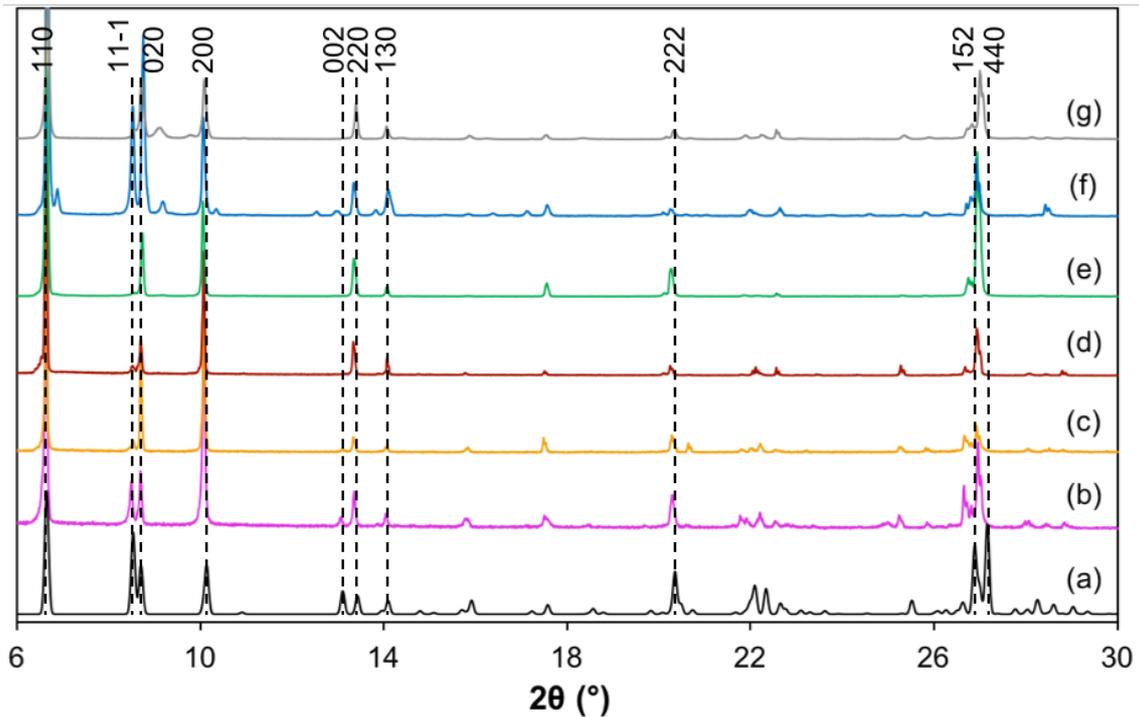


Figure 13 : Diffraction simulé pour  $1_2\text{-FeL}_2$  (a) et enregistrés sur les poudres microcristallines de  $1_2\text{-MnL}_2$  (b),  $1_2\text{-FeL}_2$  (c),  $1_2\text{-CoL}_2$  (d),  $1_2\text{-NiL}_2$  (e),  $1_2\text{-CuL}_2$  (f) et  $1_2\text{-ZnL}_2$  (g).

La superposition des diffractogrammes expérimentaux avec le diffractogramme simulé à partir d'une analyse par DRX sur un monocristal  $1_2\text{-FeL}_2$ , montre la concordance des pics pour les différentes valeurs de l'angle du faisceau d'analyse ainsi que pour la plupart des intensités observées. Sur l'ensemble des diffractogrammes on retrouve à 6,7, 8,6, 8,8 et 10,2° une série de pics correspondants, respectivement, aux plans (110), (11-1), (020) et (200). Ces données démontrent le caractère iso-structural de la famille de réseaux cristallins analysés. Une différence d'intensité relative par rapport au diagramme simulé, est observée pour différents pics. Celle-ci peut s'expliquer par la présence d'axes de croissance préférentielles. Ce point, lié à une cinétique de croissance plus grande selon un axe cristallographique, influence sélectivement les intensités des pics de diffraction. Ce point caractéristique a été analysé pour cette famille, il est détaillé dans le prochain paragraphe.

#### III.B.4 Orientation des cristaux

Après observation de divers échantillons de cristaux, il s'avère que la forme en aiguille plates des différents cristaux appartenant à cette famille, est commune (*Photo 2*). Ce point a motivé une étude de l'indexation des faces des cristaux appartenant à la famille  $1_2\text{-ML}_2$  par DRX sur monocristaux (*Figure 14*).



Figure 14 : Représentation schématique de la géométrie d'un cristal  $1_2-M^{II}L_2$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  ou  $Zn$ ).

Un cristal type, appartenant à cette famille, est reconnaissable par trois dimensions différentes, liées à trois cinétiques de croissance cristalline différentes. La croissance cristalline est préférentielle selon l'axe  $z$ , elle est inférieure selon  $x$  et encore plus faible selon  $y$ . De plus, le groupe d'espace  $C2/c$ , monoclinique, implique la présence d'un angle non orthogonal à l'échelle moléculaire ( $\beta$ , *Tableau 2*), retranscrit, à l'échelle macroscopique, par l'angle  $x\hat{O}z$ , d'une valeur de l'ordre de  $102^\circ$ . On retrouve cette valeur caractéristique sur tous les cristaux de cette famille, quelle que soit la nature de  $M$ .

### III.B.5 Caractérisation UV-visible

La différence de couleur des cristaux, due à la présence d'ions métalliques  $M$  différents, a motivé l'étude des propriétés optiques par une analyse UV-visible à l'état solide. Celle-ci se fait par réflectivité sur les poudres microcristallines. Les spectres UV-visible obtenus à partir des différents cristaux de la famille  $1_2-ML_2$  montrent une différence de réflexion liée à la présence des différents métaux (*Figure 15*).

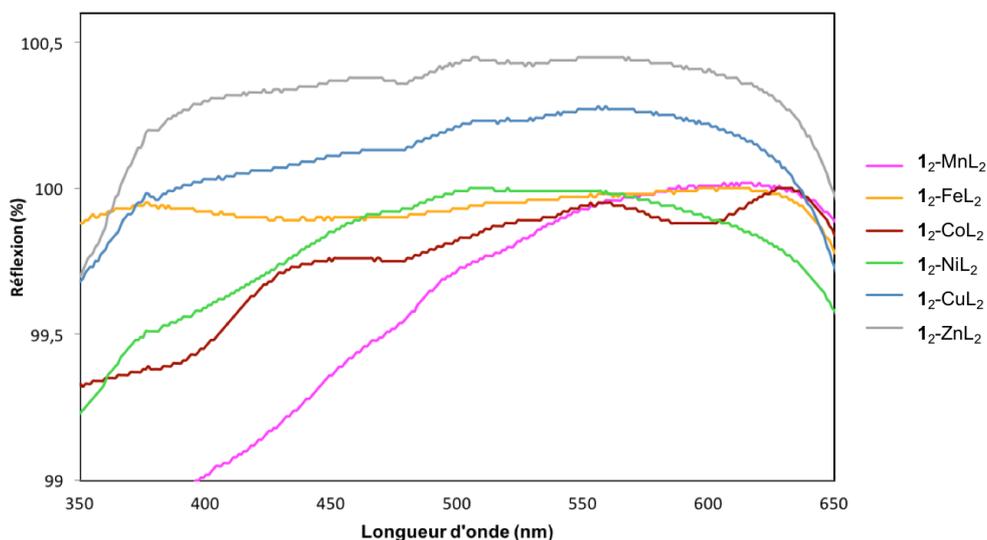


Figure 15 : Spectre UV-visible à l'état solide pour la famille de réseaux  $1_2-ML_2$ .

La courbe représentant la réflexion de  $1_2-MnL_2$  (*Annexes, structure 5*) en fonction de la longueur d'onde, présente un minimum autour de 400 nm correspondant à une absorption du violet, c'est donc la couleur complémentaire, le jaune, qui est observée sur les cristaux germes. Pour les cristaux  $1_2-CoL_2$  (*Annexes, structure 7*) l'analyse UV-visible montre un minimum autour de 600 nm qui correspond au maximum d'absorption du bleu et une couleur

émission orange. Ces résultats sont en accord avec l'observation des cristaux macroscopiques (*Photo 2*), cependant, pour les cristaux à base de Fe, Ni, Cu et Zn il est difficile d'analyser une correspondance en raison de trop faibles différences d'intensités.

Cette caractérisation permet d'envisager l'emploi de propriétés optiques combinées à l'organisation de la matière cristalline qui sera développée dans le prochain chapitre. En effet, les indices de réfraction étant différents selon la couleur, l'organisation macroscopique de tels cristaux est susceptible de mener au développement de nouveaux phénomènes par association des propriétés intrinsèques (optiques, absorption) et de l'organisation de la matière cristalline.

Une étude des solutions solides (*Chapitre 1, § III.D*) a également été réalisée pour l'élaboration des composés cristallins présentant des propriétés optiques intermédiaires pour ce système cristallin, ces résultats ne sont pas suffisamment avancés pour être décrits ici.

### III.B.6 Stabilité thermique

La présence de solvants dans ce système cristallin, à raison de dix molécules de H<sub>2</sub>O par maille, a motivé l'analyse de déshydratation de ce système. L'objectif étant de justifier la stabilité thermique du réseau cristallin.

Pour ce faire un échantillon de cristaux est analysé par Analyse ThermoGravimétrique (ATG), le profil de température pour l'analyse de déshydratation (identique pour les différents réseaux cristallins) se fait sur un intervalle allant de 30 à 190 °C avec une vitesse de chauffe de 1 °C.min<sup>-1</sup> (*Figure 16*).

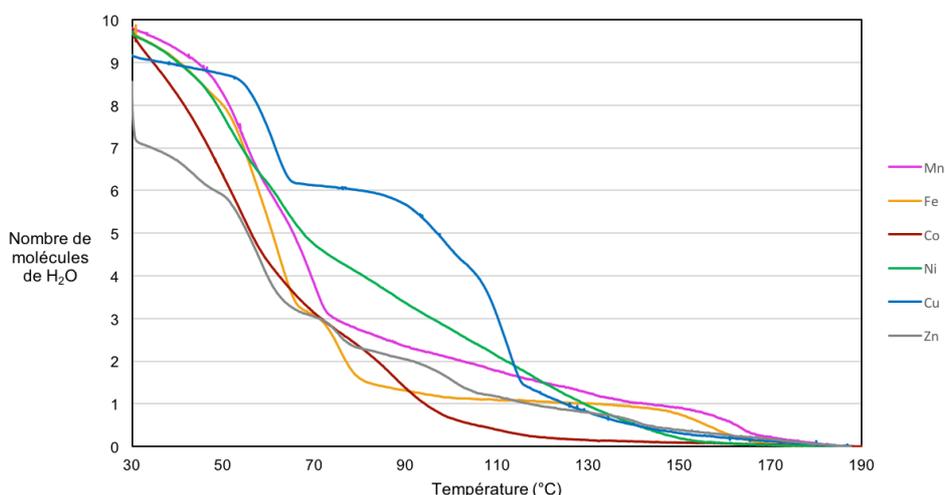


Figure 16 : Données obtenues par ATG représentant le nombre de molécules de H<sub>2</sub>O en fonction de la température pour la famille de réseaux 1<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>.

L'étude de stabilité thermique par ATG des six réseaux cristallins composant la famille iso-structurale montre la déshydratation totale de ces derniers à 170 °C. Les différences de vitesse de perte de masse, pour un même réseau cristallin, met en évidence les différentes énergies de liaisons des molécules de solvant. En effet, ces résultats peuvent

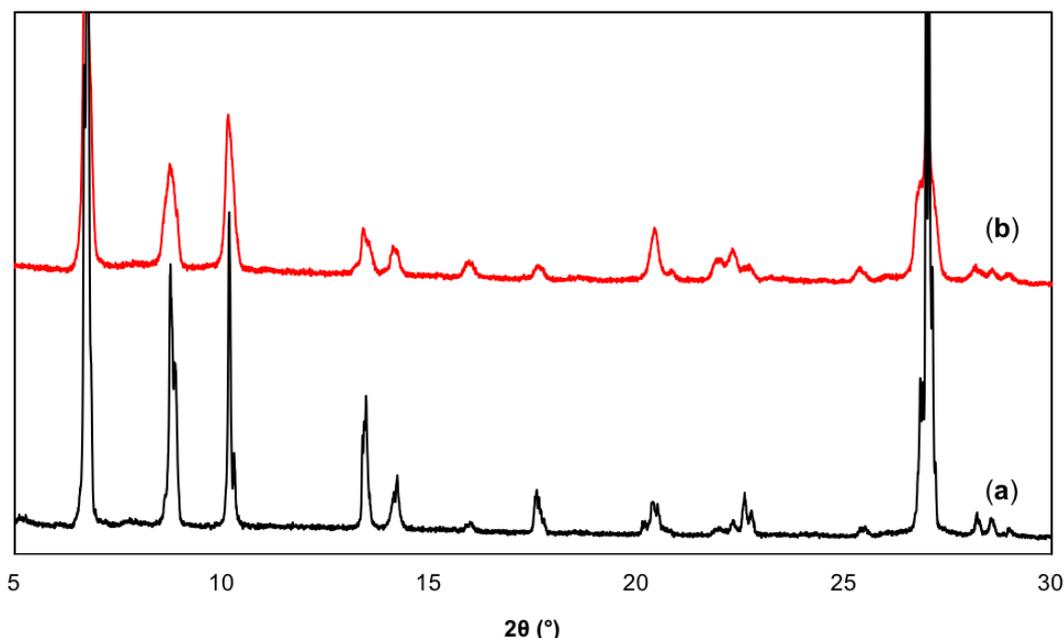
être corrélés à la structure cristalline, les molécules de H<sub>2</sub>O ayant des longueurs de liaisons hydrogène plus courtes et donc plus fortes, nécessitant plus d'énergie pour être désorbées. Cependant une analyse fine des différents sites de H<sub>2</sub>O n'a pas été effectuée. Elle serait éventuellement possible par un suivi par DRX en fonction de la température.

Afin d'attester de la conservation de la structure cristalline après traitement thermique une caractérisation par RX est effectuée pour ce système cristallin déshydraté. Cependant à l'aide d'un microscope, on observe une diminution de la qualité des monocristaux, perte de la transparence, qui se traduit par une perte du caractère monocristallin (*Photo 3*).



*Photo 3 : Cristal type 1<sub>2</sub>-FeL<sub>2</sub> avant (a) et après (b) déshydratation par ATG.*

En raison de la présence de macles, le cristal déshydraté n'a pas pu être caractérisé par DRX sur monocristal. En revanche une analyse par DRXP a été réalisée sur les poudres cristallines, après traitement thermique par ATG (à 190 °C) (*Figure 17*).



*Figure 17 : Diffractogrammes enregistrés pour 1<sub>2</sub>-FeL<sub>2</sub> avant (a) et après (b) déshydratation.*

L'analyse réalisée sur les poudres microcristallines déshydratées met en évidence la conservation de la structure cristalline. En effet les pics caractéristiques des diffractogrammes présentés se superposent, confirmant ainsi le caractère *iso-structural* des réseaux formés. Il peut être intéressant, lors de futurs travaux, d'évaluer l'effet de la vitesse de chauffe sur la cristallinité des monocristaux dans le but d'effectuer un enregistrement de ces derniers par DRX (thermodiffractogrammes).

Les analyses effectuées et présentées ici permettent d'envisager une étude de la croissance épitaxiale à partir de cette famille. Cette dernière peut se justifier par la présence

d'une large gamme de couleur des différents composés cristallins disponibles dans la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  et sera développée dans le prochain chapitre.

### III.C Réseaux moléculaires $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$

#### III.C.1 Présentation

Par interaction des tectons  $[\text{ML}_2]^{4-}$ , accepteurs de liaisons hydrogène et  $2^{2+}$ , donneurs de liaisons hydrogène (Figure 18), une nouvelle famille de réseaux moléculaire a été obtenue (*Annexes, structures 11 à 14*).

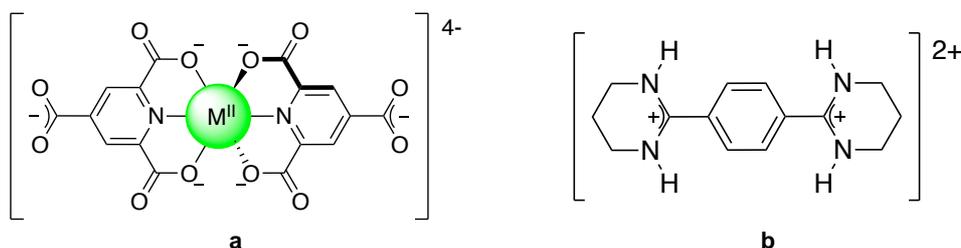


Figure 18 : Formule semi-développée des tectons  $[\text{ML}_2]^{4-}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  ou  $\text{Zn}$ ) (a) et  $2^{2+}$  (b).

Comme précédemment, avec l'ambition de modifier la nature de l'ion métallique pour permettre la préparation de réseaux cristallins *iso*-structuraux, différents sels métalliques ont été utilisés et ont permis l'obtention de quatre cristaux de forme cubique (*Photo 4*).

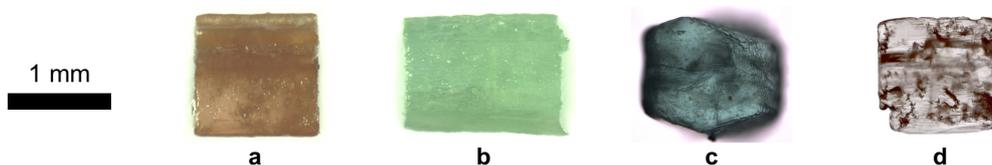


Photo 4 : Cristaux  $2_2\text{-CoL}_2$  (a),  $2_2\text{-NiL}_2$  (b),  $2_2\text{-CuL}_2$  (c) et  $2_2\text{-ZnL}_2$  (d).

Les réseaux cristallins obtenus par évaporation lente pour les différents sels métalliques  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$  se différencient par leur couleur, respectivement, marron (*Photo 4 a*), vert (*Photo 4 b*), bleu (*Photo 4 c*) et incolore (*Photo 4 d*).

#### III.C.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les résultats de l'étude par DRX sur monocristaux, réalisée à partir des cristaux  $2_2\text{-ML}_2$ , montrent la préparation de deux types de réseaux cristallins différents, contrairement aux résultats obtenus pour le tecton  $1^{2+}$  (*Annexes, structures 11 à 14*) (*Tableau 3*).

|                           | $2_2\text{-CoL}_2$  | $2_2\text{-NiL}_2$                              | $2_2\text{-CuL}_2$                              | $2_2\text{-ZnL}_2$  |
|---------------------------|---------------------|---|---|---------------------|
| <b>Système cristallin</b> | <i>Monoclinique</i> | <i>Orthorhombique</i>                           | <i>Orthorhombique</i>                           | <i>Monoclinique</i> |
| <b>Groupe d'espace</b>    | <i>Pc</i>           | <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> | <i>P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub></i> | <i>Pc</i>           |
| <b>a (Å)</b>              | 10,5426(1)          | 10,5837(3)                                      | 10,6085(12)                                     | 10,5593(4)          |
| <b>b (Å)</b>              | 8,5853(1)           | 16,9776(4)                                      | 16,991(2)                                       | 8,5889(4)           |
| <b>c (Å)</b>              | 27,2771(3)          | 27,1568(8)                                      | 27,174(2)                                       | 24,3548(13)         |
| <b>α (°)</b>              | 90                  | 90  | 90  | 90                  |
| <b>β (°)</b>              | 95,723(1)           | 90  | 90  | 95,926(1)           |
| <b>γ (°)</b>              | 90                  | 90  | 90  | 90                  |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>  | 2456,58(5)          | 4868,9(2)                                       | 4898,1(9)                                       | 2467,6(2)           |
| <b>Couleur</b>            | marron              | vert  | bleu  | incolore            |

Tableau 3 : Paramètres de maille pour les différents cristaux du système  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  et  $\text{Zn}$ ).

L'analyse des données cristallographiques montre l'obtention de deux familles (deux réseaux cristallisent dans un système monoclinique et deux autres dans un système orthorhombique) à partir des mêmes briques de construction. Cette distinction est confirmée par l'analyse structurale des réseaux formés. Cependant, pour les deux familles, la stoechiométrie  $1^{2+}/[\text{ML}_2]^{4-}$  est la même : 2/1.

Dans le but de simplifier la description de ces réseaux, une représentation polyédrique accompagne la représentation « *balls and sticks* ». Les tectons sont définis par des polyèdres dont chaque sommet correspond à un site de reconnaissance formant une liaison hydrogène avec un autre tecton. Dans les deux cas, le métallatecton  $[\text{ML}_2]^{4-}$  est présenté sous forme d'un polyèdre orange et le tecton BAD sous forme d'un polyèdre bleu (Figure 19).

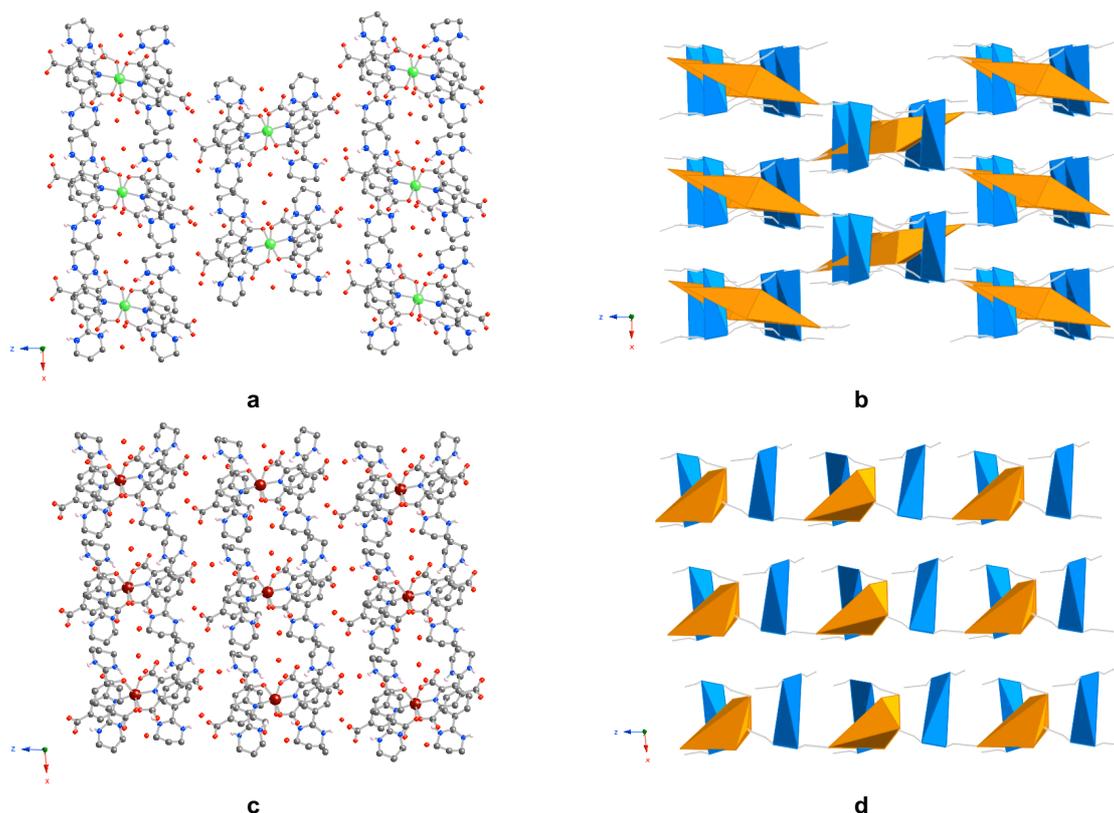


Figure 19 : Représentation « balls and sticks » (a) et polyédrique (b) du réseau  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , orthorhombique et représentation « balls and sticks » (c) et polyédrique (d) du réseau  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , monoclinique, dans le plan (010).

Le premier réseau présenté (*Annexes, structures 12 et 13*) cristallise dans un système orthorhombique, de groupe d'espace  $P2_12_12_1$ , il est obtenu pour  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$  (*Annexes, structures 12 et 13*) (*Figure 19 a et b*). L'organisation de ce réseau est définie par une reconnaissance *via* liaisons hydrogène assistées par charges entre les six fonctions carboxylates d'un métallatecton  $[\text{ML}_2]^{4+}$  avec six fonctions amidinium de six dications donneurs de liaisons hydrogène différents (distance  $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-N}_{\text{ami}}$  de 2,747 à 2,999 Å pour les deux réseaux) (*Annexes, Tableau 6*). Le dication  $2^{2+}$  est lié, par liaisons hydrogène, trois fois avec les fonctions carboxylates du métallatecton et une fois avec  $\text{H}_2\text{O}$  (distance  $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$  de 2,750 à 2,772 Å) (*Annexes, Tableau 6*). Le réseau, défini par la formule brute  $\text{Ni}(\text{C}_8\text{H}_2\text{NO}_6)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$ , est tridimensionnel, et résulte de la reconnaissance entre briques de construction par liaisons hydrogène assistées par des charges (*Figure 19 a et b*).

Le second réseau (*Annexes, structures 11 et 14*) cristallise dans un système monoclinique, de groupe d'espace  $Pc$  (*Figure 19 c et d*), et est observé pour les métaux  $M = \text{Co}$  et  $\text{Zn}$  (*Annexes, structures 11 et 14*). La stoechiométrie de deux tectons  $2^{2+}$  pour un métallatecton mène à une formule brute  $\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_2\text{NO}_6)_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_7$ . Par rapport au réseau précédent, l'organisation des tectons se différencie par la connectivité du métallatecton. Pour chaque métallatecton  $[\text{ML}_2]^{4+}$ , cinq des six groupements carboxylates sont liés, *via* liaisons hydrogène assistées par charges, à cinq atomes d'azote de cinq dications  $2^{2+}$  différents (distance  $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-N}_{\text{ami}}$  de 2,709 à 2,814 Å pour les deux réseaux

décrits) (*Annexes, Tableau 6*). Le sixième groupement carboxylate est lié à une molécule de solvant ( $H_2O$ ) (distance  $O_{car}-(H)-O_{wat}$  de 2,698 à 2,750 Å) (*Annexes, Tableau 6*). Ces interactions se traduisent, structurellement, par la formation de chaînes monodimensionnelles connectées par liaisons hydrogène entre les fonctions carboxylate et une molécule de  $H_2O$  (distance  $O_{car}-(H)-O_{wat}$  de 2,765 à 2,802 Å) (*Annexes, Tableau 6*) (*Figure 19 c et d*).

Une seconde différence entre les deux réseaux est l'absence d'une molécule de  $H_2O$  comme l'attestent les formules brutes. Les deux réseaux sont donc des pseudo-polymorphes, plus précisément deux réseaux solvates.

### III.C.3 Analyse par DRXP

Les diffractogrammes enregistrés, par DRXP, pour les différentes poudres microcristallines sont comparés aux diffractogrammes simulés pour les deux réseaux cristallins présentés (*Figure 20*).

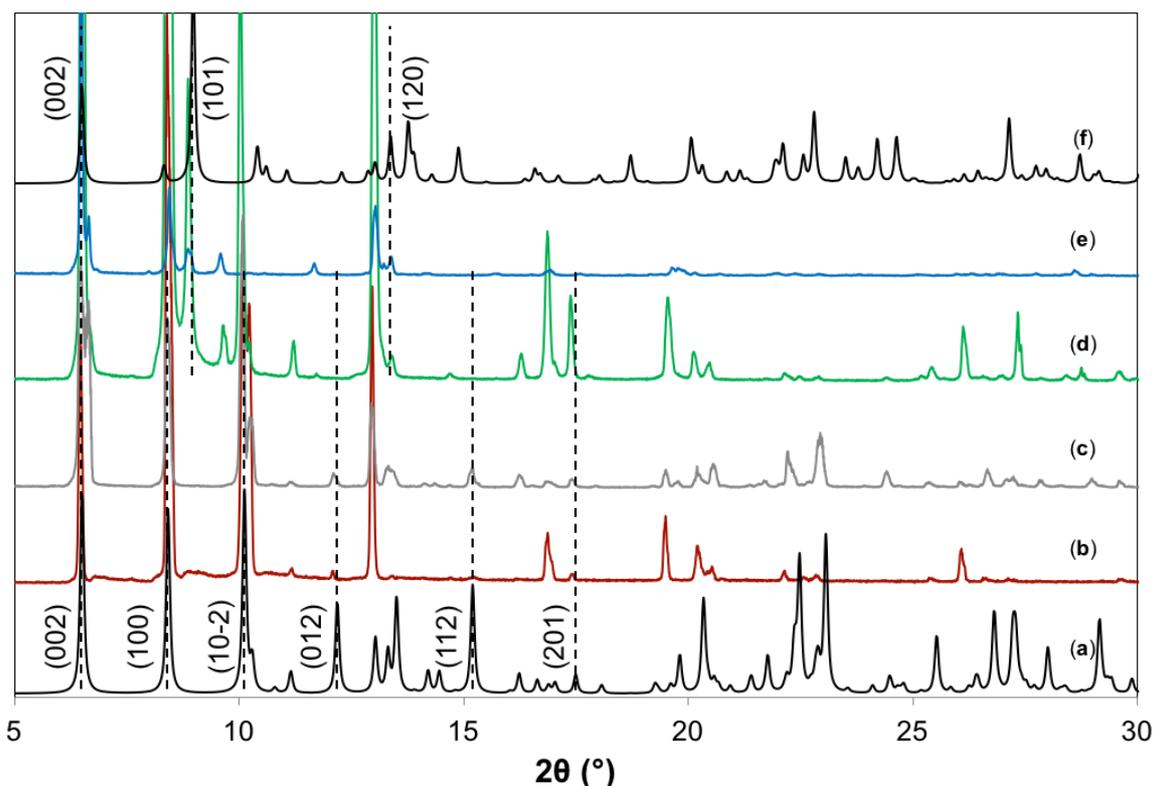


Figure 20 : Diffractogrammes de DRXP simulés pour les réseaux  $2_2\text{-CoL}_2$  (a) et  $2_2\text{-NiL}_2$  (f) et enregistrés sur poudres microcristallines pour  $2_2\text{-CoL}_2$  (b),  $2_2\text{-ZnL}_2$  (c),  $2_2\text{-NiL}_2$  (d) et  $2_2\text{-CuL}_2$  (e).

La superposition des diffractogrammes expérimentaux et simulés permet de distinguer les deux types de réseaux révélés par l'analyse par DRX sur monocristaux. Le diffractogramme simulé à partir des données de DRX obtenues pour un monocristal  $2_2\text{-CoL}_2$  (monoclinique) (*Annexes, structure 11*), correspond aux diffractogrammes enregistrés pour les poudres microcristallines  $M = \text{Co, Ni et Zn}$  de la famille  $2_2\text{-ML}_2$ . Les pics de diffractions à

6,5, 8,7 et 10,5° correspondant, respectivement aux plans (002), (100) et (10-2) sont présents dans les trois diagrammes expérimentaux.

Concernant le diffractogramme simulé à partir des données de DRX sur monocristaux de  $2_2\text{-NiL}_2$  (orthorhombique) (*Annexes, structure 12*), une correspondance du pic de diffractions pour  $2\theta$  égale à 9°, correspondant au plan de diffraction (101), est relevée pour les diagrammes expérimentaux de  $2_2\text{-NiL}_2$  et  $2_2\text{-CuL}_2$ .

La combinaison de ces informations montre : (i) l'existence d'une seule phase pour les poudres microcristallines de  $2_2\text{-CoL}_2$  et  $2_2\text{-ZnL}_2$  (monoclinique), (ii) la coexistence des deux phases décrites par DRX sur monocristaux (monoclinique et orthorhombique) pour les poudres microcristallines de  $2_2\text{-NiL}_2$  et  $2_2\text{-CuL}_2$ , (iii) la présence, sur les diffractogrammes enregistrés pour  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$ , de pics ne correspondant à aucun des diagrammes simulés (6,7 et 9,6°), suggère la présence d'une troisième phase dont la structure n'a pas été résolue par DRX sur monocristaux.

Il s'agit là d'une difficulté supplémentaire ; bien que les éléments de construction soient identiques en termes de géométrie et de nombre de sites de reconnaissance, une coexistence de plusieurs phases ((pseudo)-polymorphes) est observée pour  $M = \text{Ni}$  et  $\text{Cu}$ . Nous n'avons donc pas pu observer une famille unique de plusieurs composés *iso*-structuraux obtenus de manière fiable. La caractérisation de cette famille va donc se limiter à la description structurale des réseaux cristallins.

### III.D Réseaux moléculaires $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

#### III.D.1 Présentation

La famille de réseaux cristallins présentée ici est formée par interaction d'un complexe métallique  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $M = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ) avec deux équivalents du tecton  $2^{2+}$ , donneur de liaisons hydrogène (*Annexes, structures 15 et 16*) (*Figure 21*). Ce réseau a déjà été décrit au laboratoire lors de précédents travaux.<sup>9,16</sup>

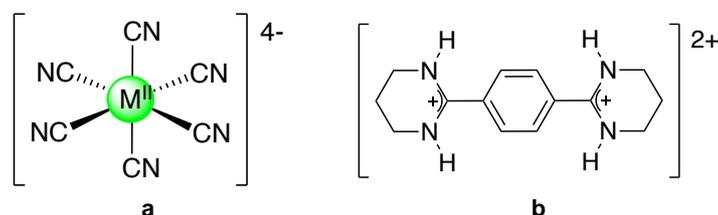


Figure 21 : Formule semi-développée des tectons  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  (a) et  $2^{2+}$  (b).

Deux cristaux, présentant une forme d'aiguille, ont été obtenus pour les anions  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ , par diffusion liquide-liquide. Les composés formés présentent ainsi une forme analogue et se différencient par leur couleur orange et incolore, respectivement. (*Photo 5*).



Photo 5 : Cristaux  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (a) et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (b).

L'obtention de ces cristaux a permis, par étude de DRX sur monocristaux, la description structurale de ces derniers.

### III.D.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Une analyse par DRX sur monocristaux a été réalisée<sup>9</sup> afin d'obtenir les données cristallographiques liées à cette famille de réseaux cristallins (*Annexes, structures 15 et 16*). La stoechiométrie des cristaux analysés montre une proportion de deux ligands  $2^{2+}$  pour un complexe métallique  $[\text{ML}_2]^{4-}$  et huit molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . D'après ces résultats la formule brute de la maille élémentaire est  $\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_8$  (avec  $\text{M} = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ). Les cristaux analysés, notés  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , sont caractérisés par les paramètres de maille décrits dans le tableau *Tableau 4*.

|                          | $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ | $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ |
|--------------------------|--|--|
| Groupe d'espace          | <i>P</i> -1                              | <i>P</i> -1                              |
| <b>a (Å)</b>             | 7,6538(2)                                | 7,6658(2)                                |
| <b>b (Å)</b>             | 10,9276(3)                               | 10,9443(3)                               |
| <b>c (Å)</b>             | 13,4639(3)                               | 13,4958(4)                               |
| <b>α (°)</b>             | 70,260(5)                                | 70,252(2)                                |
| <b>β (°)</b>             | 75,085(5)                                | 75,065(2)                                |
| <b>γ (°)</b>             | 85,502(5)                                | 85,455(2)                                |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b> | 1024,16(4)                               | 1029,63(5)                               |

Tableau 4 : Paramètres de maille pour les deux cristaux,  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ .

Une analyse par DRX, permet de présenter l'arrangement spatial des tectons ainsi que les interactions mises en jeu pour la formation des deux réseaux  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ). Les deux cristaux sont isomorphes et quasi isométriques. Une représentation polyédrique est utilisée pour décrire les réseaux, celle-ci indique les dications donneurs de liaisons hydrogène, en bleu, et les métallatectons accepteurs de liaisons hydrogène, en orange (*Figure 22*).

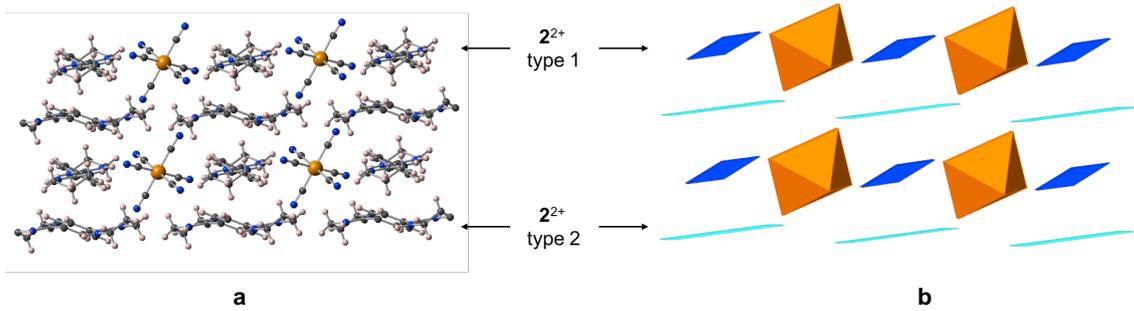


Figure 22 : Représentations « balls and sticks » (a) et polyédrique (b) du réseau bidimensionnel  $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6$  formé à partir des tectons  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (polyèdres orange) et  $2^{2+}$  (polyèdres bleus).

La représentation met en évidence la connectivité des briques moléculaires. Les six groupements cyanure du métallatecton  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  sont liés à quatre dications différents, la longueur de ces liaisons  $\text{N}_{\text{cya}}^-(\text{H})-\text{N}_{\text{ami}}$  varie entre 2,808 et 2,958 Å pour ces deux cas (Annexes, Tableau 8). Deux types de reconnaissance par liaison hydrogène sont présentes dans ce réseau pour le dication  $2^{2+}$  : une moitié connecte, par un mode bis dihapto, deux métallatectons (type 2 sur la Figure 22) formant ainsi une chaîne monodimensionnelle et l'autre moitié connecte deux métallatectons différents, en mode bis monhapto (type 1 sur la Figure 22) connectant ainsi les chaînes entre elles par les positions apicales de  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  en un réseau bidimensionnel. L'interaction de  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$  et  $2^{2+}$  forme ainsi un réseau bidimensionnel à base de CAHB. Les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  connectent également entre elles les plans, formant ainsi un réseau tridimensionnel.

### III.D.3 Analyse par DRXP

L'étude cristallographique pour la famille de réseaux *iso*-structuraux est complétée par des mesures de DRXP, les diffractogrammes des poudres microcristallines obtenus sont comparés au diagramme simulé, défini par DRX sur un monocristal  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (Figure 23).

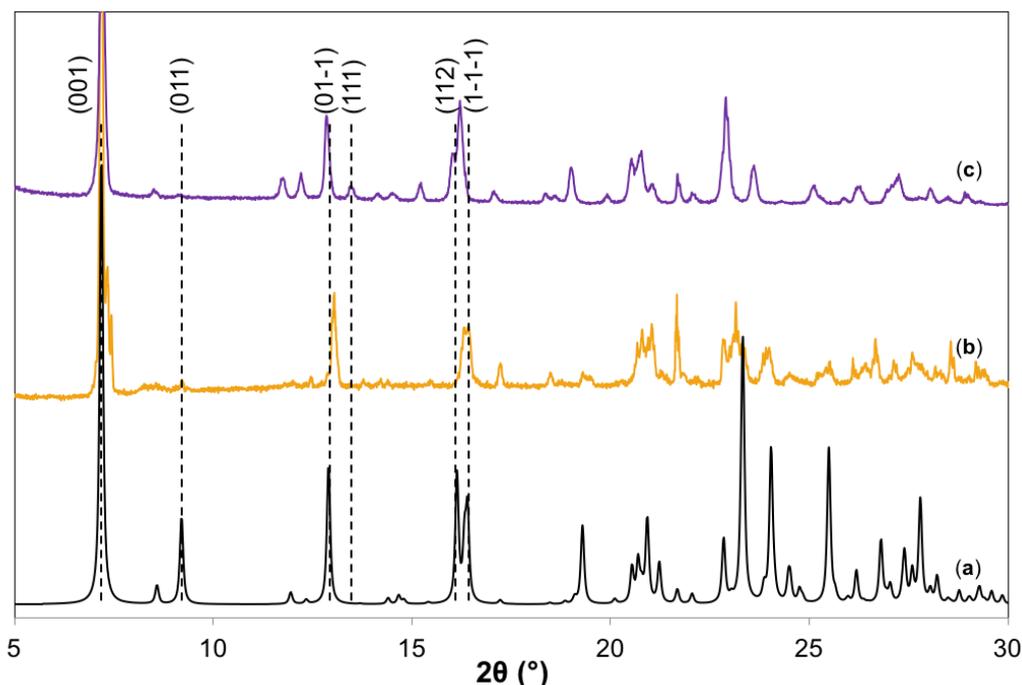


Figure 23 : Diffractogrammes poudre simulé pour  $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6$  (a) et enregistrés sur poudres microcristallines pour  $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6$  (b) et  $2_2\text{-Ru}(\text{CN})_6$  (c).

Les résultats de cette analyse par DRXP montrent une correspondance des pics entre les deux diffractogrammes expérimentaux et le diagramme simulé, pour les valeurs de  $2\theta$  égales à 7,2, 12,9, 16,1 et 16,4° correspondants, respectivement, aux plans (001), (01-1), (112) et (-1-1). Cette observation met en évidence le caractère *iso*-structural des réseaux cristallins  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et permet ainsi d'envisager l'étude de la croissance épitaxiale.

#### III.D.4 Préparation de solutions solides

D'autres études ont été développées à partir de cette famille de réseaux *iso*-structuraux, à savoir la préparation de solutions solides de formule  $2_2\text{-(Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_x(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_{1-x}$  (pour  $0 < x < 1$ ).<sup>9</sup> La préparation de ces espèces, définies par une composition particulière, nécessite l'obtention de cristaux *iso*-structuraux (Photo 6).

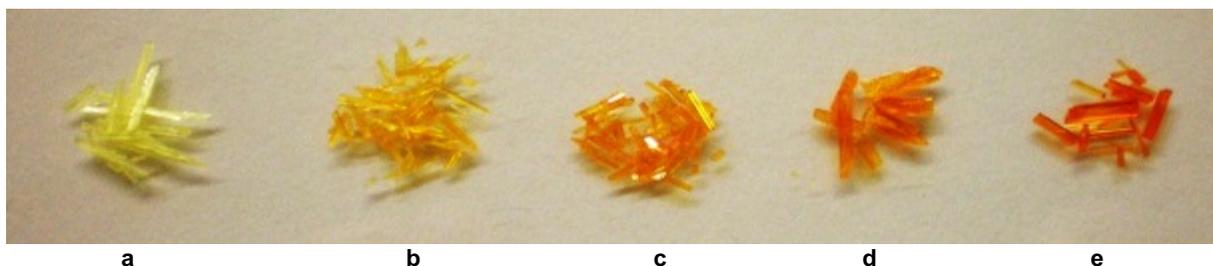


Photo 6 : Cristaux de composition  $2_2\text{-Ru}(\text{CN})_6$  (a),  $2_2\text{-(Fe}(\text{CN})_6)_{0.25}(\text{Ru}(\text{CN})_6)_{0.75}$  (b),  $2_2\text{-(Fe}(\text{CN})_6)_{0.5}(\text{Ru}(\text{CN})_6)_{0.5}$  (c)  $2_2\text{-(Fe}(\text{CN})_6)_{0.75}(\text{Ru}(\text{CN})_6)_{0.25}$  (d) et  $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6$  (e).

La formation de ces espèces « composites » est permise par le caractère *iso*-structural des réseaux  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ . Celle-ci permet une composition

intermédiaire entre les deux composés cristallins comportant un seul métal, qui se traduit ici par une couleur intermédiaire entre l'orange et l'incolore.<sup>9</sup>

La composition des solutions solides présentées (*Photo 6*), est confirmée par DRX sur monocristaux.<sup>9</sup> Cette dernière est nécessaire car la formation des solutions solides est très sensible à la cinétique de croissance des différents composés cristallins. En effet, si une cinétique est plus grande pour un système pur qu'un autre, il aura tendance à former un grand nombre de cristaux micrométriques de composé ne comportant qu'un seul métal. Ceci ayant pour conséquence une diminution de la quantité de matière disponible pour la croissance des cristaux composites et donc un rapport de composition dans la solution solide différent du rapport initial.

Des analyses complémentaires auraient pu être envisagées (UV-vis, ATG, etc.), ces dernières n'ont pour le moment pas été présentées. Il a cependant été démontré, ici, la définition de deux réseaux *iso*-structuraux permettant l'étude de la croissance épitaxiale. Ces réseaux, déjà connus, seront repris dans le deuxième chapitre.

### III.E Réseaux moléculaires $2_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$

#### III.E.1 Présentation

En se basant sur les mêmes sites de reconnaissance, une famille semblable à la précédente, a été étudiée au laboratoire.<sup>9,15,20,23</sup> Les réseaux présentés sont formés par interaction des tectons  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  et  $2^{2+}$  (*Annexes, structures 17 à 19*) (*Figure 24*).

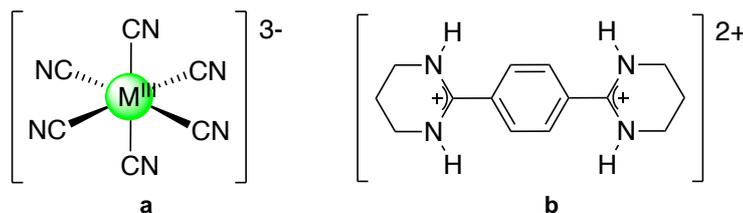


Figure 24: Formule semi-développée des tectons  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Cr}$ ) (a) et  $2^{2+}$  (b).

La différence avec le réseau précédent est due à la charge du complexe métallique et modifie ainsi la stoechiométrie anions/cations du réseau. L'auto-assemblage de ces tectons permet la formation de cristaux macroscopiques (*Photo 7*).



Photo 7 : Cristaux  $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (a),  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (b) et  $2_3\text{-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (c).

Les cristaux formés, caractérisés par une forme d'aiguille, se distinguent par leur couleur, jaune pour  $M = \text{Fe}$  (*Photo 7 a*) et incolore pour  $M = \text{Co}$  et  $\text{Cr}$  (*Photo 7 b et c*).

Les cristaux ont été analysés par DRX sur monocristaux et sur poudres microcristallines.<sup>15,16,20</sup>

### III.E.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les données cristallographiques correspondant à ces réseaux cristallins sont obtenues par caractérisation par DRX. La composition de la maille élémentaire nous informe sur la formule brute  $[M^{III}(CN)_6]_2(C_{14}H_{20}N_4)_3(H_2O)_7$  ( $M = Fe, Co$  ou  $Cr$ ) et permet de mettre en évidence la stoechiométrie de trois tectons  $2^{2+}$  pour deux équivalents de métallatectons pour les trois réseaux cristallins analysés. Afin de simplifier la rédaction ces réseaux sont notés  $2_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  ( $M = Fe, Co$  ou  $Cr$ ) (Tableau 5).

|                           | $2_3-[Fe(CN)_6]_2$ | $2_3-[Co(CN)_6]_2$ | $2_3-[Cr(CN)_6]_2$      |
|---------------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|
| <b>Système cristallin</b> | <i>Triclinique</i> | <i>Triclinique</i> | <i>Monoclinique</i>     |
| <b>Groupe d'espace</b>    | <i>P-1</i>         | <i>P-1</i>         | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> |
| <b>a (Å)</b>              | 7,0949(3)          | 7,0982(4)          | 7,1142(4)               |
| <b>b (Å)</b>              | 12,3765(5)         | 12,3509(7)         | 21,4319(13)             |
| <b>c (Å)</b>              | 17,9534(7)         | 17,8586(10)        | 20,9403(13)             |
| <b>α (°)</b>              | 83,580(2)          | 83,535(2)          | 90                      |
| <b>β (°)</b>              | 87,6101(10)        | 87,4280(10)        | 91,702(2)               |
| <b>γ (°)</b>              | 83,9340(10)        | 83,967(2)          | 90                      |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>  | 1557,12(11)        | 1546,21(15)        | 3193,4(3)               |

Tableau 5 : Paramètres de maille pour les différents cristaux du système  $2_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  ( $M = Fe, Co$  ou  $Cr$ ).

Les paramètres de maille observés pour la famille de réseaux cristallins  $2_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  indiquent un caractère *iso*-structural pour les composés  $2_3-[Fe^{III}(CN)_6]_2$  (Annexes, structure 17) et  $2_3-[Co^{III}(CN)_6]_2$  (Annexes, structure 18) qui cristallisent dans un système triclinique et un groupe d'espace *P-1*. Le réseau  $2_3-[Cr^{III}(CN)_6]_2$  (Annexes, structure 19) cristallise dans un système monoclinique et dans un groupe d'espace *P2<sub>1</sub>/n*.<sup>15,16,20</sup> L'analyse par DRX effectuée sur les différents monocristaux a permis de rendre compte de l'arrangement des tectons dans les deux différentes mailles définies (Figure 25).

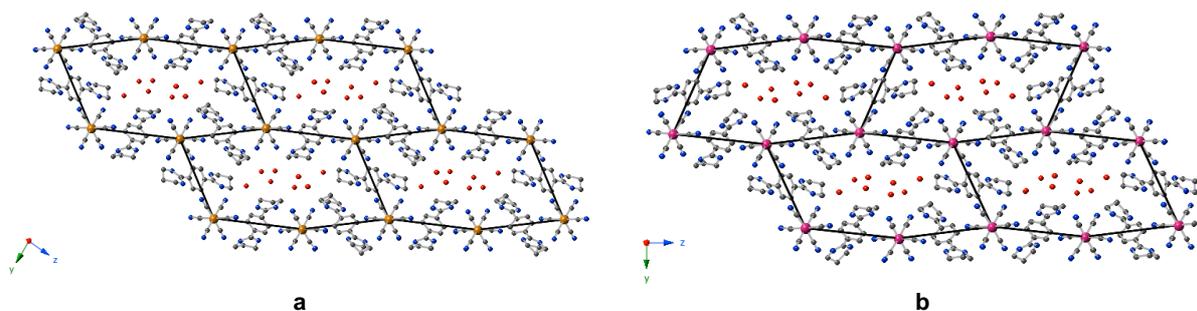


Figure 25 : Représentation « balls and sticks » d'une portion bidimensionnelle des réseaux  $2_3-[Fe^{III}(CN)_6]_2$  (triclinique) (a) et  $2_3-[Cr^{III}(CN)_6]_2$  (monoclinique) (b).

Pour les trois composés, le mode de reconnaissance entre cations et anions est similaire. L'environnement de chaque complexe  $[M^{III}(CN)_6]^{3-}$  est composé de trois ligands donneurs de liaisons hydrogène  $2^{2+}$ . Ces derniers ont un mode de reconnaissance par liaisons hydrogène de type bis dihapto avec  $[M(CN)_6]^{3-}$ , c'est-à-dire qu'ils sont liés deux fois, par liaisons hydrogène, avec deux métallatectons différents (distance  $N_{ami}(H)-N_{cya}$  entre 2,855 et 2,990 Å pour  $M = Fe$  ou  $Co$  et distance  $N_{ami}(H)-N_{cya}$  entre 2,844 et 3,000 Å pour  $M = Cr$ ) (*Annexes, Tableau 10*).

L'arrangement des tectons organiques autour des complexes métalliques se fait de sorte à former les deux énantiomères  $\Delta$  et  $\Lambda$ , possibles par association d'un complexe octaédrique avec trois ligands bidentates. Une chiralité supramoléculaire est ainsi observée,<sup>23</sup> cependant le réseau cristallin étant composé des deux énantiomères possibles, à part égale, les cristaux sont racémiques.

Par la reconnaissance des deux tectons, un réseau bidimensionnel, de type (6,3) ou « nid d'abeille » est formé par liaisons hydrogène assistées par charges. Les molécules de  $H_2O$  présentent forment un réseau monodimensionnel perpendiculaire aux « hexagones » définis par les métallatectons.

La différence d'arrangement de ces deux réseaux polymorphes est due au pavage des hexagones définis par les ions métalliques (*Figure 25*). Une différence de longueur de liaisons  $M-C_{cya}$  pour le métallatecton est mesurée pour les trois réseaux. Soit la distance de liaisons  $M-C_{cya}$  moyenne,  $d_{moy}(M-C_{cya})$ , pour le cas  $M = Fe$ ,  $d_{moy}(M-C_{cya}) = 1,941$  Å, pour  $M = Co$ ,  $d_{moy}(M-C_{cya}) = 1,898$  Å et  $d_{moy}(M-C_{cya}) = 2,077$  Å pour  $M = Cr$  (*Annexes, Tableau 9*). Cette différence de taille du ligand métallique est sans doute à l'origine de la différence d'empilement (pavage) des entités supramoléculaires.

### III.E.3 Analyse par DRXP

Les diffractogrammes obtenus par l'analyse des poudres microcristallines sont comparés à deux diagrammes simulés après analyse par DRX sur les monocristaux  $2_3-[Fe^{III}(CN)_6]_2$  (*Annexes, structure 17*) et  $2_3-[Cr^{III}(CN)_6]_2$  (*Annexes, structure 19*) (*Figure 26*).

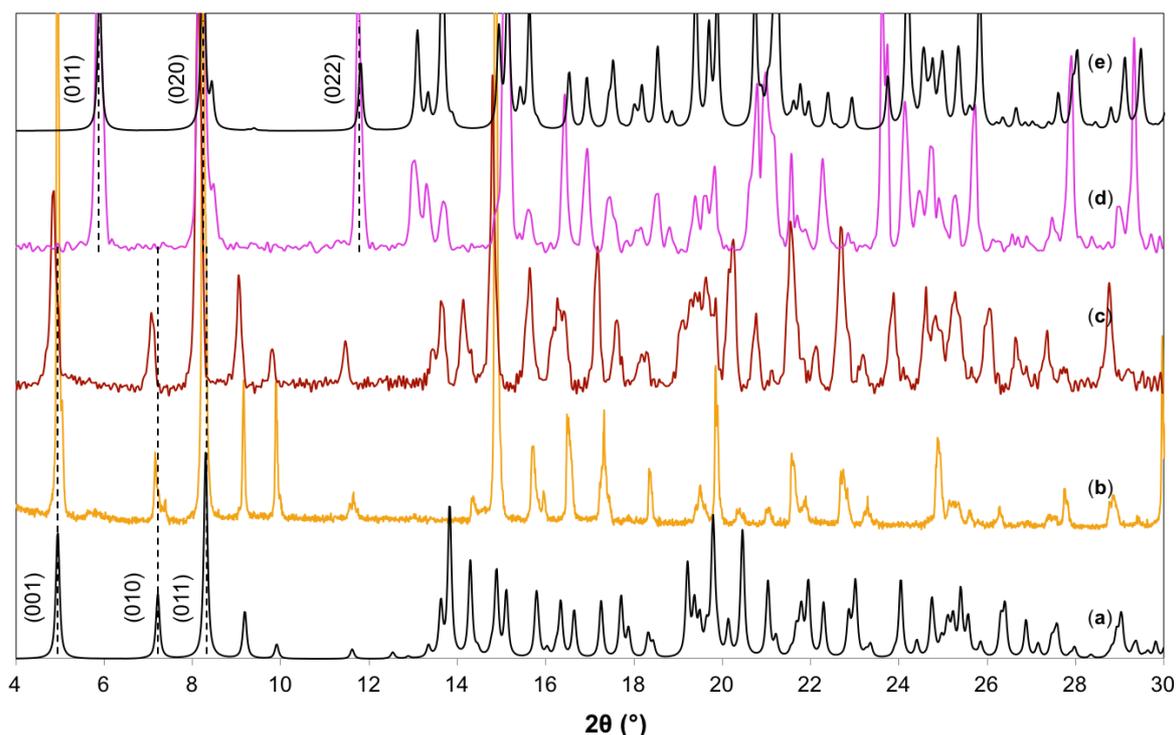


Figure 26 : Diffractogrammes poudres simulés pour  $2_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (a) et  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (e) et enregistrés sur poudres microcristallines pour  $2_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (b),  $2_3\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (c) et  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (d).

Les résultats de l'analyse effectuée par DRXP confirment le caractère *iso*-structural des composés  $2_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  et  $2_3\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ . En effet, les pics caractéristiques à 5, 7, 2, 8,3 et 10°, correspondant aux plans (001), (010), (011) et (002), sont apparents pour les deux systèmes cristallins. Le pseudo-polymorphisme de  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  est également confirmé, il n'est pas *iso*-structurale des deux autres composés cristallins. Ce dernier se superpose au diagramme simulé obtenu à partir du même système cristallin (Figure 26 e).

Cette famille de réseaux *iso*-structuraux sera utilisée dans la suite du travail afin de développer l'organisation de la matière cristalline par la croissance épitaxiale de zones cristallines.

### III.E.4 Stabilité thermique

La présence de sept molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  dans ces réseaux *iso*-structuraux, a motivé une analyse de déshydratation de  $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Cr}$ ) par ATG (Annexes, structures 20 à 23).<sup>15</sup> On rappelle ici que les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  forment un réseau monodimensionnel par liaisons hydrogène, perpendiculaire au motif bidimensionnel formé par les deux autres tectons, avec un longueur de liaison  $d$  ( $\text{O}_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$ ) entre 2,790 et 2,887 Å (Annexes, Tableau 10).

Le traitement thermique par ATG a été effectué sur les trois réseaux avec un profil de température allant de 20 à 180 °C pour une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>.<sup>15</sup> Le caractère monocristallin ayant été conservé après traitement thermique, la structure de ce réseau a

ensuite été déterminée par une analyse de DRX sur un monocristal (*Annexes, structure 17*) (*Figure 27*).<sup>15</sup>

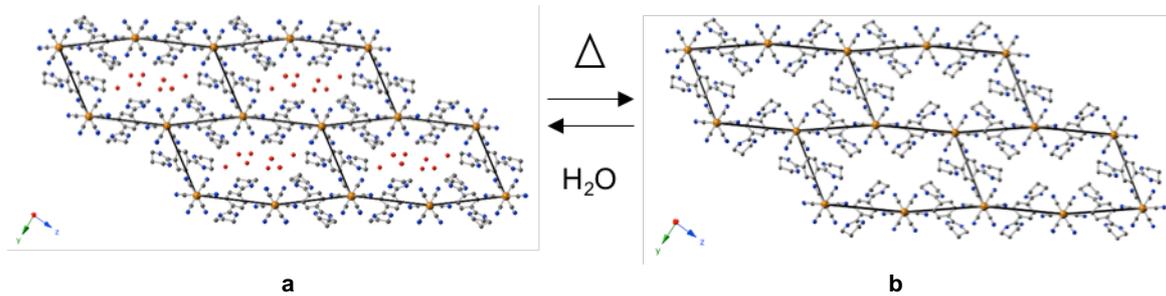


Figure 27 : Structures du réseau cristallin  $2_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  sous forme hydratée (a) et déshydratée (b), obtenues à partir de la DRX sur monocristaux.

La comparaison des versions hydratée et déshydratée de ce réseau confirme le départ de toutes les molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  et la conservation globale de l'architecture. Cependant une différence de paramètre de maille est observée (*Annexes, structure 20*).<sup>15</sup> En effet, un « léger » rétrécissement de la maille élémentaire dans une direction de l'espace est induit suite au départ des molécules de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce type d'analyse a donc mis en évidence, pour  $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Cr}$ ) une transformation de type monocristal à monocristal, sur un composé assemblé par liaisons hydrogène.

Cette transition de phase monocristalline décrite par DRX sur monocristaux ainsi que la différence de paramètre de maille entre l'état hydraté et déshydraté, ont motivé une analyse très récente de la morphologie d'un monocristal en fonction de la température. Une telle analyse a pu être réalisée à l'aide d'une platine chauffante, couplée à un microscope, équipé d'une caméra (*Photo 8*).



Photo 8 : Cristal  $2_3\text{-[Co}(\text{CN})_6\text{]}_2$  à  $T = 25\text{ °C}$  (a),  $T = 58\text{ °C}$  (b) et  $T = 92\text{ °C}$  (c), déposé sur une platine chauffante.

Les photos mettent en évidence les deux phases cristallines différentes (*Photo 8 a et c*), de 25 à 47 °C et de 65 à 180 °C, correspondant, respectivement aux phases hydratée et déshydratée révélées par la DRX sur monocristaux). Ces phases monocristallines, caractérisées par une transparence, sont séparées par une transition (de 47 à 64 °C) présentant une plus faible cristallinité (*Photo 8 b*). La différence de paramètres de mailles, n'est pas observée à une échelle macroscopique par une différence de taille du monocristal mais par l'apparition de « macles ». Par cette analyse macroscopique, il a été démontré que les systèmes cristallins  $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Cr}$ ) présentent une conversion réversible de monocristal à monocristal entre les états hydratés et déshydratés (*Vidéo 1*).

D'autres analyses peuvent être envisagées, aux vues des propriétés de ces systèmes : caractérisations optiques, préparation de solutions solide, etc., ces études n'ont pas encore été réalisées et pourront être développées prochainement.

### III.F Réseaux moléculaires $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$

#### III.F.1 Présentation

Par combinaison des métallatectons présentés pour le cas précédent,  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Cr}$ ), avec le tecton bisamidinium  $3^{2+}$  (Figure 28), une série de cristaux à base de liaisons hydrogène assistées par charges a été obtenus et décrits (Annexes, structures 23 à 25).<sup>15</sup>

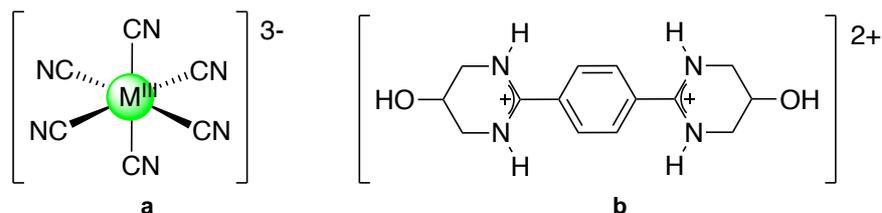


Figure 28: Formule semi-développée des tectons  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$  (a) et  $3^{2+}$  (b).

Par la méthode de cristallisation décrite (Annexes, § III.G.3) trois cristaux ont été préparés (Photo 9).



Photo 9 : Monocristaux  $3_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (a),  $3_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (b) et  $3_3\text{-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (c).

Les trois cristaux préparés sont définis par une forme en aiguille et présentent une différence de couleurs, jaune pour  $3_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Photo 9 a), incolore pour  $3_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Photo 9 b) et intermédiaire pour  $3_3\text{-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Photo 9 c).

Ces derniers ont été analysés par DRX sur monocristaux et sur poudres microcristallines afin de présenter l'arrangement des tectons présentés dans les différents cristaux.<sup>15</sup>

#### III.F.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les données cristallographiques pour cette série de réseaux cristallins ont été déterminées par DRX à partir des monocristaux à base de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$  et  $\text{Cr}^{\text{III}}$  (Tableau 6).<sup>15</sup> La composition de ces réseaux cristallins est de trois ligands **3** pour deux équivalents de complexes métalliques, la formule brute de ces cristaux est donc  $[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2)_3(\text{H}_2\text{O})_8$  pour  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Cr}$ . Ces derniers seront, par la suite, notés  $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ .

|                                | $3_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ | $3_3\text{-[Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ | $3_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ |
|--------------------------------|---|---|---|
| <b>Groupe d'espace</b>         | $P2_1/n$                                      | $P2_1/n$                                      | $P2_1/n$                                      |
| <b>a (Å)</b>                   | 7,0978(5)                                     | 7,1180(10)                                    | 7,1190(2)                                     |
| <b>b (Å)</b>                   | 22,2254(16)                                   | 22,252(4)                                     | 22,3250(6)                                    |
| <b>c (Å)</b>                   | 20,6357(12)                                   | 20,508(4)                                     | 21,0110(6)                                    |
| <b><math>\alpha</math> (°)</b> | 90  | 90  | 90  |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>  | 92,363(3)                                     | 92,239(6)                                     | 92,8190(17)                                   |
| <b><math>\gamma</math> (°)</b> | 90  | 90  | 90  |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>       | 3252,5(4)                                     | 3245,8(10)                                    | 3335,27(16)                                   |

Tableau 6 : Paramètres de maille pour les différents cristaux du système  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  ( $M = \text{Fe, Co et Cr}$ ).

Ces réseaux cristallisent sous forme d'un réseau tridimensionnel, dans un système monoclinique et dans le groupe d'espace  $P2_1/n$ . De plus, les données cristallographiques de  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Annexes, structure 19) (Tableau 5) montrent également l'isomorphisme de ce composé avec  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  ( $M = \text{Fe, Co et Cr}$ ). Les résultats obtenus par DRX sur monocristaux montrent donc le caractère *iso*-structural des réseaux cristallins  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ .

La caractérisation par DRX sur monocristaux réalisée, permet également de décrire l'interaction des tectons pour cette famille de réseaux cristallins (Figure 29).<sup>15</sup>

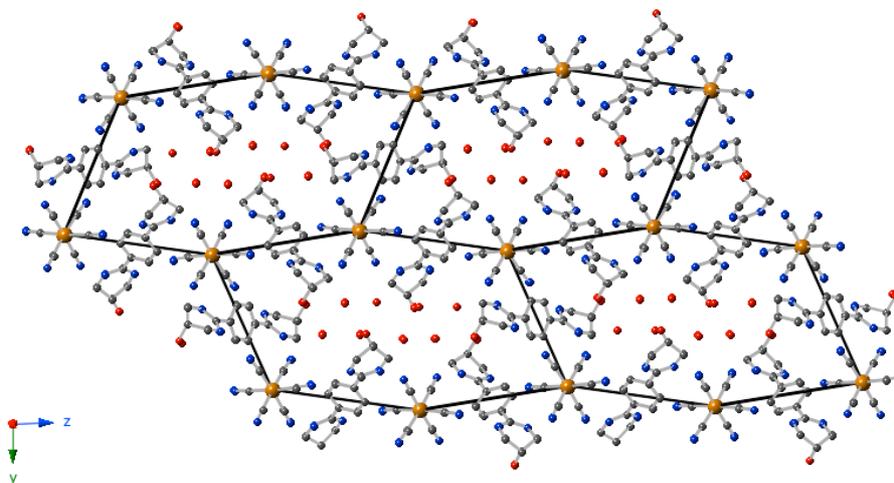


Figure 29 : Représentation du réseau cristallin  $3_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ .

Le schéma de reconnaissance par liaisons hydrogène est exactement le même que celui décrit pour  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (§ III.E.2). Des interactions supplémentaires sont relevées entre différents molécules de  $\text{H}_2\text{O}$   $d(\text{O}_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}})$  de 2,698 à 2,734 Å, entre les groupements hydroxyl de  $3^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}$   $d(\text{O}_{\text{hyd}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}})$  de 2,658 à 2,742 Å et entre deux groupements hydroxyl adjacents  $d(\text{O}_{\text{hyd}}\text{-(H)-O}_{\text{hyd}}) = 2,828$  Å (distances pour le cas  $M = \text{Fe}$ ) (Annexes, Tableau 14).

## III.F.3 Analyse par DRXP

L'analyse des poudres microcristallines de la famille de réseaux *iso*-structuraux  $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Cr}$ ) permet de présenter les diffractogrammes obtenus à un diffractogramme théorique, simulé à partir de l'analyse d'un monocristal par DRX sur  $3_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Annexes, structure 23), le diffractogramme enregistré à partir d'une poudre microcristalline  $2_3\text{-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Annexes, structure 19) est également reporté, celui-ci présente également un caractère *iso*-structurale à la famille  $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (Figure 30).

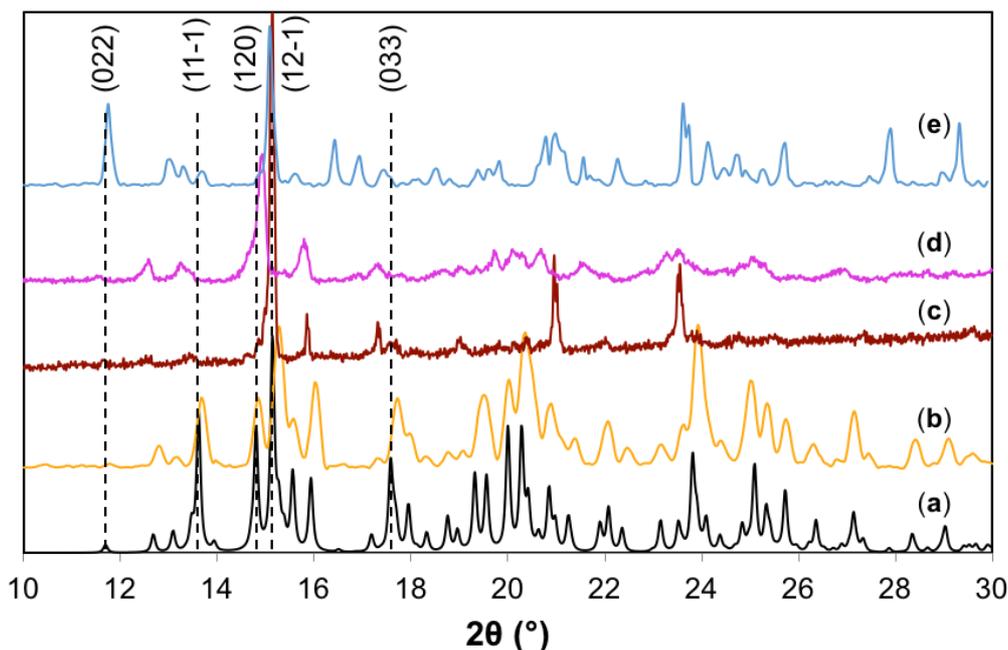


Figure 30 : Diffractogrammes poudre simulé pour  $3_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (a) et enregistrés sur poudres microcristallines pour  $3_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (b),  $3_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (c),  $3_3\text{-}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (d) et  $2_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  (e).

L'analyse effectuée par DRXP pour la famille de réseaux  $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  confirme le caractère *iso*-structural des composés pour  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  et  $\text{Cr}$ . En effet, les pics caractéristiques à 14,8, 15,1, 15,9 et 17,6°, correspondant, respectivement, aux plans (120), (023), (040) et (10-3), sont présents pour les différents systèmes cristallins. Le diffractogramme correspondant au système formé par un tecton BAD différent (Figure 30 e), présente également les pics listés ci-dessus. Cependant ce dernier indique des pics supplémentaires à 16,2 et 16,9° caractéristiques d'un autre réseau cristallin, non déterminé.

L'étude cristallographique de la famille de réseaux *iso*-structuraux  $3_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  fait apparaître les propriétés intéressantes de cette dernière. Pour ce cas, la préparation de solutions solides et la déshydratation par traitement thermique, sont détaillées ici.

### III.F.4 Préparation de solutions solides

La préparation des cristaux *iso*-structuraux, décrit pour la combinaison des tectons  $3^{2+}$  et  $[M^{III}(\text{CN})_6]^{3-}$ , permet l'obtention de solutions solides de composition  $3_3-[\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z(\text{CN})_6]_2$  pour  $x+y+z = 1$ . Un exemple d'une telle solution solide préparée au laboratoire est donné (*Photo 10*).<sup>10</sup>



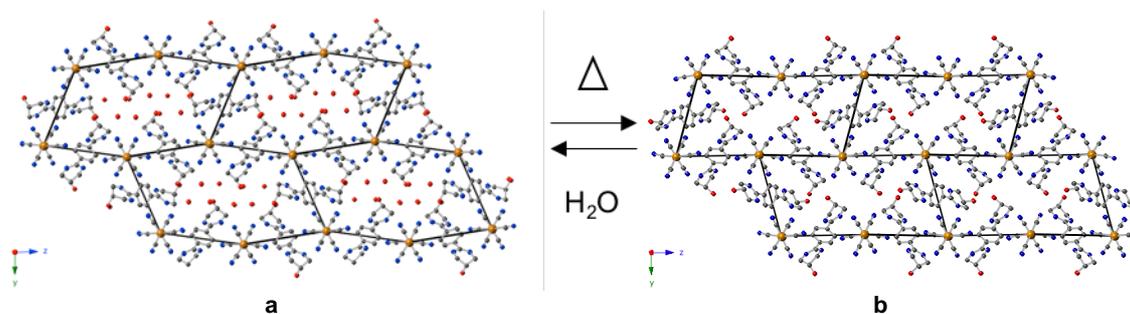
*Photo 10 : Cristaux  $3_3-[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  (a),  $3_3-[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  (b),  $3_3-[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  (c) et solution-solide  $3_3-[\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Cr}_{1/3}(\text{CN})_6]_2$  (d).*

Le cas présenté (*Photo 10 d*) est une solution solide de composition intermédiaire aux trois systèmes cristallins formés (*Photo 10 a, b et c*).

La présence de huit molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par maille, pour ce réseau a motivé une étude de déshydratation par traitement thermique. Déjà reportée,<sup>15</sup> celle-ci est présentée dans ce rapport.

### III.F.5 Stabilité thermique

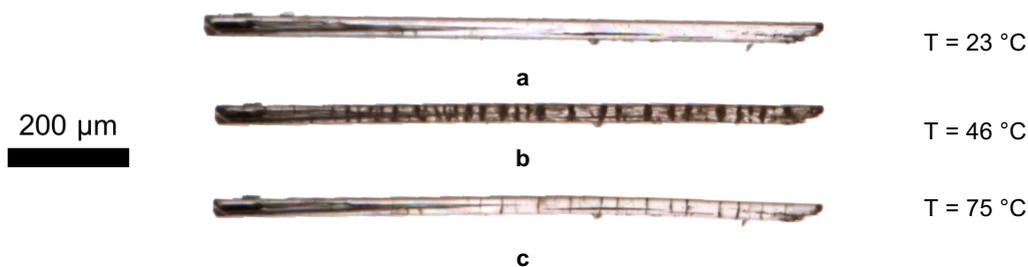
L'étude de déshydratation de cette famille de réseaux *iso*-structuraux a été décrite précédemment au laboratoire.<sup>15</sup> Les résultats obtenus montrent une conservation du caractère monocristallin après déshydratation par ATG avec un programme de chauffe de 25 à 180 °C et une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>.<sup>15</sup> Un monocristal ainsi déshydraté a été analysé par DRX et permet de décrire les modifications induites sur l'organisation du réseau cristallin (*Figure 31*). Là encore, une transformation de type monocristal à monocristal a été mise en évidence.



*Figure 31 : Structure du réseau cristallin  $3_3-[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  sous forme hydratée (a) et déshydratée (b), obtenues à partir de la DRX sur monocristaux.*

Le départ des molécules de solvant se traduit par un rétrécissement de la maille élémentaire avec le maintien de l'arrangement. Dans ce cas une différence importante de la dimension est notée selon l'axe cristallographique  $b$  (selon l'empilement des plans). Les données cristallographiques montrent une variation de l'ordre de 10 % pour un même réseau cristallin hydraté (*Annexes, structures 23 à 25*) ou déshydraté (*Annexes, structures 26 à 28*).<sup>15</sup>

Cette observation a motivé un suivi optique lors de la déshydratation des monocristaux, le but étant de démontrer une modification de la taille des cristaux en présence ou non de H<sub>2</sub>O. Cette étude, très récente, a été possible par l'emploi d'une platine chauffante, permettant un contrôle de la température de l'environnement du cristal, couplé à un microscope. Cette dernière a été réalisée au laboratoire pour un traitement thermique allant de 25 à 120 °C pour un pas de 0,5 °C.min<sup>-1</sup>, les résultats obtenus sont les suivants (*Photo 11*).



*Photo 11 : Cristal  $3_3\text{-[Cr}^{III}(\text{CN})_6]_2$  pour  $T = 23\text{ °C}$  (a),  $T = 46\text{ °C}$  (b) et  $T = 75\text{ °C}$  (c), déposé sur une platine chauffante.*

Le suivi effectué montre un cristal à température ambiante, dans sa forme hydratée (*Photo 11 a*). Une transition de phase correspondant à une diminution de transparence et donc de cristallinité est observée entre 40 et 60 °C (*Photo 11 b*). L'aspect cristallin réapparaît après 75 °C, la structure cristalline correspond alors à la forme déshydratée décrite (*Annexes, structure 25*) (*Photo 11 c*). Un enregistrement vidéo de la montée en température a été effectué ([Vidéo 2](#)), celui-ci met clairement en évidence un changement de phase cristalline, s'accompagnant d'une différence de paramètres de mailles. Le cristal montre une « respiration » lors de la déshydratation, en accord avec les résultats déjà démontré par les thermodiffractogrammes.<sup>15</sup>

Par cette étude le caractère cristallin des phases hydratées et déshydratées a ainsi été démontré (ce sont les phases qui ont été révélées par la DRX sur monocristaux).

L'étude de la croissance épitaxiale à partir de cette famille de réseaux cristallins a été présentée précédemment au laboratoire,<sup>15</sup> celle-ci ne sera pas reprise pour l'étude présentée au prochain chapitre.

## IV Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre mettent en avant le contrôle de l'organisation de systèmes cristallins, à partir de l'échelle moléculaire. Ce contrôle, basé sur l'utilisation de la *tectonique moléculaire*, permet une réelle stratégie d'ingénierie cristalline. La stratégie mise en place repose sur l'utilisation de tectons, présentés dans la première partie.

Ces derniers sont caractérisés par une variation de composition et une conservation de la nature et de la position des sites de reconnaissance.

Par l'approche décrite, différentes familles de réseaux *iso*-structuraux, basés sur l'utilisation de la liaison hydrogène, assistée par des charges, ont été obtenues et ont été caractérisées par DRX sur poudres microcristallines et sur monocristaux (*Tableau 7*). Pour certaines familles, des solutions solides sont également présentées.

| Tecton donneur de LH | Tecton accepteur de LH   | Formule   | Réseaux formés  |
|----------------------|--|---|---|
| 1 <sup>2+</sup>      | M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> <sup>2-</sup>                                       | 1-M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>                                   | Réseaux <i>iso</i> -structuraux pour M <sup>II</sup> = Co, Ni, Cu et Zn   |
|                      | M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> <sup>4-</sup>                                       | 1 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub>                    | Réseaux <i>iso</i> -structuraux pour M <sup>II</sup> = Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn   |
| 2 <sup>2+</sup>      |  | M <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>   | 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>6/7</sub>   |
|                      | 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> |   | Réseaux <i>iso</i> -structuraux pour M <sup>II</sup> = Fe et Ru   |
|                      | M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>                                   | 2 <sub>3</sub> -[M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> | Réseaux <i>iso</i> -structuraux pour M <sup>III</sup> = Fe et Co  |
| 3 <sup>2+</sup>      | M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> <sup>3-</sup>                                   | 3 <sub>2</sub> -M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>                 | Réseaux <i>iso</i> -structuraux pour M <sup>III</sup> = Fe, Co et Cr (+ 2 <sub>3</sub> -[Cr <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> ) |

*Tableau 7 : Tectons donneurs et accepteurs permettant la formation de réseaux iso-structuraux assemblés par liaisons hydrogène.*

Les résultats présentés dans ce tableau résument les différentes familles *iso*-structurales de cristaux obtenues par combinaison des trois tectons donneurs de liaisons hydrogène et des quatre métallatectons accepteurs de liaisons hydrogène présentés. Les résultats décrits ici, basés sur les interactions de ce type, seront développés et la flexibilité de la liaison hydrogène sera un atout à l'investigation de la croissance cristalline épitaxiale ainsi que pour la soudure cristalline.

Cinq familles de réseaux cristallins *iso*-structuraux ont été présentées. Ces réseaux sont de bons candidats à la préparation d'espèces cristallines macroscopiques *via* la croissance épitaxiale, pour l'organisation en réseaux de cristaux.

De tels travaux, réalisés au laboratoire, sont développés dans le prochain chapitre de ce manuscrit.

## V Références bibliographiques

1. M. Simard, D. Su, and J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4696.
2. S. Mann, *Nature*, **1993**, 365, 499.
3. M. W. Hosseini, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 313.
4. G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Science*, **1991**, 254, 1312.
5. G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, **1971**, 27, 647.
6. G. R. Desiraju and G. W. Parshall, "Crystal engineering: the design of organic solids", **1989**, Elsevier, New York.
7. J. D. Dunitz, *Pure Appl. Chem.*, **1991**, 63, 177.
8. J. C. MacDonald and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2383.
9. P. Dechambenoit, S. Ferlay, and M. W. Hosseini, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 2310.
10. P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2009**, 1559.
11. G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 11209.
12. O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, and J. Fischer, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 1755.
13. O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian, and J. Fischer, *New J. Chem.*, **1997**, 21, 285.
14. P. Oxley and W. F. Short, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 497.
15. P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17106.
16. S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *CrystEngComm*, **2002**, 4, 447.
17. L. Syper, K. Kloc, and J. Mlochowski, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 123.
18. M. V. Yigit, K. Biyikli, B. Moulton, and J. C. MacDonald, *Cryst. Growth Des.*, **2006**, 6, 63.
19. E. F. Brès, S. Ferlay, P. Dechambenoit, H. Leroux, M. W. Hosseini, and S. Reyntjens, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 1559.
20. S. Ferlay and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2004**, 788.
21. C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15390.
22. S. Ferlay, S. Koenig, M. W. Hosseini, J. Pansanel, A. De Cian, and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 7, 218.
23. S. Ferlay, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, 702.

## Chapitre 3: Des réseaux cristallins vers les réseaux de cristaux



# I Formation de cristaux cœur-coquille par croissance épitaxiale

## I.A Objectifs et stratégie adoptée

Comme cela a déjà été mentionné, l'emploi de *tectons*, définis par la *tectonique moléculaire*, autorise l'obtention de réseaux moléculaires caractérisés par un contrôle du type d'interaction mises en jeu, de la dimensionnalité du réseau ou encore de la composition des briques de construction (*Chapitre 1, § II*). Comme le montrent les résultats présentés dans le *Chapitre 2*, cette approche permet un contrôle de l'organisation depuis l'échelle moléculaire jusqu'à la préparation de cristaux macroscopiques (*Figure 1 a et b*). De plus, le développement de familles de réseaux *iso-structuraux*, c'est-à-dire, à la fois isomorphes et quasi isométriques, formés par liaisons hydrogène, autorise l'étude de la croissance « épitaxiale ». Comme mentionné au premier chapitre, des exemples de mise en forme de cristaux cœur-coquille (*Figure 1 c*) assemblés par liaisons hydrogène<sup>1-8</sup> ou par liaisons de coordination<sup>9-13</sup> ont été reportés.

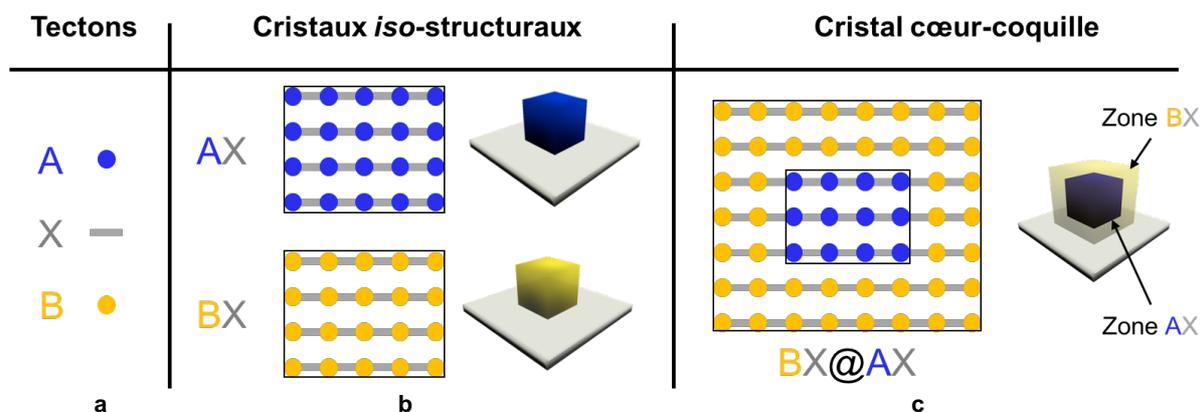


Figure 1 : Représentation schématique de tectons A, X et B (a), de leurs assemblages en cristaux moléculaires AX et BX (b) et en cristal de type cœur-coquille BX@AX (c). Le volume bleu représente le composé cristallin AX et le volume jaune le composé cristallin BX.

L'objectif de ces travaux est de développer une mise en forme de la matière cristalline par croissance épitaxiale : obtention de cristaux cœur-coquille et réseaux de cristaux. Les familles de réseaux *iso-structuraux* définies précédemment (*Chapitre 2, § III*), serviront de base à l'étude de la croissance épitaxiale et, dans un premier temps, la préparation de cristaux cœur-coquille.

La préparation de cristaux de type cœur-coquille, reportée dans ce chapitre, est réalisée par une méthode séquentielle décrite en annexe, qui s'applique à tous les systèmes étudiés (*Annexes, § IV.A.1*). Elle nécessite, dans un premier temps, la formation d'un

monocristal germe, de composition **A**, celui-ci est placé dans les conditions expérimentales propres à chaque système (concentration des espèces en solution, solvant, température, taille des cristaux germes, etc.) permettant la croissance épitaxiale d'une couche monocristalline **B** sur toutes les faces du cristal germe (**B@A**).

Expérimentalement, le cristal germe (de composition **A**) est placé dans une solution contenant les briques moléculaires (généralement deux ou trois) nécessaires à l'auto-assemblage d'un composé cristallin de composition **B**. Un facteur déterminant pour cette préparation est le contrôle de la concentration en tectons formant **B** dans la solution. Celle-ci doit être limitée pour ne pas favoriser la nucléation de cristaux de composition **B**, en compétition avec la formation du cristal cœur-coquille mais suffisante pour observer la croissance cristalline de **B** avant la dissolution du cristal germe **A**. Cet équilibre fragile ne peut être déterminé que par l'étude systématique des systèmes cristallins mis en jeu.

Dans le but de caractériser l'organisation à travers les différentes « zones » (volumes caractérisés par une composition donnée) des cristaux cœur-coquille, ces derniers sont analysés par DRX sur monocristaux (*Annexes, § V.A.1*). La méthode de caractérisation consiste à déterminer le groupe d'espace et les paramètres de maille pour le cristal cœur-coquille entier puis, après découpe des différentes zones composant le cristal cœur-coquille, répéter la mesure des données cristallographiques sur chacune des deux zones (de composition différentes) le composant.

L'analyse effectuée sur le cristal entier, comportant plusieurs « zones », montre généralement la présence de taches de diffraction dédoublées correspondant aux faibles différences de paramètre de maille des différents réseaux isomorphes, différentes zones, traversées par les RX (*Figure 2*).

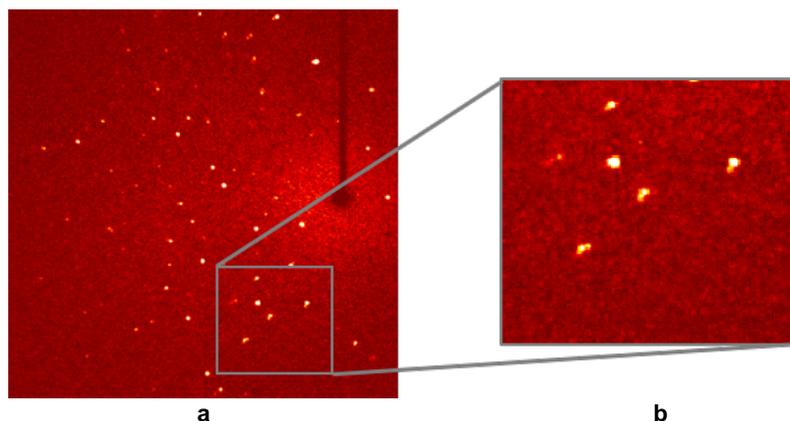


Figure 2 : Image de diffraction (a) et zoom (b) mettant en évidence le dédoublement des taches de diffraction lors de l'analyse d'un cristal cœur-coquille entier, exemple pris ici pour un cristal cœur-coquille  $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-FeL}_2$ .

La comparaison des données cristallographiques ainsi générées permet, d'une part, de vérifier la cristallinité des différentes zones examinées et d'autre part de justifier la continuité de l'organisation de la structure du réseau cristallin (même arrangement selon les mêmes axes cristallographiques), attestant du caractère épitaxial de la croissance.

Dans le cas où la croissance n'est pas épitaxiale, l'arrangement cristallin, dans les trois dimensions de l'espace, n'est pas maintenu. Ceci se traduirait, lors du traitement des données collectées sur le cristal cœur-coquille, par une symétrie différente : défaut de type « macle », par exemple. De même, les paramètres de maille collectés doivent être comparés à ceux mesurés pour les monocristaux décrit précédemment (*Chapitre 2*).

Une autre possibilité pour caractériser ces édifices, qui aurait pu être entreprise, est l'étude par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) ; celle-ci permet, à un certain grossissement, de caractériser l'interface, la morphologie ainsi que la composition (EDX). Cette méthode de caractérisation nécessite cependant une préparation particulière de l'échantillon (découpe précise, avec une conservation de la superposition des couches monocristallines, dans notre cas) qui n'est pas toujours aisée en fonction de la taille des cristaux formés, ainsi que de leur robustesse. Celle-ci n'a pas été entreprise dans le cadre de cette étude.

L'étude de tels édifices cristallins est également possible par microscopie en champs proche, de type Microscopie Electronique en Transmission (MET) ou Microscopie à Force Atomique (AFM), comme cela a déjà été effectué sur les systèmes cœur-coquille à base d'hexacyanométallates.<sup>7</sup> En raison de difficultés d'accès aux appareils, de façon routinière, ce type de caractérisation n'a pas été mené.

Une étude de la formation de ces cristaux cœur-coquille est présentée dans ce qui suit. Elle permet de déterminer les familles *iso*-structurales (*Chapitre 2, § III*) les plus adéquats à l'étude de l'organisation de la matière cristalline par croissance épitaxiale.

## I.B Famille *iso*-structurale $1-M^{\text{II}}L_2$

### I.B.1 Préparation de cristaux cœur-coquille

L'étude réalisée pour la famille  $1-M^{\text{II}}L_2$  ( $M = \text{Co, Ni, Cu ou Zn}$ ) (*Chapitre 2, § III.A*) a permis de définir une famille de quatre réseaux *iso*-structuraux formés par liaisons hydrogène assistées par charge (*Annexes, structures 1 à 4*), pouvant être utilisés pour l'obtention de « cristaux de cristaux », par croissance épitaxiale (*Annexes, § IV.A.1*).<sup>8</sup> Différents exemples de cristaux cœur-coquille ont été réalisés avec cette famille, en suivant les conditions expérimentales décrites (*Annexes, § IV.A.3*) adaptées aux systèmes cristallins  $1-M^{\text{II}}L_2$  (*Photo 1*). Ce travail a été effectué au laboratoire par le Dr. G. Marinescu.<sup>8</sup>



Photo 1 : Cristaux cœur-coquille  $1\text{-ZnL}_2@1\text{-NiL}_2$  (a),  $1\text{-ZnL}_2@1\text{-CoL}_2$  (b) et  $1\text{-NiL}_2@1\text{-CoL}_2$  (c).

La superposition des couches monocristallines se traduit par une différence de couleur en fonction de la composition des zones cristallines formées par croissance cristalline. Pour cette famille, douze combinaisons sont possibles pour la formation de cristaux cœur-coquille de compositions différentes, cependant la méthode peut être validée à partir des quelques exemples présentés.

### I.B.2 Caractérisation

Pour les cas présentés, l'analyse par DRX a été effectuée, mais il n'est pas possible de présenter ici les paramètres de mailles.<sup>8</sup> Cette caractérisation a permis de justifier l'obtention d'une croissance épitaxiale pour la formation des cristaux cœur-coquille de cette famille cristalline  $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Co, Ni, Cu ou Zn).

## I.C Famille iso-structurale $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$

### I.C.1 Préparation de cristaux cœur-coquille

La famille de réseaux  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) définie dans le précédent chapitre (*Chapitre 2, § III.B*) par le caractère iso-structural de six réseaux cristallins de différentes compositions (*Annexes, structures 5 à 10*) est, elle aussi, parfaitement adaptée à l'étude de la croissance épitaxiale de cristaux cœur-coquille. En effet, les critères d'isomorphisme, de quasi isométrie et de stabilité des différents cristaux germes sont satisfaits. La croissance cristalline de « cristaux de cristaux » a ainsi pu être explorée (*Photo 2*) par une méthode séquentielle (*Annexes, § IV.A.1*) dans les conditions expérimentales de température et de concentration optimisées (*Annexes, § IV.A.3*).

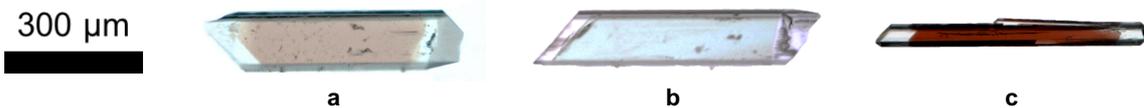


Photo 2 : Cristaux cœur-coquille  $1_2\text{-CuL}_2@1_2\text{-CoL}_2$  (a),  $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-NiL}_2$  (b) et  $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-FeL}_2$  (c).

Par la présence de zones de différentes compositions, s'accompagnant dans ce cas d'une différence de couleurs, il est possible de différencier optiquement le cristal de « cœur » de la zone cristalline « coquille ». En raison de la gamme de couleurs disponible et des contrastes, le choix d'un composé cristallin « claires » ( $1_2\text{-CuL}_2$  ou  $1_2\text{-ZnL}_2$ ) pour la

croissance de zones coquilles, facilite la distinction des différents composés monocristallins composant les cristaux cœur-coquille.

Afin de justifier le caractère épitaxial de cette croissance cristalline, une caractérisation par DRX sur différents cristaux de type cœur-coquille est effectuée.

### I.C.2 Caractérisation

Le protocole décrit en *Annexes*, § V.A.1, est appliqué : un cristal cœur-coquille ( $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-FeL}_2$ ) est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre. Les paramètres de maille de l'ensemble du monocristal sont déterminés (*Figure 3 a*). Puis les deux « zones » distinctes ( $1_2\text{-ZnL}_2$  et  $1_2\text{-FeL}_2$ ) sont découpées, et les paramètres de maille sont déterminés sur chacune de ces espèces monocristallines (*Figure 3 b et c*).

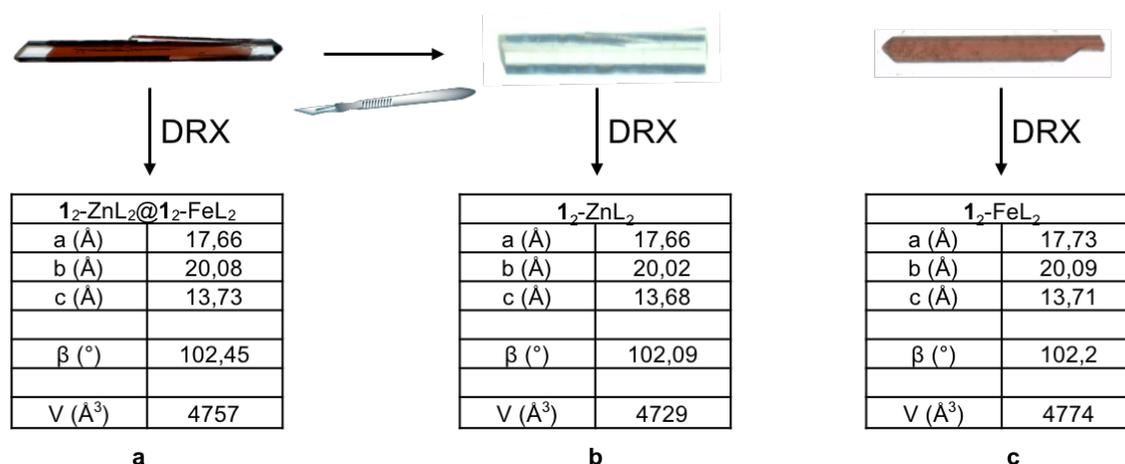


Figure 3 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal  $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-FeL}_2$  (a), à la zone cristalline coquille  $1_2\text{-ZnL}_2$  (b) et à la zone cristalline de cœur  $1_2\text{-FeL}_2$  (c).

Les paramètres de maille déterminés par DRX sur monocristal pour les trois cas présentés (*Figure 3 a, b et c*) sont comparables aux données cristallographiques déterminées pour les composés monocristallins à deux composants (*Annexes, structures 5 à 10*). Ceci permet de justifier la conservation du caractère monocristallin. De plus, d'après la présence de taches de diffractions dédoublées pour l'analyse du cristal cœur-coquille, le caractère épitaxial de la croissance cristalline pour ce cristal est confirmé.

La réalisation d'une croissance épitaxiale à partir de ces deux réseaux *iso*-structuraux permet d'envisager la formation de « réseaux de cristaux » à partir de la famille décrite  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ . Les caractérisations, par la même méthode, des cristaux cœur-coquille  $1_2\text{-CuL}_2@1_2\text{-CoL}_2$  (*Photo 2 a*) et  $1_2\text{-ZnL}_2@1_2\text{-NiL}_2$  (*Photo 2 b*) sont présentées en partie expérimentale (*Annexes, § V.A.2.a et § V.A.2.b*).

## I.D Famille iso-structurale $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$

Cette partie se base sur la famille de réseaux *iso*-structuraux, notée  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  ou  $\text{Zn}$ ), formée par liaisons hydrogène assistées par charge (*Annexes, structures 11 à 14*). La famille de réseaux ainsi définie, malgré la présence de pseudo-polymorphes, est candidate à l'étude de la croissance épitaxiale en raison de l'existence de deux et deux réseaux *iso*-structuraux : ( $2_2\text{-NiL}_2$  et  $2_2\text{-CuL}_2$ ) ainsi que ( $2_2\text{-CoL}_2$  et  $2_2\text{-ZnL}_2$ ).

Les tests de croissance épitaxiale visant à la préparation de cristaux cœur-coquille ont été réalisés pour les deux systèmes cristallins  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ . Le résultat de cette manipulation a mis en évidence un facteur important pour les futurs travaux, qui est la stabilité des cristaux germes. En effet, pour cette famille de cristaux, la cinétique de dissolution des cristaux germes dans la solution mère est plus importante que la cinétique de croissance de la couche cristalline coquille. La croissance épitaxiale n'a donc pas pu être observée et cette famille de réseaux *iso*-structuraux ne sera pas utilisée pour le développement du projet visé.

## I.E Famille iso-structurale $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Julien Berthaud, lors de son stage de Master 2 (de janvier à juin 2016). D'autres cristaux cœur-coquille de cette famille ont déjà été reporté.<sup>3</sup>

### I.E.1 Préparation de cristaux cœur-coquille

La description de la famille de réseaux  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  ou  $\text{Ru}$ ), présentée au *Chapitre 2*, a montré le caractère *iso*-structural de celle-ci (*Annexes, structures 15 et 16*). Les données cristallographiques obtenues par DRX sur les monocristaux suggèrent donc la possibilité d'une croissance épitaxiale entre ces réseaux (*Photo 3*). Deux exemples ont été préparés par des conditions expérimentales adaptées (*Annexes, § IV.A.3*).



*Photo 3 : Cristaux cœur-coquille  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (a) et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (b).*

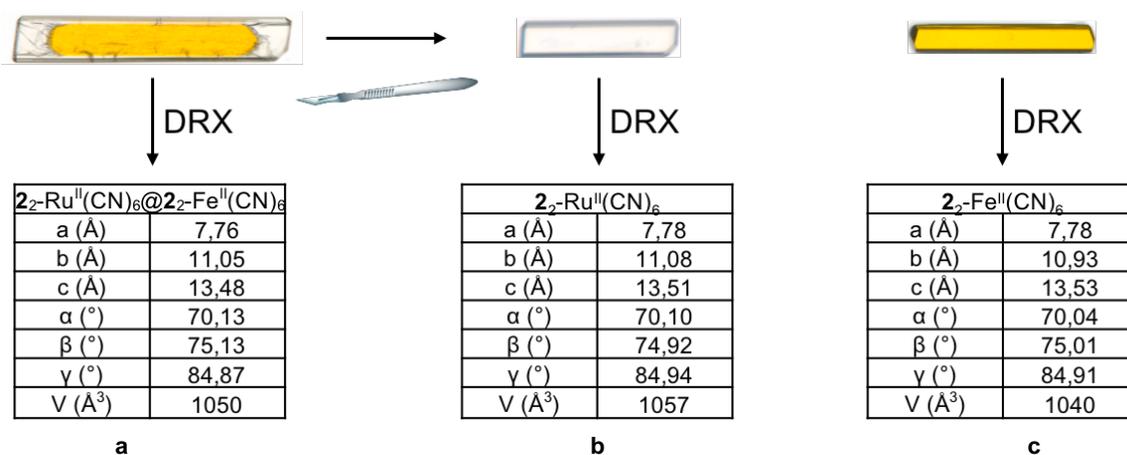
Les « cristaux de cristaux » présentés ont été obtenus par croissance épitaxiale de  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  sur  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ , noté  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (*Photo 3 a*) et à l'inverse par croissance d'une zone cristalline  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  sur un cristal germe  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ ,  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (*Photo 3 b*). Visuellement, ce type de croissance se traduit par une

superposition de couches monocristallines macroscopiques, se différenciant, dans ce cas, par leurs couleurs.

Afin d'attester de la continuité de l'organisation du réseau cristallin entre les zones cristallines de différentes compositions, les cristaux cœur-coquille obtenus sont analysés par DRX sur monocristaux.

### I.E.2 Caractérisation

L'analyse par DRX sur le cristal cœur-coquille  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  est effectuée au laboratoire, dans le but de confirmer le caractère épitaxial de la croissance cristalline et donc juger l'organisation à l'interface entre les zones de différentes compositions (*Figure 4*).



*Figure 4 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (a), à la zone cristalline coquille  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (b) et à la zone cristalline de cœur  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (c).*

Selon le protocole décrit en annexes, § V.A.1, l'analyse de DRX est réalisée, tout d'abord sur le cristal cœur-coquille (*Figure 4 a*) puis, par découpe de ce dernier, chaque zone cristalline le composant est analysée individuellement (*Figure 4 b et c*).

Par la comparaison des données cristallographiques obtenues pour les différentes zones de ce cristal cœur-coquille (*Figure 4 a, b et c*) le caractère épitaxial de la croissance cristalline est confirmé. De plus, les images de diffraction obtenues sont caractérisées par la présence de taches dédoublées, facilement visibles pour les grands angles, correspondant à la superposition des réseaux présentant des différences de paramètres de maille.

Les données correspondant aux zones à un seul composant récupérées à partir du cristal  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6@2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  montrent également le maintien de la cristallinité. Ces différents résultats permettent de confirmer le caractère épitaxial de la croissance cristalline menant aux cristaux cœur-coquille pour la famille de cristaux  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (M = Fe ou Ru).

## I.F Famille iso-structurale $2_3\text{-}[\text{M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$

Ces travaux ont également été réalisés en collaboration avec Julien Berthaud, stagiaire de M2 lors de l'année universitaire 2015-2016. Des travaux antérieurs ont aussi été reportés concernant cette famille.<sup>2,14</sup>

### I.F.1 Préparation de cristaux cœur-coquille

Le caractère isomorphe des réseaux  $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  et  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  a été mis en évidence par DRX sur monocristaux et sur poudres microcristallines (*Chapitre 2, § III.E*). Les paramètres de maille (*Annexes, structures 17 à 19*) sont également très proches et permettent la préparation de cristaux de type cœur-coquille. Un exemple de cristal cœur-coquille est reporté ici pour la croissance de  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  sur un cristal germe de composition  $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (*Photo 4*). Pour des raisons de contraste, la préparation du cristal cœur-coquille  $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2@2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  n'a pas été réalisée.



Photo 4 : Cristal cœur-coquille  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2@2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ .

La formation d'un cristal cœur-coquille se caractérise par la superposition de zones de différentes couleurs dans le cas présenté.

### I.F.2 Caractérisation

Dans le but de confirmer le maintien de l'organisation de la structure cristalline à travers les « zones » de différentes compositions de  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2@2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ , une analyse par DRX est réalisée. Selon le protocole défini en *annexes, § V.A.1*, les données cristallographiques ainsi déterminées sont précisées ci-dessous (*Figure 5*).

| $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2@2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ |       | $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ |       | $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$ |       |
|---|-------|--|-------|--|-------|
| a (Å)   | 7,12  | a (Å)  | 7,14  | a (Å)  | 7,13  |
| b (Å)   | 12,39 | b (Å)  | 12,39 | b (Å)  | 12,44 |
| c (Å)   | 17,92 | c (Å)  | 17,93 | c (Å)  | 17,98 |
| $\alpha$ (°)  | 83,42 | $\alpha$ (°)   | 83,47 | $\alpha$ (°)   | 83,49 |
| $\beta$ (°)   | 87,52 | $\beta$ (°)  | 87,45 | $\beta$ (°)  | 87,54 |
| $\gamma$ (°)  | 84,14 | $\gamma$ (°)   | 84,15 | $\gamma$ (°)   | 83,87 |
| V (Å <sup>3</sup> )   | 1561  | V (Å <sup>3</sup> )                                  | 1567  | V (Å <sup>3</sup> )                                  | 1576  |

Figure 5 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2@2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (a), à la zone cristalline coquille  $2_3\text{-}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (b) et à la zone cristalline de cœur  $2_3\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (c).

Le caractère *iso*-structural est mis en évidence par la comparaison des données cristallographiques obtenues pour le cristal cœur-coquille (*Figure 5 a*) et pour les deux composés ne comportant que deux composants (*Figure 5 b et c*). Ce point, ainsi que la présence de taches de diffraction dédoublées, attestent du caractère épitaxial de la croissance cristalline, dans ce cas le cristal cœur-coquille est caractérisé par une organisation moléculaire périodique sur son ensemble malgré la différence de composition des zones cristallines dites de cœur et coquille.

## I.G Famille *iso*-structurale $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Julien Berthaud, stagiaire de M2 lors de l'année universitaire 2015-2016. Des travaux antérieurs ont aussi été reportés concernant cette famille.<sup>14</sup>

### I.G.1 Préparation de cristaux cœur-coquille

Le caractère *iso*-structural des réseaux appartenant à la famille  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  pour M = Fe, Co et Cr (ainsi que le réseau  $2_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ ) (*Annexes, structures 23 à 25 et 19*) a été démontré dans la première partie de ces travaux (*Chapitre 2, § III.F*). À partir de ces réseaux cristallins il est donc possible de tester la préparation de cristaux de type cœur-coquille par croissance épitaxiale (*Photo 5*).

300  $\mu\text{m}$



*Photo 5 : Cristal cœur-coquille  $3_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2@3_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ .*

La croissance cristalline de  $3_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  sur un cristal germe  $3_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  a été effectuée. Celle-ci se caractérise par une superposition de couches monocristallines de couleurs différentes. Par observation microscopique, on constate un aspect « strié » du cristal obtenu. Cependant l'édifice formé ne peut être caractérisé de manière optique et il faut donc procéder à une analyse par DRX sur le monocristal.

### I.G.2 Caractérisation

L'analyse par DRX de  $3_3\text{-[Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2@3_3\text{-[Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$  montre une qualité insuffisante du cristal. En effet, les paramètres de maille obtenus lors de cette analyse ne correspondent pas à ceux obtenus pour l'analyse des monocristaux. Ces résultats se traduisent par une superposition irrégulière de mailles cristallines et donc de défauts. Ceci est en accord avec la présence importante de macles et autres défauts sur le cristal, observables par microscopie optique (*Photo 5*).

Dans le cas présenté, la croissance cristalline a lieu exclusivement sur les extrémités du cristal, elle ne recouvre pas le germe dans les trois dimensions de l'espace, attestant d'une faible reconnaissance cristalline entre les deux réseaux. Cette faible qualité de croissance peut s'expliquer par la dégradation du cristal germe dans la solution permettant la croissance cristalline de la zone coquille. L'apparition de défauts à la surface du cristal germe défavorise la croissance épitaxiale, il est cependant difficile d'expliquer qualitativement ce résultat négatif.

Pour cette famille de réseaux *iso*-structuraux, la croissance cristalline épitaxiale n'a pas pu être observée, de ce fait, la famille de réseaux *iso*-structuraux  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (M = Fe, Co ou Cr) ne sera pas utilisée dans la suite de ces travaux.

## I.H Conclusions intermédiaires

Pour les systèmes cristallins étudiés, différents cristaux cœur-coquille ont été synthétisés. Une sélection peut être faite afin de se concentrer, pour la suite de ces travaux, sur les systèmes cristallins présentant la plus grande robustesse lors de leur préparation. Ces résultats permettent d'écarter les systèmes  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  du fait d'une trop faible stabilité des cristaux germes ainsi que les systèmes cristallins  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  en raison de la mauvaise qualité des zones cristallines formées.

L'organisation de zones cristallines par croissance épitaxiale est opérationnelle pour les quatre autres familles cristallines,  $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Co, Ni, Cu ou Zn),  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn),  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (M = Fe ou Ru) et  $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$  (M = Fe, Co ou Cr).

Cependant, en raison de facteurs cinétiques favorables, de la qualité des cristaux formés et d'une gamme de couleur et de contraste plus large, les systèmes  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  et  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  sont les deux « meilleurs » candidats à l'étude envisagée dans la section suivante de ce chapitre, à savoir la mise en forme de la matière cristalline pour la formation de « réseaux de cristaux », par l'intermédiaire de la soudure cristalline, par exemple.

## II Formation de soudures cristallines par croissance épitaxiale

### II.A Objectifs et stratégie adoptée

L'obtention d'espèces cristallines hiérarchiquement organisées, tant à une échelle microscopique que macroscopique, est l'objectif de cette étude.

La formation de cristaux de type cœur-coquille, par l'approche décrite plus haut dans ce chapitre (*Chapitre 3, § I.A*), met en avant la possibilité de contrôler l'organisation de la matière cristalline. La *tectonique moléculaire*, permet de concevoir et de préparer des familles de réseaux cristallins *iso-structuraux* avec un contrôle des interactions mises en jeu.

Afin d'accroître les possibilités d'organisation de la matière, l'exploration de modes de croissance cristalline peut conduire à de nouvelles méthodes de confection de cristaux. L'objectif de ce projet est l'organisation d'espèces monocristallines définies par un arrangement spécifique en position et en composition à l'échelle macroscopique (*Chapitre 3, § IV*). Plus précisément, l'idée est, à partir de deux cristaux préformés (*Figure 6 a*), de contrôler et restreindre la croissance cristalline épitaxiale entre deux faces cristallines pour permettre la préparation de **réseaux de cristaux macroscopiques par soudure** (*Figure 6 b*). Ces travaux reposent sur les concepts décrits pour la croissance épitaxiale permettant d'assurer une continuité de l'organisation cristalline.

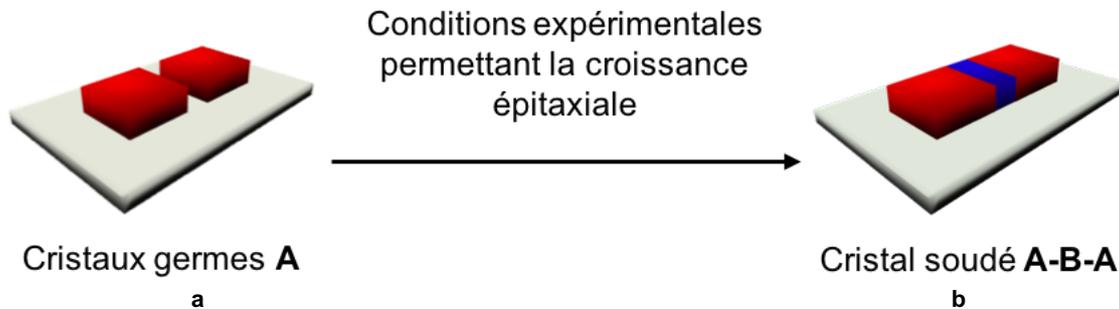


Figure 6 : Représentation schématique de composés cristallins alignés de composition A (a) et d'un cristal soudé A-B-A (b). Le volume rouge représente le composé cristallin A et le volume bleu le composé cristallin B.

Contrairement à la formation de cristaux de type cœur-coquille, la formation de zones cristallines décrite ici n'est pas définie par la superposition de couches monocristallines mais a lieu dans une direction de l'espace privilégiée (axe de croissance préférentiel). De ce fait, l'arrangement des zones cristallines de différentes compositions est différent en fonction des trois axes cristallographiques.

En tenant compte de la réunification des zones cristallines, ces derniers sont appelés « **cristaux soudés** » et la méthode de préparation est la « **soudure cristalline** ». Il est important de préciser que la croissance cristalline est ici confinée entre deux faces cristallographiques préalablement orientées (selon un axe de croissance préférentielle) (*Figure 6*). Comme déjà précisé, la soudure ayant lieu dans des conditions douces, cela va permettre d'éviter la formation de phases amorphes lors de la soudure. De tels édifices n'ont, à notre connaissance, jamais été décrits dans la littérature.

La préparation de ces espèces cristallines n'ayant pas été définie précédemment, il faut donner une nomenclature afin de qualifier ces entités cristallines. En tenant compte de

l'alternance des zones cristallines de différentes compositions à l'interface entre les deux cristaux germes, cette soudure est nommée hétéro-soudure **A-B-A**.

Dans un premier temps la faisabilité de cette idée a été testée sans restriction spatiale de croissance, ainsi, en tenant compte du caractère tridimensionnel de la croissance cristalline, les premiers essais de soudures cristallines sont réalisés en milieu non confiné. Différents exemples sont décrits afin de présenter les multiples architectures réalisables par cette stratégie.

### II.A.1 Homo-soudure cristalline

Définie par la croissance épitaxiale d'un composé de composition **A** sur deux cristaux germes de composition identique (**A**), l'homo-soudure cristalline permet de valider l'approche décrite ci-dessus, à savoir la soudure cristalline. L'édifice cristallin formé par cette méthode, dans les conditions décrites, est noté homo-soudure **A-A-A** (Figure 7 a).

En raison du caractère non confiné de la soudure cristalline, la croissance cristalline est observée sur toutes les faces des cristaux germes de manière épitaxiale. Les soudures ainsi formées sont définies, tout comme des cristaux cœur-coquille, par un recouvrement complet des cristaux germes par une zone cristalline coquille et par soudure des deux faces cristallines (mêmes composés cristallins) orientées parallèlement.

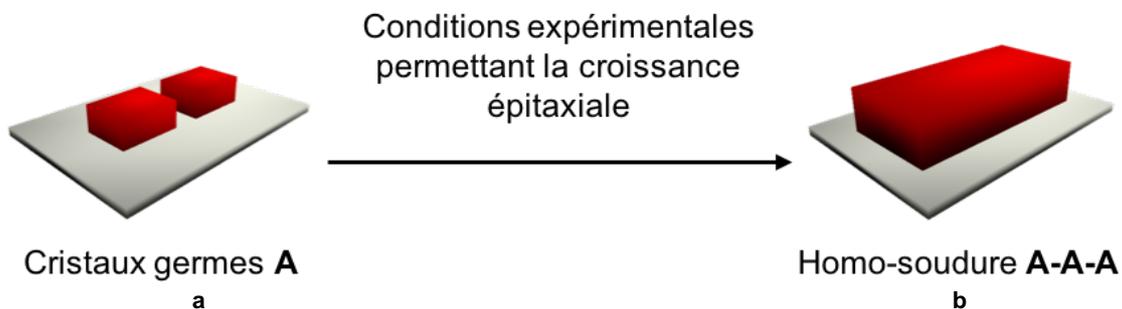


Figure 7 : Représentation schématique d'une homo-soudure cristalline **A-A-A** (b) formée par croissance épitaxiale à partir de cristaux germes de composition **A** (a). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**.

Une telle soudure est réalisée par croissance cristalline épitaxiale (d'un composé de composition **A**) à partir des cristaux germes, de composition **A**, préalablement orientés. La reconnaissance à l'interface entre les deux cristaux résulte de la correspondance en composition et en position des mailles du système cristallin et mène à la préparation d'une entité monocristalline.

Il s'agit du premier cas testé dans le but de démontrer la faisabilité de cette méthode de préparation d'édifices cristallins ainsi que leur caractérisation.

## II.A.2 Hétéro-soudure cristalline

De la même manière, une hétéro-soudure cristalline est alors définie à partir de deux cristaux préformés, de composition **A**, sur lesquels croît, de manière épitaxiale, un composé cristallin de composition **B**. L'alignement des cristaux germes autorise la formation d'une hétéro-soudure cristalline notée **A-B-A** (Figure 8).

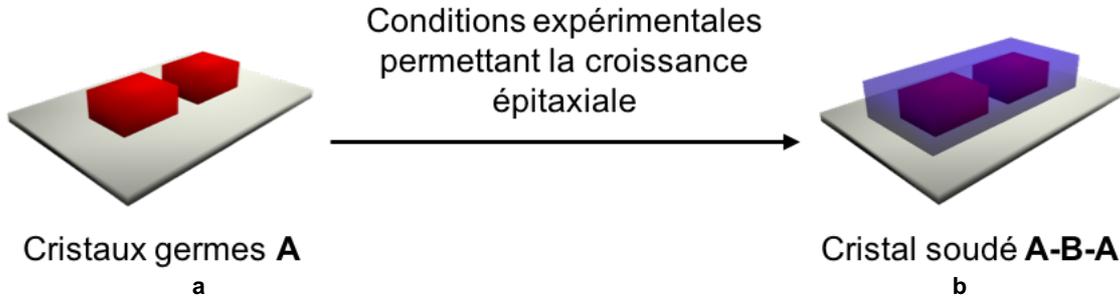


Figure 8 : Représentation schématique d'une hétéro-soudure cristalline de type **A-B-A** (b) formée par croissance épitaxiale à partir de deux cristaux germes de composition **A** (a). Le volume rouge représente le composé cristallin **A** et le volume bleu le composé cristallin **B**.

La préparation d'une hétéro-soudure (Figure 8 b) nécessite l'emploi de réseaux cristallins *iso-structuraux* ainsi qu'un contrôle du positionnement des cristaux germes (Figure 8 a). De la combinaison de ces deux prérequis résulte la formation d'une phase monocristalline présentant une alternance de zones cristallines de différentes compositions (« zones »).

## II.A.3 Soudure cristalline à partir de deux cristaux germes différents

La possibilité de réaliser une hétéro-soudure ouvre de larges possibilités de concevoir et de confectionner des cristaux organisés de compositions différentes de type « réseau de cristaux » (Figure 9).

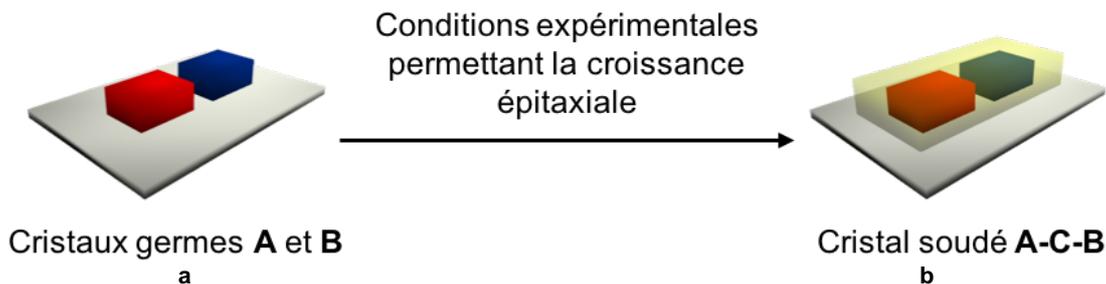


Figure 9 : Représentation schématique d'une soudure cristalline de type **A-C-B** (b) formée partir de cristaux germes de composition **A** et **B** (a). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B** et le volume jaune le composé cristallin **C**.

La soudure de type **A-C-B** (Figure 9 b) se caractérise par une alternance de plusieurs zones de type **CACBC**, selon une direction de l'espace.

Dans ce cas, la nomenclature utilisée fait référence à l'alternance des zones de différentes compositions. Ainsi, pour deux cristaux germes différents, **A** et **B**, soudés par un composé cristallin **C**, la dénomination utilisée est : soudure de type **A-C-B**.

#### II.A.4 Soudure cristalline latérale

Enfin, des entités plus complexes de type mosaïque bidimensionnelle de zones cristallines pourraient être obtenues. Celles-ci, impliquent des **soudures latérales** (Figure 10), sur des faces cristallines d'une autre nature que celles décrites précédemment (non préférentielles).

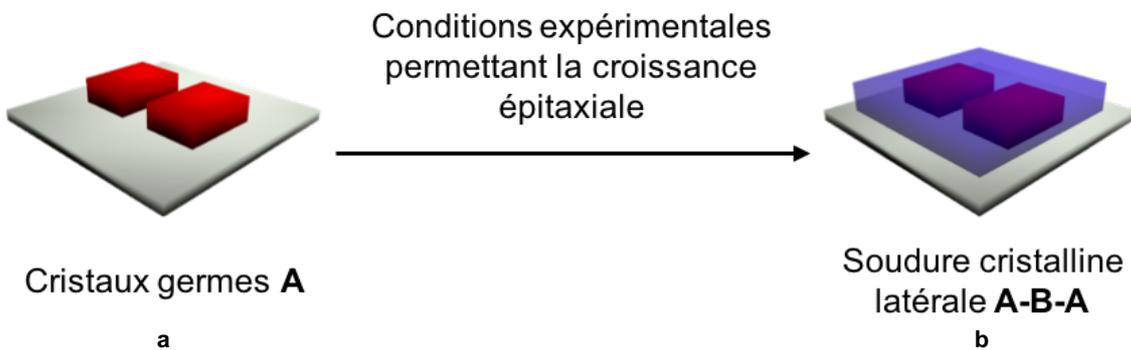


Figure 10 : Représentation schématique d'une soudure cristalline latérale de type **A-B-A** (b) formée à partir de deux cristaux germes de composition **A** (a). Le volume rouge représente le composé cristallin **A** et le volume bleu le composé cristallin **B**.

Une soudure latérale de type **A-B-A** (Figure 10 b) est structurellement identique au cas **A-B-A** précédent, la différence ici concerne le cas particulier où la croissance cristalline est cinétiquement préférentielle selon une direction (cristaux non cubiques). En effet, dans les cas précédents (**A-A-A**, **A-B-A** et **A-C-B**), la soudure cristalline est réalisée selon un axe de croissance préférentiel. Au contraire, dans le cas de soudure latérale (Figure 10), la croissance cristalline a lieu entre deux faces orientées selon un axe de croissance non préférentiel conduisant cependant à la continuité de l'organisation cristalline, et à la formation d'une entité se comportant comme un monocristal.

Par cette approche, un grand nombre de réseaux de cristaux plus complexes peuvent être envisagés.

#### II.A.5 Conditions de formation de la soudure

Expérimentalement, la préparation de soudures cristallines est réalisée en boîte de Pétri (Figure 11).

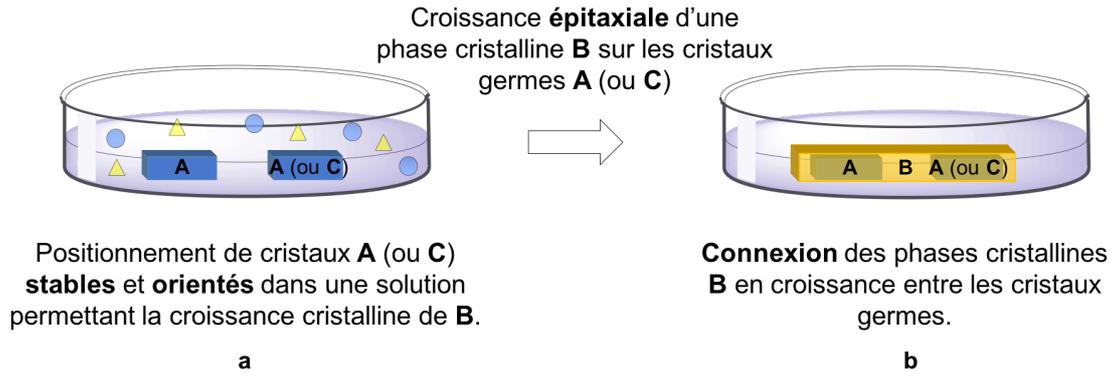


Figure 11 : Représentation schématique de la méthode de préparation d'une soudure cristalline de type **A-B-A** ou **A-B-C** (b) à partir de deux cristaux germes de composition **A** (ou **A et C**) (a).

Deux cristaux *iso*-structuraux (de composition identique ou non), sont isolés, orientés selon les mêmes axes cristallographiques et recouverts par une solution permettant l'auto-assemblage d'un composé cristallin *iso*-structurale (de composition identique ou non) (Figure 11 a). La soudure cristalline a lieu entre les deux zones cristallines (**A** ou **C**) par la croissance d'une zone cristalline (**B**, Figure 11 b). Afin de mettre en place cette procédure, il est nécessaire de disposer de différents cristaux *iso*-structuraux et stables. Les conditions expérimentales (concentration, température, écartement etc.) sont ajustées en fonction de la stabilité des cristaux germes (Annexes, § IV.B.1).

Un point critique concernant cette méthode est le positionnement des cristaux germes. En effet, ces derniers doivent être orientés selon les mêmes axes cristallographiques afin de conduire à l'extension de l'organisation périodique.

#### II.A.6 Caractérisation de la soudure.

Tout comme pour l'analyse de cristaux cœur-coquille, les cristaux soudés sont caractérisés par la DRX sur monocristaux selon un protocole analogue à celui présenté précédemment (Annexes, § V.B.1). La préparation de ces derniers n'étant pas aussi aisée que pour les « cristaux de cristaux », une méthode destructive est plus délicate à envisager. La méthode de caractérisation consiste à positionner le cristal soudé sur la tête goniométrique du diffractomètre (le fait de pouvoir manipuler le cristal soudé montre sa robustesse). Un enregistrement est ensuite réalisé sur les différentes zones afin de démontrer la qualité du monocristal dans son ensemble. La comparaison des paramètres de maille avec les données cristallographiques déterminées pour les monocristaux germes, montre le maintien de la maille élémentaire caractéristique du système cristallin. De la même manière, pour les différentes zones, la comparaison des images de diffraction montre la continuité de l'ordre périodique sur l'ensemble du cristal soudé (Annexes, § V.B.1). Ceci montre qu'il est possible d'obtenir un monocristal résultant d'une organisation périodique composé de zones cristallines macroscopiques.

Pour chaque famille étudiée, il convient de trouver les conditions optimales de synthèse permettant la soudure cristalline. Ces conditions ne sont pas nécessairement les mêmes que celles utilisées pour la formation des réseaux cœur-coquille. L'étude et les résultats obtenus pour la famille de réseaux *iso*-structuraux  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  sont présentés ci-après.

## II.B Système $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Julien Berthaud, stagiaire de Master 2 lors de l'année universitaire 2015-2016.

Les deux réseaux cristallins définis,  $2_2\text{-Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $2_2\text{-Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (*Annexes, structures 15 et 16*), étant différenciés uniquement par la nature de l'ion métallique, il est possible de simplifier la notation des composés cristallins : par soucis de simplification la notation **Fe** et **Ru**, respectivement, est utilisée dans cette sous partie.

Les premiers tests sont réalisés pour un cas simple de soudure cristalline linéaire. Ils permettent de mettre en exergue les difficultés et les conditions expérimentales nécessaires à la réalisation de la soudure cristalline, et d'établir une preuve de concept.

### II.B.1 Soudure cristalline

La famille de réseaux  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (*Chapitre 2, § III.D*), composée de deux réseaux *iso*-structuraux (**Fe** et **Ru**), a été choisie pour la soudure cristalline par croissance épitaxiale.

#### II.B.1.a *Homo-soudure cristalline*

##### II.B.1.a.i **Homo-soudure Fe-Fe-Fe**

Un premier exemple d'homo-soudure cristalline est celui obtenu à partir de cristaux germes **Fe**, distant de 20  $\mu\text{m}$  et recouverts d'une solution 1 M (*Annexes, § IV.B.3*) contenant les tectons nécessaires à la croissance cristalline (*Figure 12*).

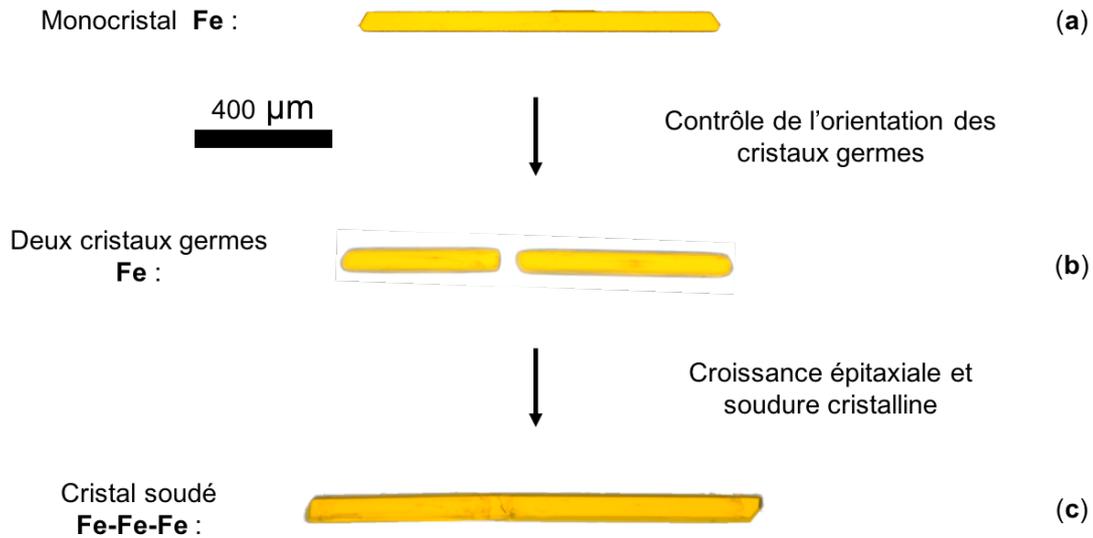


Figure 12 : Méthode de préparation d'une homo-soudure cristalline Fe.

Il a été démontré, dans le cas présenté, la croissance effective d'une zone cristalline entre deux cristaux germes. Afin d'assurer la continuité du réseau cristallin, il est indispensable de contrôler le positionnement et l'orientation des cristaux germes. Rigoureusement, il conviendrait, pour chaque soudure, de réaliser une indexation des faces par DRX sur monocristaux. Cependant une astuce simple est utilisée pour éviter cette étape chronophage. En effet, l'orientation des cristaux germes est simplifiée par une étape de découpe d'un monocristal (Figure 12 a), on forme ainsi deux monocristaux, alignés selon les mêmes axes cristallographiques par analyse visuelle (Figure 12 b) (cette étape est grandement facilitée par la forme en aiguille des cristaux).

Un second exemple d'homo-soudure cristalline concerne les cristaux **Ru** (Annexes, § IV.B.2.a.i).

Afin de s'assurer de la qualité de l'homo-soudure, une étape de caractérisation par DRX sur monocristal est effectuée.

#### II.B.1.a.ii Caractérisation RX

L'analyse de DRX, suivant le protocole déjà décrit (Annexes, § V.B.1), conduit aux résultats présentés (Figure 13).

| <b>Fe</b><br>(cristal germe) |       | <b>Fe</b><br>(zone de soudure) |       |
|------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| a (Å)                        | 7,75  | a (Å)                          | 7,74  |
| b (Å)                        | 10,93 | b (Å)                          | 10,94 |
| c (Å)                        | 13,47 | c (Å)                          | 13,46 |
| $\alpha$ (°)                 | 70,49 | $\alpha$ (°)                   | 70,29 |
| $\beta$ (°)                  | 75,2  | $\beta$ (°)                    | 75,19 |
| $\gamma$ (°)                 | 85,64 | $\gamma$ (°)                   | 85,75 |
| V (Å <sup>3</sup> )          | 1040  | V (Å <sup>3</sup> )            | 1037  |

**a** **b**

Figure 13 : Données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à l'homo-soudure cristalline **Fe-Fe-Fe** pour les zones germes (a) et de soudure (b).

La comparaison des paramètres de maille pour les différentes zones du cristal analysées avec les données cristallographiques déterminées pour les composés à deux composants (*Annexes*, § III.D.3), permet d'attester du caractère *iso-structural* de ces dernières. De plus, par comparaison des taches de diffraction, il est possible de justifier la continuité du réseau cristallin sur l'ensemble du cristal formé.

L'obtention et la caractérisation de cette soudure cristalline démontrent la possibilité d'une nouvelle méthode d'organisation de la matière cristalline en utilisant des réseaux formés par liaison hydrogène. L'emploi de liaisons faibles, caractérisées par une flexibilité en terme de longueur et d'angles, couplé à la réversibilité de ces dernières est très probablement d'une grande importance dans la reconnaissance des zones cristallines en croissance.

Afin de démontrer la possibilité d'organisation de la matière cristalline de manière encore plus complexe, un second exemple, toujours basé sur la famille  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  (M = Fe ou Ru) est décrit ci-après.

### II.B.1.b Hétéro-soudure cristalline

#### II.B.1.b.i Hétéro-soudure Fe-Ru-Fe

Ainsi une soudure cristalline est réalisée à partir de deux cristaux germes **Fe**, orientés selon les mêmes axes cristallographiques et espacés de 255  $\mu\text{m}$ , par croissance épitaxiale d'une zone cristalline **Ru** (*Figure 14*). L'orientation des cristaux germes est ici simplifiée par la découpe d'un monocristal **Fe**. De ce fait, le maintien des axes cristallographiques entre les cristaux est assuré (ceci est grandement facilité par la forme en aiguille des cristaux). Les cristaux ainsi positionnés sont recouverts d'une solution (concentration 1 M) permettant la croissance épitaxiale d'une zone cristalline de composition **Ru** (*Annexes*, § IV.B.3).

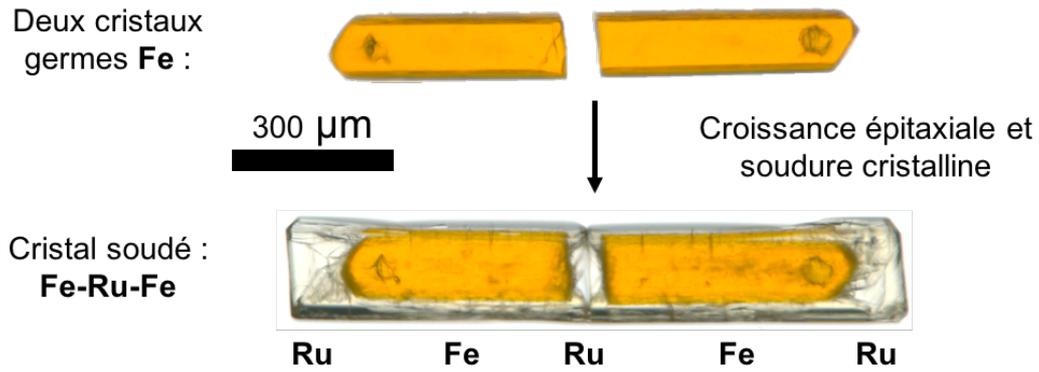


Figure 14 : Méthode de préparation d'une hétéro-soudure cristalline **Fe-Ru-Fe** à partir de cristaux germes **Fe**.

La dénomination utilisée pour cette soudure de cristaux germes à base de **Fe** par une zone cristalline à base de **Ru** est : **Fe-Ru-Fe**. Le cristal formé présente une alternance de zones **RuFeRuFeRu** (Figure 14). Cette croissance cristalline mène à l'organisation de la matière cristalline selon un axe cristallographique préférentiel. Afin de montrer le caractère épitaxial de la croissance, il est indispensable de caractériser le cristal soudé.

La formation d'une soudure cristalline **Ru-Fe-Ru**, présentant une alternance de zones **FeRuFeRuFe**, obtenu par la croissance épitaxiale de **Fe** sur deux cristaux germes à base de **Ru** a également été réalisée. Pour des raisons de contrastes évidentes ces résultats ne sont pas repris ici et sont présentés en *Annexes*, § IV.B.2.a.ii.

#### II.B.1.b.ii Caractérisation RX

Le protocole de caractérisation est appliqué à l'entité cristalline soudée **Fe-Ru-Fe**. Le cristal est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre. Des analyses permettant la détermination des paramètres de mailles sont effectuées sur différentes « zones » du cristal soudé (Figure 15).

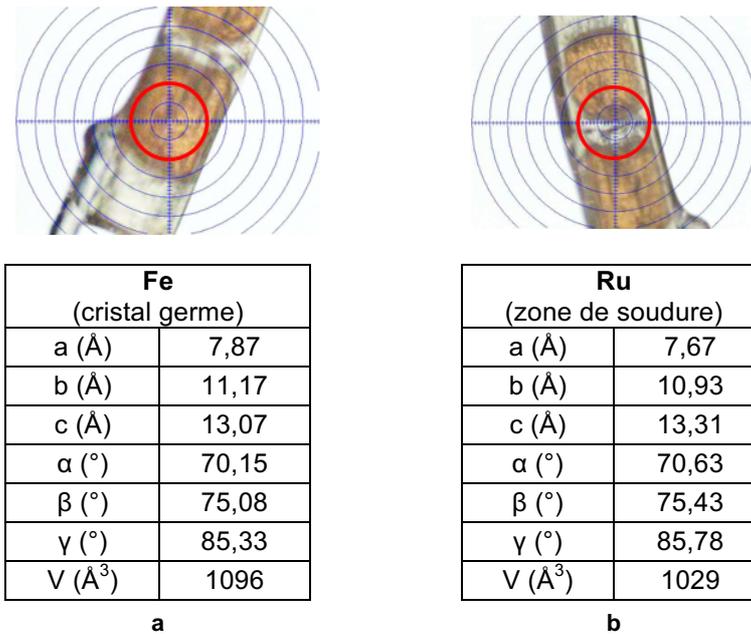


Figure 15 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à la soudure cristalline Fe-Ru-Fe pour les zones de compositions Fe (a) et Ru (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

L'étude réalisée montre l'orientation ainsi que la cristallinité sur différentes zones de l'édifice cristallin. Ainsi, en comparant l'orientation et les paramètres des mailles, la continuité de la structure cristalline à travers les zones de différentes compositions est confirmée. Il est possible d'affirmer le caractère épitaxial de la croissance et le cristal formé peut être défini comme un monocristal.

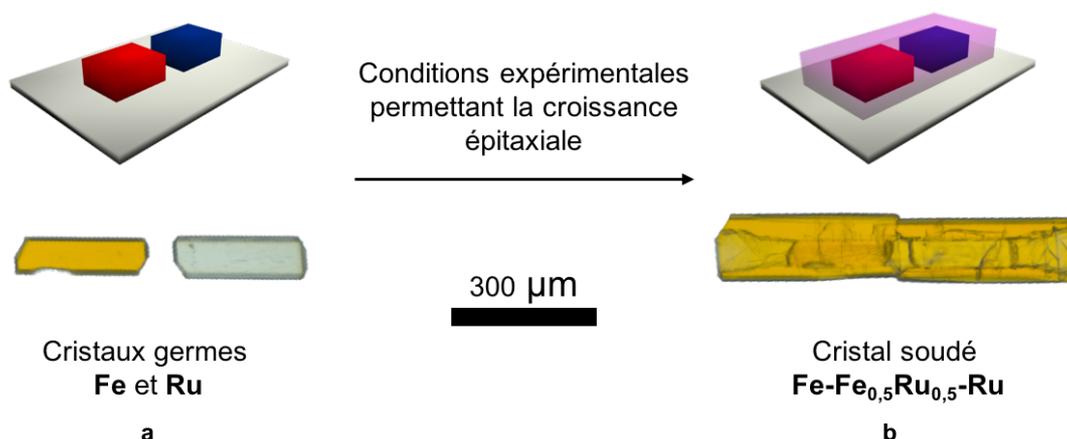
Par la préparation et la caractérisation de ces espèces cristallines, pour la famille  $2_2-M^{II}(CN)_6$ , il est possible d'affirmer la possibilité d'organiser la matière cristalline, à une échelle macroscopique, sous forme de réseaux de cristaux. Ces édifices, caractérisés par une continuité de la structure cristalline et une délimitation de composition alternée selon l'axe de la soudure cristalline, qui est également l'axe de croissance préférentielle, sont des exemples d'agencement définis par un niveau d'organisation sans précédent.

## II.B.2 Soudure cristalline et solutions solides

Il a été démontré par de précédents travaux, réalisés au laboratoire sur les réseaux cristallins à base de **Fe** et **Ru**, la possibilité de former des cristaux composites de type solution solide iso-structuraux des réseaux cristallins des composés **Fe** ou **Ru** (Chapitre 2, § III.D.4).<sup>3</sup> Ce type de cristal a été employé, dans le cadre de ce travail, pour la préparation de soudures de cristaux germes par une solution solide.

### II.B.2.a Préparation

Un exemple de soudure cristalline de deux cristaux différents, de composition **Fe** et **Ru**, par la solution solide de composition égale de  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  et  $\text{Ru}(\text{CN})_6$  : il s'agit du composé défini ayant pour formule  $2_2\text{-(Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_{0.5}(\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_{0.5}$  notée **Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>**. Cette soudure cristalline (*Figure 16*) est réalisée pour des conditions expérimentales précises (*Annexes, § IV.B.3*).



*Figure 16 : Représentation schématiques et photos d'une soudure de cristaux germes différents **Fe** et **Ru** (a) par une solution solide **Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>** (b). Le volume rouge représente le composé cristallin **Fe**, le volume bleu le composé cristallin **Ru** et le volume rose la solution solide **Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>**.*

Pour le cas présenté, le positionnement des cristaux germes est faite après indexation des faces par DRX. Ainsi le contrôle de l'orientation des cristaux germes peut permettre la croissance épitaxiale d'un composé cristallin de composition **Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>**.

La soudure cristalline **Fe-Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>-Ru**, conduit à un cristal défini par un gradient de composition entre les deux cristaux germes de nature différente, et l'enchaînement des séquences qui le compose est le suivant **(Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>)Fe(Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>)Ru(Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>)**. Cette soudure cristalline a été caractérisée par la méthode décrite pour les cas précédents.

### II.B.2.b Caractérisation

Le cristal à analyser est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre et un enregistrement court est réalisé sur chacune des différentes zones du cristal. Les données cristallographiques concernant les paramètres de maille sur les différentes zones cristallines sont présentées ici (*Figure 17*).

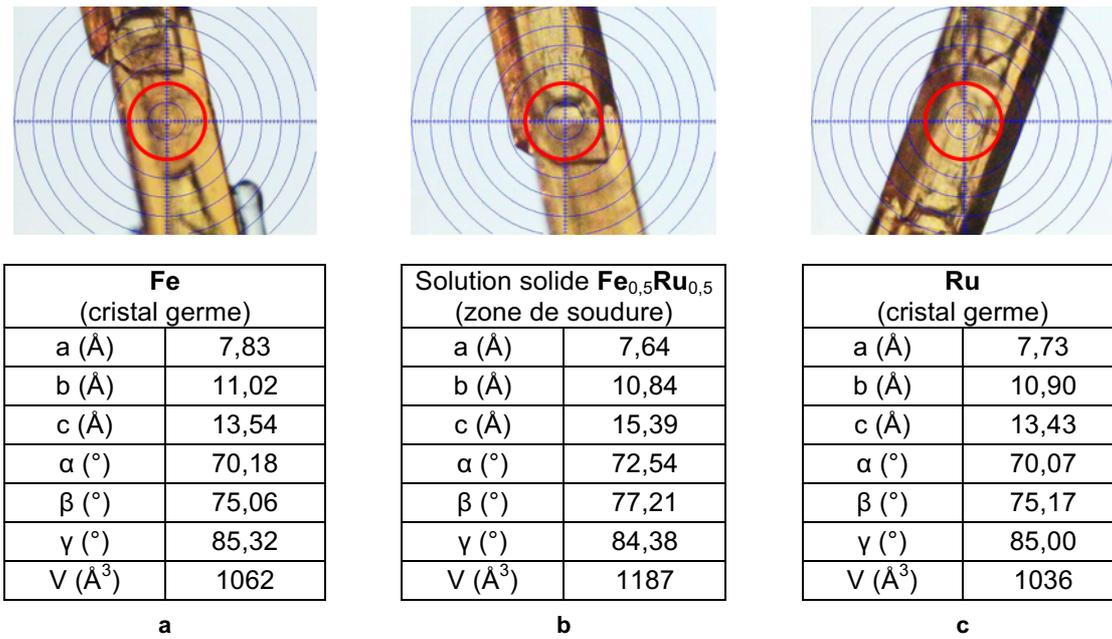


Figure 17 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à la soudure cristalline par une solution solide pour les zones de différentes compositions : **Fe (a)**, **Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub> (b)** et **Ru (c)**. Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Cette série de mesures montre la cristallinité à l'interface entre deux cristaux à souder. De plus, par comparaison des données cristallographiques des « zones germes » et de la zone de soudure, le maintien de l'ordre cristallin sur l'ensemble du cristal est confirmé : l'espèce étudiée est bien un monocristal.

### II.B.3 Conclusions intermédiaires

La possibilité de soudure cristalline est ainsi démontrée pour cette famille de cristaux assemblés par liaisons hydrogène assistées par charge (**2<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>(CN)<sub>6</sub>**). Afin de généraliser cette méthode, il est nécessaire de la tester sur d'autres familles de cristaux.

Des travaux similaires sont ainsi présentés ci-après concernant une seconde famille de cristaux.

## II.C Système 1<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>

La famille de réseaux *iso*-structuraux 1<sub>2</sub>-M<sup>II</sup>L<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn) (*Annexes, structures 5 à 10*), décrite dans le précédent chapitre (*Chapitre 2, § III.B*) possède de nombreux avantages concernant l'étude envisagée. Comme dans le cas précédent, les interactions par liaisons hydrogène qui régissent l'arrangement de ces cristaux moléculaires *iso*-structuraux permettent une flexibilité et une réversibilité idéale à l'organisation des composés cristallins et notamment la correction de défauts au sein de ces dernières.

De même que pour la famille précédente, il est possible d'alléger la notation des zones cristallines  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , ces dernières se différenciant uniquement par la nature de l'ion métallique, un cristal de composition  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  sera noté **M** (**M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn**).

## II.C.1 Homo-soudure cristalline

### II.C.1.a Préparation

Un premier exemple de soudure cristalline est présenté pour cette famille, il s'agit d'une homo-soudure **Fe-Fe-Fe**. Celle-ci est réalisée à partir de deux monocristaux germes **Fe** (issus d'un même cristal germe par découpe), orientés selon les mêmes axes cristallographiques et espacés d'une cinquantaine de micromètres (*Annexes, § IV.B.3*). Les cristaux ainsi positionnés sont recouverts d'une solution permettant la croissance épitaxiale d'une zone cristalline de même composition (*Figure 18*).

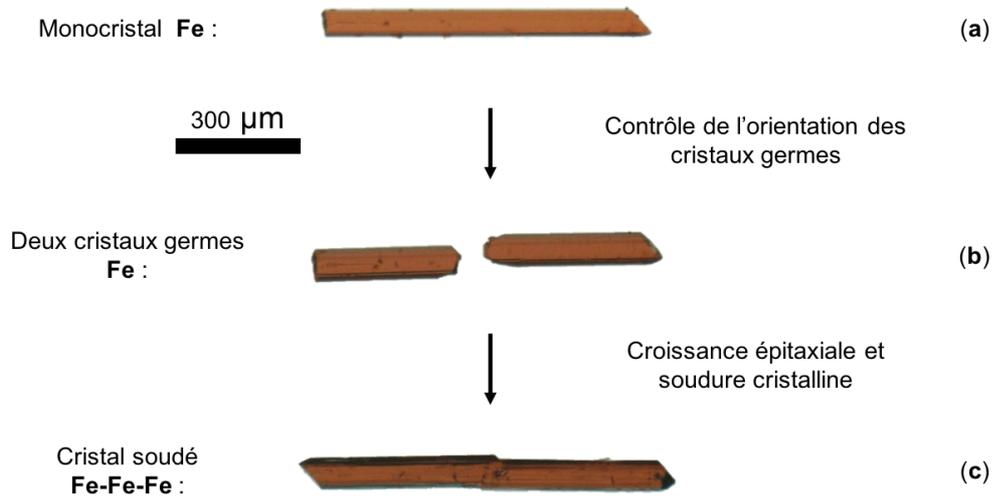


Figure 18 : Méthode de préparation et d'une homo-soudure cristalline **Fe-Fe-Fe** (c) à partir d'un monocristal **Fe** (a) coupé pour former deux cristaux germes **Fe** orientés (b).

Les photos présentées montrent le positionnement des cristaux germes **Fe** (*Figure 18 b*) issus d'un monocristal **Fe** (*Figure 18 a*) ainsi que le cristal soudé **Fe-Fe-Fe** (*Figure 18 c*). Cette croissance est obtenue en huit heures à partir d'une solution à 0,3 M ; cette concentration est déterminée pour limiter la nucléation et permettre une croissance optimale (*Annexes, § IV.B.3*). Un suivi par caméra permet d'obtenir une vidéo de cette homo-soudure cristalline ([Vidéo 3](#)).

L'homo-soudure cristalline **Fe-Fe-Fe** résulte d'une reconnaissance à l'interface. Sa qualité est déterminée par DRX.

En utilisant les conditions expérimentales adaptées (*Annexes, § IV.B.3*), une homo-soudure analogue à partir de deux cristaux germes **Co** a également été obtenue dans des conditions analogues ([Vidéo 4](#)), celle-ci est présentée en annexe (*Annexes, § IV.B.2.b.i*).

II.C.1.b Caractérisation

La caractérisation est faite sur le cristal soudé (**Fe-Fe-Fe**) en suivant le protocole précisé en annexe § V.B.1 (Figure 19).

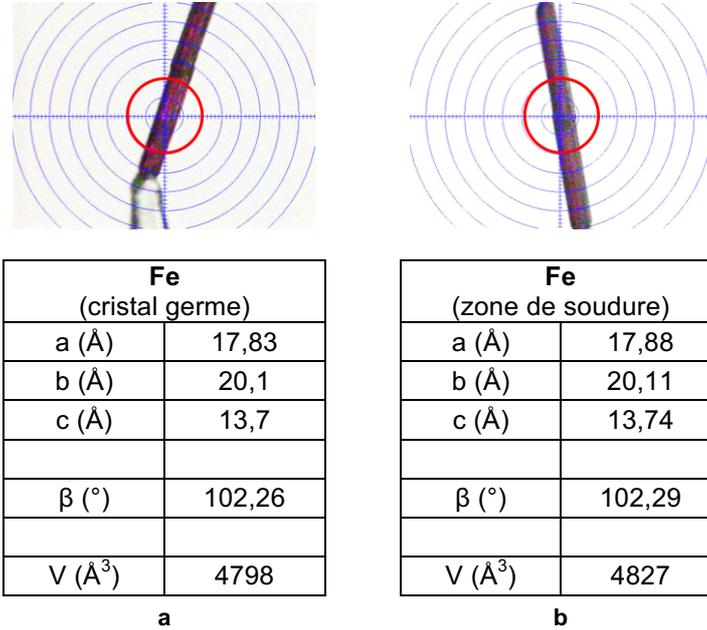


Figure 19 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à l'homo-soudure cristalline **Fe-Fe-Fe** pour la zone d'un cristal germe (a) et de soudure cristalline (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

La comparaison des paramètres de mailles mesurés atteste de la cristallinité sur différentes zones du cristal soudé. L'orientation est également confirmée par comparaison de la position et des géométries des taches de diffraction. En effet, celles-ci peuvent être comparées car l'enregistrement est fait de manière reproductible, le cristal étant translaté selon une seule direction entre les deux analyses.

Le caractère monocristallin du cristal soudé est ainsi confirmé.

II.C.2 Hétéro-soudure cristalline

II.C.2.a Préparation

Comme dans le cas précédent, les espèces cristallines « germes » **Fe** sont alignées et orientées macroscopiquement avant la soudure (par découpe d'un cristal en forme d'aiguille, en conservant l'orientation) et espacés d'environ 105 μm (Annexes, § IV.B.3). La croissance épitaxiale du composé **Zn** démarre sur les différentes faces des deux cristaux germes jusqu'à la rencontre des zones cristallines en croissance, selon l'axe de croissance préférentiel. En raison de la correspondance des axes cristallographiques, la soudure a lieu et l'entité cristalline ainsi formée est caractérisée par une continuité de la structure cristalline. L'édifice cristallin obtenu est un monocristal notée **Fe-Zn-Fe** (Figure 20).

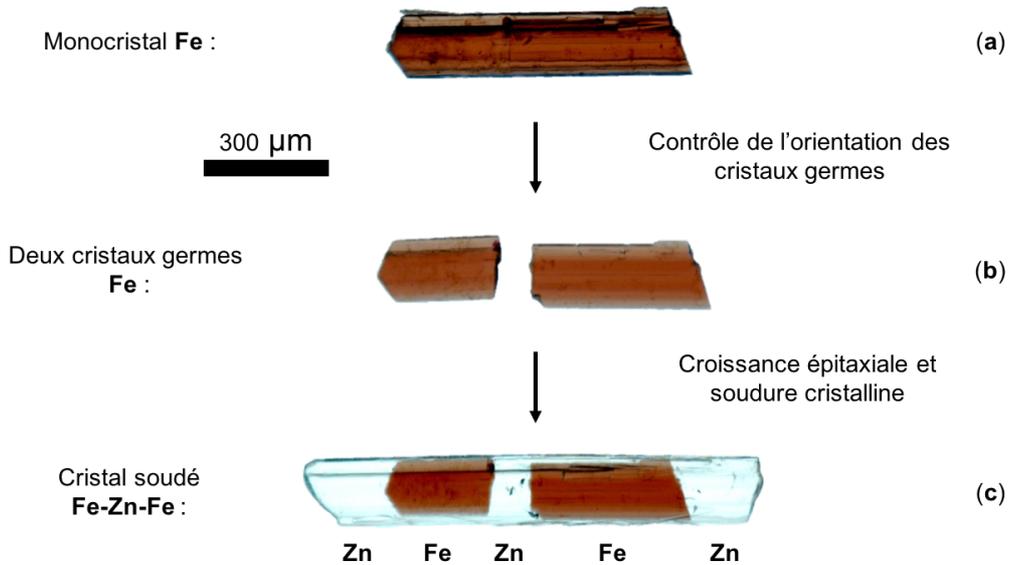


Figure 20 : Méthode de préparation et d'une hétéro-soudure cristalline **Fe-Zn-Fe** (c) à partir d'un monocristal **Fe** (a).

La soudure de cristaux moléculaires est opérationnelle, le cristal final présente une alternance de zones cristallines selon l'axe de la soudure (**ZnFeZnFeZn**) et l'interface (zone de soudure) apparaît sans trop de défauts. Cette croissance cristalline est suivie par une caméra couplée à un microscope permettant d'obtenir une vidéo ([Vidéo 5](#)).

### II.C.2.b Caractérisation

Le cristal soudé **Fe-Zn-Fe** est caractérisé par une étude par DRX des différentes zones. Cette étude montre la continuité des axes cristallographiques et l'obtention de paramètres de maille très proches pour les différentes zones (*Figure 21*).

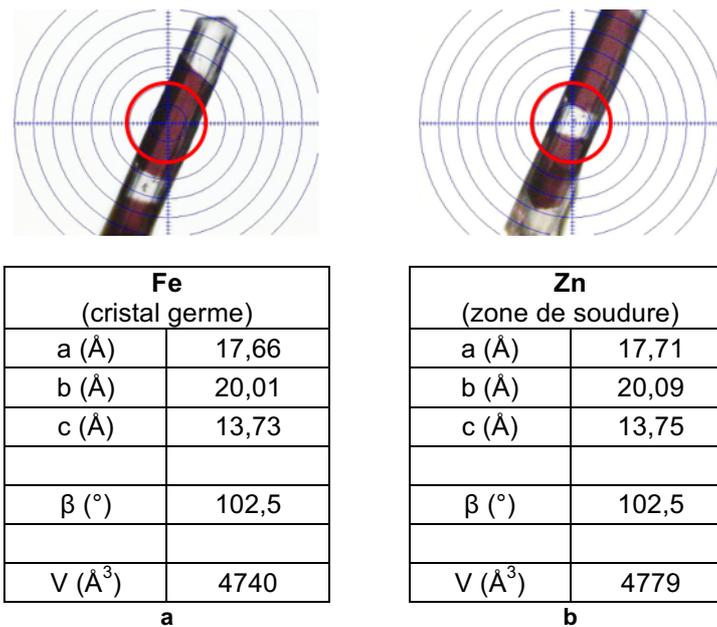


Figure 21 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à la soudure cristalline **Fe-Zn-Fe** pour la zone de composition **Fe** (a) et la zone de soudure cristalline **Zn** (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Ces travaux ont fait l'objet d'une publication<sup>15</sup> et ont ouvert les portes au développement d'édifices cristallins hiérarchiques complexes.

### II.C.3 Soudure cristalline à partir de deux cristaux germes différents

#### II.C.3.a Préparation

Pour ce cas, l'objectif est de souder des cristaux germes de composition différentes, **A** et **B**, alignés, par la croissance épitaxiale d'un composé cristallin **C**. Cette stratégie mène à une alternance de séquences cristallines de type **CACBC** selon l'axe de la soudure et à la formation d'un cristal soudé de type **A-C-B** (Figure 9).

Bien que les prérequis soient identiques, l'orientation des cristaux germes n'est pas aussi simple que dans le cas d'une homo ou hétéro-soudure. Cependant, nous nous sommes dispensé d'une étape d'indexation des faces par DRX par l'observation de la morphologie des cristaux. En effet, à partir de l'étude concernant la croissance des cristaux germes pour la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (Chapitre 2, § III.B), la détermination de trois cinétiques de croissance différentes selon les trois axes cristallographiques est démontrée. Ceci se traduit, à une échelle macroscopique, par trois dimensions d'ordre de grandeur différent (forme d'aiguille plate). Ainsi les axes cristallographiques sont définis simplement et l'angle  $\beta$ , de la structure cristalline, est déterminé par la présence d'un angle similaire aux extrémités du cristal. Le réseau étant de groupe d'espace  $C2/c$ , l'orientation des cristaux germes doit se faire en tenant compte de ces différents points afin que des faces cristallographiques de même nature soient présentées de manière parallèle pour effectuer la soudure.

Dans le cas expérimental présenté, les cristaux germes **Fe** et **Mn**, orientés et espacés de 185  $\mu\text{m}$ , sont recouverts d'une solution à 0,1 M permettant la croissance épitaxiale d'une zone cristalline à base de **Ni** (Annexes, § IV.B.3). Ceci conduit à la soudure **Fe-Ni-Mn** (Figure 22) (Vidéo 6).

Un second exemple concerne l'obtention de **Zn-Ni-Co** par soudure cristalline (Annexes, § IV.B.2.b.ii) (Vidéo 7).

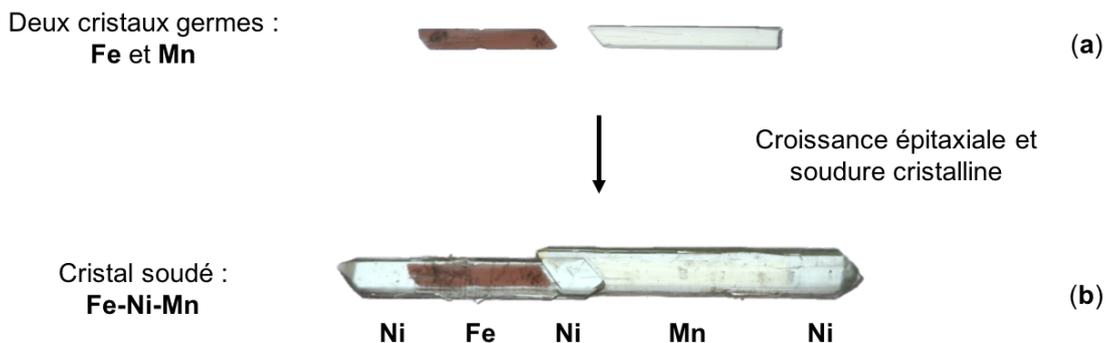


Figure 22 : Méthode de préparation d'une soudure cristalline **Fe-Ni-Mn** (b) à partir de deux cristaux germes de compositions différentes (**Fe** et **Mn**) (a), et obtention d'une séquence **NiFeNiMnNi**.

Bien que l'orientation des cristaux de **Fe** et de **Mn** ait été faite sur la base de l'étude des facteurs cinétiques, la caractérisation par DRX sur le cristal soudé **Fe-Ni-Mn** a été menée afin de confirmer le caractère épitaxial de la croissance ainsi que la nature monocristalline de l'espèce formée. Ce dernier, préparé en milieu non confiné, présente une alternance de zones : **NiFeNiMnNi** selon l'axe de la croissance préférentielle (*Figure 22 b*).

### II.C.3.b Caractérisation

Le cristal **Fe-Ni-Mn** est positionné sur la tête goniométrique du diffractomètre et les données cristallographiques correspondant aux trois zones sont déterminées (*Figure 23*).

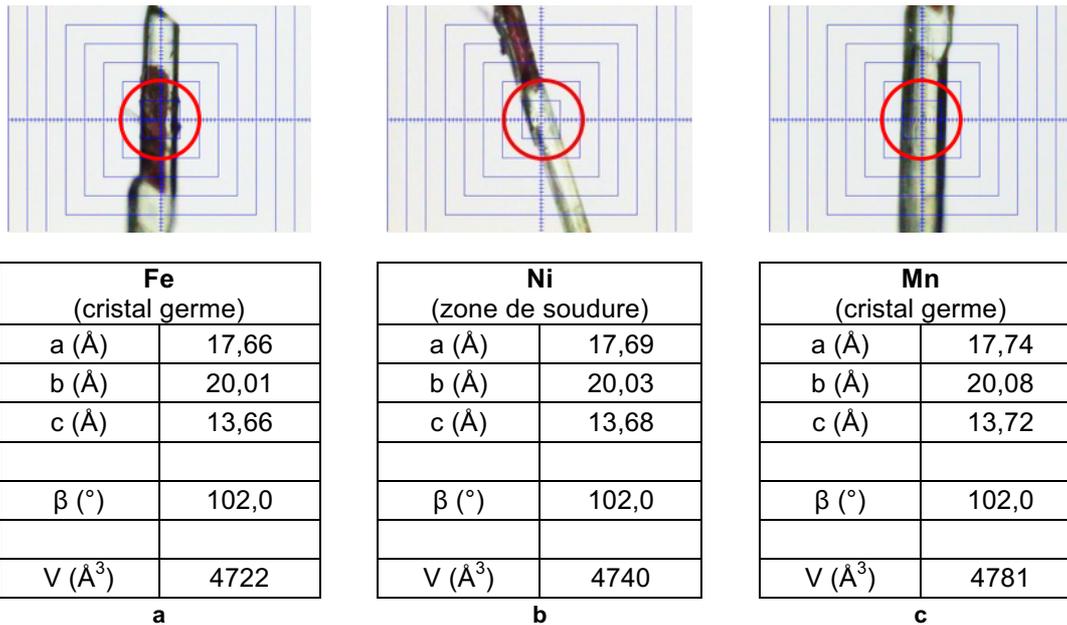


Figure 23 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à la soudure **Fe-Ni-Mn** pour les zones de différentes compositions : **Fe** (a), **Ni** (b) et **Mn** (c). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Comme pour les cas précédemment discutés, les données cristallographiques confirment le maintien de l'organisation cristalline sur l'ensemble du cristal. La soudure de même type, **Zn-Ni-Co**, a également été faite et est caractérisée par la même méthode (*Annexes, § V.B.2.b.ii*).

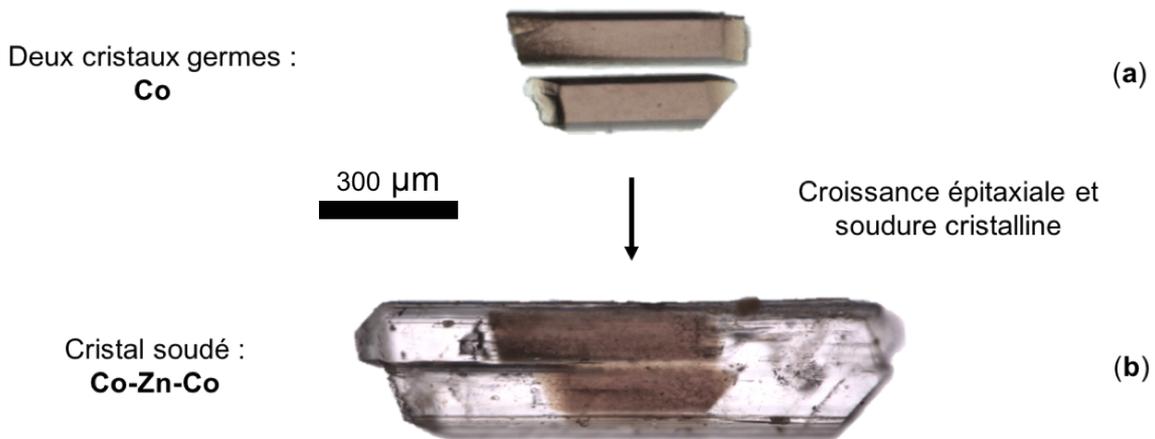
### II.C.4 Soudure cristalline latérale

En raison d'un axe de croissance préférentiel, propre aux cristaux *iso*-structuraux de la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , l'étude de la soudure cristalline est simplifiée. En effet, il a été démontré que la cinétique de croissance est favorable selon l'axe cristallographique z. C'est selon cet axe qu'ont été effectuées les soudures pour la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) (*Annexes, structures 5 à 10*). Cependant, l'organisation de ces cristaux par soudure selon un second axe cristallographique est également envisageable. Cette stratégie permettrait l'organisation de réseaux de cristaux dans deux voire trois directions de l'espace.

Les résultats présentés ici concerne la soudure latérale (selon l'axe cristallographique  $x$ ) pour le système à base de liaisons hydrogène assistées par charge  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ .

#### II.C.4.a Préparation

Par une approche similaire, il est possible, en modifiant la position des cristaux germes mais en conservant l'alignement cristallin, de générer des édifices cristallins de géométrie différente. Dans le cas présenté, deux cristaux germes identiques (**Co**) sont alignés latéralement, c'est à dire avec des faces cristallines de même indice se présentant face à face (*Figure 24*).



*Figure 24 : Méthode de préparation d'une soudure cristalline dite « latérale », à partir de deux cristaux germes identiques (Co) (a) soudés latéralement par le composé monocristallin Zn, conduisant à l'espèce « latérale » Co-Zn-Co (b).*

La soudure cristalline réalisée résulte de la croissance épitaxiale d'une zone cristalline **Zn** en présence de deux cristaux germes **Co**. Pour ce système, les cristaux germes se trouvent distant de 25 µm, cette distance est dix fois plus faible que pour les soudures précédentes effectuées selon l'axe de croissance préférentiel  $z$ . En raison de cinétique de croissance plus lente, la soudure latérale nécessite une durée plus longue, de plusieurs jours (*Annexes, § IV.B.3*).

Cette soudure étant réalisée sans confinement, la croissance cristalline est observée sur toutes les faces des deux cristaux germes. De ce fait, la croissance selon l'axe cinétiquement préférentiel confère au cristal une forme parallélépipédique allongée, perpendiculairement à l'axe de la soudure latérale.

#### II.C.4.b Caractérisation

La caractérisation de cette soudure latérale (*Figure 25*), conduisant à un réseau de cristaux plus complexe, a également été faite selon la protocole utilisé pour les autres soudures discutées plus haut.

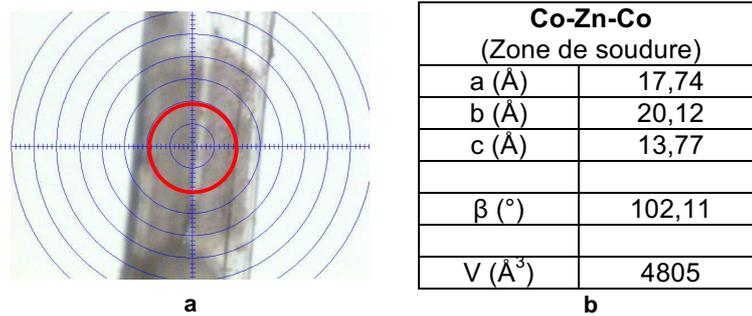


Figure 25 : Photos (a) et données cristallographiques (paramètres de maille) (b) correspondant à la soudure cristalline latérale **Co-Zn-Co**. Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

La distance entre les deux zones cristallines à base de **Co** étant de l'ordre de 25  $\mu\text{m}$ , le faisceau de RX ne peut pas couvrir exclusivement cette zone et recouvre donc plusieurs zones. La caractérisation de ce cristal par DRX se fait donc par une seule mesure correspondant à une zone de composition mixte. Celle-ci permet tout de même de définir une maille élémentaire qui correspond aux composés cristallins à deux composants, attestant de la nature cristalline de l'entité par correspondance de l'empilement des deux réseaux cristallins.

Cet exemple montre qu'il est possible de souder latéralement deux cristaux et ainsi générer une espèce cristalline bidimensionnelle.

### II.C.5 Soudure avec angle

Par un raisonnement théorique, il est possible d'aligner parfaitement les cristaux germes afin que la soudure cristalline soit achevée. Cependant, pour les cas pratiques présentés, l'étape d'alignement des cristaux germes est manuelle, ceci conduit à un léger décalage en termes de position et d'angle qu'il est difficile de mesurer précisément. Les exemples traités montrent que par le caractère réversible et la flexibilité de longueur et d'angle des liaisons hydrogène, il est possible de corriger les éventuels défauts d'alignement et ainsi assurer un arrangement continu le long des édifices cristallins formés.

Dans le but de déterminer la limite de flexibilité offerte par la soudure cristalline, pour la famille de réseaux *iso*-structuraux  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , différents tests de soudure à partir de cristaux germes orientés et inclinés ont été préparés. Deux vidéos, de soudure cristalline **Fe-Co-Fe** sont présentées pour un angle de 12° et 33° entre les cristaux germes. Le premier cas ([Vidéo 8](#)) (*Annexes*, § IV.B.2.b.iii) montre une reconnaissance des zones cristallines en croissance (*Photo 6*) contrairement au second cas ([Vidéo 9](#)), dans lequel les cristaux se repoussent, et demeurent deux entités cristallines distinctes de type cœur-coquille.

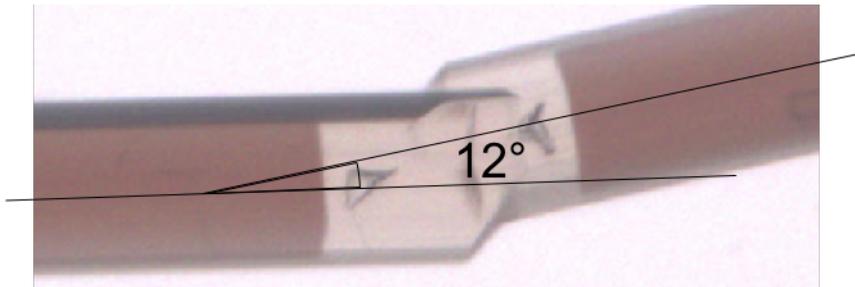


Photo 6 : Zoom sur la zone de soudure Fe-Co-Fe pour un angle de 12°.

Pour le cas **Fe-Co-Fe** présentant un angle de 12° (Photo 6), la soudure paraît effective, les cristaux pouvant être manipulés sans fracture. Une caractérisation est nécessaire afin de déterminer l'arrangement cristallin dans la zone de soudure. Ainsi de tels édifices cristallins ont été envoyés à New-York afin de développer une collaboration avec le Pr. M. D. Ward sur l'analyse de ces soudures cristallines par DRX de très haute résolution (faisceau de rayons X de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre) concernant cette interface. Cette étude permettra d'affirmer ou non le caractère monocristallin de tels édifices.

Les exemples présentés jusqu'ici valident les principes et concepts décrits pour ce projet (Chapitre 3, § 1.1). Les résultats obtenus sur les deux familles de réseaux *iso*-structuraux assemblés par liaisons hydrogène ( $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  et  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ ), permettent de généraliser cette méthode à toutes les familles de réseaux *iso*-structuraux présentant les caractéristiques requises (isomorphisme, quasi isométrie, stabilité, taille des cristaux, etc.).

Ces travaux étant validés, il est possible de les étendre à l'organisation, plus complexes, d'espèces monocristallines de multiples zones (réseaux de cristaux). Cet aspect est détaillé ci-après.

### III Contrôle et séquençage de l'organisation de zone cristallines macroscopiques

Dans les précédentes parties de ce chapitre, nous avons montré, pour deux familles de cristaux *iso*-structuraux, la possibilité de préparer des cristaux de type cœur-coquille et cristaux soudés par croissance cristalline épitaxiale. La continuité de l'ordre cristallin pour les entités formées permet, d'un point de vue structural, de les considérer comme des monocristaux. De ce fait, par la combinaison des deux stratégies de croissance, il est envisageable de confectionner des cristaux de type cœur-coquille à partir d'un cristal soudé ou, à l'inverse, de souder des cristaux cœur-coquille orientés. Pour les deux cas, voir ci-après, différents exemples basés sur la famille de cristaux *iso*-structuraux  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu ou Zn) (Annexes, structures 5 à 10) sont présentés et discutés.

### III.A Croissance de cristaux cœur-coquille à partir d'un cristal germe soudé

Toujours dans un but de tendre vers des espèces cristallines organisées plus complexes, la formation de nouvelles entités basées sur la combinaison des méthodes de croissance décrite dans les sections I et II de ce chapitre (formation de cristaux cœur-coquille et de soudures cristallines) a été explorée.

Les travaux précédents ont démontré la possibilité de formation de cristaux cœur-coquille de plusieurs générations (jusqu'à la quatrième génération) par croissance épitaxiale d'une couche monocristalline sur un cristal germe de type cristal cœur-coquille.<sup>3</sup> Les travaux présentés ici, sont basés sur la modification de la nature du cristal germe utilisé pour la préparation de cristaux cœur-coquille. Il est, en effet, question d'utiliser un cristal soudé comme cristal germe, ceci dans le but de préparer des réseaux de cristaux monocristallins de plus en plus complexes, et ce de manière contrôlée.

#### III.A.1 Préparation et séquences

Afin de former les espèces cristallines organisées de seconde génération, une première méthode développée au laboratoire consiste à l'emploi, en tant que cristal germe, d'un cristal soudé, noté **A-B-A** (Figure 26 a). Celui-ci est placé dans les conditions expérimentales permettant la croissance épitaxiale d'une couche monocristalline, notée **C**, sur le cristal germe de type cristal soudé. Cette approche permet de former une espèce cristalline complexe notée **C@(A-B-A)** (Figure 26 b). La notation employée ici reprend les codes définis plus tôt pour les cristaux cœur-coquille et la soudure cristalline. La représentation schématique proposée présente trois zones monocristallines (**A**, **B** et **C**) de différentes couleurs (Figure 26).

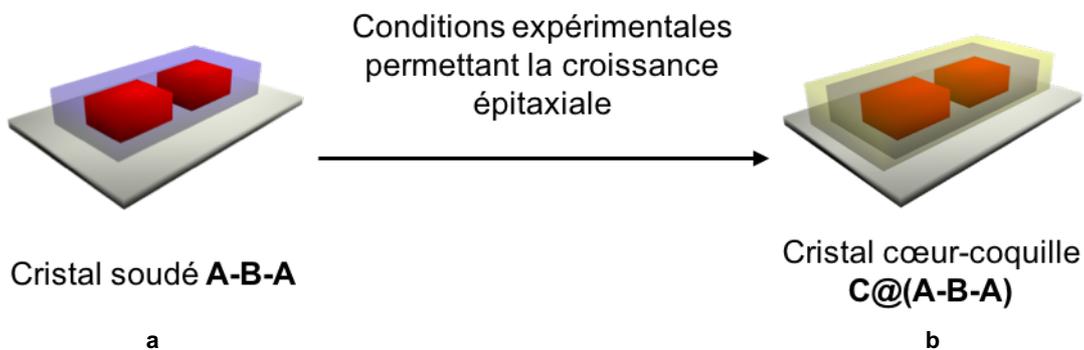
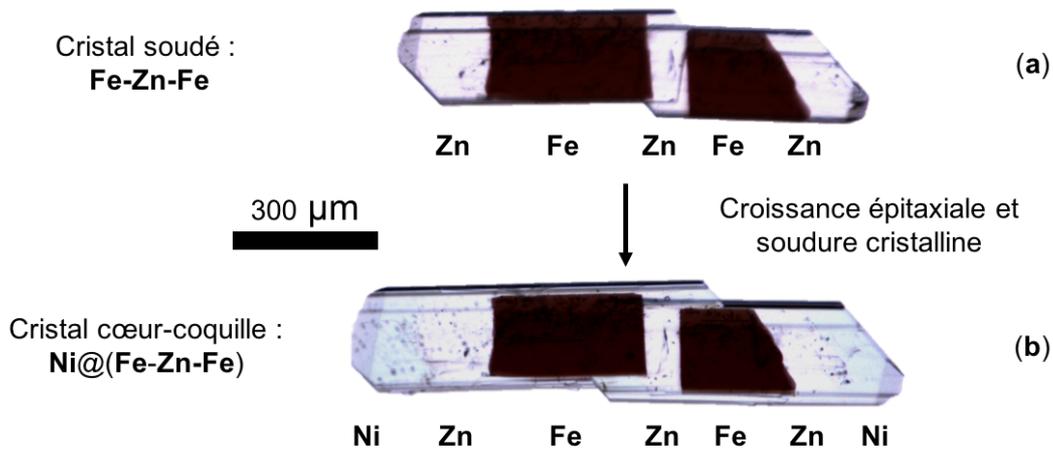


Figure 26 : Représentation schématique de la croissance épitaxiale sur un cristal soudé **A-B-A** (a) conduisant à un cristal de type cœur-coquille organisé, de seconde génération, de type **C@(A-B-A)** (b). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B** et le volume jaune la composé cristallin **C**.

Dans ce cas, l'espèce obtenue, **C@(A-B-A)**, est considérée comme une entité monocristalline et est caractérisée en tant que telle. Pour une telle espèce, dans une direction de croissance préférentielle, l'enchaînement des séquences est **CBABABC**. La préparation de cet édifice cristallin montre la possibilité de combiner des stratégies d'organisation de la matière cristalline.

### III.A.2 Préparation

En utilisant une méthode similaire à celle décrite pour la préparation de cristaux cœur-coquille (*Annexes, IV.A.1*), un cristal cœur-coquille a été préparé par croissance épitaxiale sur un cristal soudé de type **Fe-Zn-Fe** appartenant à la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (*Figure 27*) (*Vidéo 10*). Il présente un enchaînement de séquences **NiZnFeZnFeZnNi**.



*Figure 27 : Cristal soudé Fe-Zn-Fe (a) et cristal cœur-coquille formé Ni@(Fe-Zn-Fe) (b) présentant une séquence NiZnFeZnFeZnNi selon l'axe de la soudure cristalline.*

La préparation du cristal cœur-coquille **Ni@(Fe-Zn-Fe)**, formé à partir d'un cristal soudé, confirme la possibilité de combiner les méthodes d'organisation de la matière cristalline *via* croissance épitaxiale à partir de cristaux *iso*-structuraux. Dans le cas présenté ici, basé sur la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , on remarque la forme allongée des cristaux formés. Celle-ci est accentuée par la croissance selon l'axe cristallographique préférentiel (*z*) (*Annexes, § IV.A.3*).

Deux autres exemples de cristaux cœur-coquille formés à partir de cristaux soudés : **Mn@(Co-Cu-Co)** et **Zn@(Ni-Co-Ni)** sont présentés en annexes (*Annexes, § IV.A.2.a et § IV.A.2.b*).

Le cristal formé (*Figure 27 b*), de forme allongée, est défini par une alternance de zones, selon l'axe préférentiel (*z*), de sept zones (**NiZnFeZnFeZnNi**) et de trois ou cinq zones selon les axes cristallographiques *x* et *y* (**NiZnNi** ou **NiZnFeZnNi**). Ce dernier point peut être négligé dans ce cas, en raison de cinétiques de croissance nettement plus lentes

dans les directions  $x$  et  $y$ . Ainsi, on peut décrire cette espèce comme une mosaïque monodimensionnelle de cristaux formée par alternance contrôlée de zones cristallines macroscopiques de différentes compositions.

L'approximation (croissance cristalline très lente dans deux directions de l'espace) conduit dans ce cas à un cristal **symétrique** formé par sept zones cristallines différentes alignées selon l'axe de la soudure cristalline : **CBABABC** (Figure 28).



Figure 28 : Représentation schématique des zones cristallines de différentes compositions composant le cristal formé **C@(A-B-A)** (a) et séquence d'un tel cristal selon un axe cristallographique de croissance préférentiel **CBABABC** (b). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B** et le volume jaune le composé cristallin **C**.

La préparation de telles mosaïques cristallines peut avoir un grand intérêt pour l'organisation hiérarchique de la matière cristalline. La caractérisation de cette mosaïque selon la méthode employée pour les autres architectures cristallines (discutée plus haut) a été faite.

### III.A.3 Caractérisation

Par le protocole de caractérisation utilisé pour les cristaux soudés (Annexes, § V.B.1), les mosaïques cristallines ont été étudiées par DRX sur monocristaux. Les données cristallographiques pour **Ni@(Fe-Zn-Fe)** sont présentées en Figure 29.

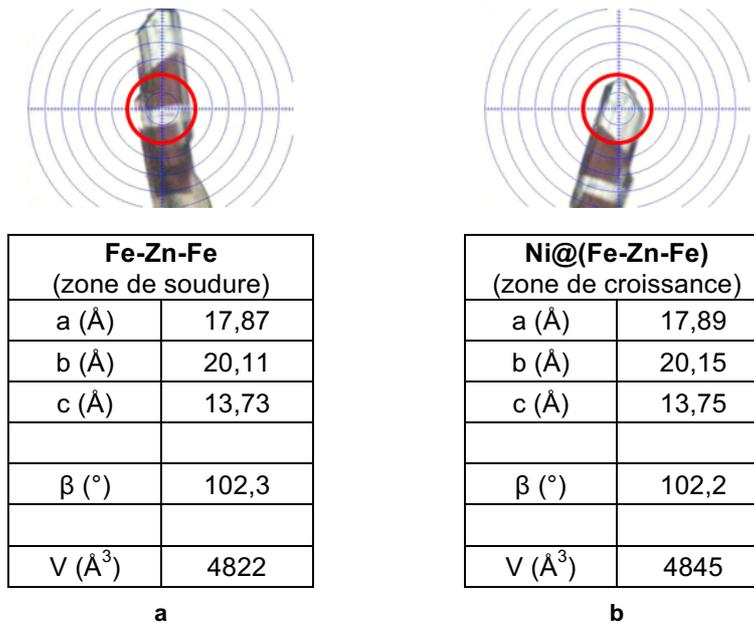


Figure 29 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal **Ni@(Fe-Zn-Fe)** pour la zone de soudure (a) et de croissance (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Les paramètres de mailles et les images de diffraction obtenues permettent de confirmer le caractère cristallin des différentes zones. Deux exemples supplémentaires de croissance cristalline de même type : **Mn@(Cu-Co-Cu)** et **Zn@(Ni-Co-Ni)**, ont été préparés et caractérisés (Annexes, § V.A.2.c et § V.A.2.d).

Ainsi, dans cette partie, la possibilité de former des espèces cristallines complexes par une méthode séquentielle de croissance épitaxiale sur un cristal soudé a été démontrée. La combinaison des deux méthodes de croissance cristalline par épitaxie devrait permettre de préparer des espèces cristallines encore plus complexes.

La possibilité de former, de manière maîtrisée et hiérarchique, des espèces monocristallines présentant des séquences de zones cristallines macroscopiques de différentes couleurs et compositions est ainsi démontrée.

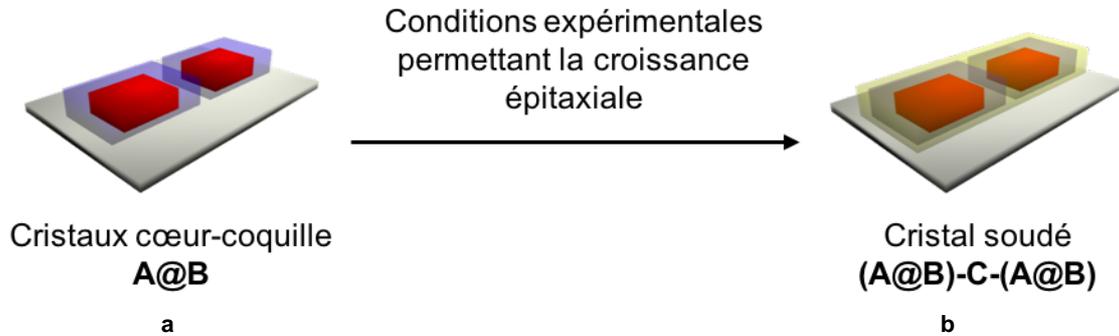
### III.B Soudure cristalline à partir de cristaux cœur-coquille

Dans un second temps, après avoir démontré la préparation de cristaux cœur-coquille à partir de cristaux soudés, nous nous sommes intéressés à la formation de soudures cristallines à partir de cristaux de type cœur-coquille.

Les cristaux cœur-coquille étant structurellement assimilables à des monocristaux, la formation de soudures cristallines à partir de germes de ce type est également envisageable.

### III.B.1 Préparation et séquences

La préparation de cristaux cœur-coquille à partir de cristaux soudés ayant été démontrée, il est possible d'envisager une soudure cristalline à partir de deux cristaux de type cœur-coquille (*Figure 30*).



*Figure 30 : Représentation schématique de deux cristaux cœur-coquille identiques  $A@B$  (a) permettant la préparation par soudure cristalline d'une espèce  $(A@B)-C-(A@B)$  (b). Le volume rouge représente le composé cristallin A, le volume bleu le composé cristallin B et le volume jaune le composé cristallin C.*

La méthode de préparation étant analogue à celle présentée pour la soudure cristalline de deux composés cristallins simples (deux composants), l'orientation préalable des « cristaux de cristaux » germes est indispensable : les faces qui doivent être soudées doivent être rigoureusement identiques. Celle-ci est réalisée par une étape d'indexation des faces réalisée sur une diffractomètre à monocristal.

De même que dans les cas précédents, l'ajout de la solution contenant les briques de construction nécessaires, permet par auto-assemblage, la croissance épitaxiale d'une zone cristalline de composition C et la soudure du monocristal  $(A@B)-C-(A@B)$  (*Figure 30 b*). Ce cristal soudé est caractérisé par un séquençage **CBABCABC** selon l'axe de croissance préférentielle.

Par une technique similaire à celle utilisée pour la formation de cristaux soudés (*Annexes, § IV.B.1*), différents exemples de cristaux soudés ont été préparés à partir de cristaux cœur-coquille, la soudure  $(Zn@Fe)-Ni-(Zn@Fe)$  est présenté ici (*Figure 31*) ([Vidéo 11](#)), les autres exemples :  $(Cu@Co)-Ni-(Cu@Co)$  et  $(Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe)$  sont repris en annexe (*Annexes, § IV.B.2.b.iv et IV.B.2.b.v, Vidéo 12*). Pour ces trois cas, les données expérimentales conduisant à la croissance de cristaux sont reportées (*Annexes, § IV.B.3*).

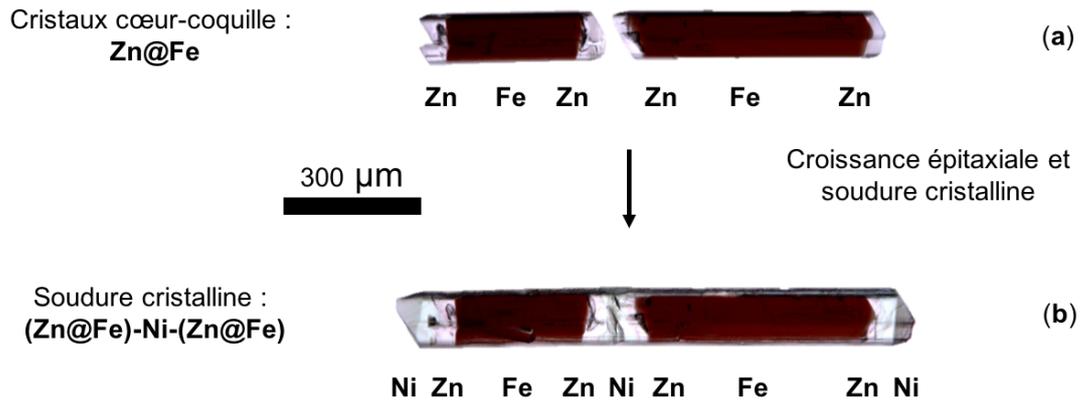


Figure 31 : Cristaux cœur-coquille  $Zn@Fe$  orientés (a) et soudure cristalline correspondante  $(Zn@Fe)-Ni-(Zn@Fe)$  (b) présentant une séquence  $NiZnFeZnNiZnFeZnNi$  selon l'axe de la soudure cristalline.

Cet exemple présente une séquence, selon l'axe cristallographique  $z$ , de neuf zones monocristallines de différentes compositions et de différentes couleurs, notée : **NiZnFeZnNiZnFeZnNi**.

Tout comme dans le cas précédent (Chapitre 3, § III.A.1), une approximation peut être faite concernant l'organisation et l'alternance des zones cristallines de différentes compositions, essentiellement selon une direction (cinétique de croissance lente selon les deux autres directions). En utilisant des cristaux appartenant à la famille  $1_2-M^II L_2$ , il est possible de préparer une mosaïque monodimensionnelle, symétrique, composée de neuf zones de différentes compositions liées par une continuité de la structure cristalline (Figure 32).

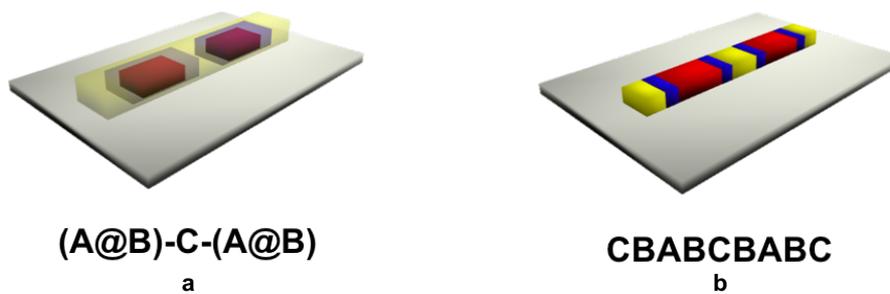


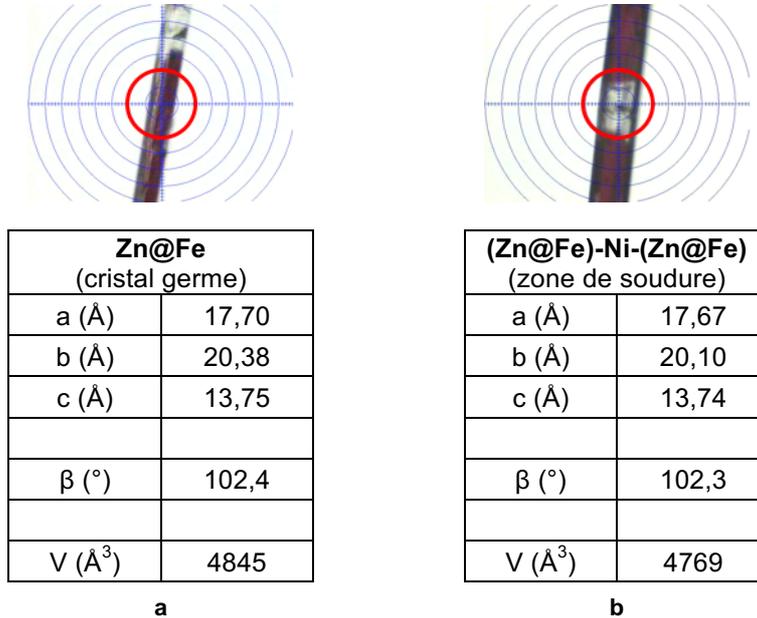
Figure 32 : Représentation schématique des zones cristallines de différentes compositions composant le cristal formés  $(A@B)-C-(A@B)$  (a) et séquence d'un tel cristal selon un axe cristallographique de croissance préférentiel : **CBABCBABC** (b). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B** et le volume jaune le composé cristallin **C**.

La croissance des cristaux essentiellement selon une direction de l'espace conduit à une architecture très complexe composée de neuf zones monocristallines consécutives, organisées de manière symétrique selon l'axe cristallographique  $z$  : **CBABCBABC** (Figure 32).

La nature cristalline de la mosaïque obtenue a été caractérisée par DRX sur monocristal, selon le protocole déjà établi pour les cristaux soudés (Annexes, § V.B.1).

### III.B.2 Caractérisation

La caractérisation de la mosaïque monodimensionnelle montre le caractère épitaxial de la croissance et la nature cristalline de l'architecture (*Figure 33*).



*Figure 33 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal (Zn@Fe)-Ni-(Zn@Fe) pour les différentes zones cristallines germes, Zn@Fe (a) et de soudure, Ni (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.*

Les données cristallographiques pour (Zn@Fe)-Ni-(Zn@Fe) ont été acquises. Les paramètres de maille, en accord avec les données cristallographiques définies pour les composés cristallins purs, confirment la cristallinité des zones formées. De plus, la comparaison des images de diffraction montre la continuité de l'organisation cristalline à travers les zones de différentes compositions : l'entité formée est bien un monocristal.

Deux autres espèces cristallines de même type, (Cu@Co)-Ni-(Cu@Co) et (Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe) ont également été préparées et caractérisées par cette méthode (*Annexes, § V.B.2.b.iii et § V.B.2.b.iv*).

Dans cette partie, la possibilité d'organiser la matière cristalline de différentes manières avec un maintien de la structure cristalline propre à la croissance épitaxiale a été démontrée. Ainsi, il est dorénavant envisageable de confectionner, de manière hiérarchique, des espèces monocristallines présentant jusqu'à un enchainement symétrique de **neuf** zones différentes alignées selon l'axe de la soudure cristalline.

### III.C Conclusion

Différents édifices cristallins complexes ont pu être préparés par croissance épitaxiale à partir de cristaux appartenant à la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ . Les soudures cristallines réalisées et décrites ici, font état d'espèces cristallines symétriques organisées selon l'axe cristallographique de croissance préférentiel. À partir de ces résultats, il est également possible d'imaginer la préparation d'espèces monocristallines nettement plus complexes composées d'un grand nombre de séquences agencées de façon contrôlée.

D'autre part, par extrapolation, la préparation d'espèces monocristallines caractérisées par une organisation bidimensionnelle de « réseaux de cristaux » est également envisageable. De tels résultats ne sont pas encore présentés ici.

## IV Formation d'entités cristallines organisées en milieu confiné

Les espèces cristallines décrites jusqu'ici, cristaux cœur-coquille ou cristaux soudés, sont caractérisées par une organisation symétrique selon l'axe de croissance préférentiel (sept, neuf ou plus de zones, présentant un centre de symétrie). En effet, la croissance cristalline étant observée à l'interface solution – cristal, l'absence de confinement entraîne une croissance par la formation d'un cristal cœur-coquille de type **A@B** par la croissance de **B** à partir d'un cristal germe **A** (*Figure 34 haut*) dans les trois dimensions de l'espace. De ce fait, le cristal, siège de croissance cristalline, est recouvert sur tout son volume, conduisant à une organisation centrée.

Dans le but de maîtriser le contrôle de l'organisation des édifices cristallins à un plus haut degré, nous avons développé une autre stratégie de croissance cristalline en milieu confiné. Cette méthode devrait permettre d'accéder à des espèces cristallines directionnelles. Pour ce faire, l'idée est de restreindre les zones de croissance et par conséquent les interfaces solution – cristal. Ainsi la croissance peut n'avoir lieu, sélectivement, que sur une seule face (*Figure 34*).

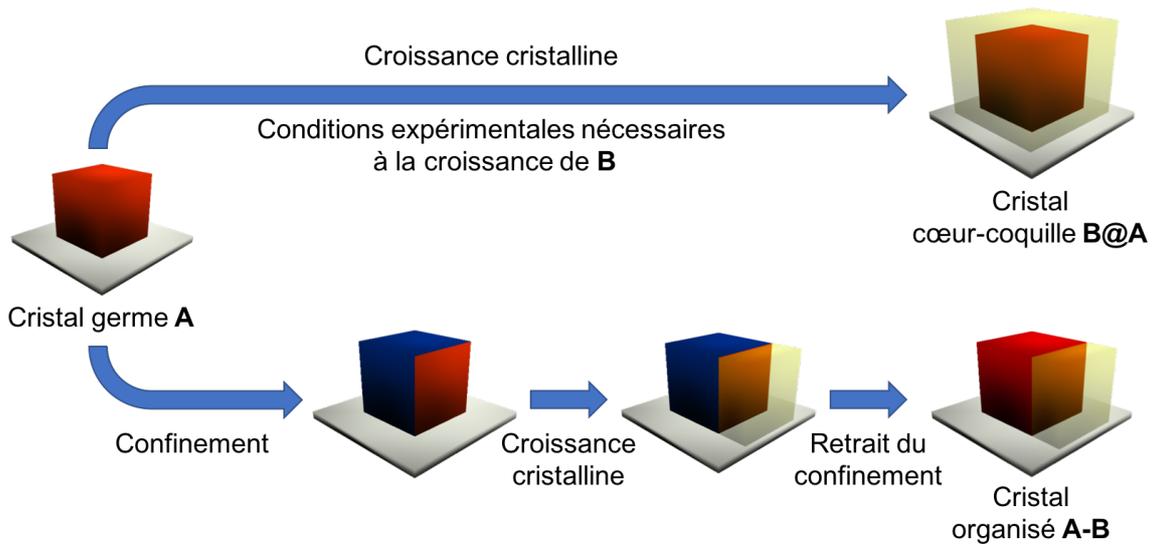


Figure 34 : Représentation schématique des différentes étapes de croissance épitaxiale en présence (bas) ou non (haut) d'un milieu confiné. Le volume rouge représente le composé cristallin A, le volume jaune le composé cristallin B et les surfaces bleu un masque.

A partir d'un même cristal germe **A**, par confinement (obstruction de l'accès de l'une ou plusieurs des faces), il est possible de former différents édifices cristallins avec une croissance contrôlée et ainsi un contrôle de l'organisation des séquences. Cette méthode favorise ainsi la croissance cristalline à une zone limitée.

La stratégie présentée schématiquement à partir d'un cristal germe (*Figure 34 bas*) permet d'accéder, de manière contrôlée, à l'enchaînement de séquences **AB** selon un seul axe cristallographique. Cette stratégie est également envisageable à partir de deux cristaux germes, pour la réalisation d'une soudure cristalline en milieu confiné.

Cette approche n'ayant pas été explorée, auparavant, il a fallu mettre au point une méthode de préparation inédite. Trois approches différentes ont été développées pour la croissance cristalline épitaxiale en milieu confiné. Elles sont présentées dans la suite de ce chapitre. Les deux premiers cas présentent les résultats obtenus pour l'emploi de supports (gabarits, *Figure 35*) dans le but de restreindre la croissance cristalline. Le dernier cas se différencie par l'emploi d'un gel jouant le rôle de masque (*Figure 37*).

Les différentes approches sont présentées chronologiquement de manière à retranscrire la démarche suivie et concernant aussi bien la formation de cristaux cœur-coquille que les cristaux soudés.

Toute l'étude présentée ici ne concerne que le système cristallin  $1_2\text{-M}^{\parallel}\text{L}_2$ , stable et robuste.

## IV.A Restriction de la croissance par l'emploi d'un gabarit

Dans le but de restreindre la croissance épitaxiale à une dimension, l'utilisation de **gabarits** (volume macroscopique destiné à accueillir les cristaux germes) a été envisagée (Figure 35).

Cette approche, faisant intervenir des gabarits pour la soudure en milieu confiné, peut être utilisée pour l'homo-soudure (Figure 35 a), l'hétéro-soudure (Figure 35 b), la soudure latérale (Figure 35 d) ou pour la soudure de cristaux germes de différentes compositions (Figure 35 c).

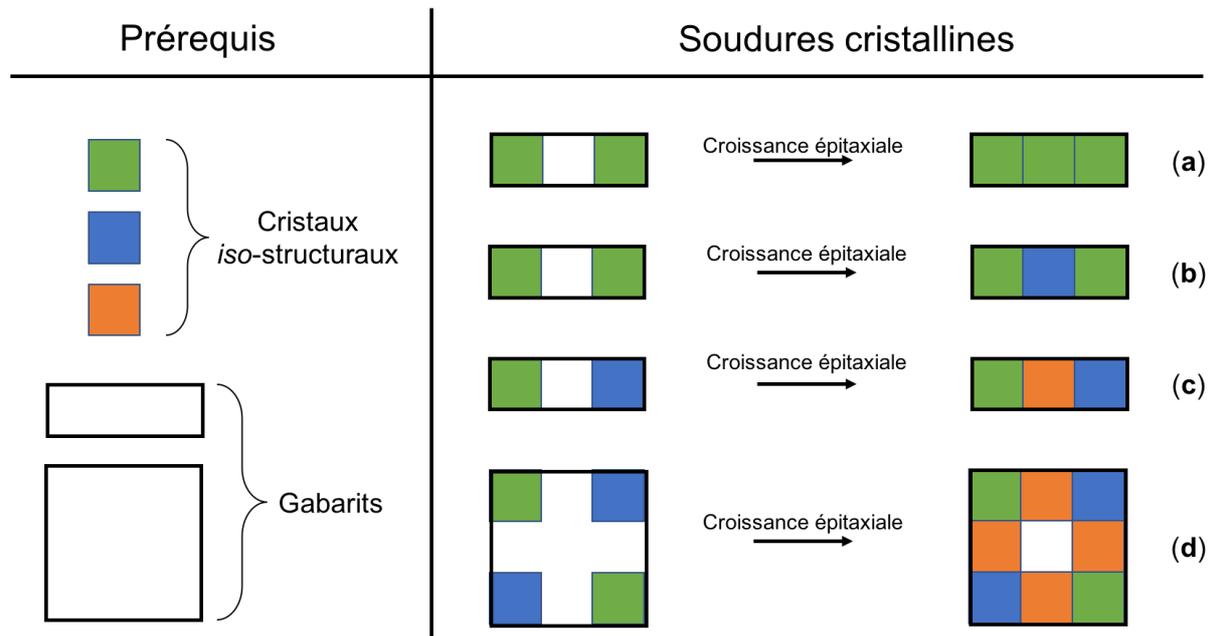


Figure 35 : Représentation schématique de différentes organisations macroscopiques possibles par la soudure cristalline combinée à la présence de contraintes de croissance définies par différents gabarits, à partir de cristaux identiques (a et b), de cristaux différents pour la préparation de cristaux soudés mono- (c) ou bidimensionnel (d).

Des supports de confinement ont été conçus pour la soudure cristalline (Figure 36). La conception du support devrait permettre, en plus du confinement, le positionnement précis des cristaux germes. La phase d'alignement des cristaux germes peut donc être simplifiée par la même occasion. Le développement de la méthode pour un seul cristal germe (Figure 34 bas), est également possible pour ce type de support, le confinement est alors le seul point déterminant.

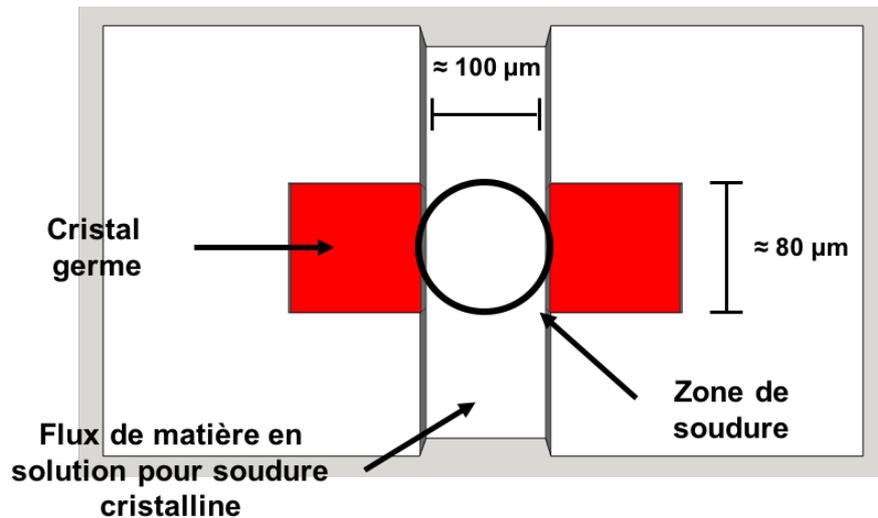


Figure 36 : Dessin technique correspondant au type de gabarit désiré pour la soudure cristalline en espace confiné, vue du dessus. Les volumes rouges représentent les cristaux germes placés dans le gabarit.

Le support conçu (Figure 36) a pour objectif de restreindre la croissance pour chaque cristal germe (en rouge) à une seule face exposée au flux de matière en solution ; le gabarit est ainsi composé de deux zones (d'environ  $80 \times 80 \mu\text{m}$ ), destinées à confiner les cristaux germes. Ces dernières sont séparées, d'environ  $100 \mu\text{m}$ , par un canal permettant l'ajout de la solution de matière nécessaire à la croissance cristalline. En théorie, cette approche présente une contrainte majeure : la définition des sites de confinement des cristaux. En effet, les dimensions de ces zones doivent correspondre exactement aux dimensions des cristaux afin que le gabarit « épouse » les faces du cristal pour contraindre parfaitement la croissance cristalline.

La nécessité d'adaptation entre le gabarit et les cristaux, a orienté le choix de la technique de préparation du support vers l'impression 3D. Cette technique, en plein essor, permet une conception libre et rapide, à moindre frais.

Les résultats obtenus par cette approche sont présentés ci-dessous.

#### IV.A.1 Préparation de supports par impression 3D

Une première pièce, réalisée sur une imprimante 3D de type stéréolithographique (modèle « Form1+ »), a été commandée à la société « Formlabs » ;<sup>16</sup> celle-ci est analysée par microscopie optique (Photo 7).

Le principe d'une telle imprimante est de durcir un polymère photosensible à l'aide d'un faisceau UV (405 nm), la précision théorique de cette imprimante est de  $25 \mu\text{m}$  sur une dimension mais  $155 \mu\text{m}$  dans les deux autres dimensions.

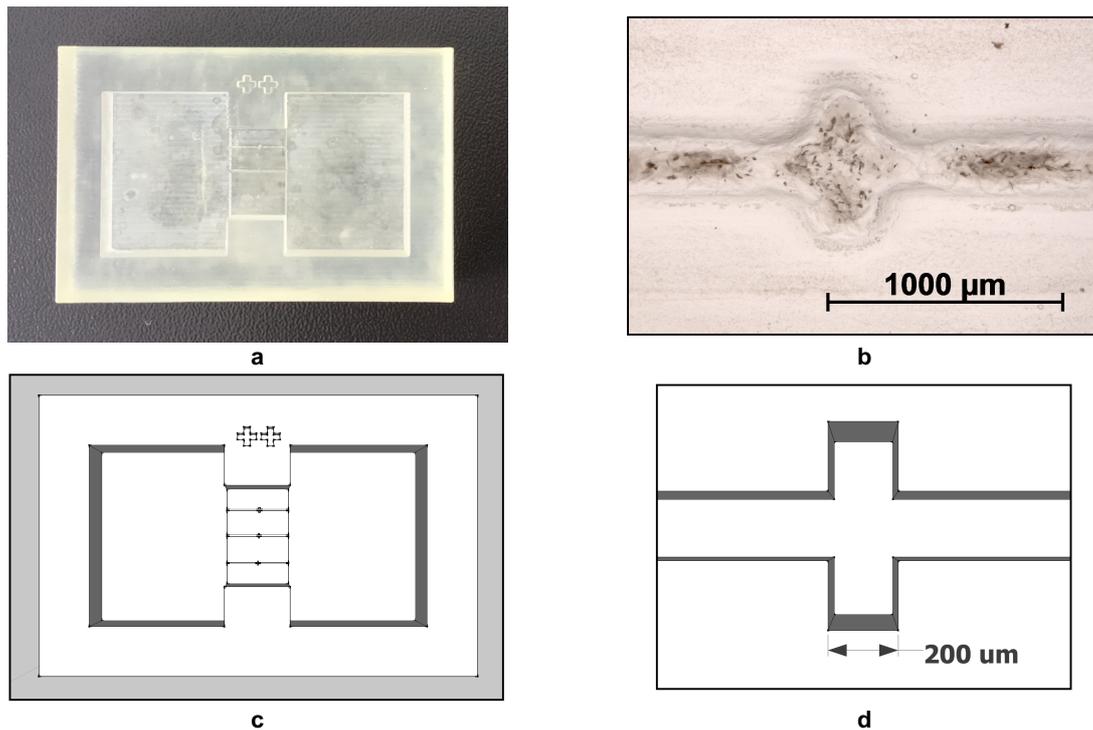


Photo 7 : Photos du support destiné à la croissance épitaxiale en milieu confiné, obtenu par impression 3D (a) et zoom sur la zone de confinement des cristaux germes (b) et dessins techniques correspondant (c) et (d) respectivement.

D'après les photos du support il est évident que les créneaux destinés à accueillir les cristaux germes sont absents (Photo 7 b). Ces zones, dont la dimension demandée est d'environ  $200 \times 200 \mu\text{m}$ , ne correspondent pas à la résolution nécessaire pour cette technique. En effet, les arêtes ne sont pas suffisamment bien définies (pas orthogonales) et ne permettront donc pas l'encapsulation de cristaux germes. La rugosité du support est également visible sur ces photos (Photo 7 a et b). La surface n'étant pas suffisamment lisse, des phénomènes de nucléation, limitant quantitativement la croissance cristalline sont susceptibles d'apparaître (et ont été observés lors de tests de croissance, non présentés).

De nombreuses tentatives de conception de ce type de gabarit ont été faites, notamment sur des imprimantes 3D de qualité professionnelle. Cependant la précision nécessaire n'a pas été atteinte.

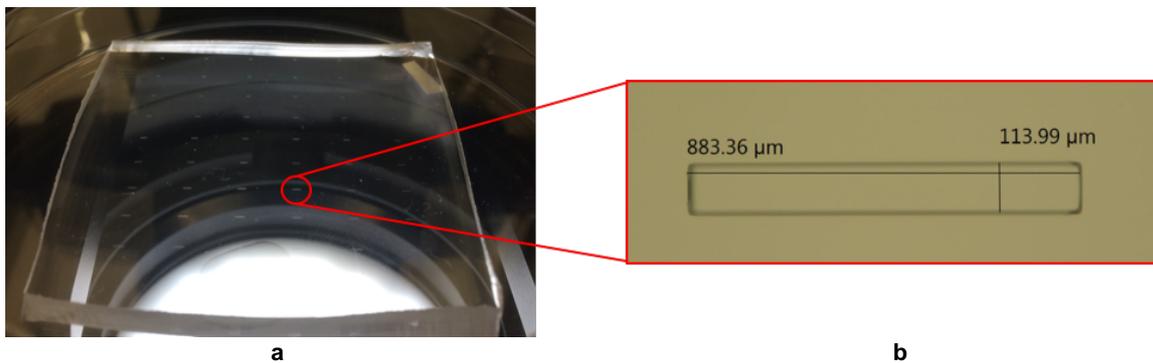
Comme la résolution par cette méthode ne correspond pas à nos attentes, il a fallu sacrifier la liberté et la rapidité de préparation de ce type de supports, et nous tourner vers d'autres méthodes de préparation afin d'étudier la croissance cristalline en milieu confiné.

#### IV.A.2 Moulage de support PolyDiMéthylSiloxane (PDMS)

La seconde méthode explorée est le moulage de pièces en PDMS. De telles pièces, développées pour la conception de systèmes destinés à la microfluidique sont réalisées par la technique de moulage. Les pièces ont été réalisées par l'équipe de la plateforme Nano du campus de Cronenbourg.<sup>17</sup> Les pièces préparées sont caractérisées par une grande

résolution (10  $\mu\text{m}$ ), supérieure à celle définie par les imprimantes 3D mais avec une liberté de conception moindre, et surtout un coût plus élevé. En effet, bien que le tracé soit libre, ces pièces sont contraintes à une profondeur unique (de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ). Le délai de préparation de telles pièces est également plus long, de quatre à six semaines, et le coût n'est pas négligeable (plusieurs centaines d'euros pour la conception d'un support).

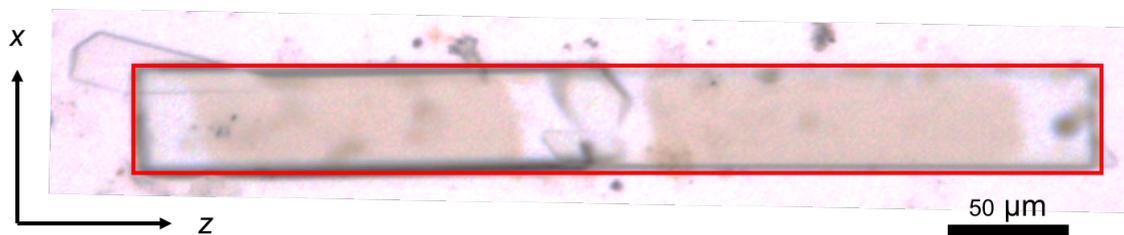
Un support de ce type a été réalisé pour une autre conception. Il se compose de « puits » de différentes dimensions pouvant s'adapter à la gamme de taille de cristaux correspondant au système cristallin  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ . Une fois les cristaux germes positionnés, celui-ci peut être couvert, pour restreindre la troisième dimension, par une lame de verre (*Photo 8*).



*Photo 8 : Support destiné à la croissance cristalline en milieu confiné préparé par moulage PDMS de dimension 5x5 cm (a) et zoom sur un puit avec dimension (b).*

L'évolution du tracé utilisé pour cette pièce est due aux difficultés d'introduire la solution utilisée ( $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO} : 9/1$ ) dans les canaux millimétriques, en raison de la tension superficielle de  $\text{H}_2\text{O}$ . Il est ainsi plus simple de recouvrir les cristaux germes et de fermer le dispositif par une lame de verre.

Différents tests ont été réalisés, pour le système cristallin  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , deux cristaux germes **Co** (*Annexes, structure 7*) de taille adéquate sont placés dans les puits en présence d'une solution permettant la croissance épitaxiale. La croissance a lieu à partir des cristaux germes et permet ainsi une soudure cristalline en espace confiné (*Photo 9*).



*Photo 9 : Soudure cristalline **Co-Zn-Co** formée dans un puit, sur support PDMS. Les contours de la zone de confinement sont signalés en rouge.*

L'entité cristalline formée par cette approche subit un confinement par les bords du puit (signalés en rouge *Photo 9*). Une vidéo montrant le suivi de cette croissance cristalline a été réalisée ([Vidéo 13](#)). Celle-ci montre la croissance et le confinement effectif, cependant, la

croissance cristalline est observée en dehors du puits, dans le coin supérieur gauche (*Photo 9*), celle-ci résulte de la diffusion de la solution contenant les entités moléculaires de construction. Il semble que le confinement selon deux directions favorise la croissance cristalline selon l'axe  $y$ , négligeable lorsqu'il n'y a pas de confinement. L'emploi d'une lame de verre pour restreindre la croissance n'est donc pas adapté.

Dans le cas présenté, la précision du support correspond à nos besoins, cependant la méthode de préparation des cristaux complexes n'est pas bien adaptée. Cette stratégie nécessite que les cristaux soient « exactement » aux mêmes dimensions (largeur et profondeur) que celles du support. Cette exigence rend la méthode le confinement non-opérationnelle.

Les deux approches de confinement décrites, par l'utilisation de supports, montrent des lacunes concernant la restriction de croissance et la répétabilité de celle-ci. Afin de contourner ces difficultés, une seconde approche a été développée, elle fait l'objet de la présentation ci-après.

## IV.B Encapsulation par un gel

Un point crucial pour le développement de la croissance cristalline en milieu confiné est la correspondance entre le masque (moule) et le cristal germe et le fait que le masque « épouse » parfaitement les faces cristallines.

La stratégie présentée ici est d'encapsuler les cristaux germes dans un gel épousant entièrement le volume du cristal. Ainsi la méthode ne nécessite pas la sélection d'un cristal, c'est le gel qui s'adapte à la taille du cristal pour assurer le confinement. Ce point est la grande force de cette approche.

De plus amples caractéristiques doivent être définies pour le gel qui doit également, après la croissance cristalline, pouvoir être dissout (chimiquement, thermiquement ou autre) afin de libérer le cristal modifié et de procéder à sa caractérisation.

### IV.B.1 Croissance cristalline en milieu confiné

#### IV.B.1.a Méthode

L'approche développée se base sur l'utilisation d'un gel dans le but de recouvrir une ou plusieurs faces cristallines d'un cristal. Cette méthode limite donc l'interface cristal – solution du cristal germe à une zone définie (*Figure 37*).



#### IV.B.1.c Préparation de cristaux organisés en milieu confiné

Pour explorer cette approche, encore une fois, la famille de cristaux  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  ou  $\text{Zn}$ ) (*Annexes, structures 5 à 10*) est utilisée. La notation **M**, désignant un cristal de composition  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , est reprise ici.

Dans un premier temps, la méthode (*Figure 37*) (*Annexes, § IV.C.3*) consiste à recouvrir un cristal germe d'une solution aqueuse de TMS, une fois la polymérisation effectuée, le cristal est entièrement encapsulé dans le gel. La transparence du gel permet de découper manuellement celui-ci afin d'exposer une partie du cristal, dans le cas présenté, une seule face, orthogonale à l'axe de croissance préférentiel. La solution permettant la croissance cristalline est alors ajoutée (*Annexes, § IV.C.5*) et la croissance est suivie à l'aide d'une caméra couplée à un microscope (*Vidéo 14*). Enfin, la dernière étape consiste à isoler le cristal par dégradation du gel. Pour le gel formé à base de TMS, cette étape est possible par simple évaporation des solvants ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOH}$ ). Ainsi une fois la croissance terminée l'ensemble gel – cristal est laissé à l'air libre. Le gel se contracte et devient alors cassant, le confinement est perdu (*Annexes, § IV.C.2 et Vidéo 15*), il est alors possible de récupérer le cristal de séquence désirée.

Par cette stratégie de croissance épitaxiale en milieu confiné, une croissance de **Zn** sur un cristal germe **Fe** encapsulé dans le gel est réalisée (*Photo 10*). Les paramètres expérimentaux utilisés sont précisés dans les annexes (*Annexes, § IV.C.5*). Un second exemple, **NiMn**, est également présenté en annexe (*Annexes, § IV.C.4.a*).

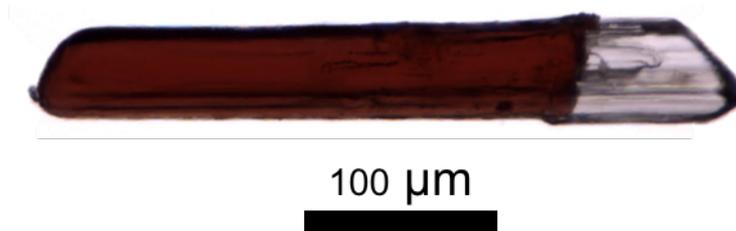


Photo 10 : Cristal **FeZn** formé par croissance cristalline en milieu confiné.

Par observation par microscopie optique, le confinement de la croissance cristalline pour cette méthode est confirmé. Le caractère épitaxial de la croissance est déterminé par DRX sur le cristal formé.

#### IV.B.1.d Caractérisation

Afin de prouver la continuité de l'arrangement cristallin, le cristal **FeZn** est placé sur la tête goniométrique du diffractomètre. Le protocole de caractérisation est identique à celui des espèces analysées en § I, II et III de ce chapitre. L'acquisition des données cristallographiques est effectuée sur différentes zones spécifiques afin de comparer les

résultats obtenus avec ceux déjà obtenus pour les composés « purs » (deux composants) composant le cristal (Figure 38).

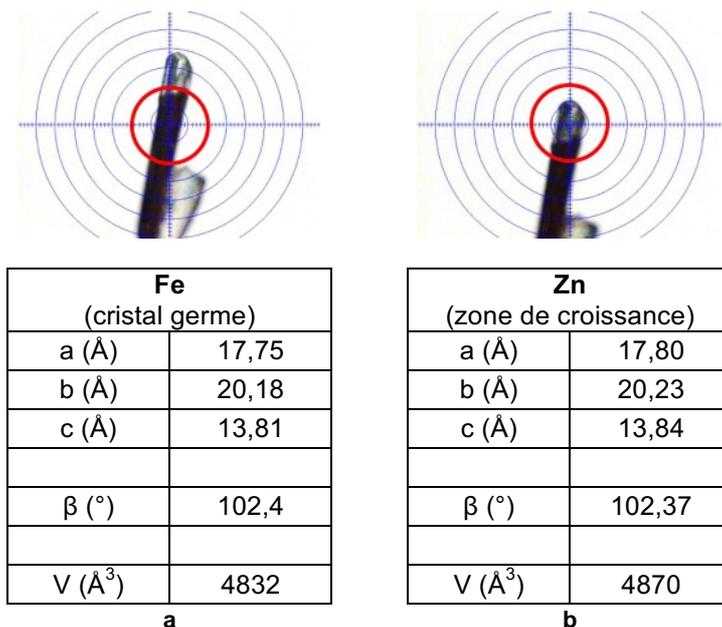


Figure 38 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal **FeZn** obtenu par croissance épitaxiale en milieu confiné, pour les zones de compositions **Fe** (a) et **Zn** (b). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Le caractère épitaxial de la croissance cristalline est confirmé par les données cristallographiques obtenues. De plus, il y a concordance entre les paramètres de maille des différentes zones explorées avec ceux des composés cristallins purs.

Cette nouvelle méthode basée sur l'encapsulation d'un cristal germe par un gel à base de TMS est opérationnelle et permet de préparer des entités cristallines pour lesquelles on peut parfaitement contrôler la composition ainsi que la position de l'enchaînement de deux zones cristallines de composition différentes.

#### IV.B.2 Croissance cristalline en milieu confiné de seconde génération

Les résultats précédents sont encourageants et la généralisation de cette méthode pourrait permettre la préparation d'espèces cristallines plus complexes avec un contrôle de l'organisation des séquences plus important, voire infini.

##### IV.B.2.a Méthode

L'espèce cristalline **AB** est un monocristal (Figure 37 e). Ceci permet d'envisager une répétition de la méthode de préparation afin de former par croissance cristalline en milieu confiné, une entité cristalline de seconde génération (Figure 39).

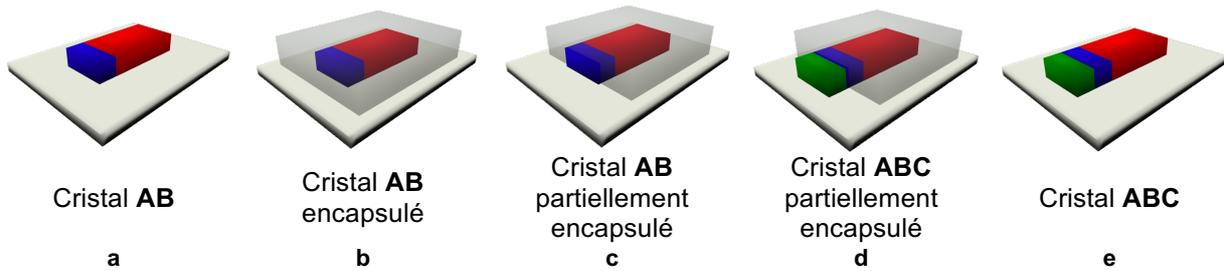


Figure 39 : Représentations schématiques des différentes étapes permettant la préparation de croissance cristalline en milieu confiné à partir d'un cristal germe **AB** (a). Encapsulation dans un gel (b). Détermination de la direction de croissance cristalline par découpe du gel (c). Croissance cristalline épitaxiale d'une zone **C** (d) et retrait du gel conduisant à la séquence **ABC**, selon l'axe de croissance déterminé (e). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B**, le volume vert le composé cristallin **C** et le volume gris le gel.

La méthode de croissance cristalline décrite se base sur la répétition de la méthodologie présentée pour la formation du cristal séquencé (Figure 37). La différence réside dans la nature du cristal germe qui est, dans ce second cas, un cristal séquencé **AB** préparé au préalable par une croissance cristalline en milieu confiné. Il s'agit donc d'une méthode itérative permettant la préparation d'espèces cristallines séquencées de seconde génération. Cette méthode permet, à partir d'une famille de cristaux *iso*-structuraux et un cristal germe présentant une séquence **AB**, d'aboutir à une espèce cristalline séquencée de type **ABC** (Figure 39 e).

Les cristaux ainsi obtenus résultent d'un contrôle de la composition des différentes zones cristallines selon un seul axe cristallographique choisie.

#### IV.B.2.b Préparation

La méthode fut appliquée à la famille de cristaux *iso*-structuraux  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ . La préparation de cristaux séquencés a été effectuée au laboratoire. Ainsi, à partir d'un cristal germe **FeZn**, un cristal de seconde génération présentant les séquences **FeZnNi** a été obtenu (Photo 11).

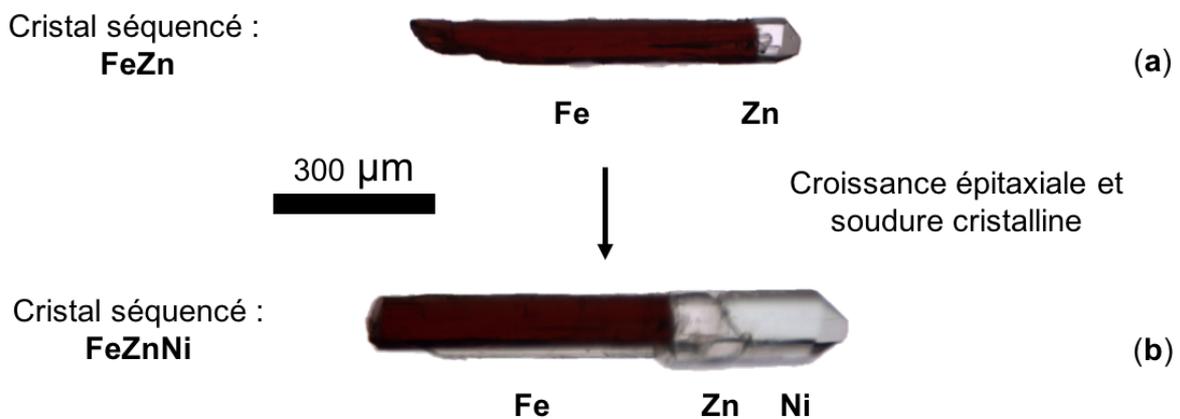


Photo 11 : Cristal obtenu par croissance cristalline en milieu confiné, de première (séquence **FeZn**) (a) et seconde génération (séquence **FeZnNi**) (b).

Cet exemple montre clairement qu'il est possible d'organiser la matière cristalline de manière hiérarchique et avec un contrôle du séquençage des différentes zones cristallines selon un seul axe cristallographique choisi. Un second exemple, présenté en annexe, concerne la préparation de la séquence cristalline **NiMnZn** (Annexes, § IV.C.4.b) ([Vidéo 16](#)), suivant les conditions expérimentales décrites (Annexes, § IV.C.5).

Le monocristal obtenu est caractérisé par DRX en appliquant le protocole usuel (Annexes, § V.B.1).

#### IV.B.2.c Caractérisation

La caractérisation par DRX du cristal formé, **FeZnNi**, par une méthode analogue aux précédentes (Annexes, § V.B.1), est réalisée (Figure 40).

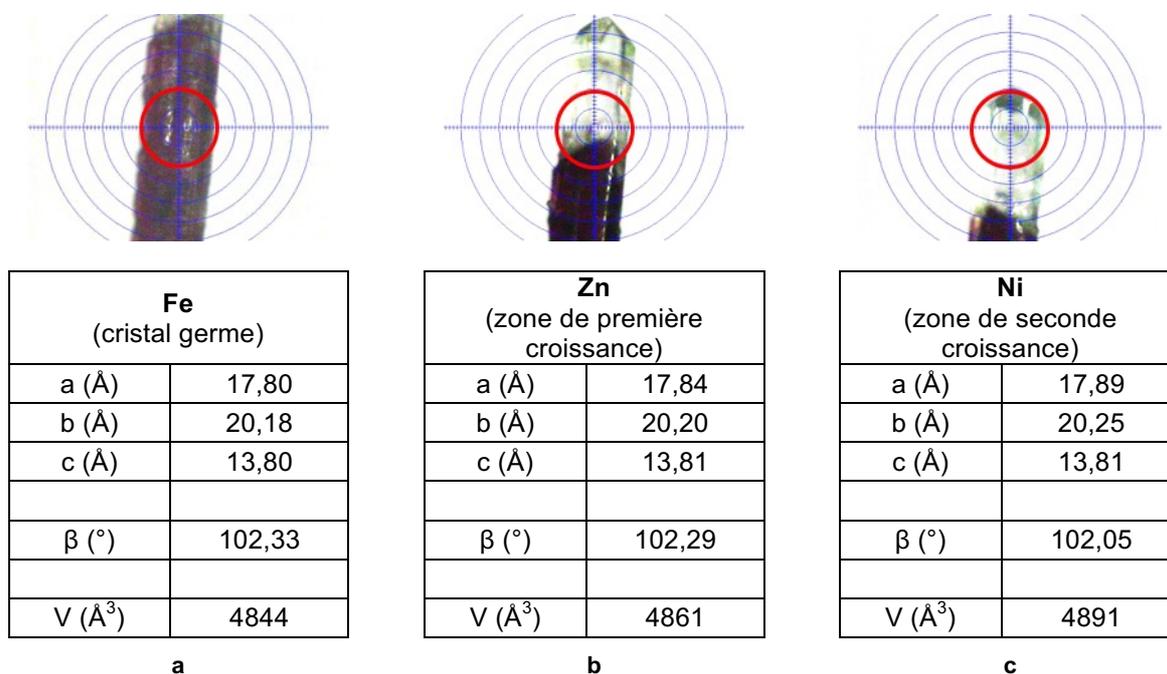


Figure 40 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant au cristal **FeZnNi** pour les zones de compositions **Fe** (a), **Zn** (b) et **Ni** (c). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Les données cristallographiques enregistrées sur les différentes zones (de différentes compositions) sont en accord avec les données cristallographiques déterminées pour les composés cristallins à deux composants. Ces données confirment la continuité de la structure cristalline et par conséquent le caractère épitaxial de la croissance cristalline. Un second exemple de caractérisation pour un cristal de même type (**NiMnZn**) fut également réalisé (Annexes, § V.A.2.f).

La caractérisation de l'espèce monocristalline formée permet donc d'établir la possibilité d'organiser séquentiellement la matière cristalline avec un contrôle spatial de la composition (alternance des zones cristallines) et de la position (contraint selon un seul axe

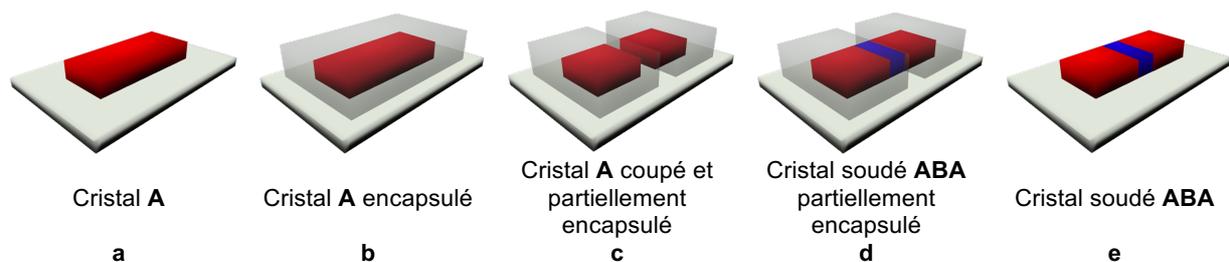
cristallographique). Il est également possible, par une méthode itérative, de réaliser une très grande variété de réseaux cristallins de ce type.

### IV.B.3 Soudure cristalline en milieu confiné

La possibilité de confinement par l'approche proposée, appliquée dans les paragraphes précédents à la croissance épitaxiale (*Chapitre 3, § IV.B.1 et § IV.B.2*), a également été adaptée à la préparation de soudures cristallines. La préparation de cristaux soudés en espace confiné permet un plus grand contrôle des variations de l'alternance des zones cristallines de différentes compositions dans les trois directions de l'espace.

#### IV.B.3.a Méthode

La préparation de soudures cristallines en milieu confiné permet de contraindre la croissance à une face de chaque cristal germe et ainsi de prévenir une croissance épitaxiale sur l'ensemble du cristal germe (*Figure 41*).



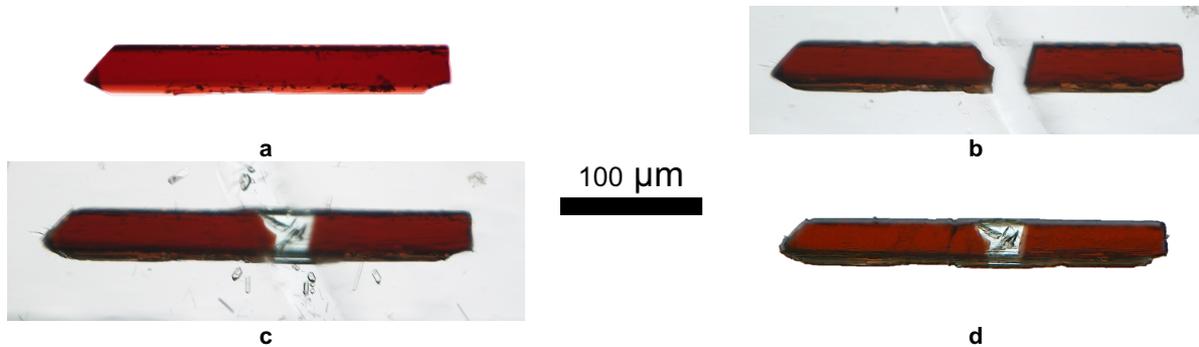
*Figure 41 : Représentations schématiques des différentes étapes permettant la préparation d'une soudure cristalline en milieu confiné à partir d'un cristal germe **A** (a). Encapsulation dans un gel (b). Détermination de la direction de croissance par découpe du cristal à travers le gel (c). Croissance cristalline épitaxiale d'une zone **B** (d) et retrait du gel conduisant à un cristal de séquence **ABA** (e). Le volume rouge représente le composé cristallin **A**, le volume bleu le composé cristallin **B** et le volume gris le gel.*

La préparation des cristaux germes se fait à partir d'un monocristal **A** encapsulé dans un gel (*Figure 41 b*), ce cristal ainsi que le gel qui l'entoure sont découpés afin de limiter le confinement de chaque cristal **A**. Les cristaux encapsulés sont alignés afin que les faces cristallines dégagées soient disposées selon le même axe cristallographique (*Figure 41 c*). La solution contenant les composants nécessaires à la croissance de **B** est ajoutée et la soudure cristalline est réalisée (*Figure 41 d*). Finalement, le gel est dégradé pour libérer le cristal soudé présentant une séquence **ABA** (*Figure 41 e*).

Par comparaison, lorsque l'on réalise la soudure de deux cristaux **A** par une zone cristalline **B**, sans confinement, on forme, comme démontré précédemment (*Figure 8*), la séquence **BABAB** selon l'axe de la soudure. De plus, dans ce cas, la croissance selon les axes cristallographiques *x* et *y* est inexistante contrairement à la soudure cristalline présentée en milieu non confiné.

## IV.B.3.b Préparation

Suivant cette stratégie, deux exemples ont été préparés au laboratoire (*Annexes*, § IV.C.5), un premier, **FeCuFe** (*Photo 12*), réalisé à partir d'un monocristal germe **Fe**, est présenté ici (*Vidéo 17*). Le second exemple concerne la soudure en milieu confiné conduisant à **CoNiCo** (*Annexes*, § IV.C.4.c) (*Vidéo 18*).



*Photo 12 : Encapsulation d'un cristal Fe dans un gel (a). Détermination de la zone de confinement et alignement des cristaux germes Fe (b). Ajout d'une solution contenant les composants nécessaires à la croissance cristalline de Cu et soudure d'un cristal FeCuFe en espace confiné (c). Désolvation et dégradation du gel permettant d'isoler le cristal soudé de séquence FeCuFe (d).*

Par encapsulation dans un gel et découpe des deux cristaux (*Photo 11 b*), puis soudure (*Photo 11 c*), il est possible d'obtenir une espèce monocristalline présentant l'enchaînement des séquences **FeCuFe** selon l'axe de la soudure cristalline (*Photo 11 d*).

Le cristal ainsi confectionné a été caractérisé DRX sur monocristaux afin d'établir la conservation de l'organisation cristalline sur l'ensemble de celui-ci.

## IV.B.3.c Caractérisation

La soudure cristalline obtenue est placée sur la tête goniométrique du diffractomètre. Une acquisition rapide est réalisée afin de collecter les données cristallographiques sur la soudure **FeCuFe** (*Figure 42*).

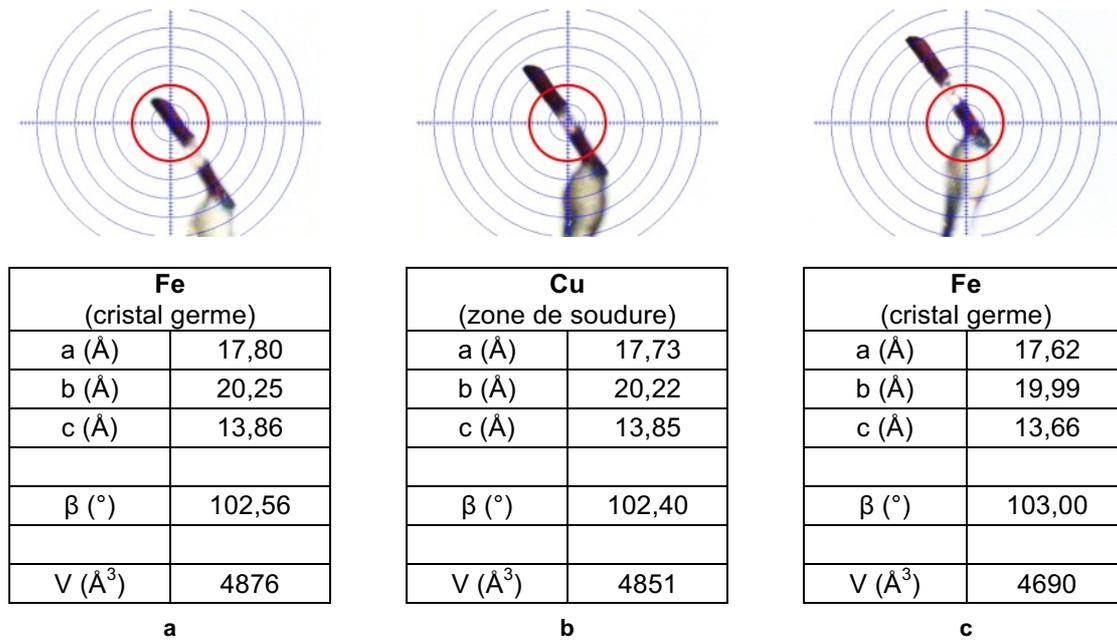


Figure 42 : Photos et données cristallographiques (paramètres de maille) correspondant à un cristal soudé FeCuFe pour différentes zones de compositions Fe (a), Cu (b) et Fe (c). Le cercle rouge représente le diamètre du faisceau de RX et donc la zone couverte par l'analyse.

Cette analyse permet, par la comparaison des données cristallographiques générées sur les zones de différentes compositions, d'attester de la cristallinité et du maintien de l'organisation cristalline du réseau sur les différentes zones sondées. La robustesse de la soudure cristalline formée est également un signe de la qualité de la zone cristalline à l'interface.

Selon la même méthode, le second exemple **CoNiCo**, est caractérisé en partie expérimentale (Annexes, § V.B.2.b.v).

La démonstration de l'obtention d'un cristal soudé par une méthode en milieu confiné est une preuve supplémentaire de la possibilité d'organisation de la matière cristalline par la croissance cristalline épitaxiale.

#### IV.B.4 Conclusions intermédiaires

Les travaux réalisés ici, montrent la possibilité de confectionner des espèces cristallines organisées en milieu confiné. Les deux approches basées sur l'utilisation de gabarit (moule) pour confiner la croissance se sont avérées non-opérationnelles. Par contre, la méthode d'encapsulation par gel est parfaitement opérationnelle et permet de confectionner des entités cristallines séquencées caractérisées par une continuité de la structure cristalline et un contrôle absolu de la composition et de la localisation des différentes zones des différents cristaux formés. Cette dernière est une belle première et ouvre des perspectives fort alléchantes pour la construction de la matière cristalline organisée de façon contrôlée et hiérarchique.

## V Conclusion

Par une approche nouvelle, le passage de l'auto-assemblage de cristaux (échelle moléculaire) à l'obtention de réseaux de cristaux (échelle macroscopique) a été démontré. Il est dorénavant possible d'organiser la matière cristalline en zones de différentes compositions, tout en maintenant un caractère monocristallin.

A partir de familles de réseaux *iso*-structuraux décrites au *Chapitre 2*, formés par interactions réversibles de type liaison hydrogène assistées par charges, l'approche présentée permet l'étude de la croissance cristalline de type épitaxiale.

Ces travaux démontrent la possibilité de mise en forme nouvelle des espèces cristallines, macrométriques, caractérisées par un degré d'organisation exceptionnel (cristaux cœur-coquille, cristaux soudés, cristaux séquencés). De multiples exemples définis par différents niveaux de complexité (symétrique, asymétrique, mono- ou bidimensionnel) ont été conçus et étudiés. Ces exemples se comportant tous comme des monocristaux, l'organisation de zones cristallines de différentes compositions est achevée avec la continuité de l'ordre cristallin.

Comme le suggère la littérature,<sup>19-21</sup> le développement de nouvelles techniques de mise en forme et d'organisation de la matière est d'une grande importance. Pour ce qui concerne l'arrangement de zones cristallines, d'intéressantes propriétés (luminescence, porosité) ont été observées.<sup>4,22</sup> Le développement d'entités cristallines complexes spatialement arrangées, comme celles présentées dans ce chapitre, devrait permettre l'élaboration de la matière cristalline complexe présentant des propriétés optiques ou magnétiques ciblées et/ou remarquables.

Les cristaux à base de la famille  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  (*Annexes, structure 5 à 10*) peuvent, par exemple, conduire à l'organisation de composés cristallins multi-zones d'intérêts pour des dispositifs optiques. Cet aspect, encore non exploité, présente un intérêt réel.

Une multitude d'autres exemples, présentant des composés cristallins poreux, luminescents ou électriquement conducteurs sont susceptibles de présenter de nouvelles propriétés. Ces aspects sont actuellement en développement au sein du laboratoire.

L'étude présentée ici ne traite que de l'emploi de réseaux formés par liaisons hydrogène. Dans l'optique d'incorporer de nouvelles propriétés (luminescence, magnétisme, porosité) il est important de s'intéresser à des réseaux de cristaux préparés à partir de différents types d'interactions, en particulier la liaison de coordination. Cette approche est présentée dans le *Chapitre 4* de ce manuscrit.

## VI Références bibliographiques

1. J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, and J. L. Manson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 11692.
2. S. Ferlay and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2004**, 788.
3. P. Dechambenoit, S. Ferlay, and M. W. Hosseini, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, *5*, 2310.
4. C. M. Balogh, L. Veyre, G. Pilet, C. Charles, L. Viriot, C. Andraud, C. Thieuleux, F. Riobé, and O. Maury, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 1784.
5. J. C. Noveron, M. S. Lah, R. E. Del Sesto, A. M. Arif, J. S. Miller, and P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 6613.
6. T.-J. M. Luo, J. C. MacDonald, and G. T. R. Palmore, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4916.
7. B. K. Olmsted, S. Ferlay, P. Dechambenoit, M. W. Hosseini, and M. D. Ward, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 2841.
8. G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 11209.
9. S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakata, S. Shimomura, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 1766.
10. K. Koh, A. G. Wong-Foy, and A. J. Matzger, *Chem. Commun.*, **2009**, 6162.
11. Y. Yoo and H.-K. Jeong, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 1283.
12. C. G. Carson, J. Ward, X. T. Liu, J. Schwartz, R. A. Gerhardt, and R. Tannenbaum, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 15322.
13. F. Zhang, C. R. R. Adolf, N. Zigon, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3587.
14. P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2009**, 1559.
15. C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15390.
16. Powerful SLA + SLS 3D Printers for Professionals – Formlabs, <https://formlabs.com/>.
17. Plateforme Nano - IPCMS, [http://www.ipcms.unistra.fr/?page\\_id=2317](http://www.ipcms.unistra.fr/?page_id=2317).
18. H. Arend and J. J. Connelly, *J. Cryst. Growth*, **1982**, *56*, 642.
19. S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2009**, 5097.
20. K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, and K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7806.
21. T. D. Anthopoulos, S. Setayesh, E. Smits, M. Cölle, E. Cantatore, B. de Boer, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1900.
22. K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, M. Meilikhov, Y. Sakata, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 6472.

Chapitre 4: Des tectons vers les  
réseaux cristallins assemblés par  
liaisons de coordination



## I Objectifs et stratégie adoptée

Les travaux présentés dans les précédents chapitres (*Chapitres 2 et 3*) ont conduit à l'utilisation d'une mise en forme de la matière cristalline reposant sur les principes de la *tectonique moléculaire*. En effet, par la conception de tectons (briques de construction moléculaires) et de familles cristallines *iso-structurales*, la possibilité de former une nouvelle catégorie de cristaux complexes a été démontrée.

Comme déjà mentionné au *Chapitre 1*, le contrôle de l'organisation de systèmes cristallins, tant à l'échelle microscopiques que macroscopiques, est un grand défi dans le domaine des matériaux moléculaires. Il est donc important d'appliquer cette méthode à la confection de nouveaux systèmes cristallins présentant des propriétés couvrant différents domaines (magnétique,<sup>1,2</sup> luminescence,<sup>3</sup> porosité,<sup>4,5</sup> etc.).

A ce stade, nos travaux se sont, restreint aux réseaux formés par liaisons hydrogène assistées par des charges (*Chapitre 3*), en raison de la réversibilité et de la flexibilité de ce type d'interactions. Afin de développer des systèmes cristallins présentant de nouvelles propriétés, l'étude de systèmes basés sur la formation de liaisons de coordination de type cœur-coquille est pertinente.

Pour ce dernier chapitre, l'objectif est la conception de familles de réseaux *iso-structuraux*, auto-assemblés par liaisons de coordination (*Chapitre 1, § II.B.2*) pour la préparation d'arrangements cristallins organisés. Nous débuterons par la présentation des briques de construction moléculaires ayant permis la préparation de réseaux par ingénierie cristalline. Les réseaux formés par liaisons de coordination seront ensuite décrits et, dans le cas où ces derniers autorisent la croissance épitaxiale (famille de réseaux *iso-structuraux*), la mise en forme de la matière cristalline à l'échelle macrométrique sera discutée.

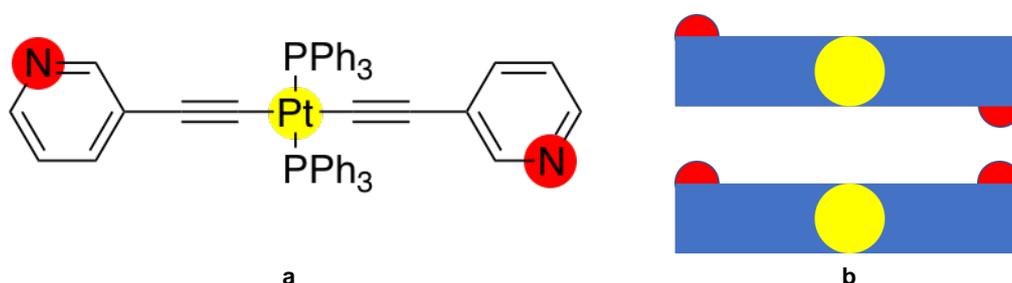
## II Tectons pour la formation de réseaux *iso-structuraux* à base de liaisons de coordination

Afin de présenter le plus rigoureusement possible ces travaux, les briques de constructions utilisées sont détaillées dans cette première partie. La présentation de ces dernières permet d'étudier les interactions observées par combinaisons avec différents sels métalliques dans le but de former des réseaux de coordination cristallins. Les phases cristallines ainsi obtenues sont décrites dans la seconde partie de ce chapitre.

## II.A Métallatecton $trans-[Pt(C\equiv CPy)_2(PPh_3)_2] = 4$

La première brique de construction moléculaire utilisée est le *trans*-bis(ethynylpyridine)bis(triphenylphosphine) platine (II), de formule brute  $C_{50}N_2P_2H_{38}Pt$ , ce métallatecton est noté **4** par la suite afin de simplifier la notation (*Figure 1*).

L'intérêt de l'emploi de ce métallatecton est justifié par trois points : (i) la présence de huit cycles aromatiques (transition  $\pi-\pi^*$ ) ainsi que le métal  $Pt^{II}$  (Transfert de Charge du Métal au Ligand (TCML)) permet l'étude des propriétés de luminescence en solution et/ou à l'état solide. Ces propriétés ont déjà été démontrées dans de précédents travaux ;<sup>6</sup> (ii) la présence d'atomes donneurs (groupement pyridine) permettant, par combinaison avec un sel métallique complémentaire, la formation de liaisons de coordination ; (iii) la présence de contraintes géométriques induites par la nature du tecton (fonction ethynyl) rigidifiant ce tecton linéaire de connectivité bis-monodentate. Pour résumer, le tecton **4** est défini comme un tecton robuste, de géométrie linéaire, susceptible de s'auto-assembler par liaisons de coordination avec des sels métalliques et présentant des propriétés de luminescence. Ces différentes spécificités justifient l'emploi de ce tecton pour la conception de réseaux de coordination bimétalliques présentant des propriétés de luminescence.



*Figure 1 : Formule semi-développée du tecton **4** (*anti*) (a) et représentation schématique des différents rotamères susceptibles d'être observés : *anti* (haut) et *syn* (bas) (b).*

Il est intéressant de noter que le tecton **4** (*Figure 1 a*) peut-être présent sous forme de deux rotamères, *syn* et *anti* (*Figure 1 b*). Ce point est déterminant pour ce qui est de la connectivité et de la géométrie des réseaux de coordination formés, lors de l'assemblage avec des sels métalliques.

De précédents travaux réalisés au laboratoire ont conduit à la conception et la synthèse d'un métallatecton isomère de position (se différenciant par la localisation de l'atome d'azote au sein du cycle pyridinique), dans le cadre de l'étude des tourniquets moléculaires<sup>7</sup> ainsi que la formation de réseaux de coordination bidimensionnels.<sup>8</sup> La synthèse du tecton **4** s'inspire de la synthèse de ce précédent tecton.

La synthèse de **4** a été effectuée au laboratoire, par réaction entre la 3-éthynylpyridine avec le complexe  $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (Annexes, § II.E). Le produit formé est un solide jaune, soluble dans différents solvants halogénés ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ , etc.).

Comme précisé en introduction, l'objectif de ces travaux est le développement de réseaux cristallins bimétalliques présentant des propriétés multiples. Dans la seconde partie de ce chapitre, la possibilité d'arrangement en réseaux cristallins, par combinaison avec différents sels métalliques, sera discutée.<sup>9</sup>

## II.B Complexe métallique $[\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{CN})_8]^{4-}$

Un deuxième ligand décrit ici est l'octacyano Molibdate (IV) (Figure 2), celui-ci sera noté selon sa formule brute  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ . Ce complexe métallique est utilisé, entre autre, par le Docteur Valérie Marvaud à l'Institut Parisien de Chimie Moléculaire (IPCM, Paris VI) pour la formation de cristaux présentant des propriétés magnétiques photo induites.<sup>10</sup>

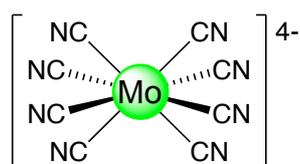


Figure 2 : Formule semi développée du complexe métallique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ .

Le complexe métallique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  est caractérisé par une charge relative positive, au centre ( $\text{Mo}^{\text{IV}}$ ), entourée par huit charges négatives réparties sur huit ligands cyanure. Comme observé pour beaucoup de complexes cyanométallates,<sup>11,12</sup>  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  est accepteur de liaisons hydrogène ou de coordination (doublet non liant de l'azote) en fonction des entités moléculaires avec lesquelles il est combiné.

La synthèse de cet anion n'est pas réalisée au laboratoire, celui-ci étant disponible commercialement, en présence de contre cations potassium :  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ . La solubilité de ce complexe métallique dans  $\text{H}_2\text{O}$  est mise à profit pour la préparation de réseaux cristallins par diffusion liquide-liquide, présentée dans la seconde partie de ce chapitre.

## II.C Ligand tris(2-aminoéthylamine) = 5

Un dernier ligand, donneur de liaisons hydrogène, est le tris(2-aminoéthylamine). Ce ligand, de formule brute  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$ , est noté **5** afin de simplifier la présentation des réseaux présentés postérieurement (Figure 3). Ce ligand a été utilisé par l'équipe du Dr. Marvaud pour la préparation de cristaux formés par liaisons de coordination offrant des propriétés

magnétiques.<sup>10</sup> Ces résultats sont repris plus précisément dans la suite de ces travaux (Chapitre 4, § III.B).

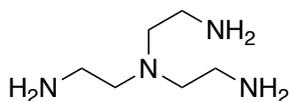


Figure 3 : Formule semi-développée du tecton 5.

La présence des quatre fonctions amines et la flexibilité du tris(2-aminoethylamine) lui confèrent la possibilité d'agir en tant que ligand coordonnant tétradentate.

### III Familles de cristaux *iso*-structuraux

#### III.A Réseaux moléculaires bimétalliques 4-M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>

Les résultats présentés ici se basent sur les travaux débutés par Fan Zhang lors de son stage de Master 2 en 2013-2014.<sup>9</sup>

##### III.A.1 Présentation et propriétés

Par la combinaison du tecton **4** avec différents sels métalliques (Figure 4), la préparation de réseaux de coordination formés par interaction entre les deux pyridines avec des sels métalliques de type M<sup>II</sup>X<sub>2</sub> (CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ou CoBr<sub>2</sub>) est envisageable. En effet, par l'emploi de ces métaux de transitions, au degré d'oxydation II, acceptant un environnement tétraédrique, il est possible de connecter deux pyridines appartenant à deux tectons **4** différents par centre métallique M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>, avec une stoechiométrie **4**/M<sup>II</sup> = 1/1. Cet exemple est un cas d'ingénierie cristalline où un contrôle de la dimensionnalité du réseau (monodimensionnel) est imposé par la géométrie du ligand et du choix du métal présentant deux sites de coordination.

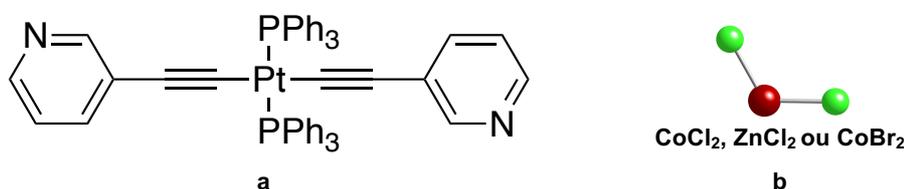


Figure 4 : Formule semi-développée de **4** (a) et des différents sels métalliques M<sup>II</sup>X<sub>2</sub> utilisés (b) adoptant une géométrie de coordination tétraédrique.

Par diffusion liquide-liquide de **4**, dissous dans C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, dans une solution (EtOH) des trois sels métalliques de type M<sup>II</sup>X<sub>2</sub> (CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ou CoBr<sub>2</sub>), la formation, en quelques jours, de différents cristaux notés **4**-MX<sub>2</sub>, (Photo 1) est observée (Annexes, structures 29 à 32).

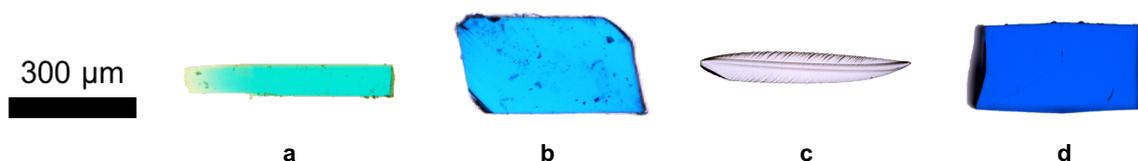


Photo 1 : Cristaux obtenus par diffusion liquide-liquide de **4** et  $M^{II}X_2$  : **4-CoCl<sub>2</sub>** (**a** + **b**), **4-ZnCl<sub>2</sub>** (**c**) et **4-CoBr<sub>2</sub>** (**d**).

En combinant  $CoCl_2$  avec **4**, on observe la formation de deux types de cristaux qui se différencient par leur forme et par leurs couleurs (*Photo 1 a et b*). Pour les complexes métalliques  $ZnCl_2$  et  $CoBr_2$ , la formation de cristaux de même type est observée.

Le but étant la conception de systèmes cristallins, *iso-structuraux*, présentant de nouvelles propriétés, une mesure qualitative des propriétés de luminescence des réseaux **4-CoCl<sub>2</sub>** (deux phases), **4-ZnCl<sub>2</sub>** et **4-CoBr<sub>2</sub>** est effectuée à l'état cristallin (poudre et cristaux). Ainsi, tout d'abord, différents échantillons sont photographiés sous lumière visible (*Photo 2 a, b, c, d et e*) confirmant les couleurs des monocristaux (*Photo 1*). La lumière blanche est ensuite éteinte et ces mêmes échantillons sont irradiés par lumière UV avec  $\lambda_{exc}$  de 330 à 390 nm, une émission est alors mise en évidence, en fausses couleurs (nuance de gris) (*Photo 2 f, g, h, i et j*). Les différents composés montrent qualitativement des propriétés de luminescence. Cependant ces dernières n'ont pas encore été quantifiées par une étude photophysique (mesures résolues dans le temps) afin de déterminer la gamme d'émission observée, ainsi que leurs temps de vie. Cependant basé sur le filtre UV utilisé dans cette étude préliminaire, il est possible de dire que l'émission se situe au-dessus de 420 nm (*Annexes, § I.C*).

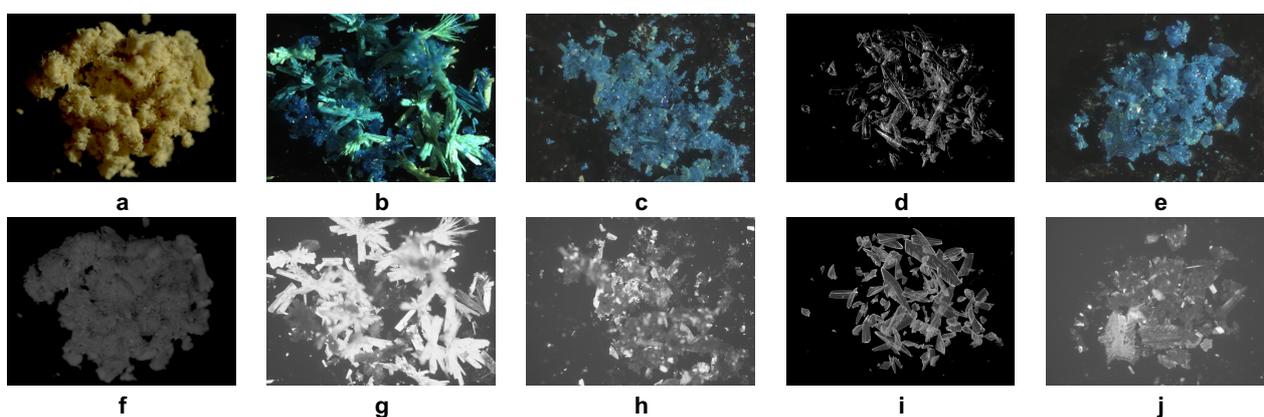


Photo 2 : Poudre microcristalline **4** (**a**) et cristaux **4-CoCl<sub>2</sub>** (**b** et **c**), **4-ZnCl<sub>2</sub>** (**d**) et **4-CoBr<sub>2</sub>** (**e**) sous lumière visible et sous irradiation UV ( $\lambda_{exc}$  de 330 à 390 nm) (en nuances de gris) (**f**, **g**, **h**, **i** et **j** respectivement).

Afin de caractériser l'arrangement des briques moléculaires dans chaque réseau cristallin, une analyse cristallographique est indispensable. Celle-ci permet de déterminer si ces espèces sont isomorphes et quasi isométriques. La différence observée pour les deux types de cristaux obtenus par combinaison de **4** et  $CoCl_2$  (*Photo 1 a et b*) pourra également être analysée.

## III.A.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les cristaux obtenus sont analysés par diffraction des RX sur monocristaux. Les données cristallographiques correspondant aux différents systèmes cristallins montrent la formation de quatre réseaux distincts. Ces mesures confirment donc l'existence de deux structures cristallines différentes par combinaison de **4** avec  $\text{CoCl}_2$  (Tableau 1).

|                          | <b>4-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b> | <b>4-CoCl<sub>2</sub></b> | <b>4-ZnCl<sub>2</sub></b> | <b>4-CoBr<sub>2</sub></b> |
|--------------------------|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>Groupe d'espace</b>   | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>       | <i>P</i> -1               | <i>P</i> -1               | <i>P</i> -1               |
| <b>a (Å)</b>             | 13,1360(7)                               | 9,5376(4)                 | 9,5502(4)                 | 9,5894(3)                 |
| <b>b (Å)</b>             | 24,1095(10)                              | 9,6186(4)                 | 9,6247(4)                 | 9,6957(4)                 |
| <b>c (Å)</b>             | 15,3736(7)                               | 24,0705(11)               | 24,0632(8)                | 24,1720(9)                |
| <b>α (°)</b>             | 90                                       | 95,2427(18)               | 95,2473(10)               | 95,1270(10)               |
| <b>β (°)</b>             | 95,944(2)                                | 91,7776(18)               | 91,6860(10)               | 91,4850(10)               |
| <b>γ (°)</b>             | 90                                       | 98,5725(18)               | 98,5240(1)                | 98,3100(11)               |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b> | 4842,7(4)                                | 2172,15(16)               | 2176,16(15)               | 2213,20(14)               |
| <b>Couleur</b>           | turquoise                                | bleu                      | incolor                   | bleu                      |
| <b>Photo</b>             | Photo 1 a                                | Photo 1 b                 | Photo 1 c                 | Photo 1 d                 |

Tableau 1 : Données cristallographiques (groupe d'espace et paramètre de maille) pour les réseaux cristallins formé par combinaison de **4** et  $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2$ .

Un premier réseau, de formule brute **4-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O** (stoechiométrie  $4/\text{M}^{\text{II}} = 1/1$ ) est caractérisé pour la combinaison de **4** avec  $\text{CoCl}_2$  (diffusion lente de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  dans EtOH). Ces cristaux de couleur turquoise (Photo 1 a) sont de forme allongée. Ces derniers (monoclinique) se différencient des trois autres réseaux cristallins par la présence d'une molécule de  $\text{H}_2\text{O}$  supplémentaire. Les trois autres cas sont également définis par une stoechiométrie  $4/\text{M}^{\text{II}} = 1/1$ . Ces réseaux sont notés **4-M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>** (avec  $\text{M}^{\text{II}}\text{X}_2 = \text{CoCl}_2, \text{ZnCl}_2$  ou  $\text{CoBr}_2$ ). Les trois cristaux (triclinique de groupe d'espace *P*-1) présentent un caractère isomorphe et quasi isométrique.

La constitution d'une famille de cristaux iso-structuraux composée de trois entités **4-M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>** ( $\text{ZnCl}_2, \text{CoCl}_2$  ou  $\text{CoBr}_2$ ) (Annexes, structures 29, 30 et 32) permet de simplifier la description de ces architectures et un seul cas, **4-CoCl<sub>2</sub>**, sera donc structuralement discuté (Figure 5).

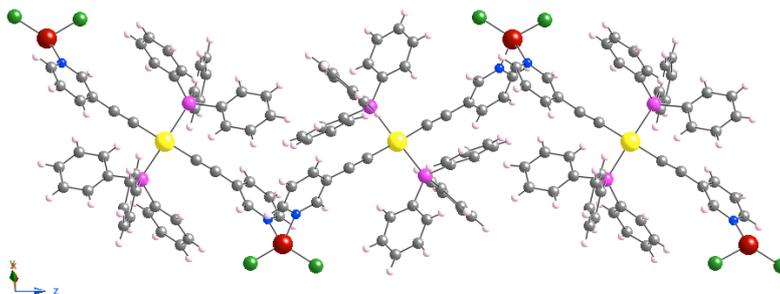


Figure 5 : Représentation du réseau monodimensionnel **4-CoCl<sub>2</sub>**.

Le réseau formé par la combinaison de  $\text{CoCl}_2$  avec le tecton **4** est monodimensionnel. Il est formé par liaisons de coordination entre les fonctions pyridine et le métallatecton  $\text{CoCl}_2$ . La coordination du centre métallique aux groupements pyridyl appartenant au tecton **4** se fait par des liaisons de type M-N avec une distance moyenne Co-N égale à 2,043 Å (*Annexes, § III.1.2*). L'arrangement monodimensionnel, en zigzag est également notable, il résulte de la reconnaissance entre le métallatecton **4** linéaire, adoptant une conformation pour laquelle les deux sites de coordination sont disposés de part et d'autre de **4** (arrangement centrosymétrique), et du métallatecton  $\text{CoCl}_2$  servant de noeud d'assemblage en forme de V. On remarque un angle formé entre les plans de deux tectons **4** consécutifs = 118°.

Concernant les réseaux cristallins **4**- $\text{CoBr}_2$  et **4**- $\text{ZnCl}_2$ , les distances de liaisons sont similaires et varient de 2,034 à 2,076 Å (*Annexes, § III.1.2*), l'angle formé par le positionnement du métallatecton vaut également 118° dans ces deux cas.

Les cristaux (monoclinique) hydratés **4**- $\text{CoCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  (*Annexes, structure 31*) ont également été analysés par DRX sur monocristal afin de mettre en évidence les différences structurales avec les cristaux non-hydratés (*Figure 6*).

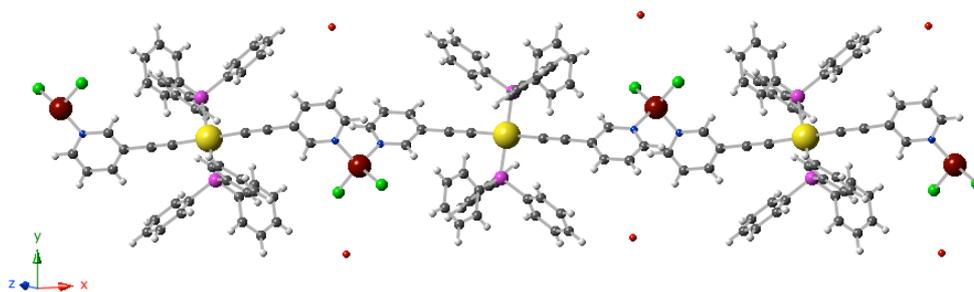


Figure 6 : Représentation du réseau monodimensionnel, linéaire, **4**- $\text{CoCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

L'analyse structurale montre que le cristal (groupe d'espace  $P2_1/c$ ) de formule brute  $(\text{C}_{50}\text{N}_2\text{P}_2\text{H}_{38}\text{Pt})(\text{CoCl}_2)(\text{H}_2\text{O})$  est également composé de chaînes monodimensionnelles assemblées par liaisons de coordination entre le sel métallique et l'azote des fonctions pyridines. La distance moyenne de la liaison de coordination Co-N est de 2,02 Å (*Annexes, § III.1.2*), la grande différence avec le cas de cristaux non hydratés discuté plus haut, réside dans la géométrie linéaire des chaînes formées. En effet, dans ce cas, l'angle moyen entre deux métallatectons **4** consécutifs est de 160°. La connectivité a également lieu entre  $\text{CoCl}_2$  (qui adopte une connexion en V) et l'isomère centrosymétrique du métallatecton **4**.

Il est à noter que pour tous les réseaux observés (**4**- $\text{CoCl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , **4**- $\text{CoCl}_2$ , **4**- $\text{ZnCl}_2$ , **4**- $\text{CoCl}_2$  et **4**- $\text{CoBr}_2$ ), le rotamère *anti* centrosymétrique est présent à l'état cristallin pour **4**.

En résumé, par la combinaison du tecton **4** avec trois sels métalliques différents, trois réseaux isomorphes et quasi isométriques sont obtenus. Cette caractéristique autorise

l'étude de la croissance épitaxiale pour la formation de cristaux hiérarchiques. Le cristal hydraté contenant une molécule de H<sub>2</sub>O obtenu pour CoCl<sub>2</sub>, n'étant pas isomorphe des trois autres cristaux (groupe d'espace différent), ne sera pas utilisé pour la croissance cristalline épitaxiale. Il s'agit donc maintenant de comprendre ce polymorphisme afin de le contrôler.

### III.A.3 Analyse par DRXP

L'analyse des poudres microcristallines a été effectuée par DRXP, les diffractogrammes résultants sont comparés aux diagrammes simulés à partir des structures définies par DRX sur les monocristaux **4**-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et **4**-CoCl<sub>2</sub> (Figure 7). Pour les trois sels métalliques, les poudres microcristallines sont préparées à partir du mélange de solvant EtOH/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) (Annexes, § III.1.3).

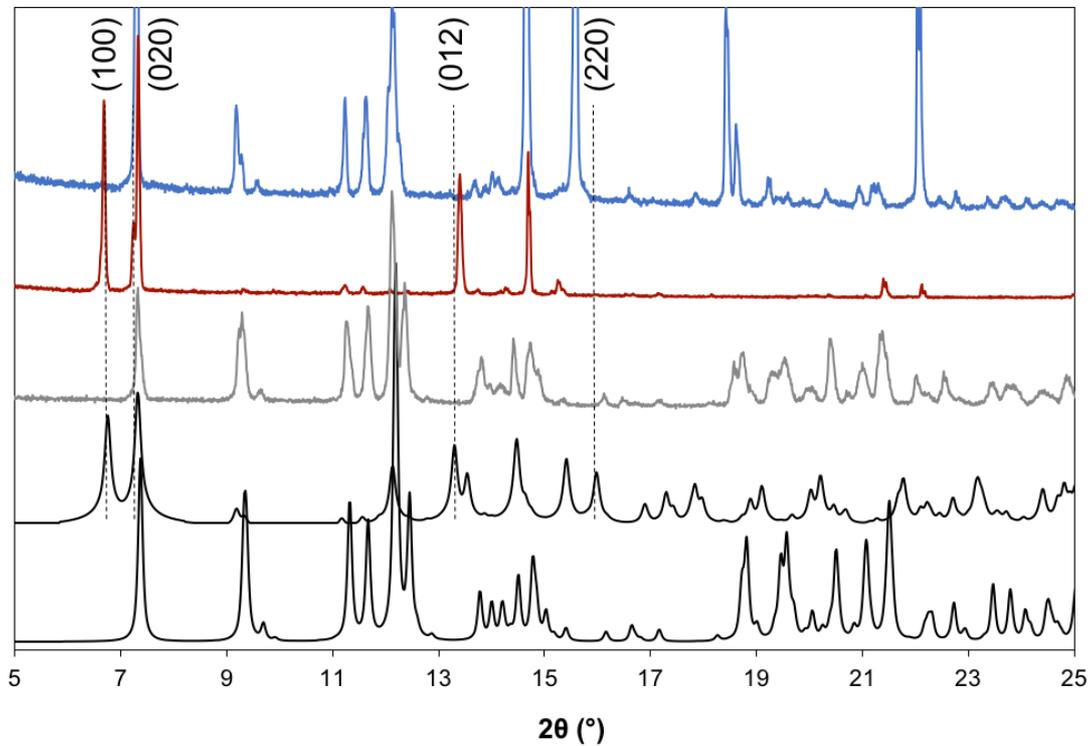


Figure 7 : Diffractogrammes poudres simulés pour **4**-CoCl<sub>2</sub> zigzag (a) et linéaire (b) et diffractogrammes enregistrés pour **4**-ZnCl<sub>2</sub> (c), **4**-CoCl<sub>2</sub> (d) et **4**-CoBr<sub>2</sub> (e) formées par diffusion lente de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> dans EtOH.

L'analyse par DRXP confirme le caractère *iso*-structural de **4**-ZnCl<sub>2</sub> (Figure 7 c) et **4**-CoBr<sub>2</sub> (Figure 7 e) avec **4**-CoCl<sub>2</sub> (Figure 7 a). Effectivement, les pics de diffraction spécifiques, pour les valeurs de 2θ correspondant à 7,3, 9,3, 11,3, 11,6 et, 12,1°, respectivement liés aux plans (002), (010), (01-1), (01-2) et, (1-10), sont présents sur ces deux diagrammes. L'échantillon correspondant à la poudre microcristalline de composition **4**-CoCl<sub>2</sub> (Figure 7 d) montre la présence de deux phases (**4**-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et **4**-CoCl<sub>2</sub>). La

présence de pics à 6 et 13,4° témoignent de la présence du réseau linéaire (Figure 7 b) et les pics à 7 et 14,7° correspondent au réseau en zigzag (Figure 7 a).

Pour l'étude de croissance épitaxiale, l'obtention de réseaux, à la fois *iso*-structuraux et quasi isométriques est un prérequis. Ces caractéristiques permettent une croissance épitaxiale avec conservation des axes cristallographiques. Pour cette raison, la présence de la phase cristalline hydratée, non *iso*-structurale, peut être une limitation. Afin de corriger ce problème, différentes conditions de cristallisations ont été testées pour la combinaison du tecton **4** avec les différents sels métalliques. Ceci dans le but d'établir des conditions de cristallisation conduisant exclusivement à la formation de cristaux anhydres composés de réseaux **4**-MX<sub>2</sub> en zigzag.

Les différentes combinaisons de solvant explorées ont permis la formation de cristaux par l'utilisation d'un mélange de MeOH et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) (Annexes, § III.1.3). Les poudres microcristallines obtenues par cette méthode sont analysées par DRXP (Figure 8).

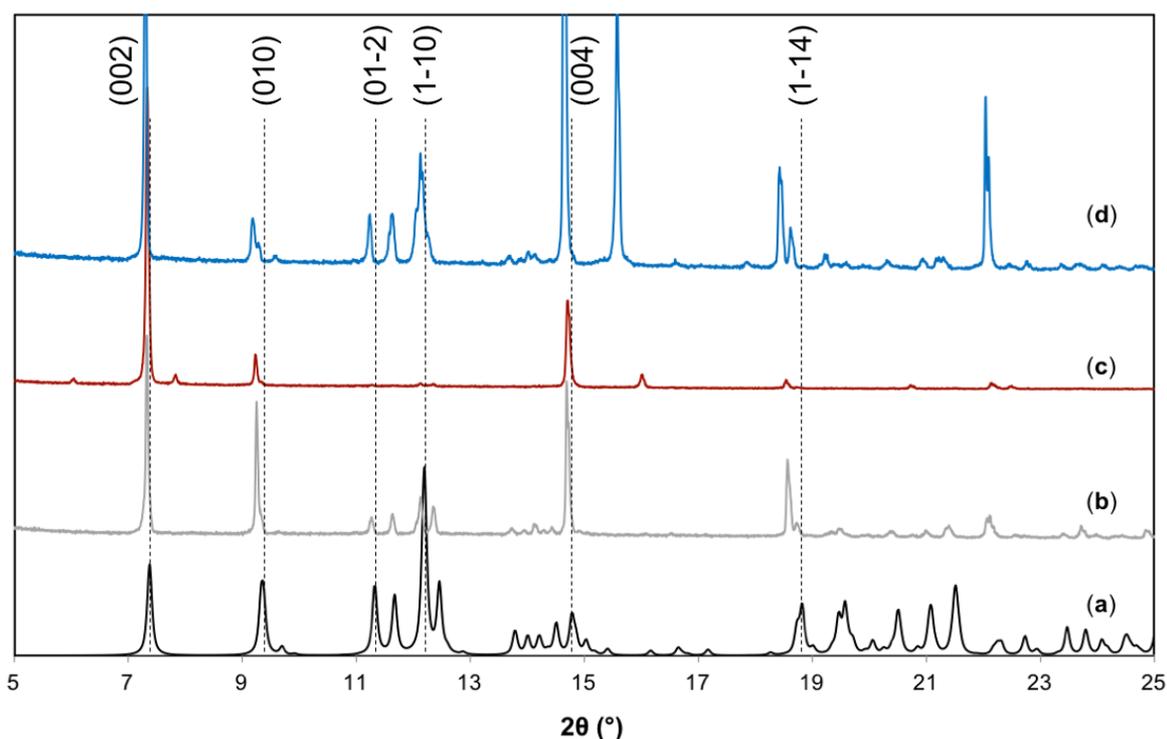


Figure 8 : Diffractogrammes poudres simulés pour **4**-CoCl<sub>2</sub> zigzag (a) et enregistrés pour **4**-ZnCl<sub>2</sub> (b), **4**-CoCl<sub>2</sub> (c) et **4**-CoBr<sub>2</sub> (d) formées par diffusion lente de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> dans MeOH.

Les diffractogrammes obtenus sont comparés à celui simulé à partir de l'analyse par DRX sur un monocristal de **4**-CoCl<sub>2</sub> (Figure 8 a). Cette analyse met en évidence le caractère *iso*-structural des trois réseaux cristallins obtenus dans ces conditions expérimentales (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) ainsi que leur correspondance avec le réseau cristallin monodimensionnel en zigzag. L'échantillon de poudres microcristallines **4**-CoCl<sub>2</sub> (Figure 8 c), ne montre pas la présence de pics de diffraction caractéristiques au réseau linéaire (Figure 6), cependant la

présence de deux autres pics de très faibles intensités à 6 et 7,8° indique un polymorphe supplémentaire. Celui-ci, dont la présence relative semble faible (en fonction des intensités des pics de diffraction) n'a, à ce jour, pas été isolé et par conséquent, n'a pas pu être caractérisé par DRX sur monocristaux.

Finalement, par la modification des conditions expérimentales de cristallisation, il a été démontré qu'il était possible de favoriser la préparation d'un même type de réseaux dans les trois cas. Prenant appui sur l'*iso*-structuralité de ces réseaux de coordination, l'organisation de zones cristallines complexes par croissance épitaxiale a été explorée.

### III.A.4 Formation de cristaux cœur-coquille

Dans les conditions expérimentales décrites précédemment (diffusion lente de  $C_2H_4Cl_2$  dans MeOH), la famille de réseaux cristallins, auto-assemblée par liaisons de coordination,  $4-M^{II}X_2$ , est *iso*-structurale. De plus, la stabilité des cristaux obtenus dans une solution mère ( $C_2H_4Cl_2/MeOH$ ) devrait permettre la formation de cristaux de type cœur-coquille. Ces cristaux hiérarchiquement organisés ont été obtenus en suivant la méthode générale de préparation à partir de monocristaux germes (*Annexes*, § IV.A.1). La même notation que celle utilisée dans le *Chapitre 3* (**B@A**) est utilisée pour décrire ces espèces cristallines.

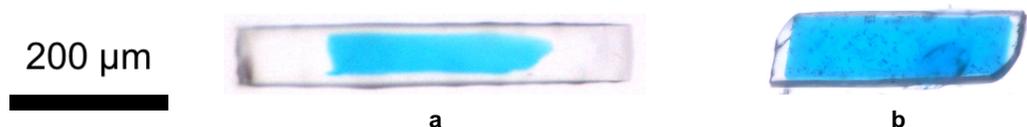


Photo 3 : Cristaux de type cœur-coquille de composition  $4-ZnCl_2@4-CoCl_2$  (a) et  $4-ZnCl_2@4-CoBr_2$  (b).

La superposition des couches monocristallines de différentes couleurs permet une distinction de ces dernières par une méthode optique. Pour des raisons de contraste, la préparation de cristaux cœur-coquille pour les autres combinaisons possibles ( $4-ZnCl_2$  en zone de cœur et  $4-CoBr_2@4-CoCl_2$  ou  $4-CoCl_2@4-CoBr_2$ ) ne sont pas réalisées, les cristaux germes de  $4-ZnCl_2$  adoptant une forme non conventionnelle (*Photo 1 c*).

La famille de réseaux ainsi formée par liaisons de coordination ne présente pas une flexibilité aussi importante, en termes de longueurs et d'angle de liaisons, que pour les cas présentés au chapitre précédent décrivant des réseaux assemblés par liaisons hydrogène. En effet, une liaison de coordination possède un caractère directionnel fort (*Chapitre 1*, § II.B.2). Une étape de caractérisation des cristaux cœur-coquille est ainsi indispensable afin de justifier le caractère épitaxial de cette croissance.



bas), la soudure cristalline n'a, à ce jour, pas été réalisée. Celle-ci nécessite de déterminer de nouvelles conditions expérimentales permettant une stabilité suffisante afin d'observer la croissance cristalline tout en limitant les phénomènes de nucléation.

### III.B Complexes moléculaires multi-métalliques



Afin d'explorer des méthodes d'organisation de la matière cristalline décrites au chapitre précédent, pour des systèmes présentant de nouvelles propriétés, une collaboration a été développée avec l'équipe du Dr. V. Marvaud. Leurs travaux ont permis la préparation de réseaux cristallins présentant des propriétés magnétiques photo-induites, observées à 10 K.<sup>10</sup>

#### III.B.1 Présentation et propriétés

La famille de cristaux trimétalliques auto-assemblés à partir du complexe métallique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ , du ligand **5** et d'un métal de transition de la première série M (système contenant un mélange de métaux M et M'), est étudiée dans ce qui suit (*Figure 10*). Le but est de former des réseaux *iso*-structuraux « fonctionnels » à partir de réseaux cristallins auto-assemblés par liaisons de coordination.

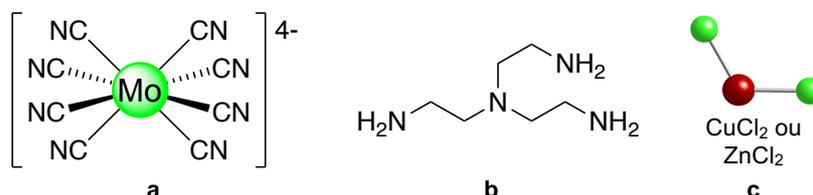


Figure 10 : Formule semi-développée du complexe métallique  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  (a) du ligand **5** (b) et du sel métallique (c) impliqués dans la formation des complexes trimétalliques.

Deux réseaux cristallins *iso*-structuraux présentant des couleurs différentes ont été obtenu par combinaison de **5**,  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  et les sels métalliques  $\text{ZnCl}_2$  ( $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ , *Photo 4 a*) ou  $\text{CuCl}_2$  ( $[\text{Cu}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ , non présenté ici). Il s'agit de complexes trimétalliques isolés, ne présentant pas d'interactions particulières entre eux.<sup>10</sup>

Les deux composés trimétalliques obtenus présentent des propriétés magnétiques bien différentes :  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  est diamagnétique et peut éventuellement présenter une transition de spin Mo ( $S = 0$  vers  $S = 1$ ), tandis que  $[\text{Cu}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  est paramagnétique et peut présenter un éventuel couplage entre Cu ( $S = 1/2$ ) et Mo ( $S = 1$ ) lorsque Mo présente une transition de spin photo-induite.

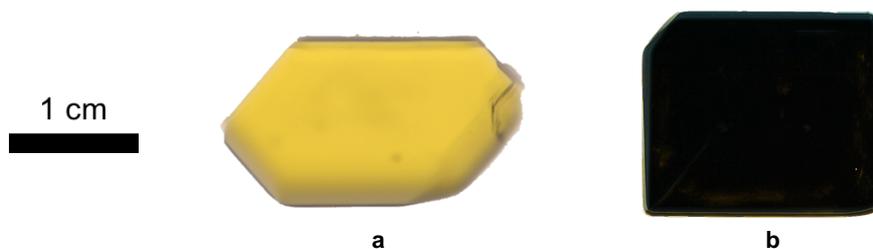


Photo 4 : Cristaux  $[Zn_2.52Mo(CN)_8]$  (a) et  $[(Zn_{0.9}Cu_{0.1})_2.52Mo(CN)_8]$  (b).

Il est intéressant de préparer des « solutions solides » (Chapitre 1, § III.D) de tels composés afin de « diluer » les propriétés magnétiques et d'accéder aux espèces trimétalliques  $M = Cu$  et  $M' = Zn$  de formule  $[(Zn_{1-x}Cu_x)_2.52Mo(CN)_8]$ , avec  $x$  variant de 0 à 1. De cette manière l'arrangement cristallin est maintenu tout en diluant la composition et donc les propriétés (magnétique, optique) de ces phases cristallines *iso-structurales*.

Par diffusion liquide-liquide ( $H_2O/Ac\acute{e}tonitrile$ ) des trois briques moléculaires constituant ce système trimétallique, deux cristaux millimétriques et de forme octaédrique sont obtenus. Ces derniers se différencient par leur couleur, jaune clair pour  $[Zn_2.52Mo(CN)_8]$  (Photo 4 a) et rouge très foncé pour  $[(Zn_{0.9}Cu_{0.1})_2.52Mo(CN)_8]$  (Photo 4 b). Le composé  $[Cu_2.52Mo(CN)_8]$ , non présenté ici, est noir opaque.

L'étude du système cristallin  $[Zn_2.52Mo(CN)_8]$  a permis la démonstration des propriétés magnétiques,<sup>10</sup> par piégeage de spin à l'état excité, induit par la lumière (effet LIESST).<sup>13</sup> Les propriétés magnétiques observées pour le cas présent sont justifiées par une transition de spin de l'état  $S = 0$ , Mo(IV-BasSpin) (couleur jaune) à  $S = 1$ , Mo(IV-Haut Spin) (couleur rouge) accompagnée d'une transition photochromique (Photo 5).<sup>10</sup>

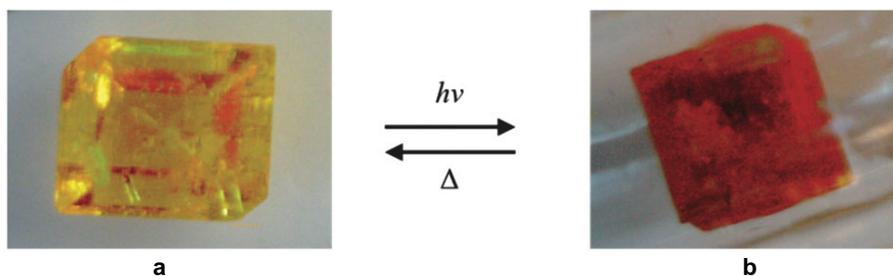


Photo 5 : Monocrystal  $[Zn_2.52Mo(CN)_8]$  à température ambiante (a) et après irradiation lumineuse ( $\lambda_{exc} = 405\text{ nm}$ , 30 min) (b) mettant en évidence la transition de spin ainsi que la transition photochromique observées.<sup>10</sup>

La préparation de réseaux cristallins (y compris les solutions solides) présentant de nouvelles propriétés et susceptibles d'être employés pour l'organisation de la matière cristalline, par croissance épitaxiale, présente un intérêt au développement de nouveaux matériaux moléculaires fonctionnels, à propriétés magnétiques.

## III.B.2 Analyse par DRX sur monocristaux

Les composés présentés ci-dessus ont été analysés par diffraction des RX sur monocristaux.<sup>10</sup> Cette étude permet de justifier le caractère *iso-structural* de  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  et  $[(\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  (Annexes, structures 33 et 34) (Tableau 2). Les interactions entre les briques moléculaires ont également été analysées par cette étude structurale (Figure 11).

|                                | $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ | $[(\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ |
|--------------------------------|---|--|
| <b>Groupe d'espace</b>         | $Pca2_1$  | $Pca2_1$   |
| <b>a (Å)</b>                   | 14,7778(3)  | 14,7573(5)   |
| <b>b (Å)</b>                   | 12,8566(3)  | 14,8266(4)   |
| <b>c (Å)</b>                   | 31,0576(7)  | 30,9111(9)   |
| <b><math>\alpha</math> (°)</b> | 90  | 90   |
| <b><math>\beta</math> (°)</b>  | 90  | 90   |
| <b><math>\gamma</math> (°)</b> | 90  | 90   |
| <b>V (Å<sup>3</sup>)</b>       | 6818,6(2)   | 6763,3(3)  |
| <b>Couleur</b>                 | Jaune   | Noir   |

Tableau 2 : Données cristallographiques (groupe d'espace et paramètre de maille) pour les réseaux cristallins  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  et  $[(\text{Zn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1})_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ , formés par combinaison de  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ ,  $\mathbf{5}$  et (M et M').

Par cette caractérisation, la formule brute  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$  (Annexes, structure 33) de ce composé est établie, témoignant de la présence de onze molécules de  $\text{H}_2\text{O}$  par maille élémentaire, celles-ci ne participent pas à l'arrangement cristallin.

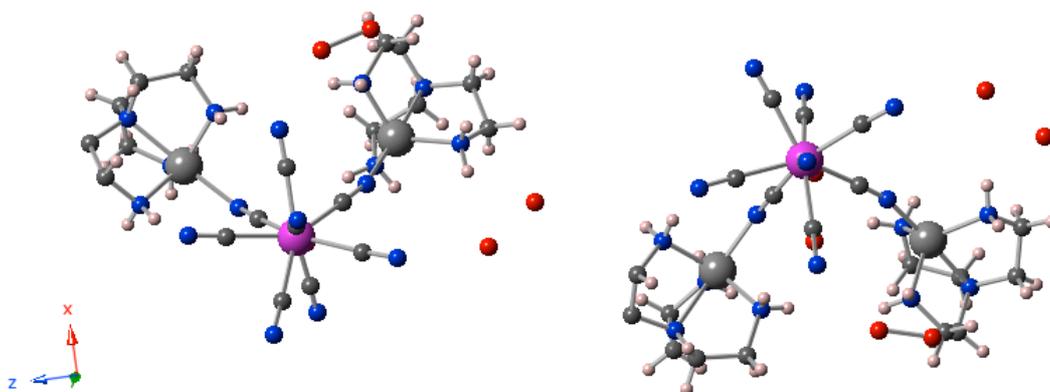


Figure 11 : Représentation de l'arrangement en entités discrètes pour  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ .

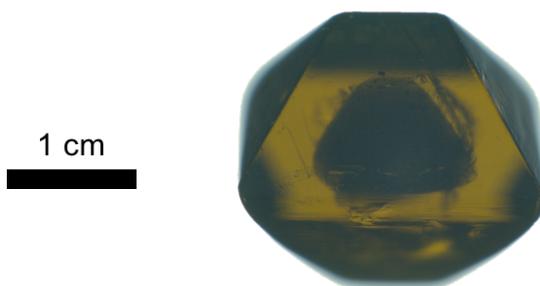
La structure cristalline est composée d'entités discrètes (complexes), formées par liaisons de coordination. L'ion métallique  $\text{Zn}^{2+}$  est à la fois lié à un complexe à base de Mo, via les groupements cyano  $d(\text{Zn}-\text{N}_{\text{cya}})_{\text{moy}} = 2,090 \text{ \AA}$ , et à un ligand  $\mathbf{5}$ , pour une distance  $d(\text{Zn}-\text{N}_5)_{\text{moy}} = 2,050 \text{ \AA}$ . Selon la stoechiométrie, chaque octacyano molybdate est lié, de manière asymétrique, à deux ions métalliques  $\text{Zn}^{2+}$ .

### III.B.3 Formation de cristaux cœur-coquille

Pour le cas présent, la possibilité de modifier l'ion métallique permet de définir une famille de structures isomorphes (solutions solides) définies par une différence de composition et donc de propriétés (couleur, magnétisme). Ces systèmes cristallins, considérés distinctement, ont un intérêt par leurs propriétés magnétiques intrinsèques. Cependant, l'organisation combinatoire de ces zones cristallines, par croissance épitaxiale, peut permettre l'observation de propriétés émergentes.

Des entités cristallines complexes ainsi obtenues (cristaux cœur-coquille) sont susceptibles, suite à une excitation lumineuse, de présenter des propriétés magnétiques différentes en fonction de la zone de composition macroscopique irradiée pour un même monocristal. Ceci reste encore à explorer, bien que les propriétés magnétiques et photomagnétiques de nanoparticules de type cœur-coquille aient été reportées,<sup>1,2</sup> les propriétés magnétiques de tels objets (macroscopiques) n'ont jamais été reportées dans la littérature.

Les phénomènes qui peuvent avoir lieu à l'interface des zones de différentes compositions, dans le cas présent, peuvent également être étudiés. Dans le but de s'intéresser aux différents phénomènes possibles, tout comme pour le cas précédent, la préparation de cristaux de type cœur-coquille a été explorée pour cette famille. La préparation de cristaux de type cœur-coquille est achevée par croissance épitaxiale (*Annexes, § IV.A.1*) de  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  (jaune) sur un cristal germe  $[(\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$  (noir) (*Photo 6*).



*Photo 6 : Cristal cœur-coquille  $[\text{Zn}_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ @ $[(\text{Zn}_{0.9}\text{Cu}_{0.1})_2\mathbf{5}_2\text{Mo}(\text{CN})_8]$ .*

Le cristal cœur-coquille obtenu par cette approche est caractérisé par la superposition de deux zones cristallines de différentes compositions et de différentes couleurs.

Bien qu'effective, la préparation de cristaux cœur-coquille est néanmoins très délicate pour le système cristallin décrit. En effet, le facteur expérimental qui limite la reproductibilité de cette préparation semble être la méthode de cristallisation. Les cristaux germes étant formés par diffusion lente de phases liquides, pour ce qui est de la croissance de cristaux de

type cœur-coquille, il est délicat de positionner le cristal germe dans cette zone de diffusion. La reproductibilité de la croissance cristalline n'a ainsi pas été vérifiée.

Pour le cas présenté, la caractérisation n'a pas encore été effectuée et de plus amples investigations sont à réaliser. La difficulté d'obtenir de nouveaux échantillons limite l'avancement de ces travaux. Cependant en continuant à travailler sur les techniques de cristallisation, les résultats pourraient être d'un grand intérêt.

Cette famille de réseaux cristallins possédant une forme octaédrique ne présente pas les mêmes contraintes d'axe de croissance préférentielle que les systèmes décrits dans le *Chapitre 3*. Nous cherchons, actuellement, à définir de nouvelles conditions expérimentales pour achever, à la fois, l'obtention reproductible de cristaux cœur-coquille et la réalisation d'une soudure cristalline utilisant des familles de cristaux *iso*-structuraux formés par liaisons de coordination.

## IV Conclusions

Les travaux présentés ici portent sur la mise en forme d'espèces monocristallines organisées, de façon hiérarchique, de type cristaux cœur-coquille, décrites au chapitre précédent, mais appliquée ici aux systèmes cristallins moléculaires formés par des liaisons de coordination. Celle-ci a pour but la préparation d'entités cristallines présentant des propriétés applicatives (luminescence, magnétisme). De tels systèmes présentant de nouvelles propriétés, combinés, à une méthode d'organisation de la matière cristalline devrait permettre le développement de systèmes à propriétés singulières, susceptibles d'émettre une réponse spécifique (magnétisme, luminescence par exemple) en fonction de la zone macroscopique de l'entité monocristalline sollicitée. De plus, l'observation de phénomènes particuliers à l'interface de zones de compositions différentes est également envisageable.

Deux familles *iso*-structurales ont ainsi été présentées<sup>9,10</sup> et une étude de l'organisation de ces zones cristallines en cristaux cœur-coquille a été achevée pour chaque cas. Tout comme pour les systèmes formés par liaisons hydrogène, l'étude de la croissance épitaxiale appliquée aux réseaux à base de liaisons de coordination, nécessite l'obtention de réseaux *iso*-structuraux et stables. Cette stratégie permet la formation d'édifices spécifiquement conçus, caractérisés par une continuité de l'organisation cristalline entre deux zones pures de compositions différentes.

L'étude réalisée a permis de démontrer la possibilité d'organiser la matière, de manière séquentielle (cristaux de type cœur-coquille), en utilisant des phases cristallines

formées par liaisons de coordination. Par manque de temps, ces travaux n'ont pas encore été explorés plus en avant (notamment la caractérisation ainsi que les propriétés). Les méthodes de cristallisation sont en cours d'optimisation pour ces deux cas dans le but de caractériser les propriétés des édifices formés. Il semble que nous n'ayons pas encore obtenu un système, assemblé par liaison de coordination, qui permette autant de souplesse et de variation que les systèmes assemblés par liaisons hydrogène, décrits dans le *Chapitre 3*. L'étude de la soudure cristalline avec les deux systèmes présentés semble donc difficile. D'autres systèmes doivent être envisagés.

Les perspectives à développer, suite à ces travaux, visent la définition de systèmes plus variés ainsi que le niveau de complexité de l'organisation de ces derniers en zones monocristallines séquencées.

## V Références bibliographiques

1. M. F. Dumont, E. S. Knowles, A. Guet, D. M. Pajerowski, A. Gomez, S. W. Kycia, M. W. Meisel, and D. R. Talham, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 4295.
2. N. Dia, L. Lisnard, Y. Prado, A. Gloter, O. Stéphan, F. Brisset, H. Hafez, Z. Saad, C. Mathonière, L. Catala, and T. Mallah, *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 10264.
3. C. M. Balogh, L. Veyre, G. Pilet, C. Charles, L. Viriot, C. Andraud, C. Thieuleux, F. Riobé, and O. Maury, *Chem. – Eur. J.*, **2017**, 1784.
4. K. Hirai, S. Furukawa, M. Kondo, H. Uehara, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8057.
5. P. Bhatt, S. Banerjee, S. Anwar, M. D. Mukadam, S. S. Meena, and S. M. Yusuf, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 17579.
6. X. Li, X. Zhao, J. Zhang, and Y. Zhao, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 10004.
7. N. Zigon, A. Guenet, E. Graf, and M. Wais Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 3637.
8. N. Zigon, N. Kyritsakas, and M. Wais Hosseini, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 14204.
9. F. Zhang, C. R. R. Adolf, N. Zigon, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3587.
10. N. Bridonneau, J. Long, J.-L. Cantin, J. von Bardeleben, S. Pillet, E.-E. Bendeif, D. Aravena, E. Ruiz, and V. Marvaud, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 8229.
11. S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 447.
12. S. Ferlay, O. Félix, M. Wais Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2002**, *0*, 702.
13. S. Decurtins, P. Gutlich, C. P. Kohler, H. Spiering, and A. Hauser, *Chem Phys Lett*, **1984**, *1*, 105.

# Conclusion générale et perspectives



Les travaux menés lors de cette thèse sont basés sur l'utilisation de cristaux *iso*-structuraux. Ces derniers ont permis la formation de réseaux de cristaux avec un haut niveau d'organisation. Différents exemples de ces systèmes organisés ont pu être préparés par croissance cristalline épitaxiale en milieu confiné ou non. Ces édifices sont des exemples inédits d'architectures supramoléculaires organisées, caractérisés par un séquençage de zones cristallines, de différentes compositions, au sein d'un cristal continu.

Afin de mener à bien cette nouvelle stratégie de construction hiérarchique de matériaux cristallins, l'approche choisie est la *tectonique moléculaire*. Celle-ci est fondée sur l'utilisation de *tectons*, briques moléculaires de construction portant dans leur structure des sites de reconnaissances spécifiques permettant l'auto-assemblage de réseaux cristallins. La géométrie, la densité électronique et la taille des tectons ainsi que leur nombre, leur position et leur type de sites de reconnaissance permettent d'exercer un contrôle sur la dimensionnalité et la géométrie des réseaux cristallins formés par interconnexion mutuelle des tectons par des processus itératifs de reconnaissance moléculaire réversibles.

Ainsi, par des combinaisons judicieuses de tectons, nous avons démontré, dans le *Chapitre 2*, la préparation de familles de réseaux moléculaires *iso*-structuraux stables, auto-assemblés par liaisons hydrogène assistées par des charges. Il s'agit là d'un exemple d'ingénierie cristalline pour lequel le contrôle de la structure et de la composition des cristaux sont déterminés par le choix des tectons. Les spécificités des tectons ont été utilisées pour la formation de réseaux cristallins *iso*-structuraux, c'est-à-dire des réseaux présentant une différence de composition mais une organisation et une métrique quasiment identiques. Des solutions solides, ne présentant pas d'ordre de composition, ont également été préparées.

Le passage par cette étape est indispensable à la réalisation du projet développé au *Chapitre 3*, traitant de l'organisation hiérarchique de cristaux par croissance épitaxiale.

Ainsi dans le *Chapitre 3* est décrit la formation de divers cristaux de type cœur-coquille et de nouvelles entités cristallines organisées, définies par un caractère monocristallin et une variation séquencée de zones homogènes. Les interactions chimiques, communes à tous les systèmes cristallins décrits dans ce chapitre, jouent un rôle clé et permettent, par leur réversibilité et leur flexibilité, la mise en place de processus de reconnaissance moléculaire spécifiques donnant lieu à la continuité de l'organisation par croissance épitaxiale.

Obtenus en milieu confiné ou non, les édifices cristallins ainsi formés, se comportent comme des monocristaux. La nature cristalline des édifices complexes formés par cette

méthode a été validée par DRX sur monocristaux. Ces architectures organisées peuvent présenter des propriétés inédites (optique, luminescence, porosité, magnétisme, etc.) résultant de la position relative de composés cristallins de compositions différentes. En plus des cristaux de type cœur-coquille, divers cristaux soudés ont été également préparés par cette stratégie de croissance. Dans les deux types de matériaux cristallins préparés, il a été montré que le contrôle des séquences de croissance était possible.

Par les différentes étapes présentées à travers les chapitres de cette thèse, l'organisation de la matière cristalline allant de l'échelle moléculaire à une échelle macroscopique a été décrite (Figure 1).

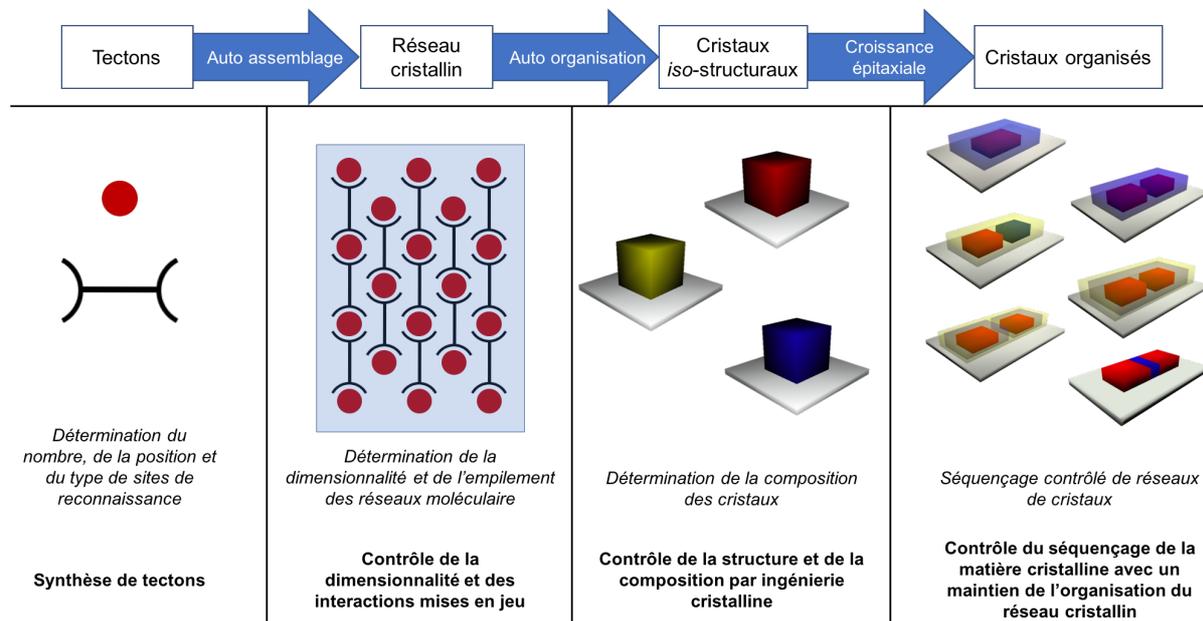


Figure 1 : Définition de l'organisation et mise en forme de la matière cristalline à différentes échelles par la tectonique moléculaire.

Comme le montre la figure ci-dessus, par l'emploi de la *tectonique moléculaire*, différents *tectons* ont été conçus et préparé par la chimie moléculaire. La conception raisonnée de ces briques de construction permet, par la combinaison de tectons complémentaires, l'auto-assemblage de réseaux moléculaires variés. Nous avons montré que le compactage des réseaux moléculaires conduit à la formation de cristaux iso-structuraux et quasi iso-métriques. L'utilisation de ces bibliothèques de cristaux permet de préparer, par croissance épitaxiale, divers matériaux macroscopiques, hiérarchiquement organisés avec un contrôle strict des séquences des zones monocristallines (Chapitres 3 et 4).

Un dernier chapitre, décrit la généralisation de la méthode décrite au Chapitre 3. Les travaux menés jusqu'alors portant exclusivement sur l'utilisation de la liaison hydrogène pour

la formation de réseaux moléculaires et des architectures cristallines, la *Chapitre 4* est consacré à l'utilisation de la liaison de coordination comme ciment pour la constitution de réseaux métallo-organiques. La justification de cette extension réside dans le fait que la combinaison de ligands organiques et de centres métalliques peut conduire à des cristaux présentant des propriétés physiques (luminescence, magnétisme etc.). Dans les cas présentés, deux familles de réseaux *iso*-structuraux, présentant des propriétés de luminescence et de magnétisme, ont été préparées. À partir de ces espèces, des cristaux de type cœur-coquille ont été préparés. Ces cristaux pourraient présenter des propriétés inédites.

Les travaux réalisés, concernant l'étude de la croissance épitaxiale et son emploi pour la préparation d'édifices cristallins complexes à base de liaisons hydrogène, ont montré la viabilité de l'approche. En ce qui concerne les réseaux formés par liaisons de coordination, la possibilité de croissance épitaxiale a été démontrée mais les facteurs cinétiques de croissance cristalline limitent, pour le moment, l'avancement de l'approche. Diverses étapes d'optimisation des conditions de cristallisation ainsi que l'obtention d'autres familles de réseaux moléculaires à base de liaisons de coordination sont nécessaires pour la suite de ces travaux, devant conduire à l'étude des propriétés des édifices cristallins formés.

Il est raisonnable de penser que la recherche de nouveaux réseaux compatibles avec la croissance épitaxiale, formés par liaisons hydrogène ou par des interactions plus variées (liaisons de coordination, interactions de van der Waals, etc.), pourra déboucher sur des exemples intéressants présentant la combinaison de propriétés diverses (luminescence, porosité, conduction électronique, etc.) entre les cristaux purs et leur assemblage en réseau de cristaux, présentant des propriétés optiques (absorption, indice de réfraction) intéressantes.

De même que la variation de composition au sein d'une solution solide permet l'apparition de nouvelles propriétés, l'étude des propriétés apportées par cette approche est susceptible de présenter un grand intérêt pour le développement de matériaux applicatifs. Par la proximité de zones de différentes compositions et par leurs interactions à travers une structure cristalline continue, l'étude de ces architectures cristallines, dans leur ensemble ainsi qu'à l'interface, ouvre de grandes possibilités.

Le fait de pouvoir séquencer des zones monocristallines, transparentes, de différentes compositions et conduisant à une seule espèce se comportant comme un monocristal est également une grande percée qui laisse envisager la formation de multiplexeur optique, entre autre.

Afin de développer cette stratégie et d'approfondir les possibilités permises, la conception de nouveaux systèmes semble indispensable. L'optimisation des conditions expérimentales est un point important afin de mener ces futurs travaux à bien.

# Annexes



|            |  |            |
|------------|--|------------|
| <b>I</b>   | <b>Materials and methods</b> .....   | <b>173</b> |
| I.A        | X-Ray Diffraction (XRD) on single crystal .....  | <b>173</b> |
| I.B        | X-ray diffraction on microcrystalline powder .....   | <b>173</b> |
| I.C        | Optical microscopy: Macroscope .....   | <b>173</b> |
| I.D        | Heating plate .....  | <b>174</b> |
| I.E        | Ultra Violet (UV) Spectroscopy .....   | <b>174</b> |
| I.F        | ThermoGravimetric Analysis (TGA) .....   | <b>174</b> |
| I.G        | Microanalysis .....  | <b>175</b> |
| I.H        | NMR Analyses .....   | <b>175</b> |
| <b>II</b>  | <b>Ligand synthesis</b> .....  | <b>175</b> |
| II.A       | [BADbenzC2 <sup>2+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> .....  | <b>175</b> |
| II.B       | [BADbenzC3 <sup>2+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> .....  | <b>176</b> |
| II.C       | [BADbenzC3OH <sup>2+</sup> ][Cl <sup>-</sup> ] <sub>2</sub> .....  | <b>176</b> |
| II.D       | 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid .....   | <b>177</b> |
| II.E       | <i>trans</i> -[Pt(C≡CPy) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] .....                                     | <b>178</b> |
| <b>III</b> | <b>Molecular Networks data</b> .....   | <b>178</b> |
| III.A      | 1-M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu and Zn) networks .....           | <b>178</b> |
| III.A.1    | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 179        |
| III.A.2    | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 179        |
| III.A.3    | Crystallographic data .....  | 179        |
| III.B      | 1 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>10</sub> networks .....                    | <b>184</b> |
| III.B.1    | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 184        |
| III.B.2    | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 185        |
| III.B.3    | Crystallographic data .....  | 185        |
| III.C      | 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> L <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>6/7</sub> networks .....                   | <b>192</b> |
| III.C.1    | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 192        |
| III.C.2    | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 193        |
| III.C.3    | Crystallographic data .....  | 193        |
| III.D      | 2 <sub>2</sub> -M <sup>II</sup> (CN) <sub>6</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> networks .....                  | <b>198</b> |
| III.D.1    | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 198        |
| III.D.2    | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 199        |
| III.D.3    | Crystallographic data .....  | 199        |
| III.E      | 2 <sub>3</sub> -[M <sup>III</sup> (CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> networks ..... | <b>202</b> |
| III.E.1    | Intramolecular bond angles .....   | 202        |
| III.E.2    | Intermolecular bond lengths .....  | 203        |
| III.E.3    | Crystallographic data .....  | 203        |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| III.F     | $2_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ networks .....                             | <b>207</b> |
| III.F.1   | Intramolecular bond angles.....  | 207        |
| III.F.2   | Intermolecular bond lengths.....   | 208        |
| III.F.3   | Crystallographic data .....  | 208        |
| III.G     | $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ networks.....       | <b>212</b> |
| III.G.1   | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 212        |
| III.G.2   | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 213        |
| III.G.3   | Crystallographic data.....   | 213        |
| III.H     | $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6\text{]}_2$ networks .....                             | <b>217</b> |
| III.H.1   | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 217        |
| III.H.2   | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 218        |
| III.H.3   | Crystallographic data.....   | 218        |
| III.I     | $4\text{-M}^{\text{II}}\text{X}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{0/1}$ networks .....                   | <b>222</b> |
| III.I.1   | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 222        |
| III.I.2   | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 223        |
| III.I.3   | Crystallographic data .....  | 223        |
| III.J     | $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{M}_2\text{5}_2\text{]}_2\text{(H}_2\text{O)}_{11}$ networks..... | <b>229</b> |
| III.J.1   | Intramolecular bond lengths and angles .....   | 229        |
| III.J.2   | Intermolecular bond lengths and angles .....   | 229        |
| III.J.3   | Crystallographic data .....  | 229        |
| <b>IV</b> | <b>Crystallization methods</b> .....   | <b>232</b> |
| IV.A      | Core-shell crystals .....  | <b>232</b> |
| IV.A.1    | General process .....  | 232        |
| IV.A.2    | Results .....  | 232        |
| IV.A.3    | Experimental data .....  | 233        |
| IV.B      | Welded crystals.....   | <b>236</b> |
| IV.B.1    | General process .....  | 236        |
| IV.B.2    | Results.....   | 236        |
| IV.B.3    | Experimental data.....   | 239        |
| IV.C      | Crystal growth in confined space .....   | <b>242</b> |
| IV.C.1    | Gel porosity .....   | 242        |
| IV.C.2    | Gel degradation .....  | 242        |
| IV.C.3    | General process .....  | 243        |
| IV.C.4    | Results.....   | 243        |
| IV.C.5    | Experimental data.....   | 244        |
| <b>V</b>  | <b>X-ray diffraction characterization</b> .....  | <b>246</b> |

|           |   |            |
|-----------|---|------------|
| V.A       | Characterization of core-shell crystals ..... | <b>246</b> |
| V.A.1     | General process.....                          | 246        |
| V.A.2     | Results .....                                 | 246        |
| V.B       | Characterization of welded crystals .....     | <b>249</b> |
| V.B.1     | General process.....                          | 249        |
| V.B.2     | Results .....                                 | 250        |
| <b>VI</b> | <b>Publications and communications</b> .....  | <b>255</b> |
| VI.A      | Publications.....                             | <b>255</b> |
| VI.B      | Oral Communications .....                     | <b>256</b> |
| VI.C      | Poster presentation.....                      | <b>256</b> |



---

Les annexes sont rédigées en anglais pour permettre une meilleure accessibilité du contenu expérimental.

## I Materials and methods

### I.A [X-Ray Diffraction \(XRD\) on single crystal](#)

Data were collected at 173(2) K on a Bruker APEX-II-CCD Diffractometer equipped with an Oxford Cryosystem liquid N<sub>2</sub> device, using graphite-monochromated Mo-K $\alpha$  ( $\lambda=0.71073$  Å) radiation. For all structures, diffraction data were corrected for absorption. Structures were solved using SHELXS-97 and refined by full matrix least-squares on  $F^2$  using SHELXL-97. The hydrogen atoms were introduced at calculated positions and not refined (riding model).<sup>1</sup>

### I.B [X-ray diffraction on microcrystalline powder](#)

Powder X-Ray Diffraction (PXRD) diagrams were collected on a Bruker D8 diffractometer using monochromatic Cu-K $\alpha$  radiation with a scanning range between 3.8 and 40° using a scan step size of 2°/min.

As already demonstrated and currently admitted, for all compounds, discrepancies in intensity between the observed and simulated patterns are due to preferential orientations of the microcrystalline powders.

### I.C [Optical microscopy](#)

Pictures of crystals and crystal growths are collected on two different microscope: A Zeiss Axio Zoom V16 Macroscope equipped with a Zeiss AxioCam ICc1 camera and a Zeiss Axio Zoom V16 Macroscope equipped with a Zeiss AxioCam ICc3 camera and a Plan NeoFluar Z 1x/0.25 FWD 56 mm lens. The UV filter combined with the camera allows an excited band from 330 to 390 nm and blocks the emission bellow 420 nm (*Figure 1*) used for photoluminescent analysis.

For the photoluminescent experiments, a HXP 200 C compact light source is used.

---

<sup>1</sup> G. M. Sheldrick, *Acta Cryst C*, **2015**, 71, 3.

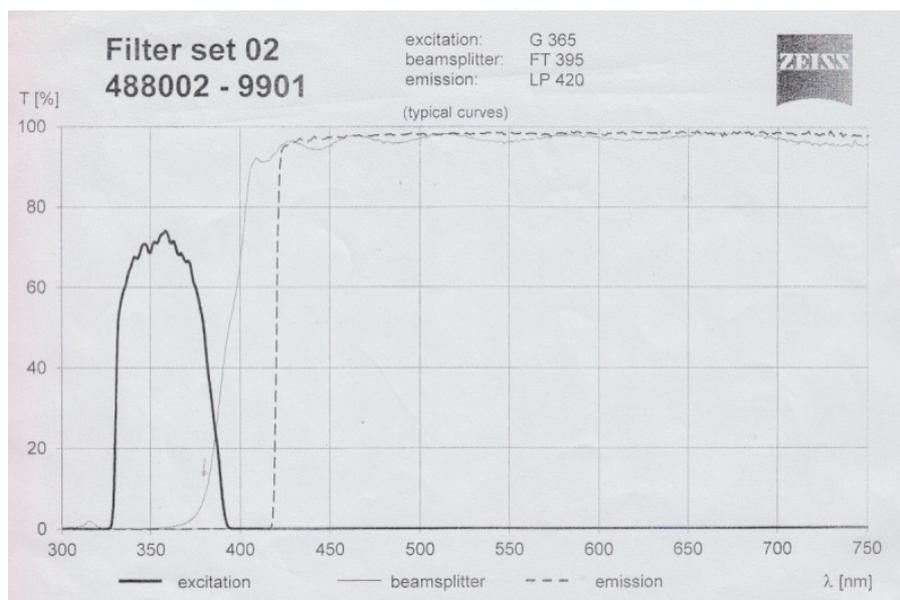


Figure 1 - Annexes: UV filter settings for excitation (from 330 to 390 nm) and emission (from 420 nm) for Macroscope.

## I.D Heating plate

A heating plate, Linkam THMS600, linked to a heating programmer and a water cooling system is used combined with the microscope (*Annexes*, § I.C) to record macroscopic effect of the variation of the temperature of different samples. The heating program can reach 600 °C with a range from 0.01 to 150 °C.min<sup>-1</sup>. The Heating program for our samples ranges from 20 to 190 °C at 1 °C.min<sup>-1</sup>.

## I.E Ultra Violet (UV) Spectroscopy

UV-visible spectra were recorded in the solid-state on a Perkin Elmer Ubikon XL spectrometer equipped with an integration sphere for solid analyses.

## I.F ThermoGravimetric Analysis (TGA)

TGA were recorded on a Perkin Elmer Pyris TGA 6. The heating program is based on a heating rate of 1 °C.min<sup>-1</sup> under a N<sub>2</sub> flow of 20 mL.min<sup>-1</sup>. The maximum temperature is 1000 °C and the used heating program ranges from 25 °C to 190 °C at 1 °C.min<sup>-1</sup>.

## I.G Microanalysis

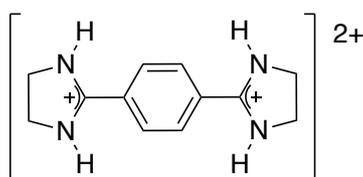
Elemental analyses were performed by the Service de Microanalyses de la Fédération de Recherche Chimie, Université de Strasbourg, Strasbourg, France. Elemental analyses for the different crystals are presented in corresponding publications.

## I.H NMR Analyses

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra were recorded at room temperature on Bruker AV 300 or Bruker AV 500 spectrometers. The NMR spectra were referenced to the residual peak of the deuterated solvent used. The chemical shifts are given in ppm,  $\delta$  values are followed by the multiplicity of the signal (s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quadruplet, m: multiplet), the number of protons assigned to the signal by integration and coupling constants are given in Hertz.

## II Ligand synthesis

### II.A [BADbenzC2<sup>2+</sup>][Cl]<sub>2</sub><sup>2,3</sup>



A mixture of 1,4-dicyanobenzene (1 eq., 15.6 mmol, 2 g), 1,2-diaminoethane (2 eq., 31.2 mmol, 1.88 g, 2.11 mL) and  $\text{P}_2\text{S}_5$  (ca 15 mg) as a catalyst was heated at 120 °C under a gentle flux of argon for 1.5 hours. The solid thus obtained was cooled and acidified with an aqueous HCl solution (1 M) until pH = 1 was reached. After 15 minutes of stirring, the mixture was filtered and the filtrate was evaporated. The pure compound  $[\text{BADbenzC2}^{2+}][\text{Cl}]_2$  was obtained upon crystallization from distilled water in 80% yield as a slightly yellowish solid.

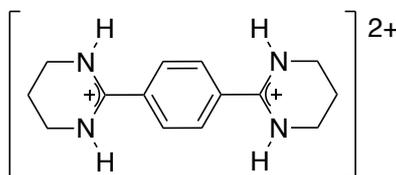
$^1\text{H}$ -NMR: [ $\text{D}_2\text{O}$  + *t*BuOH, 300 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 3.98 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 7.93 (s, 4H, CH arom.).

<sup>2</sup> O. Félix, M. W. Hosseini, A. De Cian and J. Fischer, *New. J. Chem.*, **1997**, 21, 285.

<sup>3</sup> P. Oxley and F. Short, *J. Chem. Soc.*, **1947**, 497.

$^{13}\text{C-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O} + t\text{BuOH}$ , 500 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 45.0 ( $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 153.0 ( $\text{CH}$  arom.).

## II.B [\[BADbenzC3<sup>2+</sup>\]\[Cl\]<sub>2</sub>\]<sup>4</sup>](#)

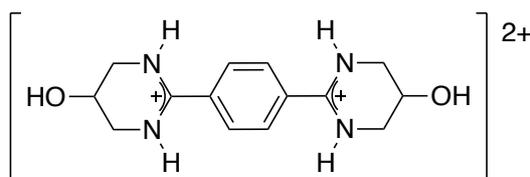


A mixture of 1,4-dicyanobenzene (1 eq., 13.6 mmol, 1.73 g), 1,3-diaminopropane (2 eq., 27.2 mmol, 2 g) and  $\text{P}_2\text{S}_5$  (ca 15 mg) as a catalyst was heated at 120 °C under a gentle flux of argon for 2 hours. The solid thus obtained was cooled and acidified with an aqueous HCl solution (1 M) until  $\text{pH} \approx 1$  was reached. After 15 minutes of stirring, the mixture was filtered and the filtrate was evaporated. The pure compound  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}]_2$  was obtained upon crystallization from distilled water in 70% yield as a colourless solid.

$^1\text{H-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O} + t\text{BuOH}$ , 300 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 2.13 (q, 4H,  $J = 5.8$  Hz,  $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{-N})_2$ ); 3.62 (t, 8H,  $J = 5.8$  Hz,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 7.88 (s, 4H,  $\text{CH}$  arom.).

$^{13}\text{C-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O} + t\text{BuOH}$ , 500 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 18.1 ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ); 39.7 ( $\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ); 128.9 ( $\text{CH}$  arom.); 133.6 ( $\text{CH}$  arom.); 160.2 ( $\text{N-C-N}$ ).

## II.C [\[BADbenzC3OH<sup>2+</sup>\]\[Cl\]<sub>2</sub>\]<sup>5</sup>](#)



A mixture of 1,4-dicyanobenzene (1 eq., 15.6 mmol, 2 g), 1,3-diamino-2-propanol (2 eq., 31.2 mmol, 2.91 g) and  $\text{P}_2\text{S}_5$  (ca 10 mg) as a catalyst was heated at 110 °C under a gentle flux of argon for 1.5 hours. The solid thus obtained was cooled and acidified with an aqueous HCl solution (1 M) until  $\text{pH} \approx 5$  was reached. After 20 minutes of stirring, the mixture was filtered and the filtrate was evaporated. The pure compound  $[\text{BADbenzC3OH}^{2+}][\text{Cl}]_2$  was obtained upon crystallization from distilled water in 80% yield as a white solid.

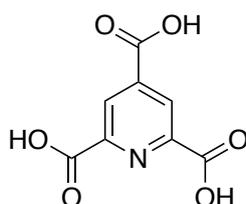
<sup>4</sup> P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17106.

<sup>5</sup> P. Dechambenoit, S. Ferlay, M. W. Hosseini and N. Kyritsakas, *Chem. Commun.*, **2007**, *44*, 4626

$^1\text{H-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O} + t\text{BuOH}$ , 300 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 3.67 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 4.57 (t, 2H,  $J=2.8$  Hz,  $\text{CH-OH}$ ); 7.92 (s, 4H,  $\text{CH arom.}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O} + t\text{BuOH}$ , 500 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 45.7 ( $\text{CH}_2\text{-NH}$ ); 57.8 ( $\text{CH-OH}$ ); 129 ( $\text{CH arom.}$ ); 133.3 ( $\text{CH arom.}$ ); 160.5 ( $\text{N-C-N}$ ).

## II.D 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid<sup>6</sup>



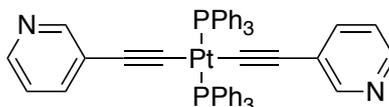
To 13.2 mL (0.1 mol) of 2,4,6-trimethylpyridine and 200 mL of water,  $\text{KMnO}_4$  (0.8 mol, 125 g) was added in 10 g portions during a 2 hours interval at 20-30 °C. After addition of the total amount of  $\text{KMnO}_4$ , the reaction was continued for 14 hours at room temperature and an additional 15 hours at 45-50 °C. The  $\text{MnO}_2$  precipitate was filtered and washed several times with hot water. The colorless filtrate was concentrated under vacuum to a volume of ca 100 mL and acidified with concentrated HCl until pH = 2 was reached. After cooling, the crude precipitate was filtered and washed three times with cold water (3 x 10 mL), and then 100 mL of water was added. The suspension of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid was heated to 95 °C and HCl was added in small portions (in total amount 7 mL) until almost all the material was dissolved. The hot solution was filtered and allowed to stand for 3 days at 0-5 °C. The white solid was collected, washed with cold water (20 mL) and dried under vacuum using NaOH pellets and  $\text{P}_2\text{O}_5$  to yield 8.35 g of the targeted product. The filtrates were concentrated under vacuum to 70 mL and NaOH (43 mmol, 1.7 g) in 6 ml of water was added, warmed to reach boiling and immediately filtered. After identical treatment, an additional amount of 3.2 g of the product was obtained. The total yield of the product was 54.5% (11.5 g).

$^1\text{H-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$ , 300 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 8.29 (s, 2H,  $\text{CH}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$ : [ $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}$ , 500 MHz, 25 °C,  $\delta$  (ppm)]: 172.5 ( $\text{COO}^-$ ); 172.3 ( $\text{COO}^-$ ); 153.5 ( $\text{N-C-COO}^-$ ); 146.6 ( $\text{C-COO}^-$ ); 123.9 ( $\text{C arom.}$ ).

<sup>6</sup> L. Syper, K. Kloc and J. Mlochowski, *Tetrahedron*, **1980**, 36, 123.

## II.E [trans-\[Pt\(C≡CPy\)<sub>2</sub>\(PPh<sub>3</sub>\)<sub>2</sub>\]](#)<sup>7</sup>



*cis*-Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 eq., 0.19 mmol, 150 mg) and 3-ethynylpyridine (2 eq., 0.38 mmol, 39 mg) were dissolved in a degassed THF/Et<sub>3</sub>N mixture (1/1, 8 mL). After stirring for 2 days at reflux (65 °C), the solution was evaporated to dryness and the residue was purified by column chromatography (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/acetone 1/0 to 8/2) and recrystallized from a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/cyclohexane (2/1) mixture. The pure compound *trans*-[Pt(C≡CPy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] was obtained in 63% yield (110 mg) as a yellow solid.

<sup>1</sup>H-NMR: [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ (ppm)]: 7.42 (d, 2H, *J* = 5.3 Hz); 7.11 (m, 12H, Ph); 6.75 (m, 20H); 6.19 (dd, 2H, *J* = 7.8 Hz, *J* = 5.3 Hz); 5.84 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR: [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz, 25 °C, δ (ppm)]: 131.3; 124.6; 117.7; 114.9; 110.4; 107.9; 105.0; 102.2; 100.2.

<sup>31</sup>P-NMR: [CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, 25 °C, δ (ppm)]: 20.1 (*J*<sub>P-Pt</sub> = 2626 Hz).

## III Molecular Networks data

In this section, we firstly provide bond distances for different series of *iso*-structural networks, then the crystallographic data together with crystallization conditions.

### III.A [1-M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>-\(H<sub>2</sub>O\)<sub>4</sub> \(M = Co, Ni, Cu and Zn\) networks](#)<sup>8</sup>

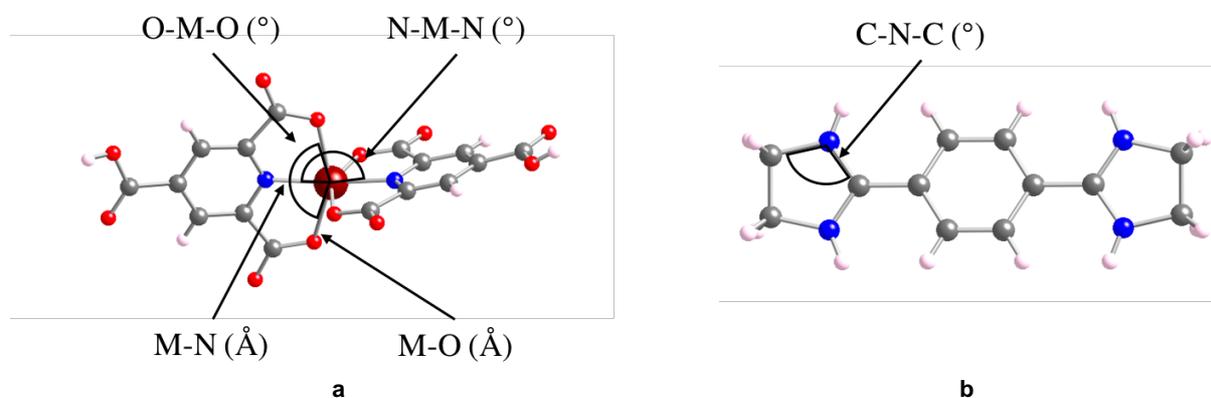
The 1-M<sup>II</sup>L<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> networks family is defined by different metal cation; M<sup>II</sup> = Co, Ni, Cu or Zn.

<sup>7</sup> F. Zhang, C. R. R. Adolf, N. Zigon, S. Ferlay, N. Kyritsakas and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3587.

<sup>8</sup> G. Marinescu, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 11209.

## III.A.1 Intramolecular bond lengths and angles

|           | $1\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ |
|-----------|---|---|---|---|
| M-O (Å)   | 2.134(2)                                | 2.117(2)                                | 2.171(2)                                | 2.116(2)                                |
|           | 2.157(2)                                | 2.119(2)                                | 2.185(2)                                | 2.252(2)                                |
| M-N (Å)   | 2.009(2)                                | 1.961(2)                                | 1.935(2)                                | 2.010(2)                                |
| N-M-N (°) | 165.3(1)                                | 169.1(1)                                | 169.0(1)                                | 159.6(1)                                |
| O-M-O (°) | 153.6(1)                                | 156.5(1)                                | 165.3(1)                                | 153.4(5)                                |
| C-N-C (°) | 110.8(2)                                | 110.9(2)                                | 110.7(2)                                | 110.8(2)                                |
|           | 110.9(2)                                | 110.5(2)                                | 110.9(2)                                | 110.5(2)                                |

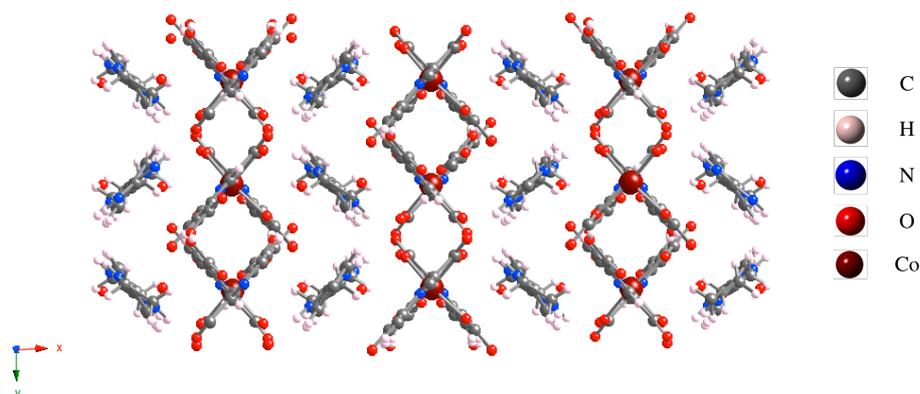
Table 1 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.Figure 2 - Annexes: Tectons  $[ML_2]^{2-}$  (a) and  $1^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

## III.A.2 Intermolecular bond lengths and angles

|   | $1\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ | $1\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $N_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{car}}$<br>(Å) | 2.740(3)                                | 2.723(3)                                | 2.727(3)                                | 2.744(3)                                |
|   | 2.893(3)                                | 2.856(3)                                | 2.852(3)                                | 2.888(3)                                |
| $O_{\text{aci}}\text{-(H)-O}_{\text{car}}$<br>(Å) | 2.558(3)                                | 2.556(3)                                | 2.550(2)                                | 2.544(2)                                |
| $O_{\text{car}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.711(4)                                | 2.732(4)                                | 2.721(4)                                | 2.699(3)                                |
|   | 2.925(4)                                | 2.895(4)                                | 2.899(3)                                | 2.932(3)                                |
| $O_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.777(4)                                | 2.790(4)                                | 2.780(4)                                | 2.787(4)                                |
|   | 2.854(4)                                | 2.870(4)                                | 2.890(4)                                | 2.848(4)                                |

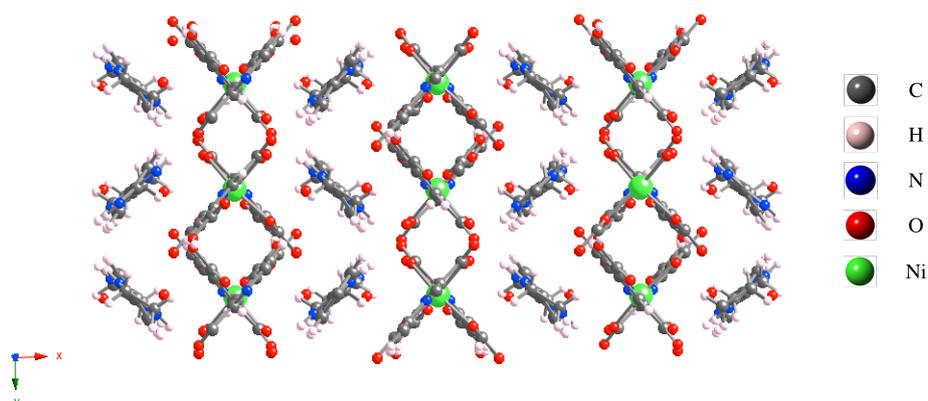
Table 2 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.

## III.A.3 Crystallographic data

Crystal Structure 1:  $1\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ 

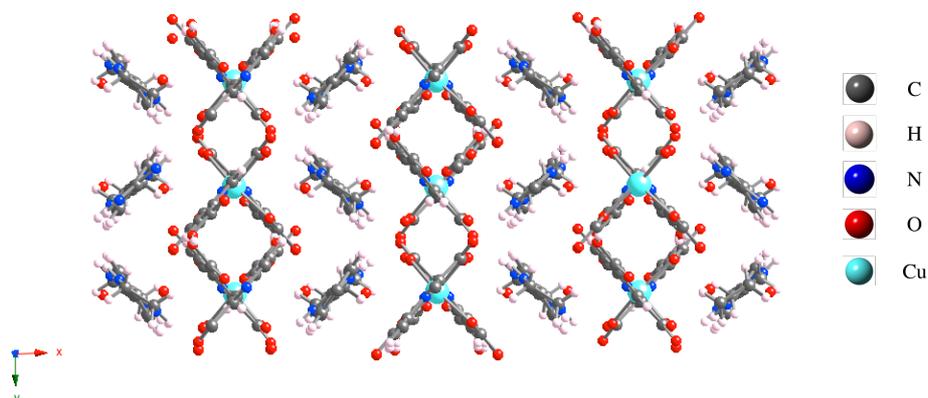
**Crystallization:** liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetri-carboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.2 mmol, 8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CoCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, brown, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                  |
|-----------------------------------|--|------------------|
| CCDC number                       | 949327   |                  |
| Internal identification code      | 612  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Co ; [Co(C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> [(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> |                  |
| Formula weight                    | 765.51 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K   |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                  |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                  |
| Space group                       | C2/c   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 19.2011(5) Å   | α = 90°          |
|                                   | b = 9.6470(3) Å  | β = 107.494(18)° |
|                                   | c = 17.1082(6) Å   | γ = 90°          |
| Volume                            | 3022.4(2) Å <sup>3</sup>   |                  |
| Z                                 | 4  |                  |
| Density (calculated)              | 1.682 g.cm <sup>-3</sup>   |                  |
| Absorption coefficient            | 0.660 mm <sup>-1</sup>   |                  |
| F(000)                            | 1580   |                  |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>  |                  |
| Theta range for data collection   | 0.99 to 30.03°   |                  |
| Index ranges                      | -26 ≤ h ≤ 26 -12 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 23   |                  |
| Reflections collected             | 4417   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 4417 / 0 / 232   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.002  |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0517 wR2 = 0.1149   |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1220 wR2 = 0.1390   |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.630 and -0.673 e. Å <sup>-3</sup>  |                  |

Crystal Structure 2: 1-NiL<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>

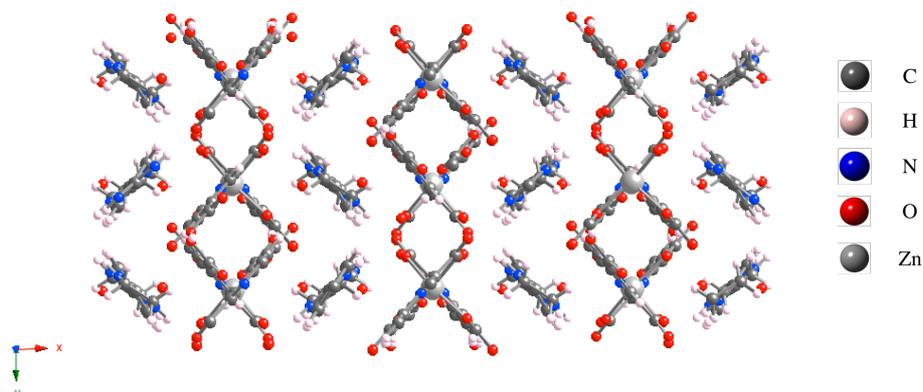
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.2 mmol, 8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and NiCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, green, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                  |
|-----------------------------------|--|------------------|
| CCDC number                       | 949325   |                  |
| Internal identification code      | 611  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Ni ; [Ni(C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> [(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> |                  |
| Formula weight                    | 765.29 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K   |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                  |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                  |
| Space group                       | C2/c   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 19.1971(5) Å   | α = 90°          |
|                                   | b = 9.6310(2) Å  | β = 106.581(11)° |
|                                   | c = 17.0962(4) Å   | γ = 90°          |
| Volume                            | 3029.4(2) Å <sup>3</sup>   |                  |
| Z                                 | 4  |                  |
| Density (calculated)              | 1.678 g.cm <sup>-3</sup>   |                  |
| Absorption coefficient            | 0.733 mm <sup>-1</sup>   |                  |
| F(000)                            | 1584   |                  |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>  |                  |
| Theta range for data collection   | 1.00 to 30.03°   |                  |
| Index ranges                      | -26 ≤ h ≤ 26 -13 ≤ k ≤ 12 -24 ≤ l ≤ 23   |                  |
| Reflections collected             | 7659   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 4421 / 0 / 233   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.032  |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0482 wR2 = 0.1218   |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0842 wR2 = 0.1405   |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.796 and -0.727 e. Å <sup>-3</sup>  |                  |

Crystal Structure 3:  $1\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.2 mmol, 8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CuCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, blue, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                  |
|-----------------------------------|--|------------------|
| CCDC number                       | 949324   |                  |
| Internal identification code      | 614  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Cu ; [Cu(C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> [(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> |                  |
| Formula weight                    | 770.12 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K   |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                  |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                  |
| Space group                       | C2/c   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 19.2201(5) Å   | α = 90°          |
|                                   | b = 9.6352(3) Å  | β = 106.751(14)° |
|                                   | c = 17.0833(5) Å   | γ = 90°          |
| Volume                            | 3029.4(3) Å <sup>3</sup>   |                  |
| Z                                 | 4  |                  |
| Density (calculated)              | 1.689 g.cm <sup>-3</sup>   |                  |
| Absorption coefficient            | 0.813 mm <sup>-1</sup>   |                  |
| F(000)                            | 1588   |                  |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.060 x 0.060 mm <sup>3</sup>  |                  |
| Theta range for data collection   | 0.99 to 30.03°   |                  |
| Index ranges                      | -26 ≤ h ≤ 26 -13 ≤ k ≤ 13 -24 ≤ l ≤ 23   |                  |
| Reflections collected             | 7870   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 4420 / 0 / 232   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.069  |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0489 wR2 = 0.1203   |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0887 wR2 = 0.1368   |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.694 and -0.632 e. Å <sup>-3</sup>  |                  |

Crystal Structure 4:  $1\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_4$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.2 mmol, 8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and ZnCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                  |
|-----------------------------------|---|------------------|
| CCDC number                       | 949326  |                  |
| Internal identification code      | 613   |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Zn; [Zn(C <sub>8</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> [(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> |                  |
| Formula weight                    | 771.95 g.mol <sup>-1</sup>  |                  |
| Temperature                       | 173(2) K  |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                  |
| Crystal system                    | Monoclinic  |                  |
| Space group                       | C2/c  |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 19.2791(5) Å  | α = 90°          |
|                                   | b = 9.6312(3) Å   | β = 107.809(14)° |
|                                   | c = 17.0771(5) Å  | γ = 90°          |
| Volume                            | 3019.0(3) Å <sup>3</sup>  |                  |
| Z                                 | 4   |                  |
| Density (calculated)              | 1.698 g.cm <sup>-3</sup>  |                  |
| Absorption coefficient            | 0.906 mm <sup>-1</sup>  |                  |
| F(000)                            | 1592  |                  |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |                  |
| Theta range for data collection   | 0.99 to 30.03°  |                  |
| Index ranges                      | -27 ≤ h ≤ 27 -13 ≤ k ≤ 11 -24 ≤ l ≤ 23  |                  |
| Reflections collected             | 4400  |                  |
| Data / restraints / parameters    | 4400 / 0 / 232  |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.012   |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0429 wR2 = 0.1084  |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0609 wR2 = 0.1178  |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.712 and -0.731 e. Å <sup>-3</sup>   |                  |

### III.B $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ networks<sup>9</sup>

The  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$  networks family is defined by different ionic metal; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu or Zn.

#### III.B.1 Intramolecular bond lengths and angles

|           | $1_2\text{-MnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-FeL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ |
|-----------|--|--|--|--|--|--|
| M-O (Å)   | 2.183(5)                                     | 2.128(2)                                     | 2.127(2)                                     | 2.102(2)                                     | 2.156(2)                                     | 2.116(4)                                     |
|           | 2.269(4)                                     | 2.226(2)                                     | 2.196(2)                                     | 2.155(2)                                     | 2.218(2)                                     | 2.251(4)                                     |
| M-N (Å)   | 2.179(6)                                     | 2.093(2)                                     | 2.049(2)                                     | 1.990(2)                                     | 2.165(2)                                     | 2.043(4)                                     |
| O-M-O (°) | 144.6(1)                                     | 148.4(1)                                     | 150.7(1)                                     | 154.0(1)                                     | 153.9(1)                                     | 151.1(1)                                     |
| N-M-N (°) | 173.0(2)                                     | 172.4(1)                                     | 173.9(1)                                     | 175.6(1)                                     | 175.4(1)                                     | 171.0(2)                                     |
| C-N-C (°) | 111.1(4)                                     | 111.1(2)                                     | 111.3(2)                                     | 111.3(2)                                     | 110.8(2)                                     | 110.7(4)                                     |
|           | 111.4(4)                                     | 110.8(2)                                     | 111.3(2)                                     | 110.7(2)                                     | 111.6(2)                                     | 110.9(4)                                     |
|           | 111.7(4)                                     | 111.1(2)                                     | 111.3(2)                                     | 111.6(3)                                     | 111.6(2)                                     | 113.7(9)                                     |
|           | 111.6(5)                                     | 111.5(2)                                     | 111.3(2)                                     | 111.4(3)                                     | 110.7(2)                                     | 110.7(8)                                     |

Table 3 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.

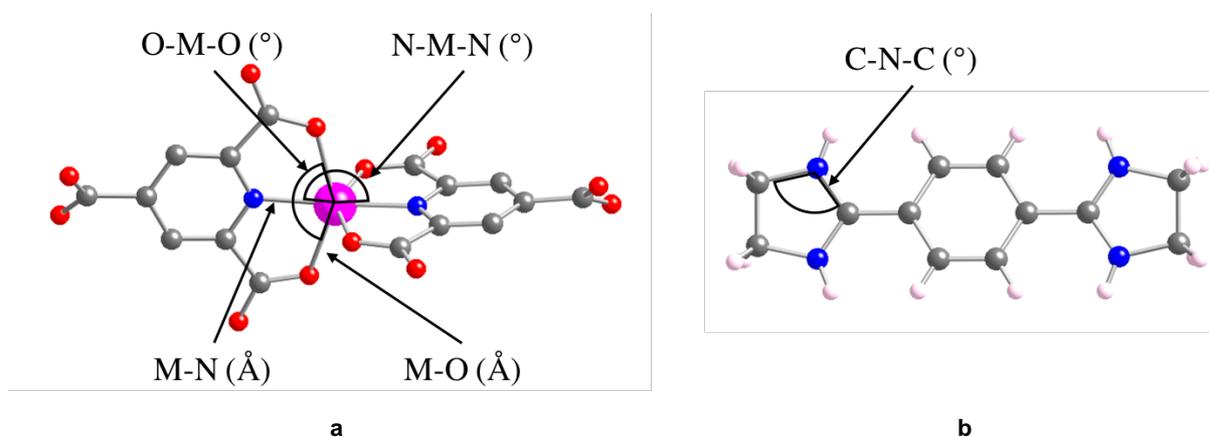


Figure 3 - Annexes: Tectons  $[ML_2]^{4-}$  (a) and  $1^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

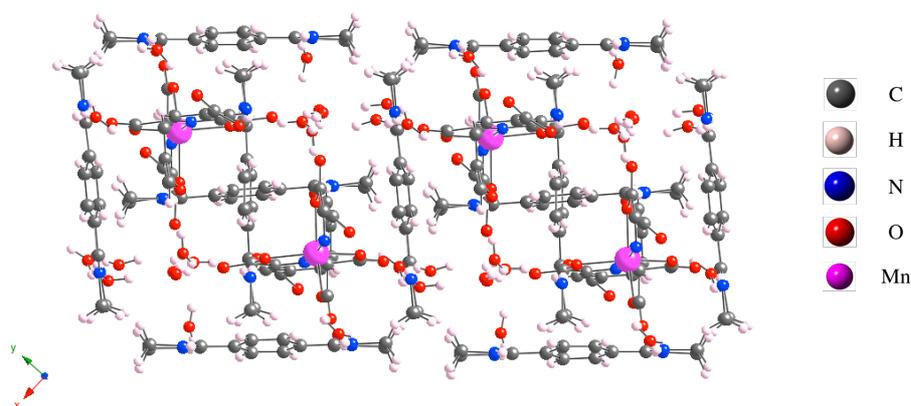
<sup>9</sup> C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15390.

## III.B.2 Intermolecular bond lengths and angles

|  | $1_2\text{-MnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-FeL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ | $1_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ |
|--|--|--|--|--|--|--|
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{car}}$<br>(Å) | 2.735(8)                                     | 2.728(3)                                     | 2.732(3)                                     | 2.720(3)                                     | 2.581(2)                                     | 2.577(6)                                     |
|  | 2.776(9)                                     | 2.746(3)                                     | 2.738(3)                                     | 2.720(3)                                     | 2.922(3)                                     | 2.719(5)                                     |
|  | 3.480(6)                                     | 3.106(3)                                     | 3.123(3)                                     | 3.134(3)                                     | 2.726(2)                                     | 2.729(6)                                     |
| $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.677(5)                                     | 2.673(3)                                     | 2.668(3)                                     | 2.647(4)                                     | 2.668(3)                                     | 2.582(10)                                    |
|  | 2.742(5)                                     | 2.742(2)                                     | 2.749(3)                                     | 2.747(3)                                     | 2.754(2)                                     | 2.766(7)                                     |
|  | 2.824(6)                                     | 2.805(4)                                     | 2.787(4)                                     | 2.758(4)                                     | 2.787(4)                                     | 2.795(13)                                    |
|  | 2.833(9)                                     | 2.831(3)                                     | 2.836(3)                                     | 2.829(3)                                     | 2.834(3)                                     | 2.799(6)                                     |
|  | 2.847(5)                                     | 2.840(3)                                     | 2.841(3)                                     | 2.829(3)                                     | 2.839(2)                                     | 2.818(9)                                     |
|  | 2.909(10)                                    | 2.909(3)                                     | 2.918(3)                                     | 2.914(3)                                     | 2.900(3)                                     | 2.889(7)                                     |
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.710(6)                                     | 2.693(3)                                     | 2.698(4)                                     | 2.691(4)                                     | 2.683(3)                                     | 2.686(16)                                    |
|  | 2.731(10)                                    | 2.719(4)                                     | 2.723(4)                                     | 2.718(4)                                     | 2.727(4)                                     | 2.768(12)                                    |
| $\text{O}_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.780(8)                                     | 2.773(3)                                     | 2.776(4)                                     | 2.769(4)                                     | 2.775(3)                                     | 2.704(14)                                    |
|  | 2.783(6)                                     | 2.779(4)                                     | 2.784(3)                                     | 2.775(4)                                     | 2.778(4)                                     | 2.782(12)                                    |
|  | 2.792(6)                                     | 2.786(3)                                     | 2.791(3)                                     | 2.780(4)                                     | 2.781(3)                                     | 2.793(11)                                    |
|  | 2.907(8)                                     | 2.904(3)                                     | 2.909(4)                                     | 2.904(4)                                     | 2.906(3)                                     | 2.884(8)                                     |

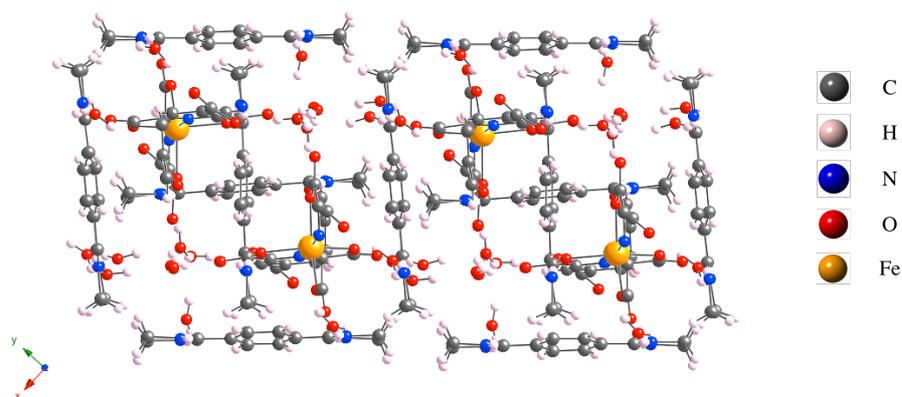
Table 4 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.

## III.B.3 Crystallographic data

Crystal Structure 5:  $1_2\text{-MnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

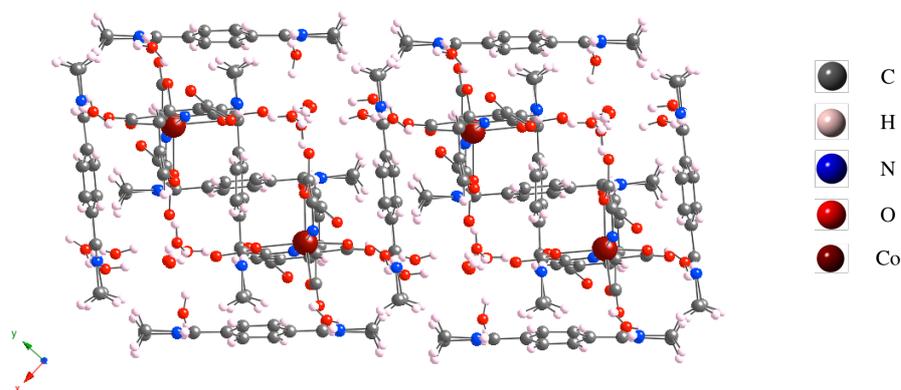
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and MnCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.3 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, yellow, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                 |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| CCDC number                       | 1419635   |                 |
| Internal identification code      | 3213  |                 |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Mn; [Mn(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ][(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |                 |
| Formula weight                    | 1083.88 g.mol <sup>-1</sup>   |                 |
| Temperature                       | 173(2) K  |                 |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                 |
| Crystal system                    | Monoclinic  |                 |
| Space group                       | C2/c  |                 |
| Unit cell dimensions              | a = 17.773(4) Å   | α = 90°         |
|                                   | b = 20.164(4) Å   | β = 102.750(8)° |
|                                   | c = 13.844(4) Å   | γ = 90°         |
| Volume                            | 4839.0(2) Å <sup>3</sup>  |                 |
| Z                                 | 4   |                 |
| Density (calculated)              | 1.488 g.cm <sup>-3</sup>  |                 |
| Absorption coefficient            | 0.366 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| F(000)                            | 2268  |                 |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |                 |
| Theta range for data collection   | 2.02 to 30.04°  |                 |
| Index ranges                      | -25 ≤ h ≤ 24 -27 ≤ k ≤ 28 -18 ≤ l ≤ 19  |                 |
| Reflections collected             | 17102   |                 |
| Data / restraints / parameters    | 6986 / 15 / 360   |                 |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.084   |                 |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0848 wR2 = 0.1236  |                 |
| R indices (all data)              | R1 = 0.2709 wR2 = 0.1760  |                 |
| Largest diff. peak and hole       | 0.418 and -0.435 e. Å <sup>-3</sup>   |                 |

Crystal Structure 6:  $1_2\text{-FeL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

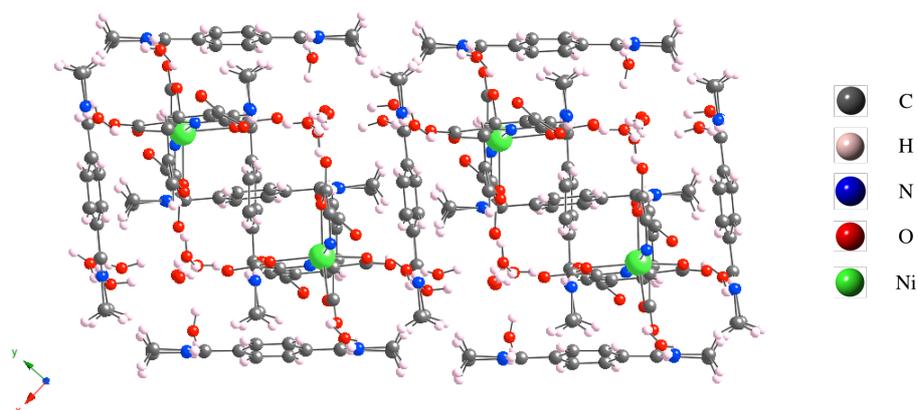
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl]<sup>-</sup> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and FeCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.3 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, red, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                 |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| CCDC number                       | 1419639  |                 |
| Internal identification code      | 3102   |                 |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Fe; [Fe(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ][(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |                 |
| Formula weight                    | 1084.80 g.mol <sup>-1</sup>  |                 |
| Temperature                       | 173(2) K   |                 |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                 |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                 |
| Space group                       | C2/c   |                 |
| Unit cell dimensions              | a = 17.7416(8) Å   | α = 90°         |
|                                   | b = 20.1449(10) Å  | β = 102.375(2)° |
|                                   | c = 13.7768(5) Å   | γ = 90°         |
| Volume                            | 4809.5(4) Å <sup>3</sup>   |                 |
| Z                                 | 4  |                 |
| Density (calculated)              | 1.498 g.cm <sup>-3</sup>   |                 |
| Absorption coefficient            | 0.407 mm <sup>-1</sup>   |                 |
| F(000)                            | 2272   |                 |
| Crystal size                      | 0.05 x 0.04 x 0.04 mm <sup>3</sup>   |                 |
| Theta range for data collection   | 1.98 to 29.60°   |                 |
| Index ranges                      | -24 ≤ h ≤ 24 -28 ≤ k ≤ 28 -10 ≤ l ≤ 18   |                 |
| Reflections collected             | 20843  |                 |
| Data / restraints / parameters    | 6656 / 15 / 360  |                 |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.022  |                 |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0468 wR2 = 0.1022   |                 |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0748 wR2 = 0.1140   |                 |
| Largest diff. peak and hole       | 0.659 and -0.590 e. Å <sup>-3</sup>  |                 |

Crystal Structure 7:  $1_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

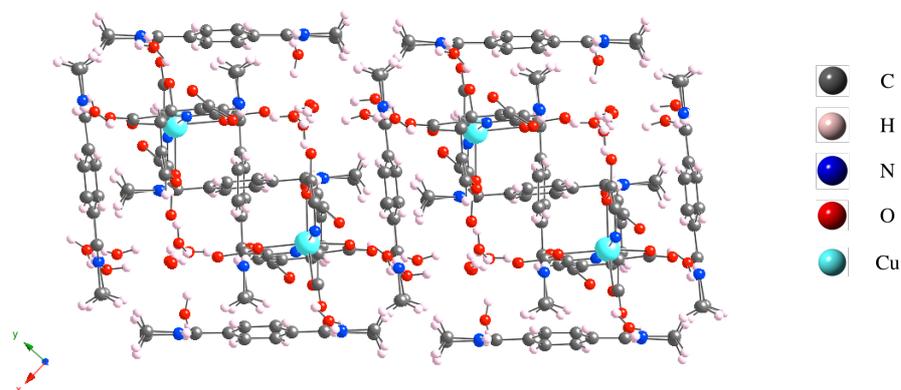
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC2<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CoCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, brown, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
| CCDC number                       | 1419636   |   |
| Internal identification code      | 3210  |   |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Co; [Co(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ][(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |   |
| Formula weight                    | 1087.87 g.mol <sup>-1</sup>   |   |
| Temperature                       | 173(2) K  |   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |   |
| Space group                       | C2/c  |   |
| Unit cell dimensions              | a = 17.7748(10) Å<br>b = 20.1503(13) Å<br>c = 13.7871(10) Å   | α = 90°<br>β = 102.2740(18)°<br>γ = 90° |
| Volume                            | 4825.2(5) Å <sup>3</sup>  |   |
| Z                                 | 4   |   |
| Density (calculated)              | 1.498 g.cm <sup>-3</sup>  |   |
| Absorption coefficient            | 0.449 mm <sup>-1</sup>  |   |
| F(000)                            | 2276  |   |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |   |
| Theta range for data collection   | 1.98 to 30.05°  |   |
| Index ranges                      | -17 ≤ h ≤ 24 -28 ≤ k ≤ 27 -19 ≤ l ≤ 19  |   |
| Reflections collected             | 27938   |   |
| Data / restraints / parameters    | 6976 / 15 / 360   |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.056   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0526 wR2 = 0.1097  |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1031 wR2 = 0.1282  |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.557 and -0.628 e. Å <sup>-3</sup>   |   |

Crystal Structure 8:  $1_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

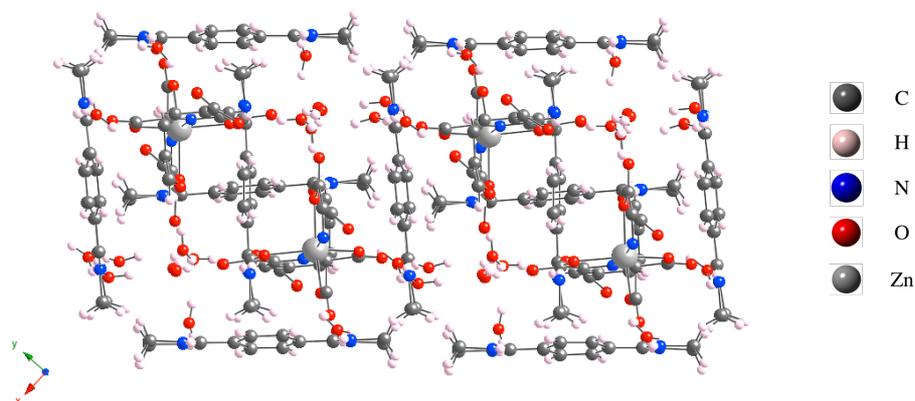
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and NiCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, green, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                   |
|-----------------------------------|--|-------------------|
| CCDC number                       | 1419638  |                   |
| Internal identification code      | 3203   |                   |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Ni ; [Ni(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ][(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |                   |
| Formula weight                    | 1087.65 g.mol <sup>-1</sup>  |                   |
| Temperature                       | 173(2) K   |                   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                   |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                   |
| Space group                       | C2/c   |                   |
| Unit cell dimensions              | a = 17.7068(6) Å   | α = 90°           |
|                                   | b = 20.1062(7) Å   | β = 101.7673(14)° |
|                                   | c = 13.7031(4) Å   | γ = 90°           |
| Volume                            | 4776.0(3) Å <sup>3</sup>   |                   |
| Z                                 | 4  |                   |
| Density (calculated)              | 1.513 g.cm <sup>-3</sup>   |                   |
| Absorption coefficient            | 0.500 mm <sup>-1</sup>   |                   |
| F(000)                            | 2280   |                   |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>  |                   |
| Theta range for data collection   | 2.00 to 30.10°   |                   |
| Index ranges                      | -24 ≤ h ≤ 24 -27 ≤ k ≤ 25 -16 ≤ l ≤ 19   |                   |
| Reflections collected             | 24433  |                   |
| Data / restraints / parameters    | 6880 / 15 / 360  |                   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.057  |                   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0527 wR2 = 0.1388   |                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0793 wR2 = 0.1612   |                   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.621 and -0.631 e. Å <sup>-3</sup>  |                   |

Crystal Structure 9:  $1_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CuCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, clear blue, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                   |
|-----------------------------------|---|-------------------|
| CCDC number                       | 1419634   |                   |
| Internal identification code      | 3331  |                   |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Cu; [Cu(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ][(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ][H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |                   |
| Formula weight                    | 1092.48 g.mol <sup>-1</sup>   |                   |
| Temperature                       | 173(2) K  |                   |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |                   |
| Space group                       | C2/c  |                   |
| Unit cell dimensions              | a = 17.7789(8) Å  | α = 90°           |
|                                   | b = 20.1578(10) Å   | β = 101.8630(10)° |
|                                   | c = 13.7028(5) Å  | γ = 90°           |
| Volume                            | 4806.0(4) Å <sup>3</sup>  |                   |
| Z                                 | 4   |                   |
| Density (calculated)              | 1.510 g.cm <sup>-3</sup>  |                   |
| Absorption coefficient            | 0.548 mm <sup>-1</sup>  |                   |
| F(000)                            | 2284  |                   |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.060 x 0.060 mm <sup>3</sup>   |                   |
| Theta range for data collection   | 1.99 to 30.07°  |                   |
| Index ranges                      | -25 ≤ h ≤ 23 -28 ≤ k ≤ 22 -17 ≤ l ≤ 10  |                   |
| Reflections collected             | 15412   |                   |
| Data / restraints / parameters    | 6179 / 15 / 360   |                   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.035   |                   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0435 wR2 = 0.1180  |                   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0587 wR2 = 0.1309  |                   |
| Largest diff. peak and hole       | 1.069 and -1.175 e. Å <sup>-3</sup>   |                   |

Crystal Structure 10:  $1_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{10}$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 29 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and ZnCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After five days, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                 |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| CCDC number                       | 1419637   |                 |
| Internal identification code      | 3199  |                 |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>22</sub> Zn; [Zn(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ][C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>10</sub> |                 |
| Formula weight                    | 1094.31 g.mol <sup>-1</sup>   |                 |
| Temperature                       | 173(2) K  |                 |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                 |
| Crystal system                    | Monoclinic  |                 |
| Space group                       | C2/c  |                 |
| Unit cell dimensions              | a = 17.4195(13) Å   | α = 90°         |
|                                   | b = 20.0414(17) Å   | β = 101.871(2)° |
|                                   | c = 13.7279(8) Å  | γ = 90°         |
| Volume                            | 4690.1(6) Å <sup>3</sup>  |                 |
| Z                                 | 4   |                 |
| Density (calculated)              | 1.550 g.cm <sup>-3</sup>  |                 |
| Absorption coefficient            | 0.620 mm <sup>-1</sup>  |                 |
| F(000)                            | 2288  |                 |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.040 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |                 |
| Theta range for data collection   | 2.00 to 30.10°  |                 |
| Index ranges                      | -24 ≤ h ≤ 24 -27 ≤ k ≤ 28 -14 ≤ l ≤ 18  |                 |
| Reflections collected             | 12062   |                 |
| Data / restraints / parameters    | 6686 / 14 / 354   |                 |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.044   |                 |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0923 wR2 = 0.2637  |                 |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1509 wR2 = 0.3062  |                 |
| Largest diff. peak and hole       | 1.246 and -0.803 e. Å <sup>-3</sup>   |                 |

### III.C $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{6/7}$ networks

The  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2\text{-(H}_2\text{O)}_{6/7}$  networks family is defined by different ionic metal; M = Co, Ni, Cu or Zn.

#### III.C.1 Intramolecular bond lengths and angles

|           | $2_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ | $2_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ | $2_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ | $2_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ |
|-----------|---|---|---|---|
| M-O (Å)   | 2.125(2)                                  | 2.097(3)                                  | 2.111(5)                                  | 2.105(2)                                  |
|           | 2.126(3)                                  | 2.118(2)                                  | 2.145(5)                                  | 2.154(3)                                  |
|           | 1.157(2)                                  | 2.120(3)                                  | 2.222(5)                                  | 2.183(2)                                  |
|           | 1.165(2)                                  | 2.120(3)                                  | 2.231(5)                                  | 2.231(2)                                  |
| M-N (Å)   | 2.017(3)                                  | 1.964(3)                                  | 1.929(4)                                  | 2.029(3)                                  |
|           | 2.034(3)                                  | 1.966(3)                                  | 1.972(4)                                  | 2.030(3)                                  |
| N-M-N (°) | 168.2(1)                                  | 172.5(1)                                  | 172.0(2)                                  | 165.9(1)                                  |
| O-M-O (°) | 156.5(1)                                  | 156.1(1)                                  | 157.2(2)                                  | 152.0(1)                                  |
|           | 151.7(1)                                  | 155.8(1)                                  | 154.1(1)                                  | 151.1(1)                                  |
| C-N-C (°) | 121.6(3)                                  | 122.5(4)                                  | 121.9(5)                                  | 122.6(3)                                  |
|           | 122.4(3)                                  | 123.2(3)                                  | 124.7(5)                                  | 122.3(3)                                  |
|           | 124.1(3)                                  | 123.5(3)                                  | 123.5(5)                                  | 124.2(3)                                  |
|           | 120.7(3)                                  | 122.9(3)                                  | 123.7(8)                                  | 121.2(3)                                  |
|           | 122.2(3)                                  | 124.3(3)                                  | 123.3(5)                                  | 122.8(3)                                  |
|           | 123.6(3)                                  | 121.3(3)                                  | 123.5(5)                                  | 123.8(3)                                  |
|           | 122.7(3)                                  | 123.8(4)                                  | 122.3(6)                                  | 122.9(3)                                  |
|           | 122.3(3)                                  | 123.9(3)                                  | 123.4(5)                                  | 122.7(3)                                  |

Table 5 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.

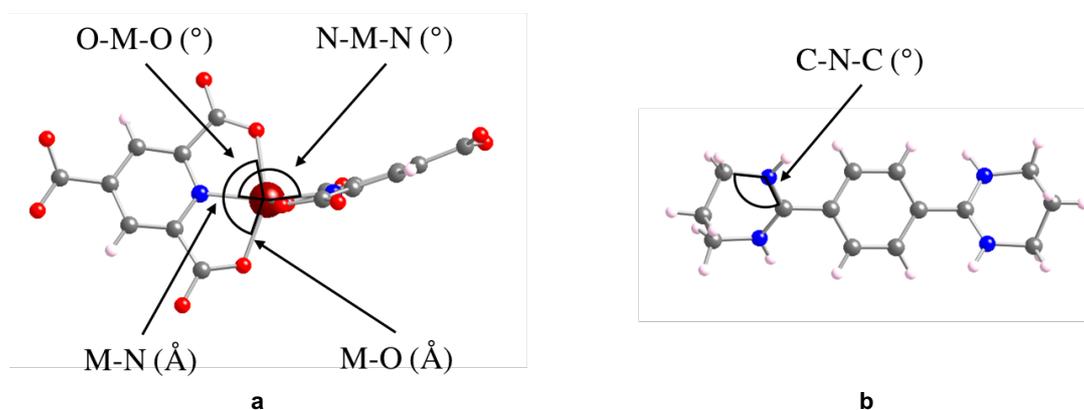


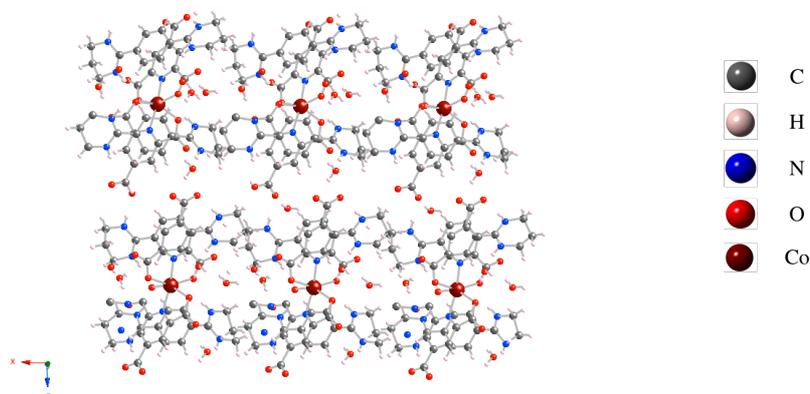
Figure 4 - Annexes: Tectons  $[\text{ML}_2]^{4+}$  (a) and  $2^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

## III.C.2 Intermolecular bond lengths and angles

|  | $2_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ | $2_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ | $2_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ | $2_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ |
|--|---|---|---|---|
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{car}}$<br>(Å) | 2.717(4)                                  | 2.747(4)                                  | 2.755(7)                                  | 2.709(4)                                  |
|  | 2.723(4)                                  | 2.758(4)                                  | 2.764(6)                                  | 2.731(4)                                  |
|  | 2.786(4)                                  | 2.786(4)                                  | 2.793(7)                                  | 2.802(4)                                  |
|  | 2.808(4)                                  | 2.918(4)                                  | 2.914(6)                                  | 2.814(4)                                  |
|  |   | 2.980(5)                                  | 2.999(8)                                  |   |
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.741(4)                                  | 2.750(4)                                  | 2.772(7)                                  | 2.739(4)                                  |
|  | 2.813(4)                                  | 2.764(5)                                  | 2.774(7)                                  | 2.815(4)                                  |
|  | 2.813(4)                                  | 2.773(5)                                  | 2.789(8)                                  | 2.819(4)                                  |
|  | 2.824(4)                                  |   |   | 2.827(4)                                  |
| $\text{O}_{\text{car}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.698(4)                                  | 2.722(5)                                  | 2.721(10)                                 | 2.750(4)                                  |
|  | 2.755(4)                                  | 2.727(5)                                  | 2.744(7)                                  | 2.767(4)                                  |
|  | 2.765(3)                                  | 2.746(5)                                  | 2.757(8)                                  | 2.795(4)                                  |
|  | 2.792(4)                                  | 2.752(4)                                  | 2.760(10)                                 | 2.802(4)                                  |
|  | 2.798(4)                                  | 2.754(5)                                  | 2.772(7)                                  | 2.809(4)                                  |
|  | 2.806(4)                                  | 2.758(5)                                  | 2.773(7)                                  | 2.811(4)                                  |
|  | 2.812(4)                                  | 2.766(5)                                  | 2.776(7)                                  | 2.818(4)                                  |
|  | 2.815(4)                                  | 2.769(4)                                  | 2.785(7)                                  | 2.827(4)                                  |
|  | 2.817(4)                                  | 2.776(4)                                  | 2.807(7)                                  | 2.874(4)                                  |
|  | 2.870(4)                                  |   |   | 2.908(4)                                  |
| $\text{O}_{\text{wat}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.692(4)                                  | 2.697(5)                                  | 2.696(8)                                  | 2.686(4)                                  |
|  | 2.698(5)                                  | 2.714(5)                                  | 2.718(6)                                  | 2.701(4)                                  |
|  | 2.779(4)                                  | 2.727(5)                                  | 2.718(8)                                  | 2.784(5)                                  |

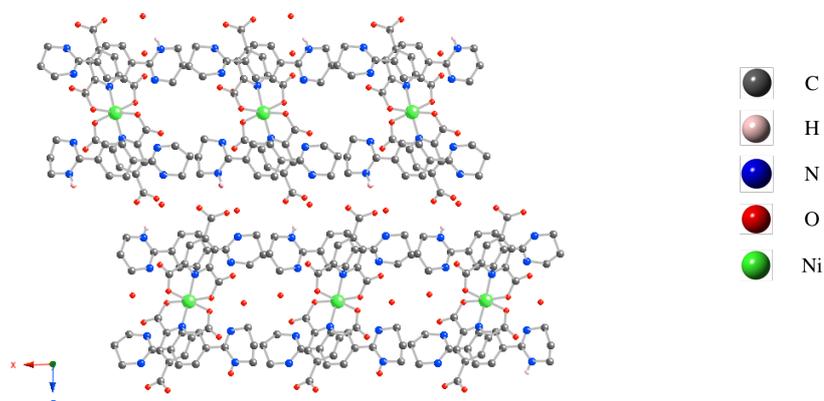
Table 6 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $2_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  networks family.

## III.C.3 Crystallographic data

Crystal Structure 11:  $2_2\text{-CoL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ 

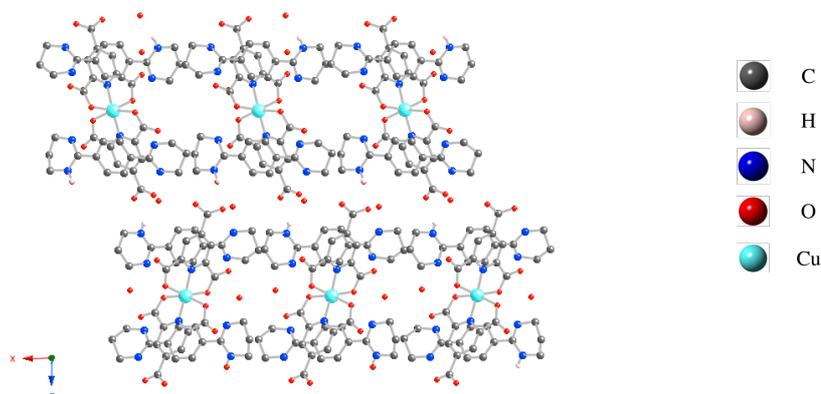
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC3<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 32 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CoCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, brown, cubic millimetric crystals were obtained.

|  |  |   |
|--|--|---|
| Internal identification code                 | 3138   |   |
| Empirical formula                            | C <sub>44</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>19</sub> Co; [Co(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4+</sup> ][(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>7</sub> |   |
| Formula weight                               | 1089.93 g.mol <sup>-1</sup>  |   |
| Temperature                                  | 173(2) K   |   |
| Wavelength                                   | 0.71073 Å  |   |
| Crystal system                               | Monoclinic   |   |
| Space group                                  | <i>Pc</i>  |   |
| Unit cell dimensions                         | <i>a</i> = 10.54260(10) Å<br><i>b</i> = 8.58530(10) Å<br><i>c</i> = 27.2771(3) Å   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 95.7230(10)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                                       | 2456.58(5) Å <sup>3</sup>  |   |
| Z  | 2  |   |
| Density (calculated)                         | 1.473 g.cm <sup>-3</sup>   |   |
| Absorption coefficient                       | 0.437 mm <sup>-1</sup>   |   |
| F(000)                                       | 1142   |   |
| Crystal size                                 | 0.050 x 0.060 x 0.060 mm <sup>3</sup>  |   |
| Theta range for data collection              | 1.94 to 30.09°   |   |
| Index ranges                                 | -14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -38 ≤ <i>l</i> ≤ 30  |   |
| Reflections collected                        | 25894  |   |
| Data / restraints / parameters               | 11344 / 23 / 709   |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>            | 1.005  |   |
| Final R indices [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )] | R1 = 0.0363 wR2 = 0.0812   |   |
| R indices (all data)                         | R1 = 0.0395 wR2 = 0.0830   |   |
| Largest diff. peak and hole                  | 0.349 and -0.400 e. Å <sup>-3</sup>  |   |

Crystal Structure 12:  $2_2\text{-NiL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ 

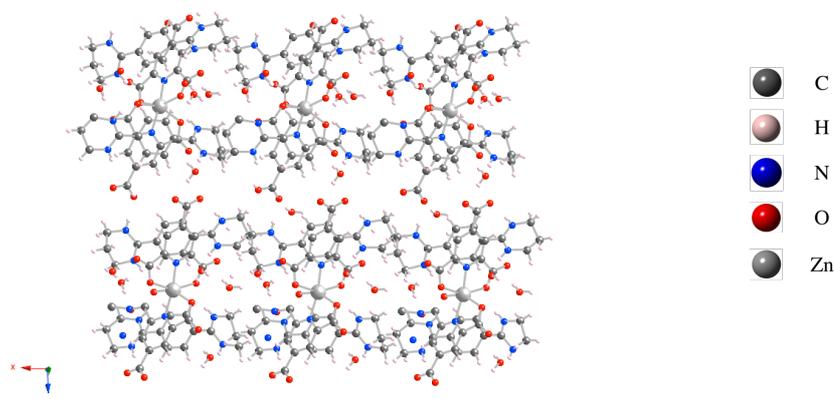
**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC3<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 32 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and NiCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.5 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, green, cubic millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |         |
|-----------------------------------|---|---------|
| Internal identification code      | 3136  |         |
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub> Ni ; [Ni(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <sup>4-</sup> ][(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> |         |
| Formula weight                    | 1071.69 g.mol <sup>-1</sup>   |         |
| Temperature                       | 173(2) K  |         |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |         |
| Crystal system                    | Orthorhombic  |         |
| Space group                       | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>   |         |
| Unit cell dimensions              | a = 10.5537(3) Å  | α = 90° |
|                                   | b = 16.9776(4) Å  | β = 90° |
|                                   | c = 27.1568(8) Å  | γ = 90° |
| Volume                            | 48665.9(2) Å <sup>3</sup>   |         |
| Z                                 | 4   |         |
| Density (calculated)              | 1.463 g.cm <sup>-3</sup>  |         |
| Absorption coefficient            | 0.484 mm <sup>-1</sup>  |         |
| F(000)                            | 2248  |         |
| Crystal size                      | 0.040 x 0.050 x 0.050 mm <sup>3</sup>   |         |
| Theta range for data collection   | 1.92 to 29.00°  |         |
| Index ranges                      | -11 ≤ h ≤ 14 -17 ≤ k ≤ 20 -33 ≤ l ≤ 34  |         |
| Reflections collected             | 23791   |         |
| Data / restraints / parameters    | 10466 / 21 / 694  |         |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.034   |         |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0431 wR2 = 0.0918  |         |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0643 wR2 = 0.1017  |         |
| Largest diff. peak and hole       | 0.607 and -0.408 e. Å <sup>-3</sup>   |         |

Crystal Structure 13:  $2_2\text{-CuL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_6$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC3<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 32 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and CuCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, blue, cubic millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |         |
|-----------------------------------|--|---------|
| Internal identification code      | 3161   |         |
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>56</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub> Cu; [Cu(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>4+</sup> [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> [H <sub>2</sub> O] <sub>6</sub> |         |
| Formula weight                    | 1076.52 g·mol <sup>-1</sup>  |         |
| Temperature                       | 173(2) K   |         |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |         |
| Crystal system                    | Orthorhombic   |         |
| Space group                       | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>  |         |
| Unit cell dimensions              | a = 10.6085(12) Å  | α = 90° |
|                                   | b = 16.991(2) Å  | β = 90° |
|                                   | c = 27.174(2) Å  | γ = 90° |
| Volume                            | 4898.1(9) Å <sup>3</sup>   |         |
| Z                                 | 4  |         |
| Density (calculated)              | 1.460 g·cm <sup>-3</sup>   |         |
| Absorption coefficient            | 0.531 mm <sup>-1</sup>   |         |
| F(000)                            | 2252   |         |
| Crystal size                      | 0.060 x 0.060 x 0.070 mm <sup>3</sup>  |         |
| Theta range for data collection   | 1.41 to 30.04°   |         |
| Index ranges                      | -14 ≤ h ≤ 14 -23 ≤ k ≤ 18 -33 ≤ l ≤ 24   |         |
| Reflections collected             | 28634  |         |
| Data / restraints / parameters    | 13062 / 20 / 694   |         |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.991  |         |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0724 wR2 = 0.1170   |         |
| R indices (all data)              | R1 = 0.1512 wR2 = 0.1395   |         |
| Largest diff. peak and hole       | 0.484 and -0.408 e. Å <sup>-3</sup>  |         |

Crystal Structure 14:  $2_2\text{-ZnL}_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid (0.1 mmol, 21.1 mg) and NaOH (0.3 mmol, 12 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) into [BADbenzC3<sup>2+</sup>][Cl<sup>-</sup>]<sub>2</sub> (0.1 mmol, 32 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL) and ZnCl<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> (0.05 mmol, 6.8 mg) dissolved in a H<sub>2</sub>O:DMSO mixture (9:1, 1 mL). After one week, colourless, cubic millimetric crystals were obtained.

|                                   |  |                                       |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|
| Internal identification code      | 3192   |                                       |
| Empirical formula                 | C <sub>44</sub> H <sub>58</sub> N <sub>10</sub> O <sub>19</sub> Zn; [Zn(C <sub>8</sub> H <sub>2</sub> NO <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> [(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> ) <sup>2+</sup> ] <sub>2</sub> [H <sub>2</sub> O] <sub>7</sub> |                                       |
| Formula weight                    | 1096.37 g.mol <sup>-1</sup>  |                                       |
| Temperature                       | 173(2) K   |                                       |
| Wavelength                        | 0.71073 Å  |                                       |
| Crystal system                    | Monoclinic   |                                       |
| Space group                       | <i>Pc</i>  |                                       |
| Unit cell dimensions              | a = 10.5593(4) Å<br>b = 8.5889(4) Å<br>c = 27.3548(13) Å   | α = 90°<br>β = 95.960(10)°<br>γ = 90° |
| Volume                            | 2467.62(19) Å <sup>3</sup>   |                                       |
| Z                                 | 2  |                                       |
| Density (calculated)              | 1.476 g.cm <sup>-3</sup>   |                                       |
| Absorption coefficient            | 0.585 mm <sup>-1</sup>   |                                       |
| F(000)                            | 1148   |                                       |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>  |                                       |
| Theta range for data collection   | 2.32 to 30.06°   |                                       |
| Index ranges                      | -9 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 12 -38 ≤ l ≤ 38  |                                       |
| Reflections collected             | 26216  |                                       |
| Data / restraints / parameters    | 12193 / 23 / 709   |                                       |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.054  |                                       |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0389 wR2 = 0.0745   |                                       |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0505 wR2 = 0.0794   |                                       |
| Largest diff. peak and hole       | 0.593 and -0.386 e. Å <sup>-3</sup>  |                                       |

### III.D $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ networks<sup>10</sup>

The  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$  networks family is defined by different ionic metal; M = Fe or Ru.

#### III.D.1 Intramolecular bond lengths and angles

|           | $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ | $2_2\text{-Ru}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ |
|-----------|---|---|
| C-M-C (°) | 93.8(1)   | 94.0(1)   |
|           | 89.4(1)   | 89.4(1)   |
|           | 93.1(1)   | 92.8(1)   |
| M-C-N (°) | 175.4(2)  | 175.9(2)  |
|           | 174.6(2)  | 174.4(3)  |
|           | 175.6(2)  | 174.4(3)  |
| C-N-C (°) | 121.6(2)  | 122.0(3)  |
|           | 122.3(2)  | 122.2(3)  |
|           | 121.9(2)  | 121.8(3)  |
|           | 123.0(2)  | 122.4(3)  |

Table 7 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  networks family.

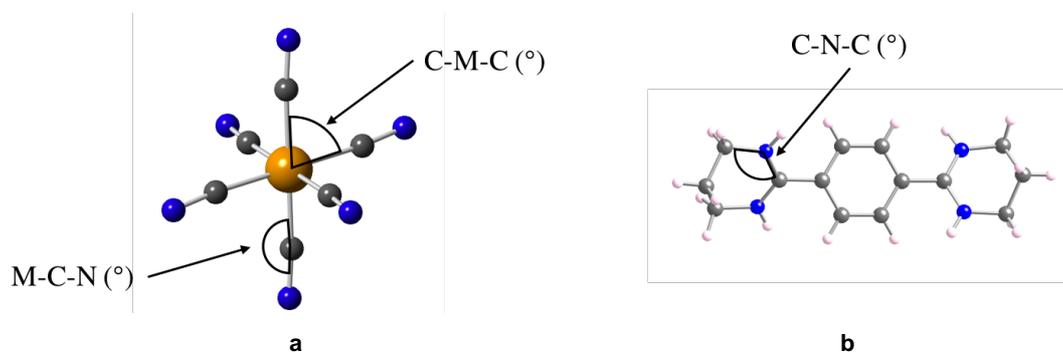


Figure 5 - Annexes: Tectons  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$  (a) and  $2^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

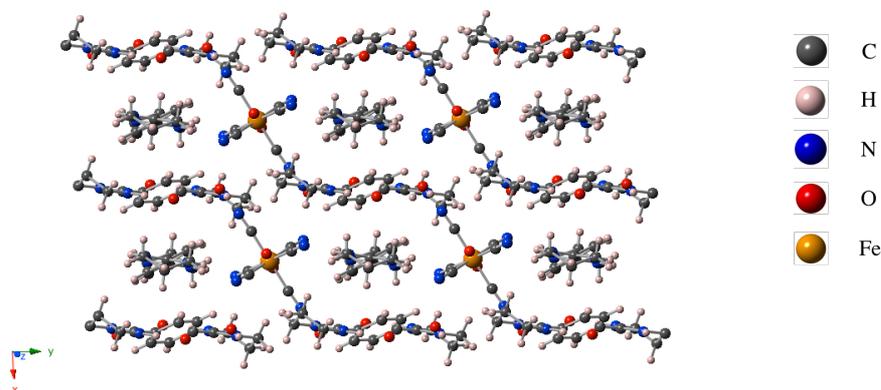
<sup>10</sup> S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 447.

## III.D.2 Intermolecular bond lengths and angles

|  | $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ | $2_2\text{-Ru}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ |
|--|---|---|
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-N}_{\text{cya}}$<br>(Å) | 2.827(6)  | 2.808(6)  |
|  | 2.863(4)  | 2.872(5)  |
|  | 2.951(10)   | 2.958(9)  |
| $\text{N}_{\text{cya}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.817(12)   | 2.817(12)   |
|  | 2.857(6)  | 2.866(7)  |
|  | 2.900(10)   | 2.920(11)   |
| $\text{N}_{\text{ami}}\text{-(H)-O}_{\text{wat}}$<br>(Å) | 2.762(5)  | 2.776(6)  |

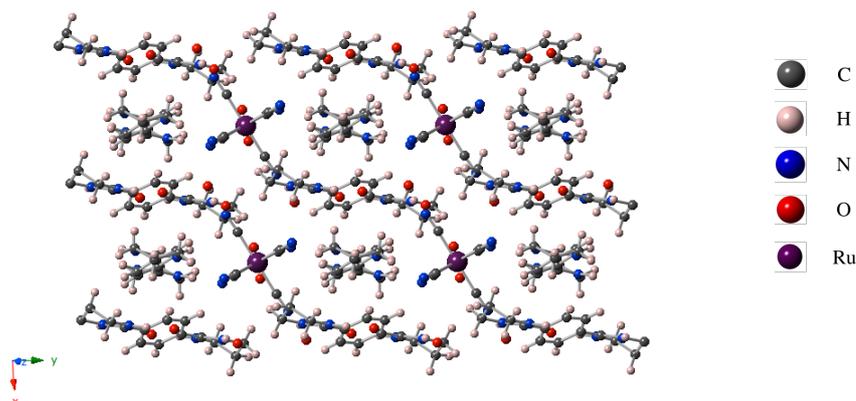
Table 8 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  networks family.

## III.D.3 Crystallographic data

Crystal Structure 15:  $2_2\text{-Fe}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}[\text{K}^+]_4$  (3.85  $\mu\text{mol}$ , 1.4 mg, 2 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (7.5  $\mu\text{mol}$ , 2.4 mg, 2 mL). After one week, orange, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                    |   |                            |
|------------------------------------|---|----------------------------|
| CCDC number                        | 183218  |                            |
| Internal identification code       | 1036  |                            |
| Empirical formula                  | $\text{C}_{34} \text{H}_{56} \text{N}_{14} \text{O}_8 \text{Fe}$ ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}]_8$ |                            |
| Formula weight                     | 844.76 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |                            |
| Temperature                        | 173(2) K  |                            |
| Wavelength                         | 0.71073 Å   |                            |
| Crystal system                     | Triclinic   |                            |
| Space group                        | $P\bar{1}$  |                            |
| Unit cell dimensions               | $a = 7.6538(2)$ Å   | $\alpha = 70.260(5)^\circ$ |
|                                    | $b = 10.9276(3)$ Å  | $\beta = 75.085(5)^\circ$  |
|                                    | $c = 13.4639(3)$ Å  | $\gamma = 85.502(5)^\circ$ |
| Volume                             | $1024.16(4)$ Å <sup>3</sup>   |                            |
| Z                                  | 1   |                            |
| Density (calculated)               | 1.37 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |                            |
| Absorption coefficient             | 0.435 $\text{mm}^{-1}$  |                            |
| F(000)                             | 448   |                            |
| Crystal size                       | 0.15 x 0.05 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                            |
| Theta range for data collection    | 2.5 to 29.08°   |                            |
| Index ranges                       | $-10 \leq h \leq 7$ $-12 \leq k \leq 14$ $-18 \leq l \leq 18$   |                            |
| Reflections collected              | 5343  |                            |
| Data / restraints / parameters     | 3815 / 3 / 259  |                            |
| Goodness-of-fit on $F^2$           | 1.188   |                            |
| Final R indices $[I > 2\sigma(I)]$ | $R1 = 0.043$ $wR2 = 0.071$  |                            |
| R indices (all data)               | $R1 = 0.067$ $wR2 = 0.109$  |                            |
| Largest diff. peak and hole        | 0.646 and -0.170 e. Å <sup>-3</sup>   |                            |

Crystal Structure 16:  $2_2\text{-Ru}(\text{CN})_6\text{-(H}_2\text{O)}_8$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}[\text{K}^+]_4$  (3.85  $\mu\text{mol}$ , 1.6 mg, 2 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (7.5  $\mu\text{mol}$ , 2.4 mg, 2 mL). After one week, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |                            |
|--------------------------------------|---|----------------------------|
| CCDC number                          | 183221  |                            |
| Internal identification code         | 1042  |                            |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{34} \text{H}_{56} \text{N}_{14} \text{O}_8 \text{Ru}$ ; $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_2[\text{H}_2\text{O}]_8$ |                            |
| Formula weight                       | 889.98 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |                            |
| Temperature                          | 173(2) K  |                            |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |                            |
| Crystal system                       | Triclinic   |                            |
| Space group                          | $P\bar{1}$  |                            |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.8102(2)$ Å   | $\alpha = 70.180(5)^\circ$ |
|                                      | $b = 11.0462(3)$ Å  | $\beta = 75.211(5)^\circ$  |
|                                      | $c = 13.4593(4)$ Å  | $\gamma = 85.090(5)^\circ$ |
| Volume                               | $1056.20(5)$ Å <sup>3</sup>   |                            |
| Z                                    | 1   |                            |
| Density (calculated)                 | 1.4 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |                            |
| Absorption coefficient               | 0.436 $\text{mm}^{-1}$  |                            |
| F(000)                               | 4666  |                            |
| Crystal size                         | 0.20 x 0.06 x 0.04 $\text{mm}^3$  |                            |
| Theta range for data collection      | 1.4 to 30.1°  |                            |
| Index ranges                         | $-10 \leq h \leq 10$ $-14 \leq k \leq 10$ $-18 \leq l \leq 17$  |                            |
| Reflections collected                | 4644  |                            |
| Data / restraints / parameters       | 3760 / 3 / 259  |                            |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.044   |                            |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.038$ $wR2 = 0.057$  |                            |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.052$ $wR2 = 0.296$  |                            |
| Largest diff. peak and hole          | 0.511 and -0.170 e. Å <sup>-3</sup>   |                            |

### III.E $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> networks<sup>11</sup>

The  $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> networks family is defined by different ionic metal; M = Fe, Co or Cr.

#### III.E.1 Intramolecular bond angles

|                        | $2_3$ -[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> | $2_3$ -[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> | $2_3$ -[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> |
|------------------------|---|---|---|
| C-M-C (°)              | 86.4(1)   | 87.11(1)  | 86.6(1)   |
|                        | 88.6(1)   | 89.7(1)   | 89.2(1)   |
|                        | 93.1(1)   | 92.4(1)   | 93.8(1)   |
| M-C-N (°)              | 173.1(2)  | 172.9(2)  | 170.8(3)  |
|                        | 176.2(2)  | 176.7(3)  | 176.9(3)  |
|                        | 178.4(2)  | 178.6(3)  | 177.4(3)  |
| M-C <sub>cya</sub> (Å) | 1.935(3)  | 1.891(3)  | 2.068(4)  |
|                        | 1.937(3)  | 1.899(3)  | 2.072(4)  |
|                        | 1.940(3)  | 1.899(3)  | 2.078(4)  |
|                        | 1.943(3)  | 1.899(3)  | 2.078(4)  |
|                        | 1.945(3)  | 1.900(3)  | 2.079(4)  |
|                        | 1.947(3)  | 1.900(3)  | 2.084(4)  |
| C-N-C (°)              | 121.3(2)  | 121.3(2)  | 121.8(3)  |
|                        | 121.5(2)  | 121.5(3)  | 122.1(3)  |
|                        | 122.0(2)  | 122.2(3)  | 122.3(3)  |
|                        | 122.4(2)  | 122.5(3)  | 123.0(3)  |
|                        | 123.0(2)  | 123.1(3)  | 123.0(3)  |
|                        | 123.6(2)  | 123.7(3)  | 123.2(3)  |

Table 9 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks family.

<sup>11</sup> S. Ferlay, V. Bulach, O. Félix, M. W. Hosseini, J.-M. Planeix, and N. Kyritsakas, *CrystEngComm*, **2002**, *4*, 447.

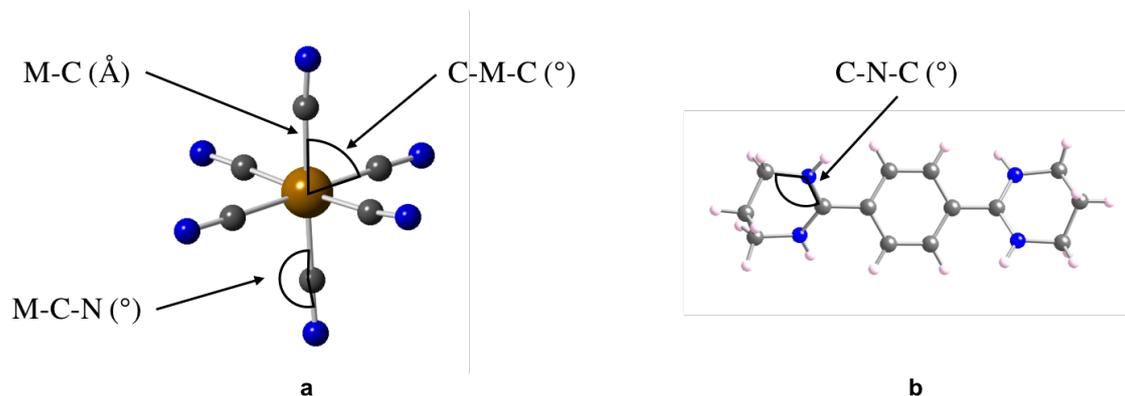


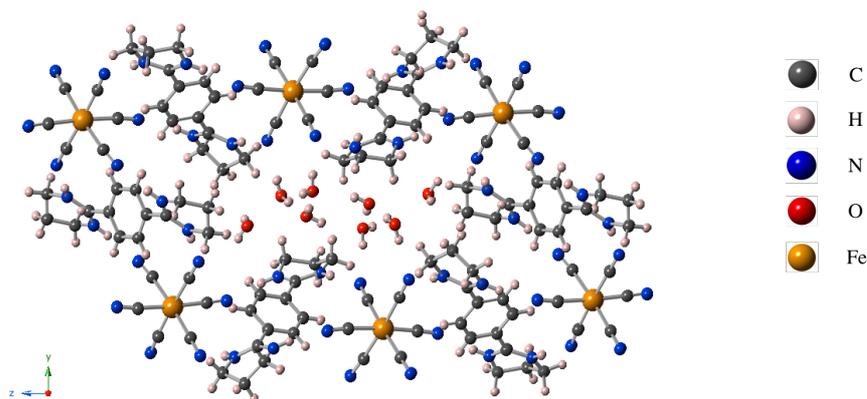
Figure 6 - Annexes: Tectons  $[M(CN)_6]^{3-}$  (a) and  $2^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

### III.E.2 Intermolecular bond lengths

|                             | $2_3-[Fe(CN)_6]_{2-}(H_2O)_7$ | $2_3-[Co(CN)_6]_{2-}(H_2O)_7$ | $2_3-[Cr(CN)_6]_{2-}(H_2O)_7$ |
|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| $N_{ami}(H)-N_{cya}$<br>(Å) | 2.855(4)                      | 2.857(4)                      | 2.844(5)                      |
|                             | 2.898(4)                      | 2.906(4)                      | 2.868(5)                      |
|                             | 2.916(4)                      | 2.925(4)                      | 2.864(5)                      |
|                             | 2.921(3)                      | 2.930(4)                      | 2.915(5)                      |
|                             | 2.949(4)                      | 2.961(5)                      | 2.925(5)                      |
|                             | 2.982(4)                      | 2.990(5)                      | 3.000(5)                      |
| $N_{ami}(H)-O_{wat}$<br>(Å) | 2.847(4)                      | 2.846(5)                      | 2.839(5)                      |
|                             | 2.938(4)                      | 2.949(5)                      | 2.920(5)                      |
|                             | 2.994(6)                      | 2.991(6)                      |                               |
| $O_{wat}(H)-O_{wat}$        | 2.793(3)                      | 2.794(4)                      | 2.790(5)                      |
|                             | 2.799(4)                      | 2.812(5)                      | 2.811(5)                      |
|                             | 2.856(4)                      | 2.851(5)                      | 2.851(5)                      |
|                             | 2.858(4)                      | 2.859(5)                      | 2.887(5)                      |

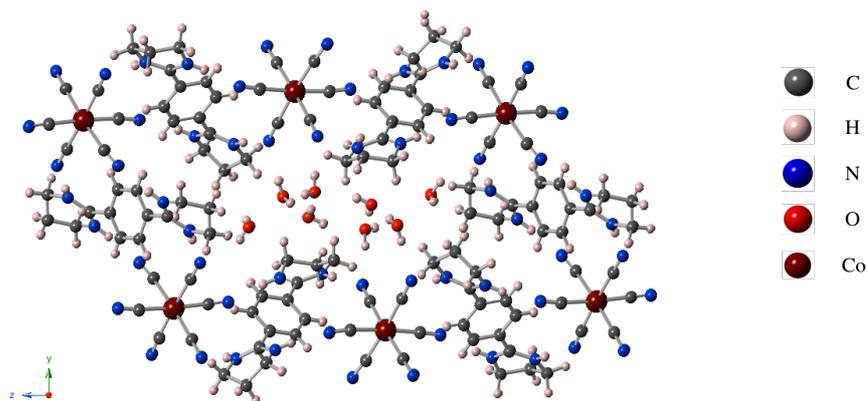
Table 10 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $2_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  networks family.

### III.E.3 Crystallographic data

Crystal Structure 17:  $2_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ 

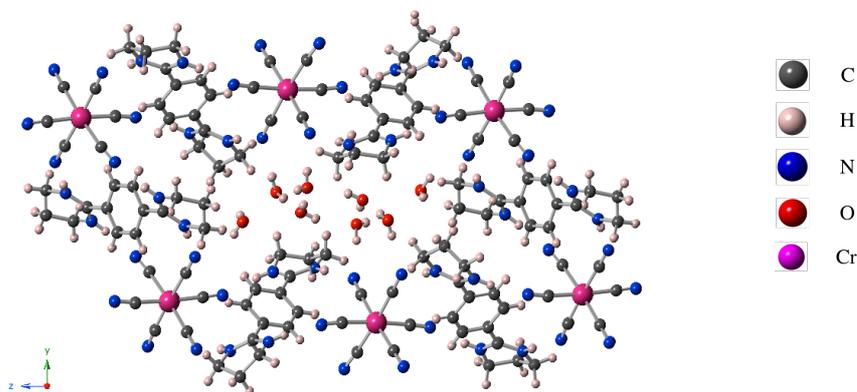
**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (0.3  $\mu\text{mol}$ , 0.1 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (46.5  $\mu\text{mol}$ , 18 mg, 1 mL). After one week, orange, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |                              |
|--------------------------------------|---|------------------------------|
| CCDC number                          | 719185  |                              |
| Internal identification code         | 996, 1172   |                              |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{74} \text{N}_{24} \text{O}_7 \text{Fe}_2$ ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_7$ |                              |
| Formula weight                       | 1283.07 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |                              |
| Temperature                          | 173(2) K  |                              |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |                              |
| Crystal system                       | Triclinic   |                              |
| Space group                          | $P\bar{1}$  |                              |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.0949(3)$ Å   | $\alpha = 83.580(2)^\circ$   |
|                                      | $b = 12.3765(5)$ Å  | $\beta = 87.6101(10)^\circ$  |
|                                      | $c = 17.9534(7)$ Å  | $\gamma = 83.9340(10)^\circ$ |
| Volume                               | $1557.12(11)$ Å <sup>3</sup>  |                              |
| Z                                    | 1   |                              |
| Density (calculated)                 | 1.368 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |                              |
| Absorption coefficient               | 0.536 $\text{mm}^{-1}$  |                              |
| F(000)                               | 674   |                              |
| Crystal size                         | 0.10 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                              |
| Theta range for data collection      | 2.28 to 30.90°  |                              |
| Index ranges                         | $-7 \leq h \leq 10$ $-17 \leq k \leq 17$ $-25 \leq l \leq 25$   |                              |
| Reflections collected                | 22955   |                              |
| Data / restraints / parameters       | 9536 / 9 / 431  |                              |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.087   |                              |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0588$ $wR2 = 0.1540$  |                              |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0814$ $wR2 = 0.1728$  |                              |
| Largest diff. peak and hole          | 0.789 and -0.468 e. Å <sup>-3</sup>   |                              |

Crystal Structure 18:  $2_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (0.3  $\mu\text{mol}$ , 0.1 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (46.5  $\mu\text{mol}$ , 18 mg, 1 mL). After one week, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |  |                             |
|--------------------------------------|--|-----------------------------|
| CCDC number                          | 719186   |                             |
| Internal identification code         | 1039, 1167   |                             |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{74} \text{N}_{24} \text{O}_7 \text{Co}_2$ ; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_7$ |                             |
| Formula weight                       | 1289.23 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |                             |
| Temperature                          | 173(2) K   |                             |
| Wavelength                           | 0.71073 Å  |                             |
| Crystal system                       | Triclinic  |                             |
| Space group                          | $P\bar{1}$   |                             |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.0982(4)$ Å  | $\alpha = 83.535(2)^\circ$  |
|                                      | $b = 12.3509(7)$ Å   | $\beta = 87.4280(10)^\circ$ |
|                                      | $c = 18.8586(10)$ Å  | $\gamma = 83.967(2)^\circ$  |
| Volume                               | 1546.21(15) Å <sup>3</sup>   |                             |
| Z                                    | 1  |                             |
| Density (calculated)                 | 1.385 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |                             |
| Absorption coefficient               | 0.607 $\text{mm}^{-1}$   |                             |
| F(000)                               | 676  |                             |
| Crystal size                         | 0.10 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>   |                             |
| Theta range for data collection      | 2.89 to 27.54°   |                             |
| Index ranges                         | $-9 \leq h \leq 9$ $-16 \leq k \leq 16$ $-23 \leq l \leq 23$   |                             |
| Reflections collected                | 17153  |                             |
| Data / restraints / parameters       | 6979 / 9 / 431   |                             |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.015  |                             |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0517$ $wR2 = 0.1352$   |                             |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0748$ $wR2 = 0.1533$   |                             |
| Largest diff. peak and hole          | 0.712 and -0.372 e. Å <sup>-3</sup>  |                             |

Crystal Structure 19:  $2_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_7$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (0.3  $\mu\text{mol}$ , 0.1 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (46.5  $\mu\text{mol}$ , 18 mg, 1 mL). After one week, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |  |                           |
|--------------------------------------|--|---------------------------|
| CCDC number                          | 719187   |                           |
| Internal identification code         | 1063, 1154   |                           |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{74} \text{N}_{24} \text{O}_7 \text{Cr}_2$ ; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_7$ |                           |
| Formula weight                       | 1275.37 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |                           |
| Temperature                          | 173(2) K   |                           |
| Wavelength                           | 0.71073 Å  |                           |
| Crystal system                       | Monoclinic   |                           |
| Space group                          | $P2_1/n$   |                           |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.1142(4)$ Å  | $\alpha = 90^\circ$       |
|                                      | $b = 21.4319(13)$ Å  | $\beta = 91.702(2)^\circ$ |
|                                      | $c = 20.9403(13)$ Å  | $\gamma = 90^\circ$       |
| Volume                               | $3191.4(3)$ Å <sup>3</sup>   |                           |
| Z                                    | 2  |                           |
| Density (calculated)                 | 1.327 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |                           |
| Absorption coefficient               | 0.409 $\text{mm}^{-1}$   |                           |
| F(000)                               | 1340   |                           |
| Crystal size                         | 0.15 x 0.05 x 0.05 $\text{mm}^3$   |                           |
| Theta range for data collection      | 2.14 to 27.00°   |                           |
| Index ranges                         | $-9 \leq h \leq 9$ $-27 \leq k \leq 22$ $-27 \leq l \leq 27$   |                           |
| Reflections collected                | 20747  |                           |
| Data / restraints / parameters       | 6630 / 8 / 421   |                           |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.042  |                           |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0631$ $wR2 = 0.1492$   |                           |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.1085$ $wR2 = 0.1825$   |                           |
| Largest diff. peak and hole          | 0.677 and -0.507 $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$  |                           |

### III.F $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks<sup>12</sup>

The  $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks family is defined by different ionic metal; M = Fe, Co or Cr. Starting from  $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>7</sub> (M = Fe, Co or Cr) networks, the presented compounds have been dehydrated as shown in reference 12.

#### III.F.1 Intramolecular bond angles

|                        | $2_3$ -[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> | $2_3$ -[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> | $2_3$ -[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> |
|------------------------|--|--|--|
| C-M-C (°)              | 88.0(1)                                    | 88.6(2)                                    | 83.3(1)                                    |
|                        | 88.5(1)                                    | 89.3(2)                                    | 88.1(1)                                    |
|                        | 88.8(1)                                    | 89.4(2)                                    | 88.5(1)                                    |
|                        | 91.5(1)                                    | 90.6(2)                                    | 89.4(1)                                    |
|                        | 92.4(1)                                    | 91.4(2)                                    | 91.3(1)                                    |
|                        | 93.6(1)                                    | 92.0(2)                                    | 91.9(1)                                    |
|                        | 95.4(1)                                    | 93.9(2)                                    | 94.7(1)                                    |
| M-C-N (°)              | 173.1(2)                                   | 173.0(4)                                   | 171.3(2)                                   |
|                        | 173.5(2)                                   | 173.9(4)                                   | 171.9(2)                                   |
|                        | 174.8(2)                                   | 175.3(4)                                   | 171.9(2)                                   |
|                        | 178.1(2)                                   | 177.2(4)                                   | 177.3(4)                                   |
|                        | 178.2(3)                                   | 177.5(4)                                   | 177.4(4)                                   |
|                        | 178.5(3)                                   | 178.4(4)                                   | 177.5(4)                                   |
| M-C <sub>cya</sub> (Å) | 1.938(4)                                   | 1.895(6)                                   | 2.073(3)                                   |
|                        | 1.946(4)                                   | 1.895(7)                                   | 2.079(3)                                   |
|                        | 1.947(3)                                   | 1.896(7)                                   | 2.079(3)                                   |
|                        | 1.949(3)                                   | 1.897(6)                                   | 2.079(4)                                   |
|                        | 1.950(4)                                   | 1.901(6)                                   | 2.082(3)                                   |
|                        | 1.951(4)                                   | 1.907(6)                                   | 2.085(3)                                   |
| C-N-C (°)              | 121.7(2)                                   | 121.4(4)                                   | 121.8(2)                                   |
|                        | 122.1(2)                                   | 121.6(4)                                   | 121.9(2)                                   |
|                        | 122.2(2)                                   | 121.6(4)                                   | 122.1(2)                                   |
|                        | 122.3(2)                                   | 122.2(4)                                   | 122.4(2)                                   |
|                        | 123.2(2)                                   | 122.5(4)                                   | 122.8(2)                                   |
|                        | 123.3(2)                                   | 122.7(4)                                   | 123.1(2)                                   |

Table 11 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $2_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks family.

<sup>12</sup> P. Dechambenoit, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 17106.

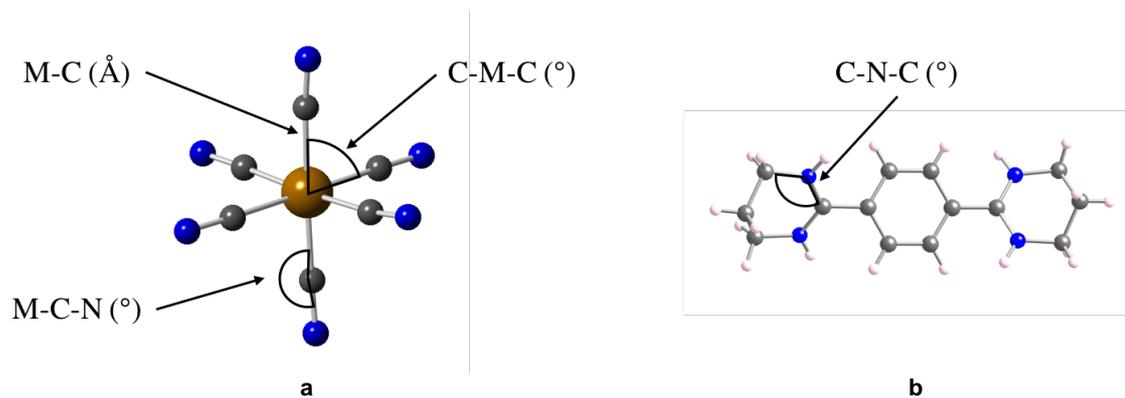


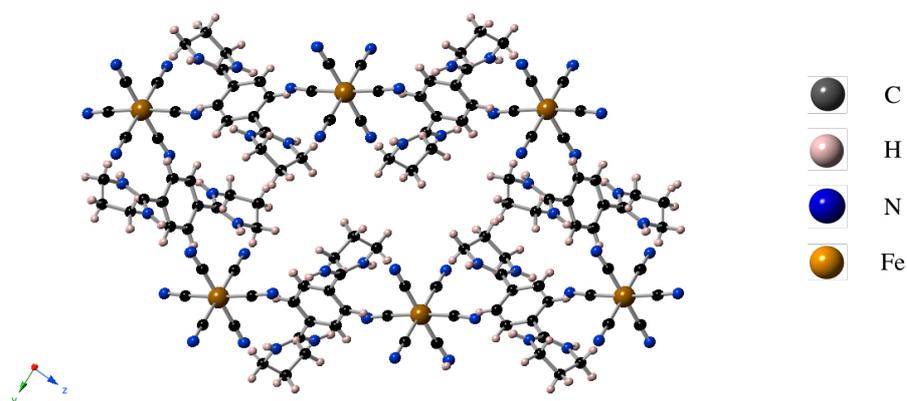
Figure 7 - Annexes: Tectons  $[M(CN)_6]^{3-}$  (a) and  $2^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

### III.F.2 Intermolecular bond lengths

|                              | $2_3-[Fe(CN)_6]_2$ | $2_3-[Co(CN)_6]_2$ | $2_3-[Cr(CN)_6]_2$ |
|------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $N_{ami}-(H)-N_{cya}$<br>(Å) | 2.861(5)           | 2.866(8)           | 2.859(5)           |
|                              | 2.874(5)           | 2.871(7)           | 2.865(4)           |
|                              | 2.880(5)           | 2.881(8)           | 2.880(6)           |
|                              | 2.897(4)           | 2.899(5)           | 2.882(4)           |
|                              | 2.901(3)           | 2.904(8)           | 2.898(5)           |
|                              | 2.937(4)           | 2.940(6)           | 2.900(5)           |

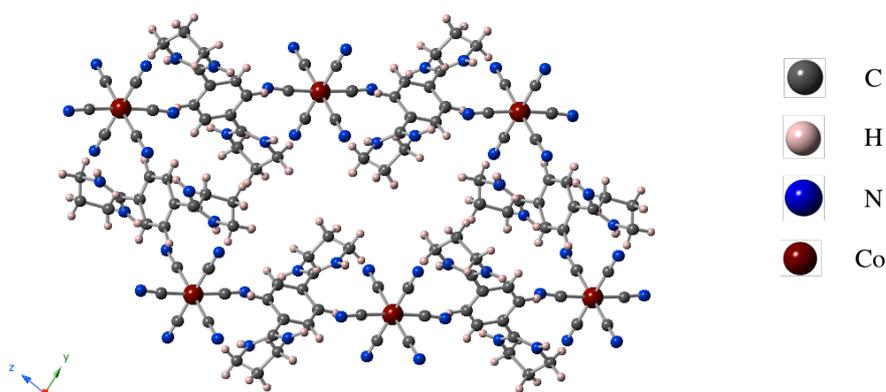
Table 12 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $2_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  networks family.

### III.F.3 Crystallographic data

Crystal Structure 20:  $2_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 

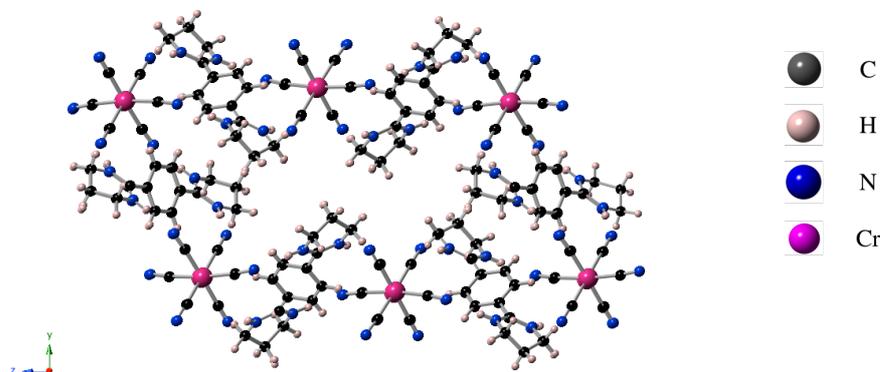
**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $2_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $2_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_7$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |  |   |
|--------------------------------------|--|---|
| CCDC number                          | 719190   |   |
| Internal identification code         | 990  |   |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{Fe}_2$ ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3$ |   |
| Formula weight                       | $1156.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |   |
| Temperature                          | 173(2) K   |   |
| Wavelength                           | 0.71073 Å  |   |
| Crystal system                       | Triclinic  |   |
| Space group                          | $P\bar{1}$   |   |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2138(6) \text{ Å}$<br>$b = 12.1706(11) \text{ Å}$<br>$c = 17.3090(16) \text{ Å}$  | $\alpha = 84.987(2)^\circ$<br>$\beta = 89.044(3)^\circ$<br>$\gamma = 83.821(2)^\circ$ |
| Volume                               | $1505.0(2) \text{ Å}^3$  |   |
| Z                                    | 1  |   |
| Density (calculated)                 | $1.277 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |   |
| Absorption coefficient               | $0.539 \text{ mm}^{-1}$  |   |
| F(000)                               | 604  |   |
| Crystal size                         | $0.10 \times 0.08 \times 0.06 \text{ mm}^3$  |   |
| Theta range for data collection      | 2.78 to $27^\circ$   |   |
| Index ranges                         | $-8 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 13$ $-22 \leq l \leq 21$   |   |
| Reflections collected                | 10289  |   |
| Data / restraints / parameters       | 6335 / 0 / 361   |   |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.283  |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0487$ $wR2 = 0.0656$   |   |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0930$ $wR2 = 0.0718$   |   |

Crystal Structure 21:  $2_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 

**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $2_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $2_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_7$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |   |   |
|--------------------------------------|---|---|
| CCDC number                          | 719192  |   |
| Internal identification code         | 950   |   |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{Co}_2$ ; $[\text{Co}(\text{CN})_6]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3$ |   |
| Formula weight                       | $1163.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |   |
| Temperature                          | 173(2) K  |   |
| Wavelength                           | $0.71073 \text{ \AA}$   |   |
| Crystal system                       | Triclinic   |   |
| Space group                          | $P\bar{1}$  |   |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2141(4) \text{ \AA}$<br>$b = 12.1497(8) \text{ \AA}$<br>$c = 17.2052(13) \text{ \AA}$  | $\alpha = 84.582(4)^\circ$<br>$\beta = 88.960(4)^\circ$<br>$\gamma = 84.052(4)^\circ$ |
| Volume                               | $1493.15(17) \text{ \AA}^3$   |   |
| Z                                    | 1   |   |
| Density (calculated)                 | $1.294 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |   |
| Absorption coefficient               | $0.613 \text{ mm}^{-1}$   |   |
| F(000)                               | 606   |   |
| Crystal size                         | $0.20 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$   |   |
| Theta range for data collection      | $2.79$ to $21.88^\circ$   |   |
| Index ranges                         | $-9 \leq h \leq 9$ $-15 \leq k \leq 15$ $-20 \leq l \leq 22$  |   |
| Reflections collected                | 6699  |   |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.013   |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0680$ $wR2 = 0.1604$  |   |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.1379$ $wR2 = 0.1918$  |   |

Crystal Structure 22:  $2_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ 

**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $2_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $2_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_7$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |   |  |
|--------------------------------------|---|--|
| CCDC number                          | 719191  |  |
| Internal identification code         | 1028  |  |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{Cr}_2$ ; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4)^{2+}]_3$ |  |
| Formula weight                       | $1149.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |  |
| Temperature                          | 173(2) K  |  |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |  |
| Crystal system                       | Monoclinic  |  |
| Space group                          | $P2_1/c$  |  |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2563(3) \text{ Å}$<br>$b = 20.5934(9) \text{ Å}$<br>$c = 21.5442(9) \text{ Å}$   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 106.777(3)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | $3082.4(2) \text{ Å}^3$   |  |
| Z                                    | 2   |  |
| Density (calculated)                 | $1.238 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |  |
| Absorption coefficient               | $0.408 \text{ mm}^{-1}$   |  |
| F(000)                               | 1200  |  |
| Crystal size                         | $0.10 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$   |  |
| Theta range for data collection      | 2.21 to $29.16^\circ$   |  |
| Index ranges                         | $-10 \leq h \leq 10$ $-29 \leq k \leq 28$ $-23 \leq l \leq 30$  |  |
| Reflections collected                | 8424  |  |
| Data / restraints / parameters       | 4778 / 0 / 361  |  |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.027   |  |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0576$ $wR2 = 0.1329$  |  |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.1183$ $wR2 = 0.1578$  |  |

### III.G $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ networks<sup>12</sup>

The  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$  networks family is defined by different ionic metal; M = Fe, Co or Cr.

#### III.G.1 Intramolecular bond lengths and angles

|                        | $3_3\text{-[Fe}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ | $3_3\text{-[Co}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ | $3_3\text{-[Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ |
|------------------------|---|---|---|
| C-M-C (°)              | 83.76(13)   | 84.84(11)   | 83.52(8)  |
|                        | 87.71(13)   | 88.41(12)   | 87.71(8)  |
|                        | 89.70(13)   | 89.86(12)   | 89.99(8)  |
|                        | 89.98(13)   | 90.48(12)   | 90.49(8)  |
|                        | 91.18(13)   | 90.78(12)   | 91.44(8)  |
|                        | 94.37(12)   | 91.41(12)   | 93.80(8)  |
|                        | 95.57(13)   | 93.61(11)   | 93.97(8)  |
| M-C-N (°)              | 173.5(3)  | 173.6(2)  | 171.6(2)  |
|                        | 174.4(3)  | 174.7(3)  | 172.4(2)  |
|                        | 174.8(3)  | 175.1(3)  | 172.6(2)  |
|                        | 176.3(3)  | 176.2(2)  | 175.8(2)  |
|                        | 178.1(3)  | 178.4(3)  | 176.8(2)  |
|                        | 178.8(3)  | 178.6(3)  | 178.0(2)  |
| M-C <sub>cya</sub> (Å) | 1.936(3)  | 1.895(4)  | 2.069(3)  |
|                        | 1.939(4)  | 1.899(6)  | 2.073(2)  |
|                        | 1.941(3)  | 1.903(4)  | 2.074(2)  |
|                        | 1.943(3)  | 1.905(4)  | 2.075(2)  |
|                        | 1.945(3)  | 1.909(4)  | 2.076(3)  |
|                        | 1.954(4)  | 1.910(6)  | 2.076(2)  |
| C-N-C (°)              | 121.3(3)  | 121.7(2)  | 122.2(2)  |
|                        | 121.9(2)  | 121.9(2)  | 122.4(2)  |
|                        | 122.6(2)  | 122.1(3)  | 122.5(2)  |
|                        | 122.6(3)  | 122.1(3)  | 122.7(2)  |
|                        | 122.6(3)  | 122.7(2)  | 123.0(2)  |
|                        | 122.7(2)  | 123.3(2)  | 123.1(2)  |

Table 13 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $3_3\text{-[M}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$  networks family.

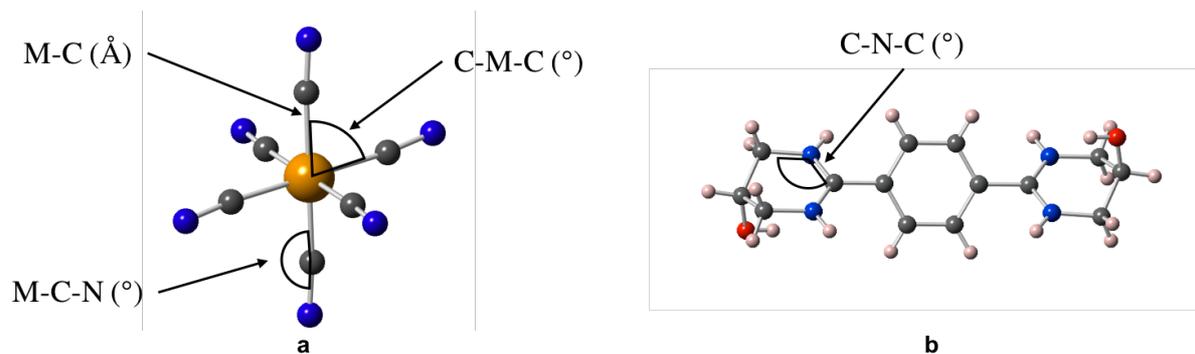


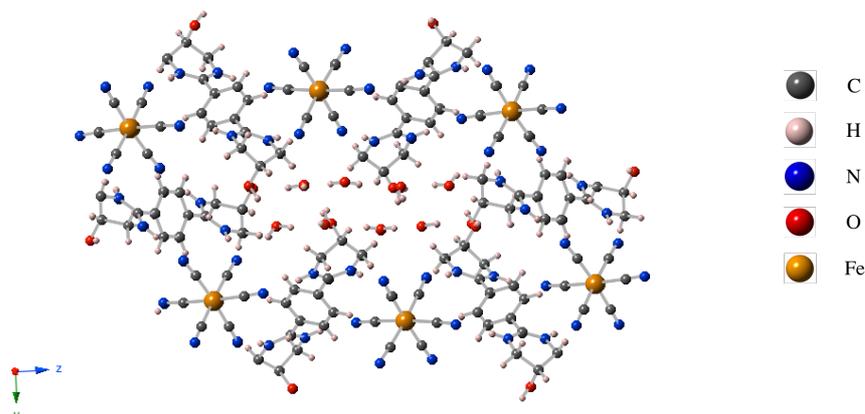
Figure 8 - Annexes: Tectons  $[M(CN)_6]^{3-}$  (a) and  $3^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

### III.G.2 Intermolecular bond lengths and angles

|                           | $3_3-[Fe(CN)_6]_2-(H_2O)_8$ | $3_3-[Co(CN)_6]_2-(H_2O)_8$ | $3_3-[Cr(CN)_6]_2-(H_2O)_8$ |
|---------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $N_{ami}-(H)-N_{cya}$ (Å) | 2.870(4)                    | 2.886(3)                    | 2.850(2)                    |
|                           | 2.883(4)                    | 2.890(4)                    | 2.875(2)                    |
|                           | 2.926(4)                    | 2.940(3)                    | 2.913(3)                    |
|                           | 2.937(4)                    | 2.949(9)                    | 2.923(2)                    |
|                           | 2.945(5)                    | 2.951(4)                    | 2.935(4)                    |
|                           | 2.949(5)                    | 2.954(9)                    | 2.958(3)                    |
| $O_{hyd}-(H)-O_{hyd}$ (Å) | 2.828(3)                    | 2.834(1)                    | 2.825(2)                    |
| $O_{hyd}-(H)-O_{wat}$ (Å) | 2.658(4)                    | 2.661(3)                    | 2.671(3)                    |
|                           | 2.688(4)                    | 2.663(4)                    | 2.725(3)                    |
|                           | 2.731(5)                    | 2.710(4)                    | 2.757(2)                    |
|                           | 2.742(2)                    | 2.745(3)                    | 2.768(3)                    |
| $O_{wat}-(H)-O_{wat}$ (Å) | 2.698(5)                    | 2.722(5)                    | 2.686(5)                    |
|                           | 2.734(8)                    | 2.726(6)                    | 2.689(3)                    |

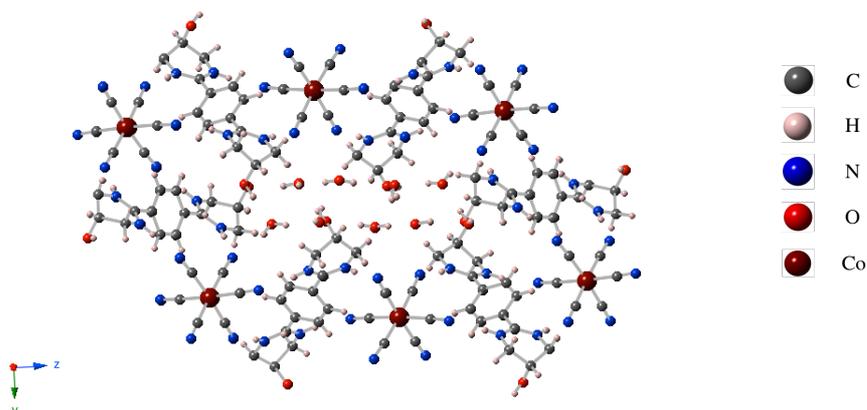
Table 14 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $3_3-[M^{III}(CN)_6]_2-(H_2O)_8$  networks family.

### III.G.3 Crystallographic data

Crystal Structure 23:  $3_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ 

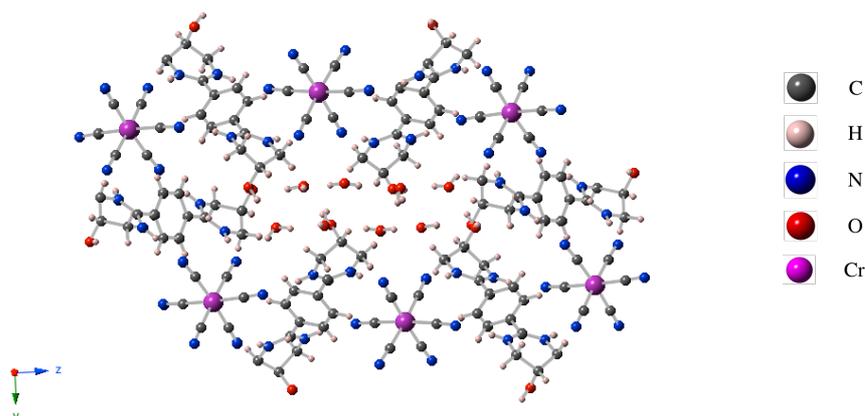
**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1.2 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC}_3\text{OH}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (4.7  $\mu\text{mol}$ , 1.8 mg, 1 mL). After 4 hours, yellow, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |                           |
|--------------------------------------|---|---------------------------|
| CCDC number                          | 719193  |                           |
| Internal identification code         | 724   |                           |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{76} \text{N}_{24} \text{O}_{14} \text{Fe}_2$ ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_8$ |                           |
| Formula weight                       | 1397.09 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |                           |
| Temperature                          | 173(2) K  |                           |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |                           |
| Crystal system                       | Monoclinic  |                           |
| Space group                          | $P2_1/n$  |                           |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.0978(5)$ Å   | $\alpha = 90^\circ$       |
|                                      | $b = 22.2254(16)$ Å   | $\beta = 92.363(3)^\circ$ |
|                                      | $c = 20.6357(12)$ Å   | $\gamma = 90^\circ$       |
| Volume                               | $3252.5(4)$ Å <sup>3</sup>  |                           |
| Z                                    | 2   |                           |
| Density (calculated)                 | 1.427 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |                           |
| Absorption coefficient               | 0.527 $\text{mm}^{-1}$  |                           |
| F(000)                               | 1464  |                           |
| Crystal size                         | 0.10 x 0.06 x 0.05 $\text{mm}^3$  |                           |
| Theta range for data collection      | 1.35 to 27.51°  |                           |
| Index ranges                         | $-8 \leq h \leq 9$ $-28 \leq k \leq 26$ $-26 \leq l \leq 20$  |                           |
| Reflections collected                | 19396   |                           |
| Data / restraints / parameters       | 7407 / 10 / 452   |                           |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.022   |                           |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0503$ $wR2 = 0.1314$  |                           |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0944$ $wR2 = 0.1601$  |                           |

Crystal Structure 24:  $3_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1.2 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC}_3\text{OH}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (4.7  $\mu\text{mol}$ , 1.8 mg, 1 mL). After 4 hours, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |                           |
|--------------------------------------|---|---------------------------|
| CCDC number                          | 719194  |                           |
| Internal identification code         | 718   |                           |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{76} \text{N}_{24} \text{O}_{14} \text{Co}_2$ ; $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_8$ |                           |
| Formula weight                       | 1403.25 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |                           |
| Temperature                          | 173(2) K  |                           |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |                           |
| Crystal system                       | Monoclinic  |                           |
| Space group                          | $P2_1/n$  |                           |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.1180(10)$ Å  | $\alpha = 90^\circ$       |
|                                      | $b = 22.252(4)$ Å   | $\beta = 92.239(6)^\circ$ |
|                                      | $c = 20.508(4)$ Å   | $\gamma = 90^\circ$       |
| Volume                               | $3245.8(10)$ Å <sup>3</sup>   |                           |
| Z                                    | 2   |                           |
| Density (calculated)                 | 1.436 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |                           |
| Absorption coefficient               | 0.592 $\text{mm}^{-1}$  |                           |
| F(000)                               | 1468  |                           |
| Crystal size                         | 0.10 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>  |                           |
| Theta range for data collection      | 2.08 to 28.50°  |                           |
| Index ranges                         | $-9 \leq h \leq 9$ $-29 \leq k \leq 29$ $-27 \leq l \leq 16$  |                           |
| Reflections collected                | 21137   |                           |
| Data / restraints / parameters       | 8056 / 9 / 452  |                           |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.012   |                           |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0513$ $wR2 = 0.1191$  |                           |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.1019$ $wR2 = 0.1376$  |                           |

Crystal Structure 25:  $3_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-(H}_2\text{O)}_8$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of an aqueous solution of  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}[\text{K}^+]_3$  (3.6  $\mu\text{mol}$ , 1.2 mg, 1 mL) into an aqueous solution of  $[\text{BADbenzC3OH}^{2+}][\text{Cl}^-]_2$  (4.7  $\mu\text{mol}$ , 1.8 mg, 1 mL). After 4 hours, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |                             |
|--------------------------------------|---|-----------------------------|
| CCDC number                          | 719195  |                             |
| Internal identification code         | 563   |                             |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{76} \text{N}_{24} \text{O}_{14} \text{Cr}_2$ ; $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3[\text{H}_2\text{O}]_8$ |                             |
| Formula weight                       | 1389.39 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |                             |
| Temperature                          | 173(2) K  |                             |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |                             |
| Crystal system                       | Monoclinic  |                             |
| Space group                          | $P2_1/n$  |                             |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.1190(2)$ Å   | $\alpha = 90^\circ$         |
|                                      | $b = 22.3250(6)$ Å  | $\beta = 92.8190(17)^\circ$ |
|                                      | $c = 21.0110(6)$ Å  | $\gamma = 90^\circ$         |
| Volume                               | $3335.27(16)$ Å <sup>3</sup>  |                             |
| Z                                    | 2   |                             |
| Density (calculated)                 | 1.383 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |                             |
| Absorption coefficient               | 0.405 $\text{mm}^{-1}$  |                             |
| F(000)                               | 1456  |                             |
| Crystal size                         | 0.15 x 0.05 x 0.05 $\text{mm}^3$  |                             |
| Theta range for data collection      | 2.07 to 30.05°  |                             |
| Index ranges                         | $-10 \leq h \leq 10$ $-31 \leq k \leq 28$ $-29 \leq l \leq 29$  |                             |
| Reflections collected                | 17231   |                             |
| Data / restraints / parameters       | 9727 / 7 / 452  |                             |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.028   |                             |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0549$ $wR2 = 0.1138$  |                             |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.1010$ $wR2 = 0.1299$  |                             |

### III.H $3_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks<sup>12</sup>

The  $3_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks family is defined by different ionic metal; M = Fe, Co or Cr. The presented compounds have been dehydrated starting from  $3_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub> networks as shown in the reference 12.

#### III.H.1 Intramolecular bond lengths and angles

|                        | $3_3$ -[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> | $3_3$ -[Co(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> | $3_3$ -[Cr(CN) <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> |
|------------------------|--|--|--|
| C-M-C (°)              | 83.3(4)                                    | 85.64(9)                                   | 82.7(3)                                    |
|                        | 87.8(4)                                    | 88.70(9)                                   | 87.5(3)                                    |
|                        | 88.2(4)                                    | 88.86(9)                                   | 88.1(3)                                    |
|                        | 89.0(4)                                    | 89.81(9)                                   | 89.7(3)                                    |
|                        | 91.6(4)                                    | 90.60(9)                                   | 92.1(3)                                    |
|                        | 97.0(4)                                    | 95.81(9)                                   | 97.3(3)                                    |
|                        | 98.1(4)                                    | 95.63(3)                                   | 97.3(3)                                    |
| M-C-N (°)              | 172.5(9)                                   | 170.9(2)                                   | 168.1(7)                                   |
|                        | 172.6(9)                                   | 172.8(2)                                   | 169.5(7)                                   |
|                        | 175.2(10)                                  | 175.9(2)                                   | 173.3(7)                                   |
|                        | 176.3(10)                                  | 177.1(2)                                   | 174.5(8)                                   |
|                        | 177.4(10)                                  | 177.4(2)                                   | 176.4(7)                                   |
|                        | 177.5(10)                                  | 178.4(2)                                   | 177.5(7)                                   |
| M-C <sub>cya</sub> (Å) | 1.919(2)                                   | 1.887(2)                                   | 2.058(9)                                   |
|                        | 1.920(12)                                  | 1.892(2)                                   | 2.061(9)                                   |
|                        | 1.925(11)                                  | 1.904(3)                                   | 2.079(7)                                   |
|                        | 1.943(12)                                  | 1.906(3)                                   | 2.089(8)                                   |
|                        | 1.952(11)                                  | 1.906(3)                                   | 2.105(9)                                   |
|                        | 1.958(11)                                  | 1.912(2)                                   | 2.119(9)                                   |
| C-N-C (°)              | 121.3(9)                                   | 121.0(2)                                   | 119.9(7)                                   |
|                        | 122.4(9)                                   | 121.7(2)                                   | 120.6(6)                                   |
|                        | 122.7(9)                                   | 122.6(2)                                   | 123.3(6)                                   |
|                        | 123.3(9)                                   | 123.0(2)                                   | 123.3(6)                                   |
|                        | 123.4(9)                                   | 123.5(2)                                   | 123.6(7)                                   |
|                        | 124.2(9)                                   | 123.6(2)                                   | 123.8(7)                                   |

Table 15 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the  $3_3$ -[M<sup>III</sup>(CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> networks family.

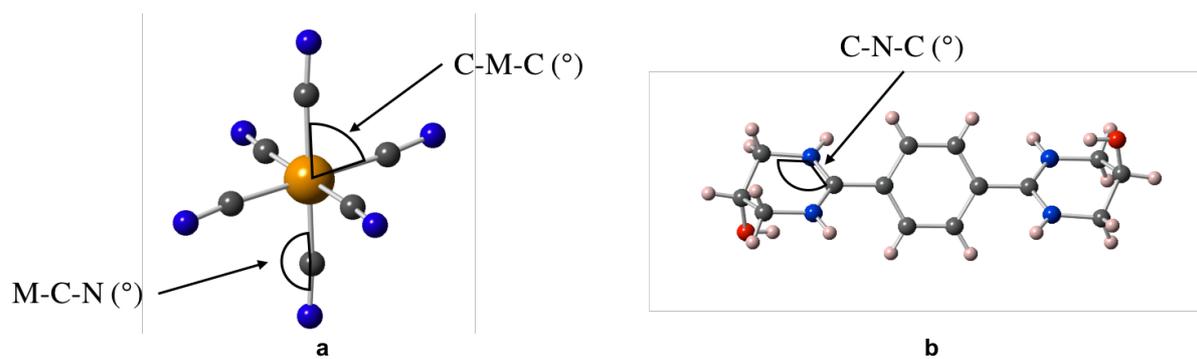


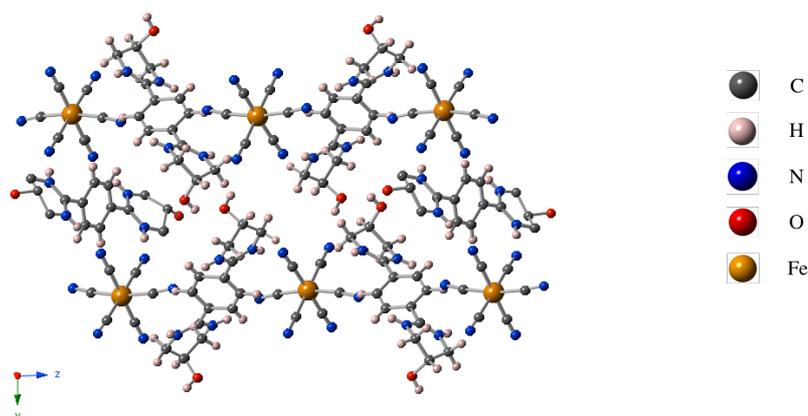
Figure 9 - Annexes: Tectons  $[M(CN)_6]^{3-}$  (a) and  $3^{2+}$  (b) with their characteristic lengths and angles.

### III.H.2 Intermolecular bond lengths and angles

|                           | $3_3-[Fe(CN)_6]_2$ | $3_3-[Co(CN)_6]_2$ | $3_3-[Cr(CN)_6]_2$ |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $N_{ami-(H)}-N_{cya}$ (Å) | 2.794(13)          | 2.806(3)           | 2.807(9)           |
|                           | 2.842(13)          | 2.851(3)           | 2.808(10)          |
|                           | 2.850(11)          | 2.883(4)           | 2.848(11)          |

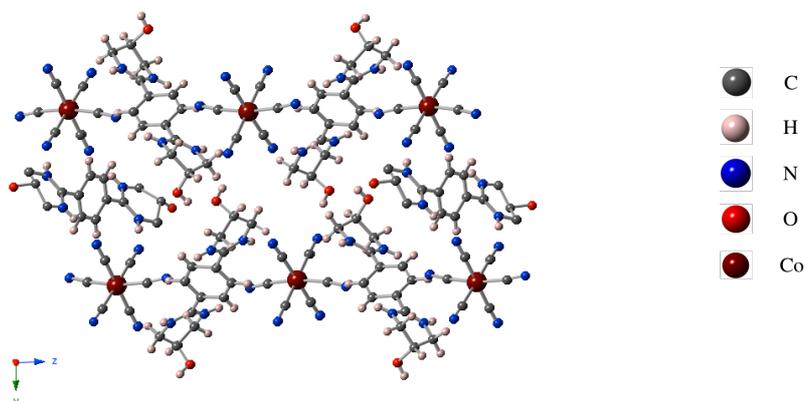
Table 16 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the  $3_3-[M^{III}(CN)_6]_2$  networks family.

### III.H.3 Crystallographic data

Crystal Structure 26:  $3_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 

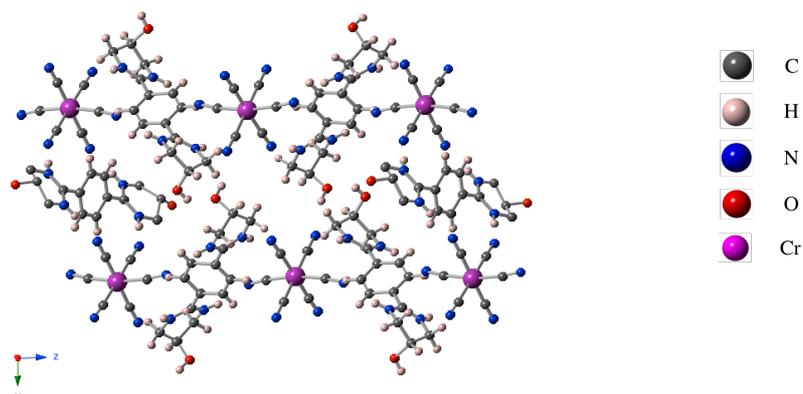
**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $3_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $3_3\text{-}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_8$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |  |   |
|--------------------------------------|--|---|
| CCDC number                          | 719189   |   |
| Internal identification code         | 934  |   |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{O}_6 \text{Fe}_2$ ; $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3$ |   |
| Formula weight                       | $1252.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |   |
| Temperature                          | 173(2) K   |   |
| Wavelength                           | $0.71073 \text{ \AA}$  |   |
| Crystal system                       | Monoclinic   |   |
| Space group                          | $P2_1/n$   |   |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2655(10) \text{ \AA}$<br>$b = 19.6845(18) \text{ \AA}$<br>$c = 20.427(3) \text{ \AA}$   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 93.837(7)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | $2914.9(7) \text{ \AA}^3$  |   |
| Z                                    | 4  |   |
| Density (calculated)                 | $1.428 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |   |
| Absorption coefficient               | $0.570 \text{ mm}^{-1}$  |   |
| F(000)                               | 1304   |   |
| Crystal size                         | $0.10 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$  |   |
| Theta range for data collection      | $1.44$ to $27.00^\circ$  |   |
| Index ranges                         | $-6 \leq h \leq 9$ $-19 \leq k \leq 25$ $-26 \leq l \leq 25$   |   |
| Reflections collected                | 13916  |   |
| Data / restraints / parameters       | 6294 / 0 / 376   |   |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.055  |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.1084$ $wR2 = 0.2008$   |   |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.3045$ $wR2 = 0.2797$   |   |

Crystal Structure 27:  $3_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ 

**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $3_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $3_3\text{-}[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_8$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |   |   |
|--------------------------------------|---|---|
| CCDC number                          | 719192  |   |
| Internal identification code         | 834   |   |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{O}_6 \text{Co}_2$ ; $[\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3$ |   |
| Formula weight                       | $1259.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |   |
| Temperature                          | 173(2) K  |   |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |   |
| Crystal system                       | Monoclinic  |   |
| Space group                          | $P2_1/n$  |   |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2886(2) \text{ Å}$<br>$b = 19.5917(5) \text{ Å}$<br>$c = 20.3127(5) \text{ Å}$   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 93.611(2)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | $2894.81(13) \text{ Å}^3$   |   |
| Z                                    | 4   |   |
| Density (calculated)                 | $1.445 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |   |
| Absorption coefficient               | $0.646 \text{ mm}^{-1}$   |   |
| F(000)                               | 1308  |   |
| Crystal size                         | $0.10 \times 0.06 \times 0.05 \text{ mm}^3$   |   |
| Theta range for data collection      | $2.01$ to $30.11^\circ$   |   |
| Index ranges                         | $-10 \leq h \leq 10$ $-27 \leq k \leq 24$ $-28 \leq l \leq 28$  |   |
| Reflections collected                | 59518   |   |
| Data / restraints / parameters       | 8524 / 0 / 394  |   |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.042   |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0443$ $wR2 = 0.1118$  |   |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0846$ $wR2 = 0.1286$  |   |

Crystal Structure 28:  $\mathbf{3}_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$ 

**Crystallization:** Millimetric crystals of dehydrated  $\mathbf{3}_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2$  were obtained starting from  $\mathbf{3}_3\text{-}[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2\text{-}(\text{H}_2\text{O})_8$  crystals, by a heating treatment on ATG. The dehydration occurs between 25 and 100 °C under  $\text{N}_2$  flux ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and with a  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  heating program.

|                                      |   |   |
|--------------------------------------|---|---|
| CCDC number                          | 719188  |   |
| Internal identification code         | 937   |   |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{54} \text{H}_{60} \text{N}_{24} \text{O}_6 \text{Cr}_2$ ; $[\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}]_2[(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2)^{2+}]_3$ |   |
| Formula weight                       | $1245.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |   |
| Temperature                          | 173(2) K  |   |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |   |
| Crystal system                       | Monoclinic  |   |
| Space group                          | $P2_1/n$  |   |
| Unit cell dimensions                 | $a = 7.2526(9) \text{ Å}$<br>$b = 19.894(3) \text{ Å}$<br>$c = 20.773(3) \text{ Å}$   | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 93.909(4)^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | $2990.2(7) \text{ Å}^3$   |   |
| Z                                    | 4   |   |
| Density (calculated)                 | $1.383 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |   |
| Absorption coefficient               | $0.434 \text{ mm}^{-1}$   |   |
| F(000)                               | 1296  |   |
| Crystal size                         | $0.15 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$   |   |
| Theta range for data collection      | $1.97$ to $27.55^\circ$   |   |
| Index ranges                         | $-9 \leq h \leq 9$ $-19 \leq k \leq 25$ $-26 \leq l \leq 26$  |   |
| Reflections collected                | 18562   |   |
| Data / restraints / parameters       | 6852 / 0 / 364  |   |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.020   |   |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0731$ $wR2 = 0.1377$  |   |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.2541$ $wR2 = 0.2139$  |   |

### III.I 4-M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>0/1</sub> networks<sup>13</sup>

The 4-M<sup>II</sup>X<sub>2</sub>-(H<sub>2</sub>O)<sub>0/1</sub> networks family is defined by different ionic metal; M = Co or Zn and different halogen X = Cl or Br.

#### III.I.1 Intramolecular bond lengths and angles

|            | 4-ZnCl <sub>2</sub> | 4-CoCl <sub>2</sub> | 4-CoCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O | 4-CoBr <sub>2</sub> |
|------------|---------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------|
| Pt-C (Å)   | 1.995(4)            | 1.994(3)            | 1.993(5)                              | 2.005(4)            |
|            | 2.013(4)            | 2.004(3)            | 1.995(5)                              | 2.007(3)            |
| Pt-P (Å)   | 2.3127(9)           | 2.3102(6)           | 2.295(1)                              | 2.3003(8)           |
|            | 2.3003(9)           | 2.2962(7)           | 2.298(1)                              | 2.3116(8)           |
| P-Pt-C (°) | 86.09(11)           | 86.13(8)            | 86.71(13)                             | 86.17(10)           |
| Pt-C≡C (°) | 176.6(3)            | 176.4(2)            | 175.1(4)                              | 176.7(3)            |
|            | 178.8(3)            | 179.0(2)            | 176.0(5)                              | 178.2(3)            |
| C≡C-C (°)  | 174.1(4)            | 173.6(3)            | 174.0(5)                              | 174.1(4)            |
|            | 176.7(4)            | 176.8(3)            | 174.7(5)                              | 176.4(4)            |
| M-X (Å)    | 2.2062(12)          | 2.2188(9)           | 2.215(2)                              | 2.3509(6)           |
|            | 2.2139(12)          | 2.2275(10)          | 2.219(2)                              | 2.3708(6)           |
| X-M-X (°)  | 122.77(5)           | 120.36(4)           | 115.70(7)                             | 118.84(3)           |

Table 17 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the 4-MX<sub>2</sub> networks family.

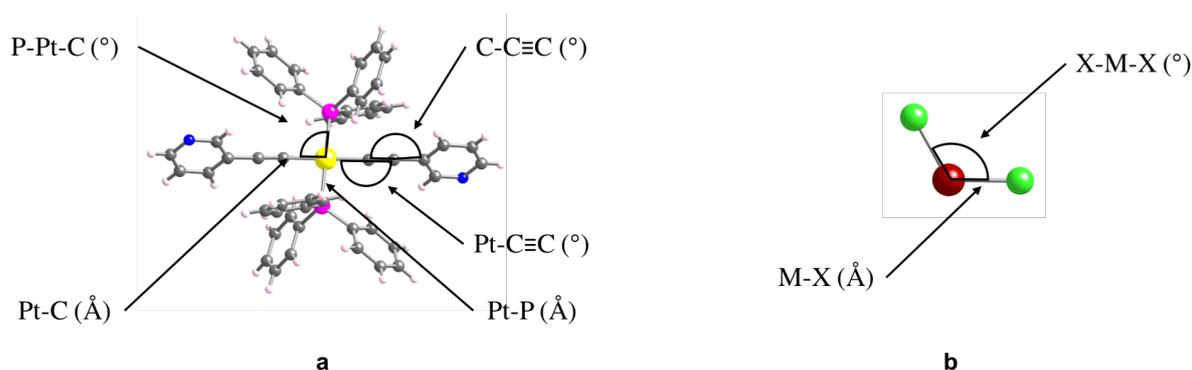


Figure 10 - Annexes: Tectons 4 (a) and MX<sub>2</sub> (b) with their characteristic lengths and angles.

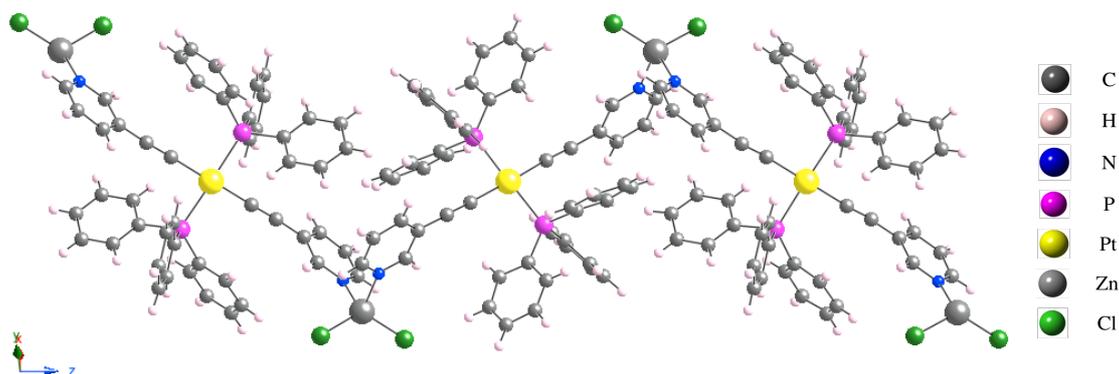
<sup>13</sup> F. Zhang, C. R. R. Adolf, N. Zigon, S. Ferlay, N. Kyritsakas, and M. W. Hosseini, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 3587.

## III.I.2 Intermolecular bond lengths and angles

|           | <b>4-ZnCl<sub>2</sub></b> | <b>4-CoCl<sub>2</sub></b> | <b>4-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O</b> | <b>4-CoBr<sub>2</sub></b> |
|-----------|---------------------------|---------------------------|--|---------------------------|
| M-N (Å)   | 2.058(3)                  | 2.034(2)                  | 2.017(5)                                 | 2.034(3)                  |
|           | 2.076(3)                  | 2.052(2)                  | 2.028(5)                                 | 2.048(3)                  |
| N-M-N (°) | 95.11(13)                 | 96.83(9)                  | 101.27(19)                               | 97.56(13)                 |
| N-M-X (°) | 107.09(10)                | 107.72(7)                 | 108.41(13)                               | 108.43(9)                 |
|           | 110.86(9)                 | 111.33(7)                 | 111.12(13)                               | 111.65(8)                 |

Table 18 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the 4-MX<sub>2</sub> networks family.

## III.I.3 Crystallographic data

Crystal Structure 29: 4-ZnCl<sub>2</sub>

**Crystallization:** Liquid diffusion of ZnCl<sub>2</sub> (37 μmol, 5 mg) dissolved in MeOH (1 mL) into a solution of **4** (1.62 μmol, 8 mg) dissolved in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL). After two weeks, colourless, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                  |
|-----------------------------------|---|------------------|
| CCDC number                       | 1508103   |                  |
| Internal identification code      | 3205  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Zn Pt; [ZnCl <sub>2</sub> ][C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt] |                  |
| Formula weight                    | 1060.12 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K  |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                  |
| Crystal system                    | Triclinic   |                  |
| Space group                       | <i>P</i> -1   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5502(4) Å   | α = 95.2473(10)° |
|                                   | b = 9.6247(4) Å   | β = 91.6860(10)° |
|                                   | c = 24.0632(8) Å  | γ = 98.5240(11)° |
| Volume                            | 2176.16(15) Å <sup>3</sup>  |                  |
| Z                                 | 2   |                  |
| Density (calculated)              | 1.618 g.cm <sup>-3</sup>  |                  |
| Absorption coefficient            | 3.995 mm <sup>-1</sup>  |                  |
| F(000)                            | 1048  |                  |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.060 x 0.070 mm <sup>3</sup>   |                  |
| Theta range for data collection   | 2.15 to 30.06°  |                  |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 13 -32 ≤ l ≤ 19  |                  |
| Reflections collected             | 20373   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 11327 / 0 / 526   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.025   |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0363 wR2 = 0.0797  |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0509 wR2 = 0.0850  |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.072 and -1.188 e. Å <sup>-3</sup>   |                  |

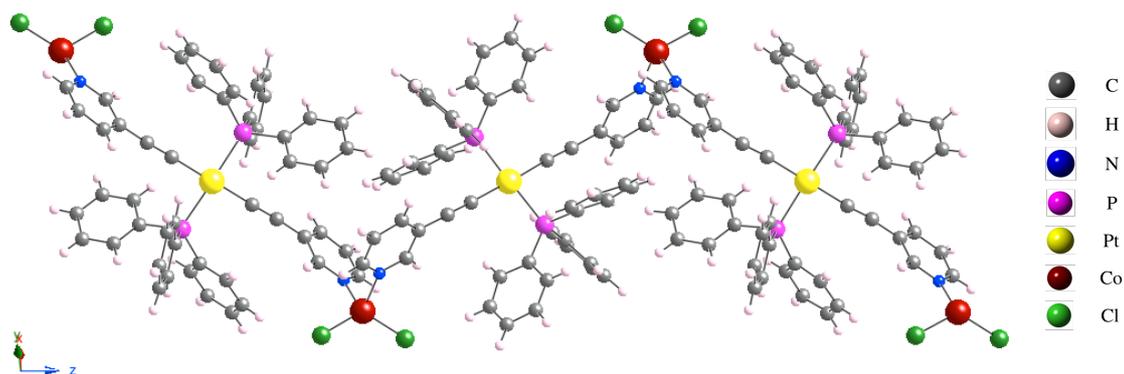
Due to the presence of polymorphic networks for the combination of the tecton **4** and  $\text{CoCl}_2$ , different crystallization conditions have been used. In the different cases, the used concentrations are  $2 \text{ mg.mL}^{-1}$  for **4** and  $5 \text{ mg.mL}^{-1}$  for  $\text{CoCl}_2$ . The only modified parameter is the nature of solvents.

The results are as described here after:

By dissolving **4** in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  in EtOH: the preparation of polymorphs is observed.

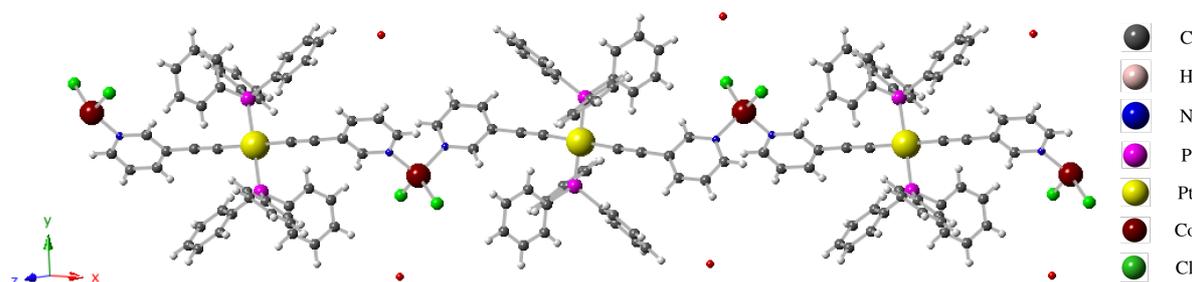
By dissolving **4** in  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  in MeOH: only the zigzag network is observed.

By dissolving **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{CoCl}_2$  in EtOH: only the linear network is observed.

Crystal Structure 30: **4**-CoCl<sub>2</sub>

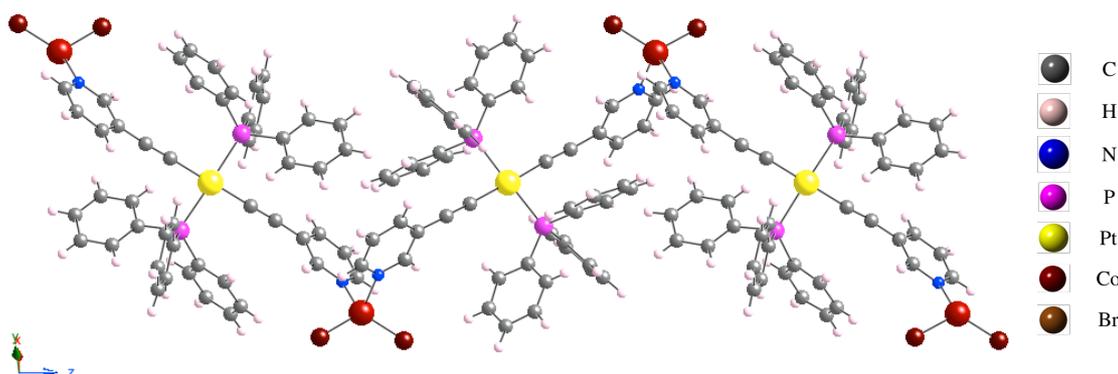
**Crystallization:** Liquid diffusion of CoCl<sub>2</sub> (38 μmol, 5 mg) dissolved in MeOH (1 mL) into a solution of **4** (1.62 μmol, 8 mg) dissolved in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL). After two weeks, blue, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                  |
|-----------------------------------|---|------------------|
| CCDC number                       | 1508104   |                  |
| Internal identification code      | 3159  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Co Pt; [CoCl <sub>2</sub> ][C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt] |                  |
| Formula weight                    | 1053.68 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K  |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                  |
| Crystal system                    | Triclinic   |                  |
| Space group                       | <i>P</i> -1   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5376(4) Å   | α = 95.2427(18)° |
|                                   | b = 9.6186(4) Å   | β = 91.7776(18)° |
|                                   | c = 24.0705(11) Å   | γ = 98.5725(18)° |
| Volume                            | 2172.15(16) Å <sup>3</sup>  |                  |
| Z                                 | 2   |                  |
| Density (calculated)              | 1.611 g.cm <sup>-3</sup>  |                  |
| Absorption coefficient            | 3.833 mm <sup>-1</sup>  |                  |
| F(000)                            | 1042  |                  |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>   |                  |
| Theta range for data collection   | 2.15 to 30.17°  |                  |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 12 -12 ≤ k ≤ 13 -33 ≤ l ≤ 32  |                  |
| Reflections collected             | 62688   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 11597 / 0 / 526   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.036   |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0290 wR2 = 0.0550  |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0455 wR2 = 0.0597  |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.036 and -0.868 e. Å <sup>-3</sup>   |                  |

Crystal Structure 31: **4**-CoCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

**Crystallization:** Liquid diffusion of CoCl<sub>2</sub> (38 μmol, 5 mg) dissolved in EtOH (1 mL) into a solution of **4** (1.62 μmol, 8 mg) dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL). After two weeks, clear blue, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                |
|-----------------------------------|---|----------------|
| CCDC number                       | -   |                |
| Internal identification code      | 3751  |                |
| Empirical formula                 | C <sub>50</sub> H <sub>40</sub> N <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Co Pt; [CoCl <sub>2</sub> ][C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt][H <sub>2</sub> O] |                |
| Formula weight                    | 1071.70 g.mol <sup>-1</sup>   |                |
| Temperature                       | 173(2) K  |                |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                |
| Crystal system                    | Monoclinic  |                |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /c  |                |
| Unit cell dimensions              | a = 13.1360(7) Å  | α = 90°        |
|                                   | b = 24.1095(10) Å   | β = 95.944(2)° |
|                                   | c = 15.3736(7) Å  | γ = 90°        |
| Volume                            | 4842.7(4) Å <sup>3</sup>  |                |
| Z                                 | 4   |                |
| Density (calculated)              | 1.470 g.cm <sup>-3</sup>  |                |
| Absorption coefficient            | 3.441 mm <sup>-1</sup>  |                |
| F(000)                            | 2124  |                |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>   |                |
| Theta range for data collection   | 1.56 to 30.10°  |                |
| Index ranges                      |   |                |
| Reflections collected             | 14208   |                |
| Data / restraints / parameters    | 14208 / 0 / 532   |                |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.015   |                |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0528 wR2 = 0.1309  |                |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0819 wR2 = 0.1439  |                |
| Largest diff. peak and hole       | 3.479 and -1.451 e. Å <sup>-3</sup>   |                |

Crystal Structure 32: **4-CoBr<sub>2</sub>**

**Crystallization:** Liquid diffusion of CoBr<sub>2</sub> (37 μmol, 5 mg) dissolved in MeOH (1 mL) into a solution of **4** (1.62 μmol, 8 mg) dissolved in C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL). After two weeks, deep blue, rod type millimetric crystals were obtained.

|                                   |   |                  |
|-----------------------------------|---|------------------|
| CCDC number                       | 1508102   |                  |
| Internal identification code      | 3195  |                  |
| Empirical formula                 | C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Co Pt; [CoBr <sub>2</sub> ][C <sub>50</sub> H <sub>38</sub> N <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt] |                  |
| Formula weight                    | 1142.60 g.mol <sup>-1</sup>   |                  |
| Temperature                       | 173(2) K  |                  |
| Wavelength                        | 0.71073 Å   |                  |
| Crystal system                    | Triclinic   |                  |
| Space group                       | <i>P</i> -1   |                  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5894(3) Å   | α = 95.1270(10)° |
|                                   | b = 9.6957(4) Å   | β = 91.4850(10)° |
|                                   | c = 24.1720(9) Å  | γ = 98.3100(11)° |
| Volume                            | 2213.20(14) Å <sup>3</sup>  |                  |
| Z                                 | 2   |                  |
| Density (calculated)              | 1.715 g.cm <sup>-3</sup>  |                  |
| Absorption coefficient            | 5.446 mm <sup>-1</sup>  |                  |
| F(000)                            | 1114  |                  |
| Crystal size                      | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>   |                  |
| Theta range for data collection   | 2.13 to 30.14°  |                  |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 13 -13 ≤ k ≤ 12 -34 ≤ l ≤ 34  |                  |
| Reflections collected             | 33971   |                  |
| Data / restraints / parameters    | 11919 / 0 / 526   |                  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.020   |                  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0326 wR2 = 0.0769  |                  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0422 wR2 = 0.0811  |                  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.188 and -2.024 e. Å <sup>-3</sup>   |                  |

### III.J [Mo(CN)<sub>8</sub>M<sub>2</sub>5<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> networks<sup>14</sup>

The [Mo(CN)<sub>8</sub>M<sub>2</sub>5<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> networks family is defined by different ionic metal; M = Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>, the x value characterized are x = 1 and x = 0.1.

#### III.J.1 Intramolecular bond lengths and angles

|            | [Mo(CN) <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> 5 <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> | [Mo(CN) <sub>8</sub> Zn <sub>1.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> 5 <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> |
|------------|---|---|
| Mo-C-N (°) | 176.8(3) - 177.9(3)   | 176.5(4) - 178.1(4)   |
| C-Mo-C (°) | 69.28(13) - 81.66(14)   | 69.35(17) - 83.76(15)   |
| C-C-N (°)  | 108.9(3) - 110.4(3)   | 108.9(5) - 110.8(4)   |
| M-N (Å)    | 2.041(3)  | 2.037(3)  |
|            | 2.049(3)  | 2.050(3)  |
|            | 2.061(3)  | 2.054(4)  |

Table 19 - Annexes: Intramolecular bond lengths and angles in the [Mo(CN)<sub>8</sub>M<sub>2</sub>5<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> networks family.

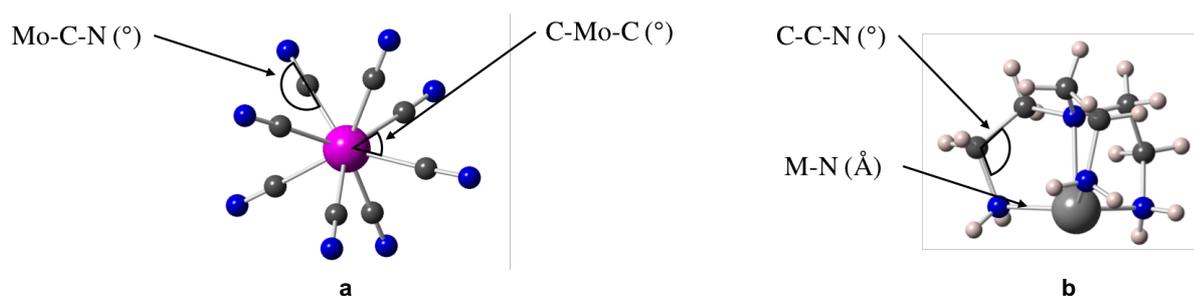


Figure 11 - Annexes: Tecton [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> (a) and coordination complex [5-Zn]<sup>2+</sup> (b) with their characteristic lengths and angles.

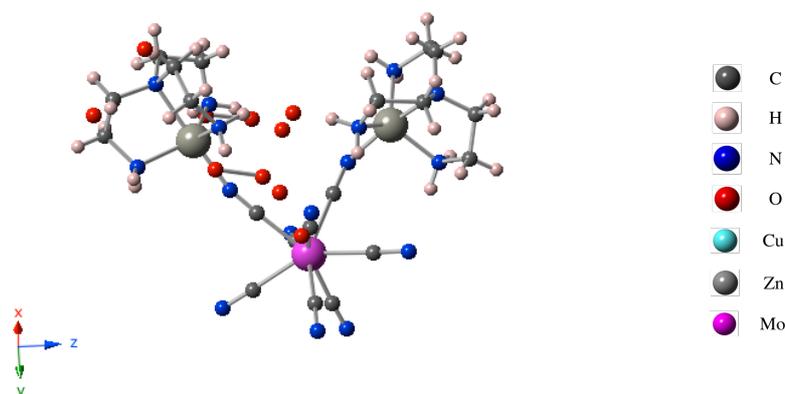
#### III.J.2 Intermolecular bond lengths and angles

|  | [Mo(CN) <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> 5 <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> | [Mo(CN) <sub>8</sub> Zn <sub>1.8</sub> Cu <sub>0.2</sub> 5 <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>11</sub> |
|--|---|---|
| M-N <sub>cya</sub> (Å)                                 | 2.074(3)  | 2.049(3)  |
|  | 2.105(3)  | 2.094(4)  |
| O <sub>wat</sub> <sup>-</sup> (H)-O <sub>wat</sub> (Å) | 1.60(1)   | 1.95(6)   |

Table 20 - Annexes: Intermolecular bond lengths and angles in the [Mo(CN)<sub>8</sub>M<sub>2</sub>5<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> networks family.

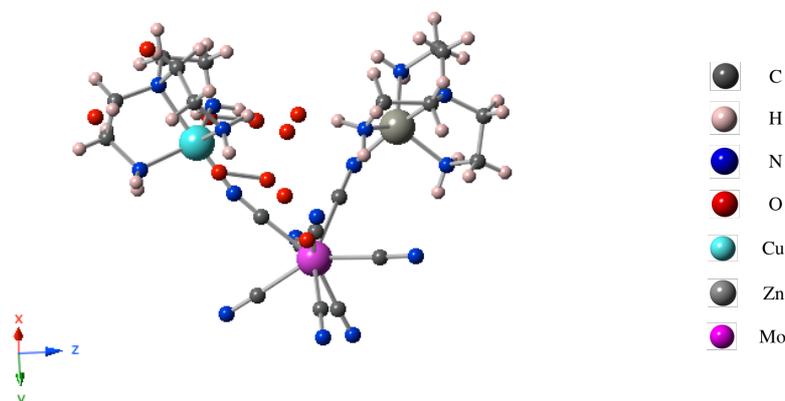
#### III.J.3 Crystallographic data

<sup>14</sup> N. Bridonneau, J. Long, J.-L. Cantin, J. von Bardeleben, S. Pillet, E.-E. Bendeif, D. Aravena, E. Ruiz, and V. Marvaud, *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 8229.

Crystal Structure 33:  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Zn}_2\mathbf{5}_2](\text{H}_2\text{O})_{11}$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8][\text{H}_2\text{O}]_2$  (0.14 mmol, 70 mg) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$ /acetonitrile mixture (5 mL) into a solution of **5** (0.56 mmol, 83 mg) and  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (0.56 mmol, 124 mg) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$ /acetonitrile mixture (1:1, 10 mL). After two weeks, yellow, tetrahedral millimetric crystals were obtained.

|                                      |  |                     |
|--------------------------------------|--|---------------------|
| CCDC number                          | 1009240  |                     |
| Internal identification code         | -  |                     |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{40} \text{H}_{72} \text{N}_{32} \text{O}_{11} \text{Mo}_2 \text{Zn}_4$ ;<br>$[\text{Mo}(\text{CN})_8^{4+}]_2[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4]_4[\text{Zn}^{2+}]_4[\text{H}_2\text{O}]_{11}$ |                     |
| Formula weight                       | 1630.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$   |                     |
| Temperature                          | 10(2) K  |                     |
| Wavelength                           | 0.71073 Å  |                     |
| Crystal system                       | Orthorhombic   |                     |
| Space group                          | $Pca2_1$   |                     |
| Unit cell dimensions                 | $a = 14.7778(3)$ Å   | $\alpha = 90^\circ$ |
|                                      | $b = 14.8566(3)$ Å   | $\beta = 90^\circ$  |
|                                      | $c = 31.0576(7)$ Å   | $\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | $6818.6(2)$ Å <sup>3</sup>   |                     |
| Z                                    | 4  |                     |
| Density (calculated)                 | 1.588 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  |                     |
| Absorption coefficient               | 1.814 $\text{mm}^{-1}$   |                     |
| F(000)                               | 3312   |                     |
| Crystal size                         | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>  |                     |
| Theta range for data collection      | 2.96 to 32.84°   |                     |
| Index ranges                         | $-22 \leq h \leq 19$ $-22 \leq k \leq 21$ $-45 \leq l \leq 40$   |                     |
| Reflections collected                | 87382  |                     |
| Data / restraints / parameters       | 22804 / 1 / 747  |                     |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 1.034  |                     |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0405$ $wR2 = 0.0972$   |                     |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0446$ $wR2 = 0.1009$   |                     |
| Largest diff. peak and hole          | 3.803 and -1.660 e. Å <sup>-3</sup>  |                     |

Crystal Structure 34:  $[\text{Mo}(\text{CN})_8\text{Zn}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\mathbf{5}_2]_2(\text{H}_2\text{O})_{11}$ 

**Crystallization:** Liquid diffusion of  $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8][\text{H}_2\text{O}]_2$  (0.14 mmol, 70 mg) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$ /acetonitrile mixture (5 mL) into a solution of **5** (0.56 mmol, 83 mg),  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$  (0.5 mmol, 110 mg) and  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (0.05 mmol, 11.2 mg) dissolved in  $\text{H}_2\text{O}$ /acetonitrile mixture (1:1, 10 mL). After two weeks, dark brown, tetrahedral millimetric crystals were obtained.

|                                      |   |  |
|--------------------------------------|---|--|
| CCDC number                          | -   |  |
| Internal identification code         | -   |  |
| Empirical formula                    | $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{N}_{32}\text{O}_{11}\text{Cu}_{0.4}\text{Mo}_2\text{Zn}_{3.6}$<br>$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4+}]_2[\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4]_4[\text{Zn}^{2+}]_{3.6}[\text{Cu}^{2+}]_{0.4}[\text{H}_2\text{O}]_{11}$ |  |
| Formula weight                       | 1630.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  |  |
| Temperature                          | 293(2) K  |  |
| Wavelength                           | 0.71073 Å   |  |
| Crystal system                       | Orthorhombic  |  |
| Space group                          | $Pca2_1$  |  |
| Unit cell dimensions                 | $a = 14.7573(5)$ Å<br>$b = 14.8266(4)$ Å<br>$c = 30.9111(9)$ Å  | $\alpha = 90^\circ$<br>$\beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 90^\circ$ |
| Volume                               | 6763.3(3) Å <sup>3</sup>  |  |
| Z                                    | 4   |  |
| Density (calculated)                 | 1.601 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$   |  |
| Absorption coefficient               | 1.829 $\text{mm}^{-1}$  |  |
| F(000)                               | 3312  |  |
| Crystal size                         | 0.050 x 0.050 x 0.060 mm <sup>3</sup>   |  |
| Theta range for data collection      | 2.97 to 33.00°  |  |
| Index ranges                         | $-21 \leq h \leq 22$ $-21 \leq k \leq 21$ $-46 \leq l \leq 47$  |  |
| Reflections collected                | 23348   |  |
| Data / restraints / parameters       | 23348 / 1 / 747   |  |
| Goodness-of-fit on $F^2$             | 0.951   |  |
| Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ] | $R1 = 0.0490$ $wR2 = 0.1287$  |  |
| R indices (all data)                 | $R1 = 0.0603$ $wR2 = 0.1414$  |  |
| Largest diff. peak and hole          | 2.258 and -1.842 e. Å <sup>-3</sup>   |  |

## IV Crystallization methods

### IV.A Core-shell crystals

#### IV.A.1 General process (complementary to Chapter 3, § I.A)

At room temperature, a preformed crystal (seed crystal) is placed in a petri dish and a drop of a solution containing the required tectons for epitaxial growth is added. After a given time, ranging from one day to a week (depending on the crystalline system), a core-shell crystal is formed by epitaxial growth (Figure 12).

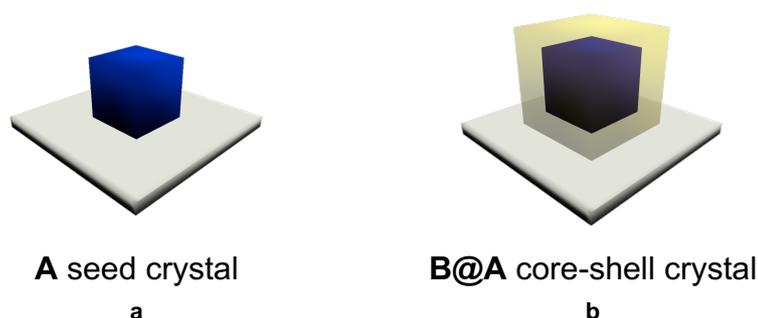


Figure 12 - Annexes: Scheme representing the **A** seed crystal (a) and a **B@A** core-shell crystal formed by epitaxial growth (b).

#### IV.A.2 Results

Core-shell crystals **Zn@Ni**, **Zn@Co**, and **Ni@Co** for the *iso*-structural networks  $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , **Cu@Co**, **Zn@Ni**, and **Zn@Fe** for the *iso*-structural networks  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ , and **Fe@Ru** and **Ru@Fe** for the *iso*-structural networks  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  are presented in the Chapter 3. Furthermore, the core-shell crystals formed by coordination bond: **4-ZnCl<sub>2</sub>@4-CoCl<sub>2</sub>**, **4-ZnCl<sub>2</sub>@4-CoBr<sub>2</sub>**, and **[Zn<sub>2</sub>5<sub>2</sub>Mo(CN)<sub>8</sub>]@[(Zn<sub>0.9</sub>Cu<sub>0.1</sub>)<sub>2</sub>5<sub>2</sub>Mo(CN)<sub>8</sub>]** are presented in the Chapter 4. The formation of these crystals is not detailed here but the experimental data corresponding to these crystals are reported in Table 21.

##### IV.A.2.a Epitaxial growth of Mn@(Co-Cu-Co)

The formation of the **Mn@(Co-Cu-Co)** core-shell crystal is achieved by using a **Co-Cu-Co** welded crystal as seed crystal under the conditions described above (Table 21) allowing the growth of a **Mn** crystalline phase (Figure 13).

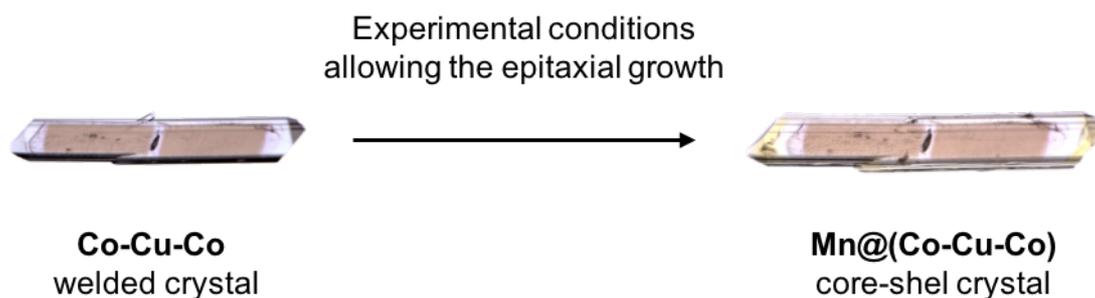


Figure 13 - Annexes: Preparation of a **Mn@(Co-Cu-Co)** core-shell crystal.

#### IV.A.2.b Epitaxial growth of **Zn@(Ni-Co-Ni)**

The formation of the **Zn@(Ni-Co-Ni)** core-shell crystal is achieved by placing a **Ni-Co-Ni** welded crystal using the same experimental conditions (*Table 21*) allowing the growth of a **Zn** crystalline phase (*Figure 14*).

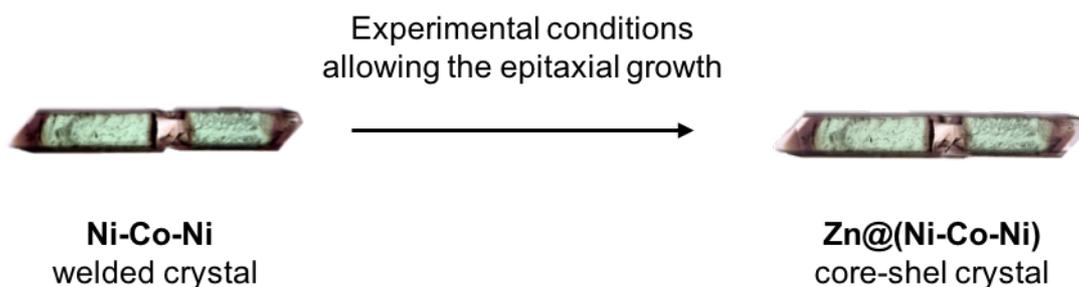
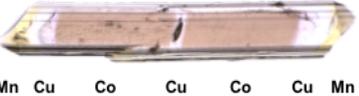


Figure 14 - Annexes: Preparation of a **Zn@(Ni-Co-Ni)** core-shell crystal.

#### IV.A.3 Experimental data

All experimental data concerning the core-shell crystals discussed in the past chapter are gathered in *Table 21*.

| Crystalline system                      | Core-shell crystal composition | Seed crystal  | Core-shell crystal  | Seed crystal size ( $\mu\text{m}$ ) | Solution concentration (M) | Core-shell crystal size ( $\mu\text{m}$ ) | Crystal growth time (hrs) |
|---|--------------------------------|---|---|-------------------------------------|----------------------------|---|---------------------------|
| $1\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$      | Zn@Ni                          | X   |                            | X                                   | $10^{-1}$                  | X   | 72                        |
|   | Zn@Co                          | X   |                            | X                                   | $10^{-1}$                  | X   | 72                        |
|   | Ni@Co                          | X   |                            | X                                   | $10^{-1}$                  | X   | 72                        |
| $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$    | Cu@Co                          | X   |                            | 735 x220                            | $5.10^{-2}$                | 1000x235                                  | 16                        |
|   | Zn@Ni                          | X   |                            | 1600 x265                           | $5.10^{-2}$                | 2200x265                                  | 16                        |
|   | Zn@Fe                          | X   |                            | 380 x150                            | $5.10^{-2}$                | 500x155                                   | 16                        |
|   | Ni@(Fe-Zn-Fe)                  |    | <br>Ni Zn Fe Zn Fe Zn Ni   | 805 x205                            | $5.10^{-2}$                | 1040x205                                  | 8                         |
|   | Mn@(Co-Cu-Co)                  |  | <br>Mn Cu Co Cu Co Cu Mn | 1350 x240                           | $5.10^{-2}$                | 1515x240                                  | 8                         |
|   | Zn@(Ni-Co-Ni)                  |  | <br>Zn Co Ni Co Ni Co Zn | 1700 x130                           | $5.10^{-2}$                | 2090x130                                  | 12                        |
| $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ | Fe@Ru                          | X   |                          | X                                   | $2.10^{-2}$                | X   | 8                         |

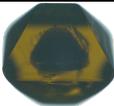
|                                 |  |   |   |               |                   |               |          |
|---------------------------------|--|---|---|---------------|-------------------|---------------|----------|
|                                 | <b>Ru@Fe</b>                                 | X |  | X             | $2 \cdot 10^{-2}$ | X             | 8        |
| $2_{3-}$<br>$[M^{III}(CN)_6]_2$ | <b>Co@Fe</b>                                 | X |   | 640<br>x100   | $2 \cdot 10^{-2}$ | 800x100       | 8        |
| $3_{3-}$<br>$[M^{III}(CN)_6]_2$ | <b>Cr@Fe</b>                                 | X |  | X             | X                 | X             | X        |
| $4-M^{II}X_2$                   | <b>4-ZnCl<sub>2</sub>@4-CoCl<sub>2</sub></b> | X |  | 200<br>x40    | $10^{-3}$         | 360x60        | 72       |
|                                 | <b>4-ZnCl<sub>2</sub>@4-CoBr<sub>2</sub></b> | X |  | 200<br>x70    | $10^{-3}$         | 220x75        | 72       |
| $M_25_2Mo(CN)_8$                | <b>Zn@(Zn<sub>0,9</sub>Cu<sub>0,1</sub>)</b> | X |  | 1250<br>x1250 | $10^{-1}$         | 2400<br>x2400 | One week |

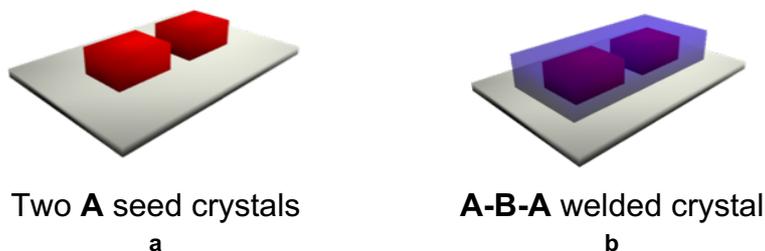
Table 21 - Annexes: Pictures and experimental data corresponding to the epitaxial growth of core-shell crystals. Unknown data are signaled with X.

## IV.B Welded crystals

### IV.B.1 General process

As described in *Chapter 3, § II.A.5*, the welding procedure was carried out in solution between two identical crystals by either the same crystalline compound (homo-welding) or by a different isostructural compound (different compositions) (hetero-welding).

Preformed crystals were cut into two pieces. At room temperature, in a Petri dish, both crystals were covered with a drop of a 9/1 mixture of H<sub>2</sub>O:DMSO containing the required tectons for epitaxial growth (*Figure 15*). Both crystals were oriented along the same crystallographic axes (fastest growth axis) with approximately 100 μm distance between them. At room temperature, the Petri dish was sealed and the welding process monitored by a Macroscope by recording videos of growth.



*Figure 15 - Annexes: Scheme representing the preparation of two **A** seed crystals (a) and a **A-B-A** welded crystal formed by epitaxial growth (b).*

### IV.B.2 Results

#### IV.B.2.a $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ series

Welded crystal **Fe-Fe-Fe**, **Fe-Ru-Fe**, and **Fe-Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>-Ru** are presented in the *Chapter 3, § II.B*. They are not detailed here but are reported with the supplementary welded crystals (*Table 22*).

##### IV.B.2.a.i Ru-Ru-Ru homo-welding

The formation of the **Ru-Ru-Ru** homo-welded crystal is obtained by placing **Ru** seed crystals using the same experimental procedure described above (*Table 22*) allowing the growth of a **Ru** crystalline phase (*Figure 16*).

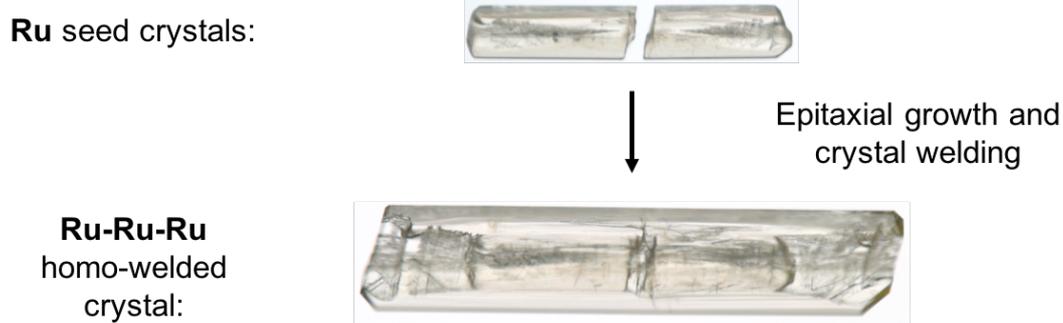


Figure 16 - Annexes: Preparation process for a **Ru-Ru-Ru** homo-welding.

#### IV.B.2.a.ii Ru-Fe-Ru hetero-welding

The formation of the **Ru-Fe-Ru** hetero-welded crystal is achieved by placing **Ru** seed crystals using the same experimental procedure (Table 22) allowing the growth of a **Fe** crystalline phase (Figure 17).

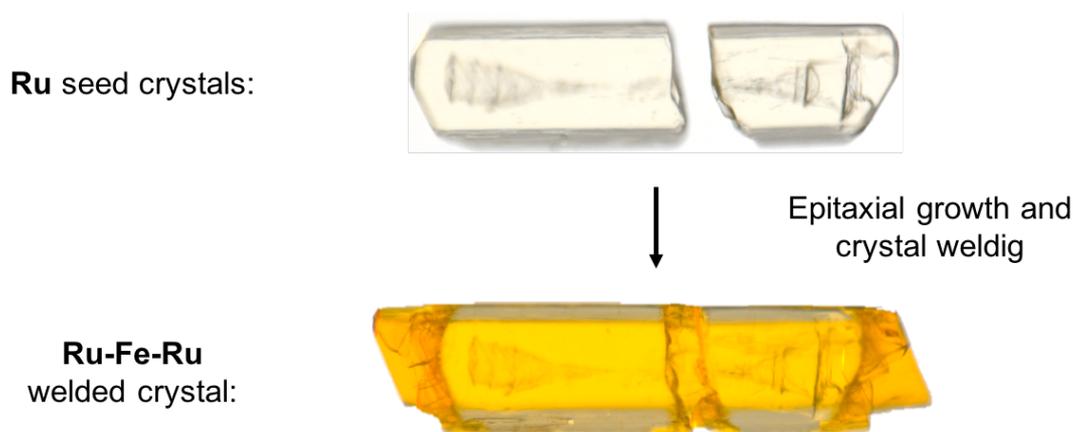


Figure 17 - Annexes: Preparation process for a **Ru-Fe-Ru** hetero-welding from **Ru** seed crystals.

#### IV.B.2.b $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$ series

Welded crystal **Fe-Fe-Fe**, **Fe-Zn-Fe**, **Fe-Ni-Mn**, **Co-Zn-Co** (side welding), and **(Zn@Fe)-Ni-(Zn@Fe)** are presented in Chapter 3, § II.C and III.B.1. They are not detailed here but their experimental data are reported with the supplementary welded crystals (Table 22).

#### IV.B.2.b.i Co-Co-Co homo-welding

The formation of the **Co-Co-Co** homo-welded crystal is obtained by placing **Co** seed crystals using the same experimental procedure (Table 22) allowing the growth of a **Co** crystalline phase (Figure 18).

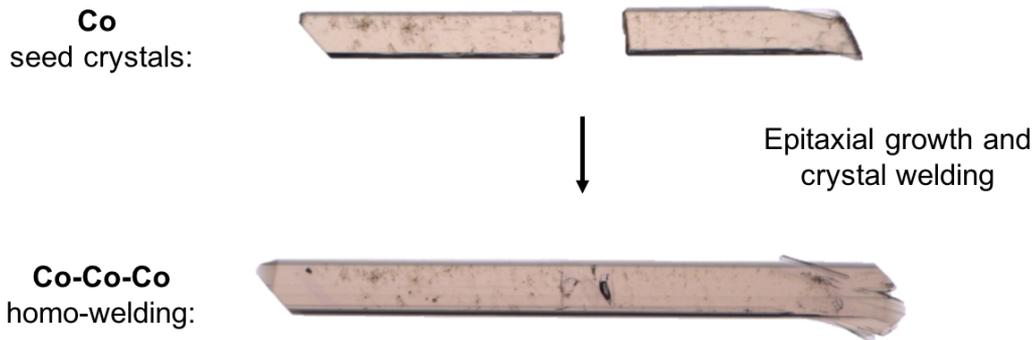


Figure 18 - Annexes: Preparation process for a **Co-Co-Co** homo-welding.

#### IV.B.2.b.ii Zn-Ni-Co welding

The formation of the **Zn-Ni-Co** welded crystal is obtained by placing **Zn** and **Co** seed crystals using the same experimental procedure (Table 22) allowing the growth of a **Ni** crystalline phase (Figure 19).

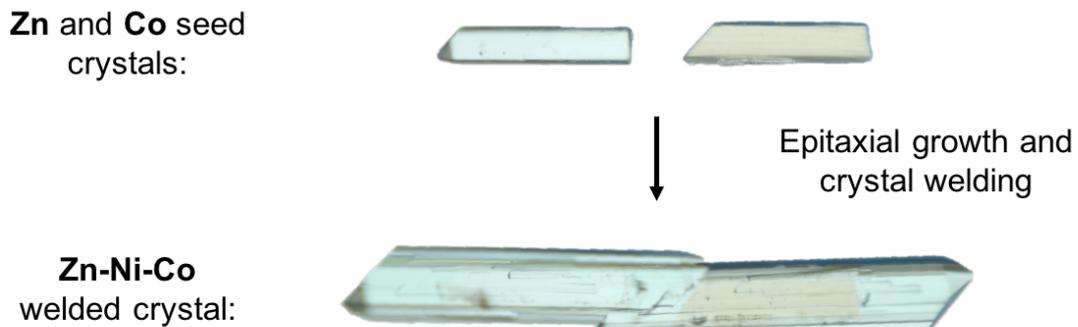


Figure 19 - Annexes: Preparation process for a **Zn-Ni-Co** welded crystal.

#### IV.B.2.b.iii Fe-Co-Fe tilted welding

The formation of the **Fe-Co-Fe** tilted crystal required the positioning, with a  $12^\circ$  angle, of two **Fe** seed crystals using the same experimental procedure (Table 22) allowing the growth of a **Co** crystalline phase (Figure 20).

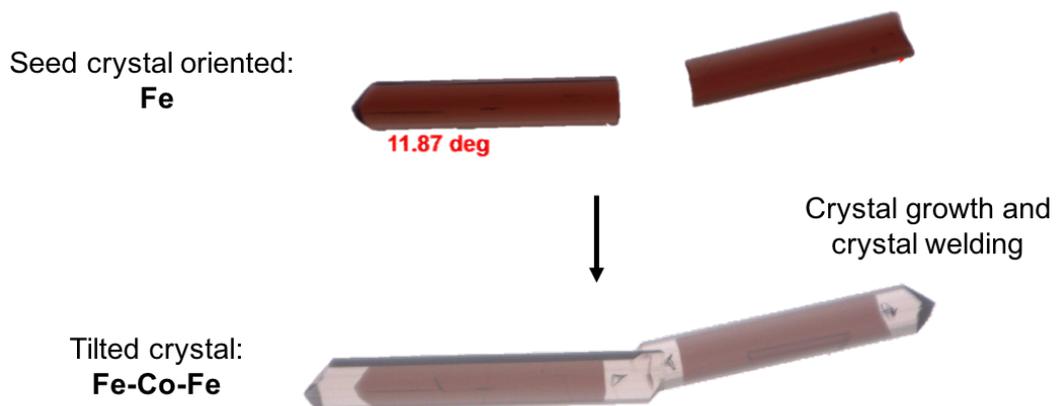
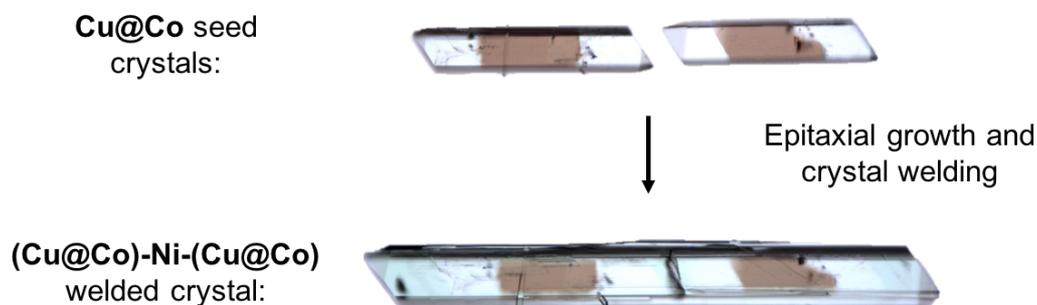


Figure 20 - Annexes: Preparation process for a **Fe-Co-Fe**, tilted, welded crystal.

## IV.B.2.b.iv (Cu@Co)-Ni-(Cu@Co) welding

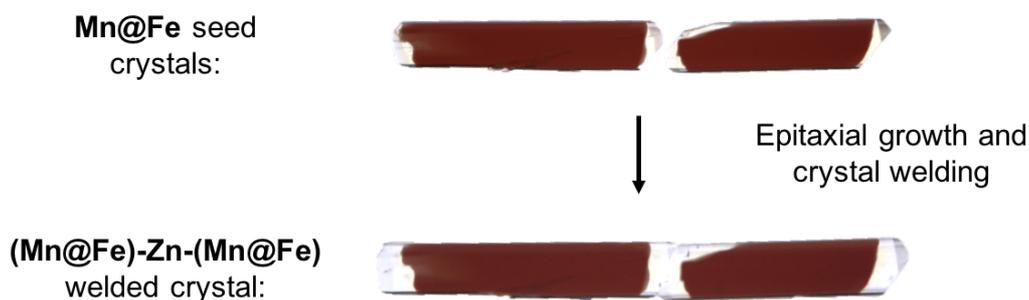
The formation of the **(Cu@Co)-Ni-(Cu@Co)** welded crystal is obtained by placing **Cu@Co** seed core-shell crystals using the same experimental procedure (*Table 22*) allowing the growth of a **Ni** crystalline phase (*Figure 21*).



*Figure 21 - Annexes: Preparation process for a (Cu@Co)-Ni-(Cu@Co) welded crystal.*

## IV.B.2.b.v (Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe) welding

The formation of the **(Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe)** welded crystal is obtained by placing **(Mn@Fe)** seed crystals using the same experimental procedure (*Table 22*) allowing the growth of a **Zn** crystalline phase (*Figure 22*).



*Figure 22 - Annexes: Preparation process for a (Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe) welded crystal.*

## IV.B.3 Experimental data

All experimental data concerning crystal welding discussed in the *Chapter 3* are gathered in the *Table 22*.

| Crystalline system                      | Welded crystal composition                                      | Seed crystal  | Welded crystal  | Seed crystals size ( $\mu\text{m}$ ) | Solution concentration (M) | Distance between seed crystals ( $\mu\text{m}$ ) | Welding time (hrs) |
|---|---|---|---|--------------------------------------|----------------------------|--|--------------------|
| $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$ | Homo-welding<br><b>Fe-Fe-Fe</b>                                 |    |    | X                                    | 1                          | 20   | 48                 |
|   | Homo-welding<br><b>Ru-Ru-Ru</b>                                 |    |    | X                                    | 1                          | X  | 48                 |
|   | Hetero-welding<br><b>Fe-Ru-Fe</b>                               |    |    | 860x180<br>595x180                   | 1                          | 255  | 48                 |
|   | Hetero-welding<br><b>Ru-Fe-Ru</b>                               |    |    | X                                    | 1                          | X  | 48                 |
|   | Hetero-welding<br><b>Fe-Fe<sub>0,5</sub>Ru<sub>0,5</sub>-Ru</b> |    |    | X                                    | 1                          | X  | 48                 |
| $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$    | Homo-welding<br><b>Fe-Fe-Fe</b>                                 |    |    | 325x75<br>420x75                     | $3 \cdot 10^{-1}$          | 55   | 2                  |
|   | Homo-welding<br><b>Co-Co-Co</b>                                 |   |   | 610x115<br>515x115                   | $10^{-1}$                  | 130  | 6                  |
|   | Hetero-welding<br><b>Fe-Zn-Fe</b>                               |  |  | 305x135<br>440x135                   | $10^{-1}$                  | 105  | 8                  |
|   | Hetero-welding<br><b>Fe-Ni-Mn</b>                               |  |  | 475x75<br>700x80                     | $10^{-1}$                  | 185  | 12                 |
|   | Hetero-welding<br><b>Zn-Ni-Co</b>                               |  |  | 580x65<br>600x90                     | $10^{-1}$                  | 90   | 6                  |

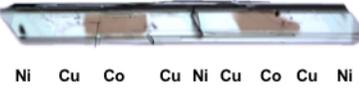
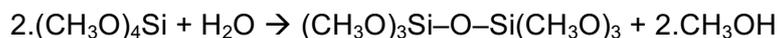
|   |   |   |                     |           |     |    |
|---|---|---|---------------------|-----------|-----|----|
| Side welding<br><b>Co-Zn-Co</b>                   |  |  | 915x190<br>630x210  | $10^{-1}$ | 25  | 72 |
| Tilted hetero-welding<br><b>Fe-Co-Fe</b>          |  |  | 600x120<br>480x120  | $10^{-1}$ | 140 | 8  |
| 1D mosaic<br><b>(Zn@Fe)-Ni-</b><br><b>(Zn@Fe)</b> |  |  | 690x130<br>1030*130 | $10^{-1}$ | 60  | 12 |
| 1D mosaic<br><b>(Cu@Co)-Ni-</b><br><b>(Cu@Co)</b> |  |  | 870x105<br>800x105  | $10^{-1}$ | 130 | 10 |
| 1D mosaic<br><b>(Mn@Fe)-Zn-</b><br><b>(Mn@Fe)</b> |  |  | 700x130<br>600x130  | $10^{-1}$ | 40  | 10 |

Table 22 - Annexes: Pictures and experimental data corresponding to the epitaxial growth of welded crystals. Unknown data are signaled with X.

## IV.C Crystal growth in confined space

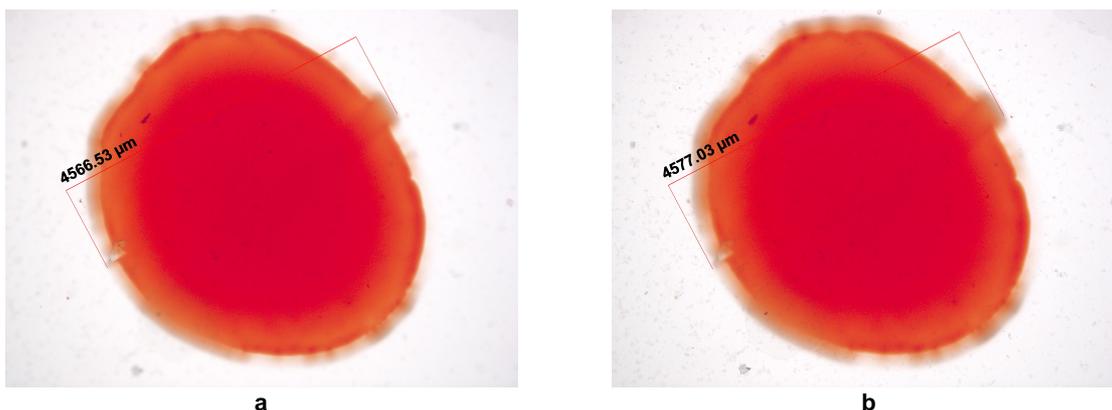
The experimental conditions developed to study the epitaxial growth in confined space required the use of a TetraMethyl orthoSilicate (TMS) based gel (*Chapter 3, § IV.B*).<sup>15</sup> The polycondensation of TMS in solution is initiated by the following chemical reaction:



Liquid TMS and H<sub>2</sub>O are stirred for 2 hours, until no phase separation is observed. The mixture rigidifies within 1 hour.

### IV.C.1 Gel permeability

To be sure of impose the confinement *i.e.* absence of diffusion of the welding solution into the gel, tests have been performed to measure the diffusion phenomena at room temperature (*Picture 1*).



*Picture 1 - Annexes: Red Congo dye in a TMS gel before (a) and after 8 hours (b) at room temperature.*

The gel is not totally non-permeable since 11 μm of the surface of the gel is contaminated by the solution of the dye within the time scale of a crystal growth process (8 hours). However, this is negligible.

### IV.C.2 Gel degradation

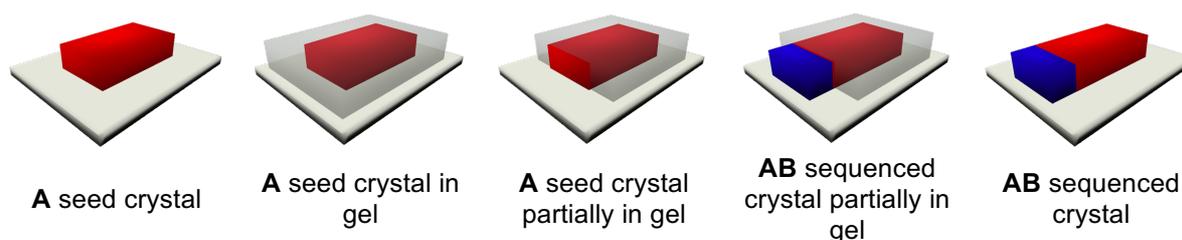
The strategy developed for crystal growth in confined space requires the destruction of the gel in order to isolate the transformed crystal for characterisation. This may be achieved by dehydration of the gel. This process leads to contraction of the gel which becomes hard and breakable (*Video 15*). The gel can then be removed manually.

<sup>15</sup> H. Arend and J. J. Connelly, *J. of Cryst. Growth*, **1982**, 56, 642-644.

### IV.C.3 General process

A solution of TMS (0.1 mL) and H<sub>2</sub>O (0.4 mL) is stirred for 2 hours. This solution is used to cover a crystal and the polymerization process occur during the following 1 hour. Once the formed gel is rigid enough, it's cut to expose selected face or faces and the solution allowing the crystal growth is added.

Once the crystal growth process is completed, the gel is removed by a thermal dehydration process as mentioned above (*Figure 23*).



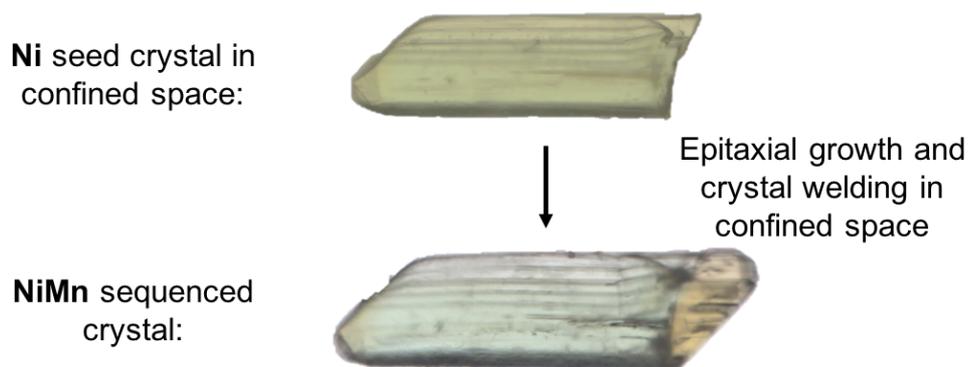
*Figure 23 - Annexes: Scheme representing the preparation of a sequenced crystal in confined space, by epitaxial growth.*

### IV.C.4 Results

Growth and welded crystal **FeZn**, **FeZnNi**, and **Fe-Cu-Fe** are presented in *Chapter 3*, § *IV.B*. They are not detailed here but the experimental data are reported with the supplementary growth and welded crystals (*Table 23*).

#### IV.C.4.a NiMn crystal growth in confined space

The formation of the **NiMn** sequenced crystal is obtained by embedding a **Ni** seed crystal in the gel and by adding the solution as described above (*Table 23*) allowing the growth of a **Mn** crystalline phase (*Figure 24*).



*Figure 24 - Annexes: Preparation of NiMn sequenced crystal.*

#### IV.C.4.b NiMnZn second generation of crystal growth in confined space

The formation of the **NiMnZn** sequenced crystal is obtained by embedding a **NiMn** seed crystal in the gel and adding the solution (Table 23) allowing the growth of a **Zn** crystalline phase (Figure 25).

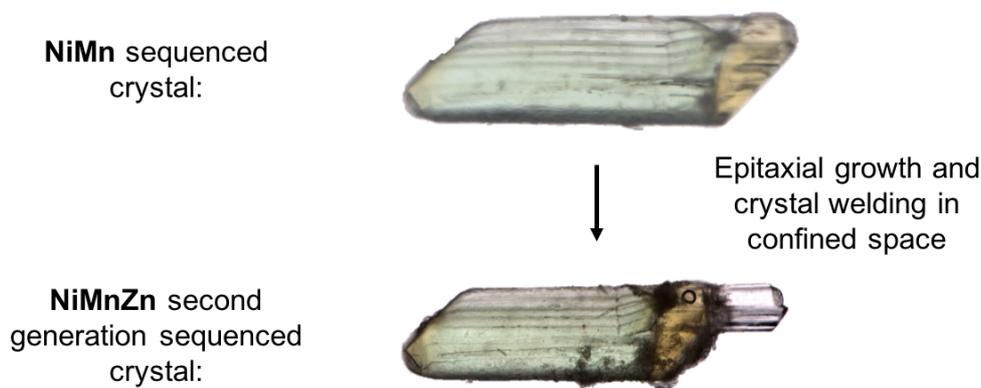


Figure 25 - Annexes: Preparation of **NiMnZn** second generation sequenced crystal.

#### IV.C.4.c Co-Ni-Co crystal welding in confined space

The formation of the **Co-Ni-Co** sequenced crystal is obtained by placing two **Co** seed crystals in the gel and adding the required solution (Table 23) allowing the growth of a **Ni** crystalline phase (Figure 26).

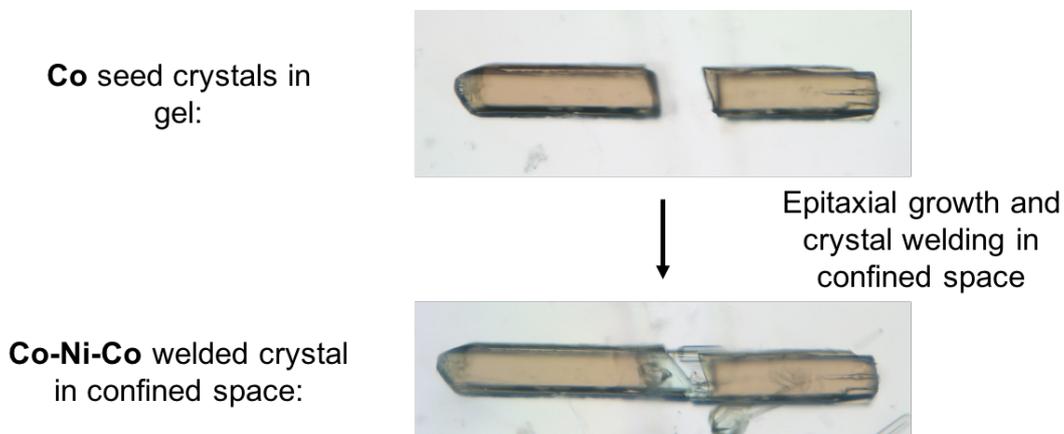


Figure 26 - Preparation of **Co-Ni-Co** welded crystal in confined space.

#### IV.C.5 Experimental data

All experimental data concerning crystal growth in confined space, discussed in the Chapter 3, are gathered in the Table 23.

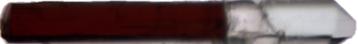
| Composition                       | Seed crystal  | Growth or welded crystal in confined space   | Seed crystal size ( $\mu\text{m}$ ) | Solution concentration (M) | Crystal growth size ( $\mu\text{m}$ ) | Crystal growth time (hrs) |
|-----------------------------------|---|--|-------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|---------------------------|
| Crystal growth<br><b>FeZn</b>     |    |    | 480x70                              | $10^{-1}$                  | 120x70                                | 10                        |
| Crystal growth<br><b>NiMn</b>     |    |    | 1020x300                            | $5.10^{-2}$                | 415x300                               | 12                        |
| Crystal growth<br><b>FeZnNi</b>   |    |    | 600x70                              | $10^{-1}$                  | 150x70                                | 8                         |
| Crystal growth<br><b>NiMnZn</b>   |    |    | 1435x300                            | $10^{-1}$                  | 300x100                               | 16                        |
| Welded crystal<br><b>Fe-Cu-Fe</b> |    |    | 240x50<br>200x50                    | $10^{-1}$                  | 120x50                                | 15                        |
| Welded crystal<br><b>Co-Ni-Co</b> |  |  | 240x50<br>200x50                    | $10^{-1}$                  | 120x50                                | 14                        |

Table 23 - Annexes: Pictures and experimental data corresponding to the crystal growth and crystal welding in confined space.

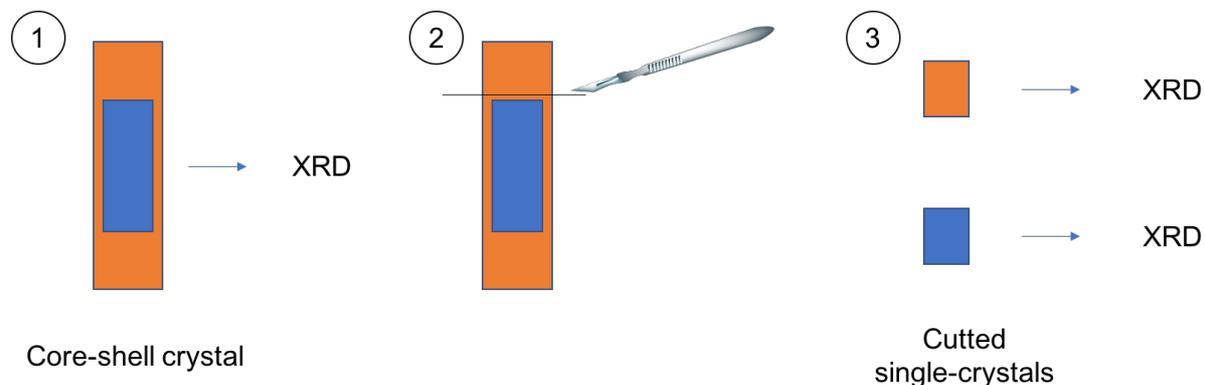
## V X-ray diffraction characterization

Different types of crystals prepared by epitaxial growth, described in the previous part of this report, were analysed by X-ray diffraction on single crystals. Data thus obtained are presented for each case.

### V.A Characterization of core-shell crystals

#### V.A.1 General process (complementary to *Chapter 3, § 1.A*)

The main objective of this characterization is to determine the orientation of the crystalline structure through the different composition zones. It is based on a X-ray characterization method (*Figure 27*).



*Figure 27 - Annexes: Scheme of the characterization of a core-shell crystal by XRD.*

The core-shell crystal is firstly analysed (1) and crystallographic parameters are determined. The results thus obtain correspond to the superposition of the two crystalline networks. Then the crystal is cut (2) and each different crystalline zone is analysed by X-ray diffraction (3). The crystallographic parameters of each zone are compared showing the *iso*-structural and nearly *isometric* nature of different zones. The collected data of the core-shell crystal are also compare to see if the crystallinity, and so the epitaxial growth, are confirmed.

#### V.A.2 Results

The presented method has been applied to different core-shell type crystals. Characterizations that are not presented here are described in the manuscript.

The abbreviation of crystal systems  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $M = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu or Zn}$ ) as **M** is used here.

## V.A.2.a Cu@Co core-shell crystal

The **Cu@Co** core-shell crystal has been analysed using a XRD based method (Figure 28).

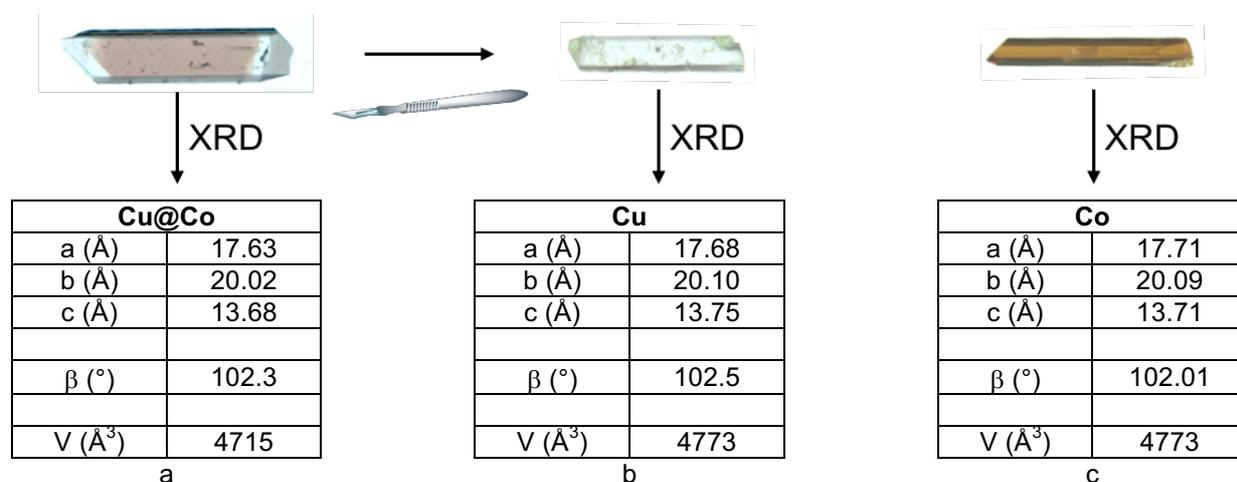


Figure 28 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to **Cu@Co** core-shell crystal (a), the **Cu** shell crystalline phase (b) and the **Co** core crystalline phase (c).

The characterization of the **Cu@Co** core-shell crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial crystalline growth.

## V.A.2.b Zn@Ni core-shell crystal

The **Zn@Ni** core-shell crystal has been analysed using a XRD (Figure 29).

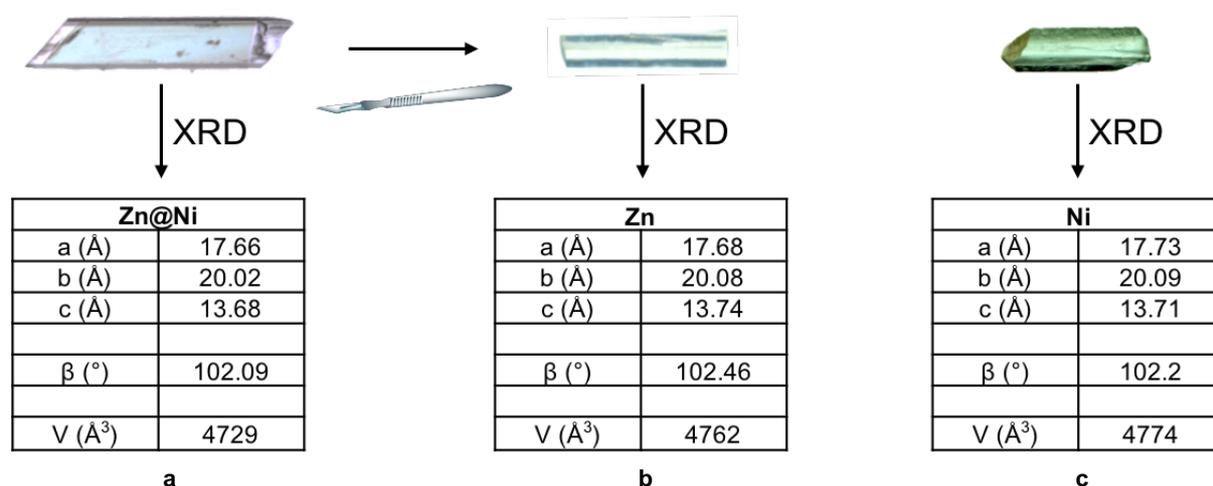


Figure 29 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to **Zn@Ni** core-shell crystal (a), the **Zn** shell crystalline phase (b) and the **Ni** core crystalline phase (c).

The characterization of the **Zn@Ni** core-shell crystal shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth.

V.A.2.c *Mn@(Co-Cu-Co) core-shell crystal*

The **Mn@(Co-Cu-Co)** core-shell crystal has been analysed using a XRD (Figure 30).

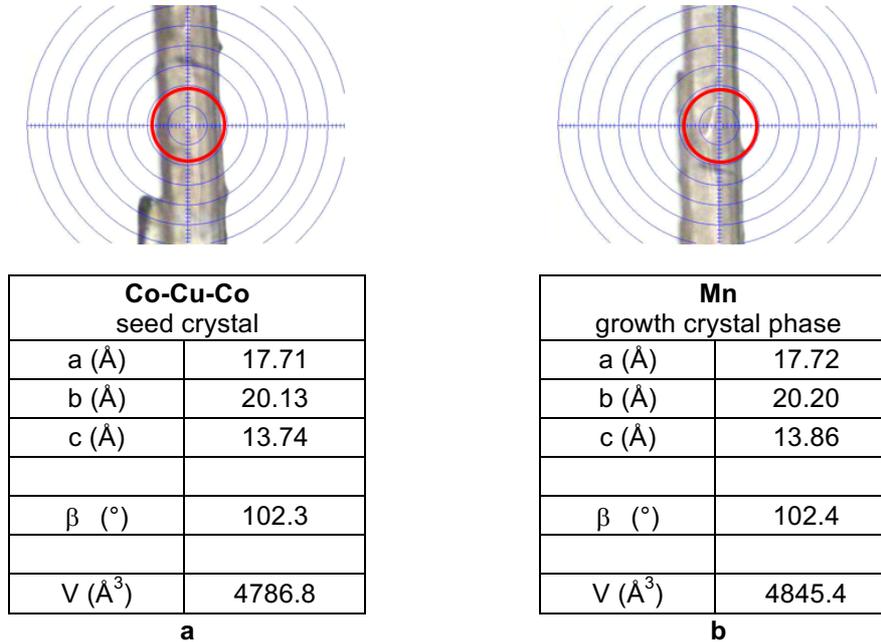


Figure 30 - Annexes: Pictures and crystallographic data corresponding to **Mn@(Co-Cu-Co)**.

The characterization of the **Mn@(Co-Cu-Co)** core-shell crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth.

V.A.2.d *Zn@(Ni-Co-Ni) core-shell crystal*

The **Zn@(Ni-Co-Ni)** core-shell crystal has been analysed using a XRD (Figure 31).

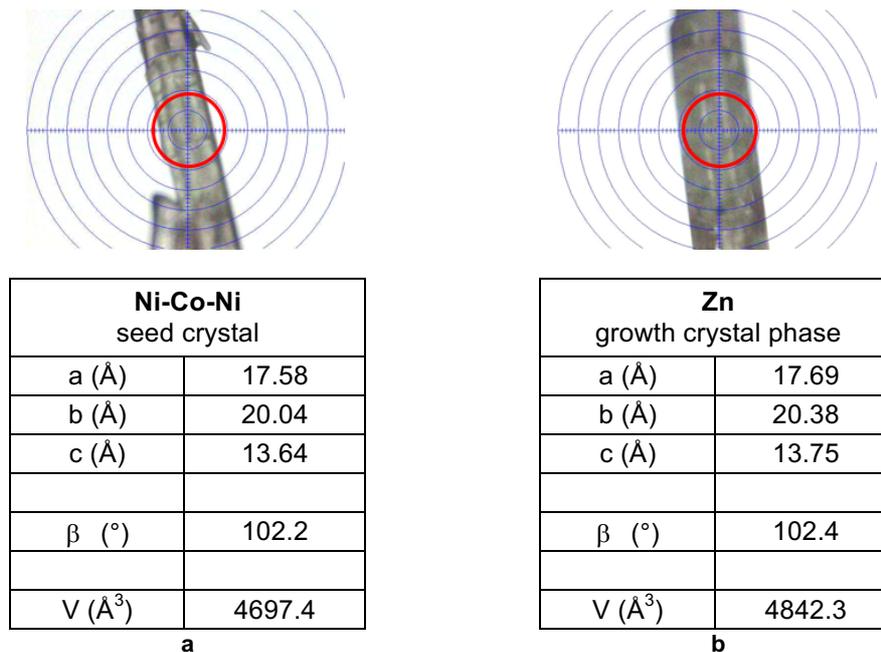


Figure 31 - Annexes: Pictures and crystallographic data corresponding to **Zn@(Ni-Co-Ni)**.

The characterization of the **Zn@(Ni-Co-Ni)** core-shell crystal confirms the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth.

#### V.A.2.e *Ni@(Fe-Zn-Fe) core-shell crystal*

The **Ni@(Fe-Zn-Fe)** core-shell crystal has been analysed using a XRD (Figure 32).

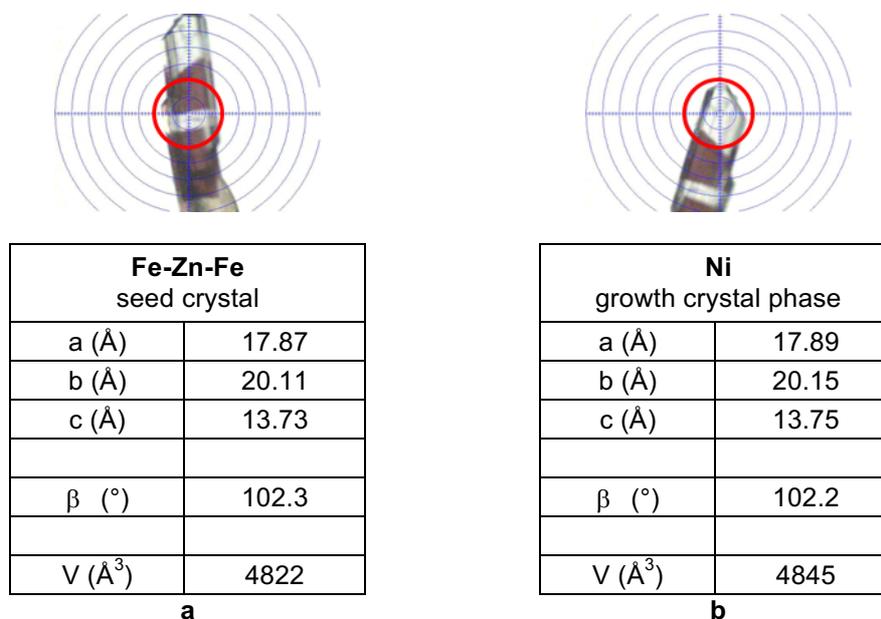


Figure 32 - Annexes: Picture and crystallographic data corresponding to **Ni@(Fe-Zn-Fe)**.

The characterization of the **Ni@(Fe-Zn-Fe)** core-shell crystal confirms the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth.

## V.B Characterization of welded crystals

### V.B.1 General process

The characterization of the welded crystals is based on a X-Ray diffraction method. The goal of this analysis is to determine the orientation of the crystalline structure of the different composition zones (Figure 33).

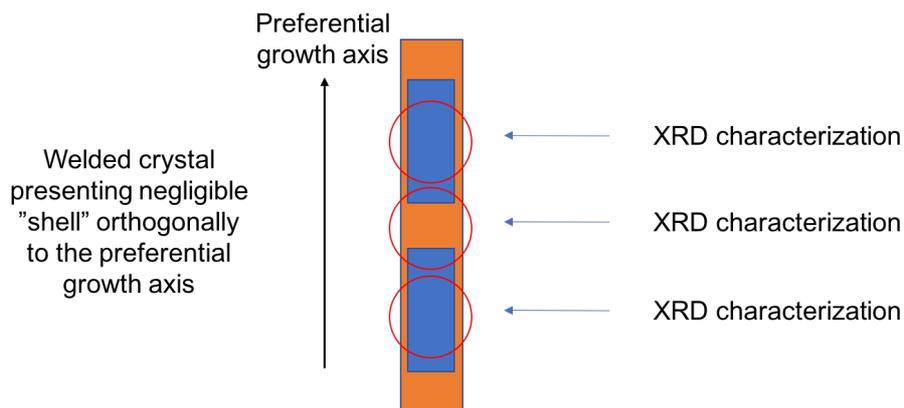


Figure 33 - Annexes: Scheme of the characterization of a welded crystal by XRD analysis.

A welded crystal is placed on the goniometric head and different data are recorded by focusing the X-ray beam on different zone of the crystal. The switch between the different zones is made by moving the crystal only along one axis. The continuity of the orientation is justified by comparing the geometry obtained from the diffraction spots for a same orientation on different crystal zones.

In the case of welded crystals, as the crystal is just displaced along one axis for different analysis, it is possible to compare the diffraction patterns and seek for the same symmetry. This method confirms the continuity of the crystalline order in different analysed zones, even if for each zone a thin shell of another composition is present.

## V.B.2 Results

Characterization of different welded crystal is presented in two sections depending on the network family investigated.

### V.B.2.a Iso-structural networks $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$

The abbreviation of  $2_2\text{-M}^{\text{II}}(\text{CN})_6$  ( $\text{M} = \text{Fe}$  or  $\text{Ru}$ ) as **M** is used here.

#### V.B.2.a.i Ru-Ru-Ru homo-welding

The **Ru-Ru-Ru** homo-welded crystal has been characterized by XRD on a single crystal (Figure 34).

| Ru<br>(seed crystal) |       | Ru<br>(welding zone) |       |
|----------------------|-------|----------------------|-------|
| a (Å)                | 7.83  | a (Å)                | 7.81  |
| b (Å)                | 11.03 | b (Å)                | 11.04 |
| c (Å)                | 13.46 | c (Å)                | 13.45 |
| $\alpha$ (°)         | 70.15 | $\alpha$ (°)         | 70.14 |
| $\beta$ (°)          | 75.13 | $\beta$ (°)          | 75.22 |
| $\gamma$ (°)         | 85.15 | $\gamma$ (°)         | 85.14 |
| V (Å <sup>3</sup> )  | 1057  | V (Å <sup>3</sup> )  | 1055  |

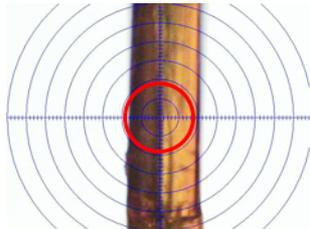
**a** **b**

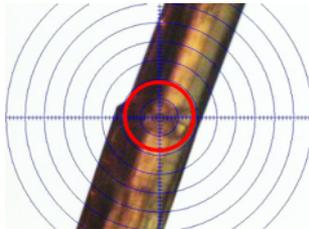
Figure 34 - Annexes: Crystallographic data (cell parameters) corresponding to **Ru** based seed crystal phase (a) and the **Ru** based crystalline welding phase (b).

The characterization of the **Ru-Ru-Ru** homo-welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

#### V.B.2.a.ii Ru-Fe-Ru hetero-welding

The **Ru-Fe-Ru** hetero-welded crystal has been characterized by XRD on single crystal (Figure 35).





| Ru<br>(seed crystal) |       | Fe<br>(welding zone) |       |
|----------------------|-------|----------------------|-------|
| a (Å)                | 7.77  | a (Å)                | 7.74  |
| b (Å)                | 10.97 | b (Å)                | 10.96 |
| c (Å)                | 13.43 | c (Å)                | 13.43 |
| $\alpha$ (°)         | 70.24 | $\alpha$ (°)         | 70.25 |
| $\beta$ (°)          | 75.13 | $\beta$ (°)          | 75.13 |
| $\gamma$ (°)         | 85.29 | $\gamma$ (°)         | 85.53 |
| V (Å <sup>3</sup> )  | 1041  | V (Å <sup>3</sup> )  | 1037  |

**a** **b**

Figure 35 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to **Ru** based seed crystal phase (a) and the **Fe** based crystalline welding phase (b). The red circle is corresponding to the diameter of the RX beam.

The characterization of the **Ru-Fe-Ru** hetero-welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

### V.B.2.b Iso-structural networks $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$

The abbreviation of  $1_2\text{-M}^{\text{II}}\text{L}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$  or  $\text{Zn}$ ) as **M** is used here.

#### V.B.2.b.i Co-Co-Co homo-welding

The **Co-Co-Co** homo-welded crystal has been characterized by XRD on single crystal (Figure 36).

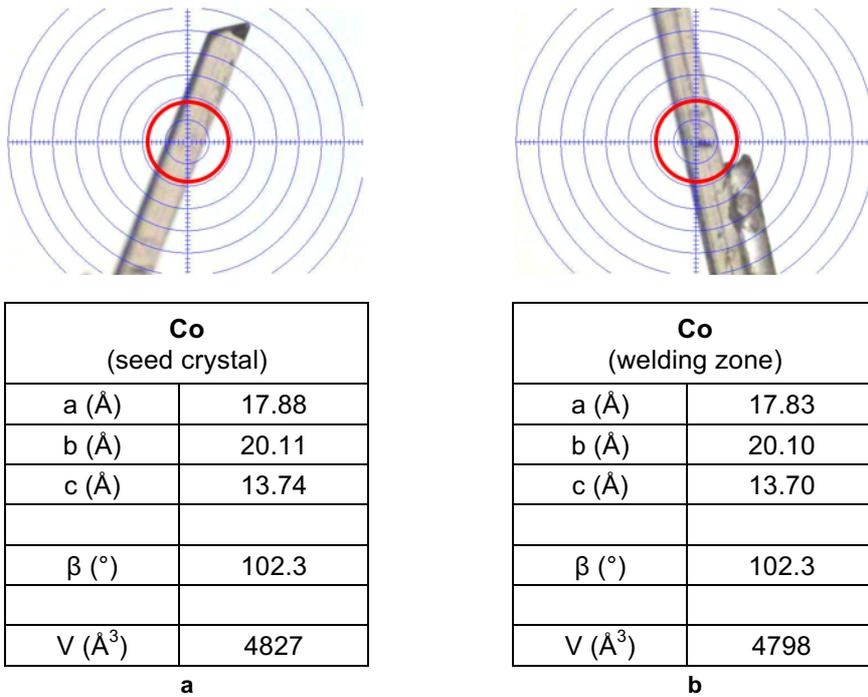


Figure 36 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to **Co** based seed crystal phase (a) and the **Co** based crystalline welding phase (b). The red circle is corresponding to the diameter of the RX beam.

The characterization of the **Co-Co-Co** homo-welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

#### V.B.2.b.ii Zn-Ni-Co welding

The **Zn-Ni-Co** welded crystal has been characterized by XRD on single crystal (Figure 37).



The characterization of the **(Cu@Co)-Ni-(Cu@Co)** welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

#### V.B.2.b.iv (Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe) welding

The **(Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe)** welded crystal has been characterized by XRD on single crystal (Figure 39).

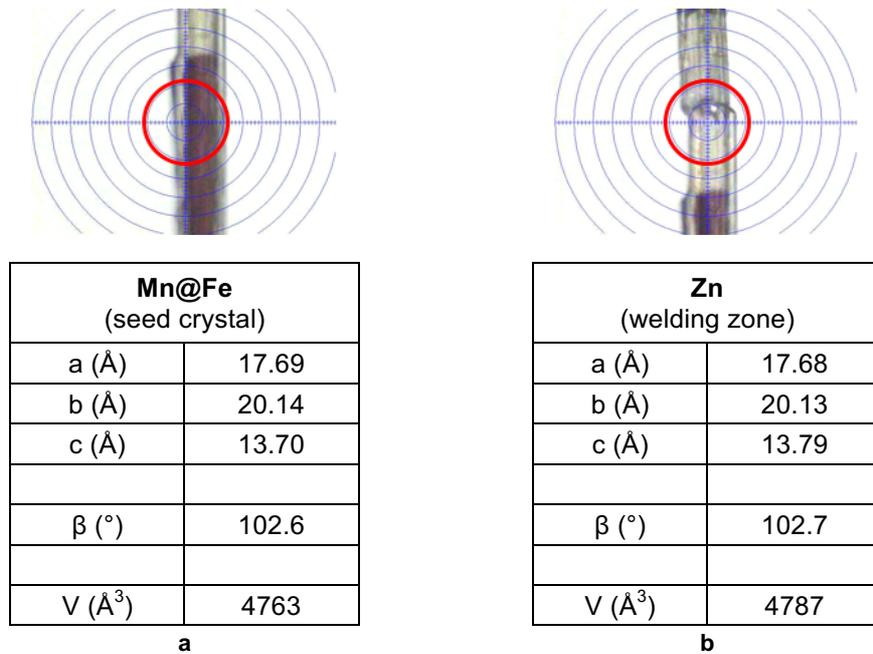


Figure 39 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to **(Mn@Fe)** seed crystal (a) and the **Zn** welding phase (b). The red circle is corresponding to the diameter of the RX beam.

The characterization of the **(Mn@Fe)-Zn-(Mn@Fe)** welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

#### V.B.2.b.v Ni-Co-Ni welding

The **Ni-Co-Ni** crystal, welded in confined space, has been characterized by XRD on single crystal (Figure 40).

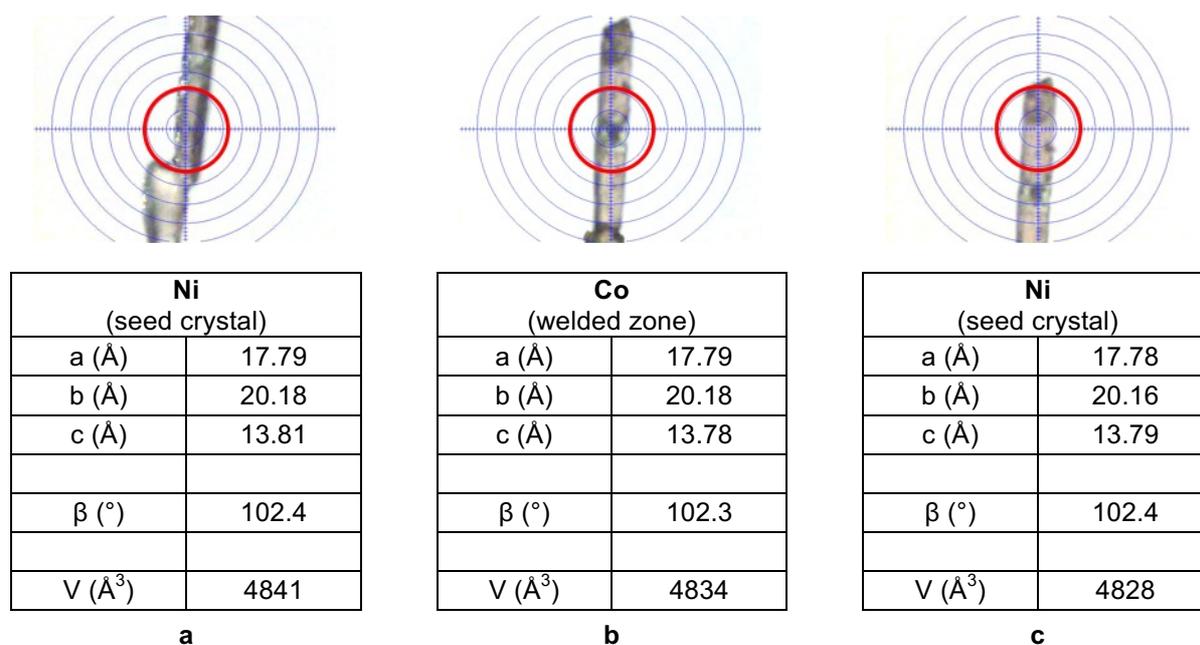


Figure 40 - Annexes: Pictures and crystallographic data (cell parameters) corresponding to Ni seed crystals (a) and (c) and the Co welding phase (b). The red circle is corresponding to the diameter of the RX beam.

The characterization of the Ni-Co-Ni welded crystal, shows the crystallinity of each region. It also shows the continuity of the crystal structure resulting from the epitaxial crystalline growth. The formed multi-zone crystal is a single crystal.

## VI Publications and communications

### VI.A Publications

1) C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas & M. W. Hosseini

« Welding Molecular Crystals »

*J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15390-15393.

2) F. Zhang, C. R. R. Adolf, N. Zigon, S. Ferlay, N. Kyritsakas & M. W. Hosseini

« Molecular tectonics : hierarchical organization of heterobimetallic coordination networks into heterotrimetallic core-shell crystals »

*Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 3587-3590.

## VI.B Oral Communications

- 1) C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas & M. W. Hosseini  
Molecular tectonics: from crystals to « crystals of crystals »  
Graduate students workshop, Hokkaido (Japan), March 12<sup>th</sup>. 2015.
  
- 2) C. R. R. Adolf, S. Ferlay & M. W. Hosseini  
Welding Molecular Crystals  
Guest students meeting, Okayama (Japan), January 21<sup>st</sup>. 2016.
  
- 3) C. R. R. Adolf, S. Ferlay & M. W. Hosseini  
Welding Molecular Crystals  
ACS on Campus, Strasbourg (France), November 25<sup>th</sup>. 2016.
  
- 4) C. R. R. Adolf, S. Ferlay & M. W. Hosseini  
Welding Molecular Crystals  
13th International Conference on Materials Chemistry (MC13)  
Liverpool (Great Britain), July 10-13<sup>th</sup>. 2017.

## VI.C Poster presentation

- 1) C. R. R. Adolf, S. Ferlay, N. Kyritsakas & M. W. Hosseini  
Molecular tectonics: from crystals to « crystals of crystals »  
Interdisciplinary Seminar for Innovative Organic Chemistry  
Strasbourg (France), December 2014.
  
- 2) C. R. R. Adolf, S. Ferlay & M. W. Hosseini  
Welding Molecular Crystals  
Indo-French Conferences (IFC)  
Cronenbourg (France), May 23<sup>rd</sup> 2016
  
- 3) C. R. R. Adolf, S. Ferlay & M. W. Hosseini  
Welding Molecular Crystals  
28<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry (ICP)  
Strasbourg (France), July 16-21<sup>st</sup> 2017.

## Cristaux Moléculaires : cristaux cœur-coquille aux rése de cristaux

### Résumé

L'agencement relatif de systèmes cristallins moléculaires, par une méthode d'organisation avancée, est une stratégie qui a déjà fait ses preuves (cristaux de type cœur-coquilles). Le développement de tels systèmes pourrait permettre la conception de matériaux innovants avec des applications dans les domaines des matériaux poreux, magnétiques ou optiques.

Les travaux menés dans le cadre de cette étude ont pour objectif d'élaborer une mise en forme applicable à la matière cristalline, en vue de la préparation d'architectures macroscopiques hiérarchisées de type « réseaux de cristaux ».

Dans un premier temps, le développement et la caractérisation de familles de réseaux *iso*-structuraux ont été réalisés. Ces familles, formées par liaisons hydrogènes servent à l'étude de la croissance cristalline épitaxiale, développée par la suite. À partir de ces résultats, la préparation d'architectures monocristallines de type cristal cœur-coquille, ainsi que la soudure cristalline sont entreprises.

Enfin, la généralisation de cette méthode d'organisation de l'état cristallin est développée pour des systèmes cristallins formés par liaisons de coordination.

**Mots clés :** *Chimie supramoléculaire, tectonique moléculaire, réseaux iso-structuraux, croissance épitaxiale, liaison hydrogène, liaison de coordination, solution solide, cristal cœur-coquille, soudure cristalline.*

### Abstract

The relative disposition of applicative molecular systems by an advanced organization method is a well-defined strategy (core-shell type crystals). It is aimed at developing innovative materials.

The presented study deals with the elaboration of a new organization method concerning the crystalline matter to obtain "network of crystals". This strategy of materials processing occurs at a macroscopic scale and in a hierarchical way.

Firstly, series of *iso*-structural crystalline molecular networks have been designed with a molecular tectonics approach. These series, formed by hydrogen bonds, are then used for the study of the epitaxial growth of crystal. The preparation of a single crystalline architecture with a defined sequenced area of different compositions is demonstrated: core-shell crystals and welded crystals.

Finally, the developed strategy is applied to coordination networks exhibiting luminescent properties in order to generalize the described process.

**Keywords:** *Supramolecular chemistry, molecular tectonics, iso-structural networks, epitaxial growth, hydrogen bond, coordination bond, solid solution, core-shell crystals, crystal welding.*