



**HAL**  
open science

# Synthèse, caractérisation et étude du comportement à la déshydratation par diffraction des rayons X sur monocristal et poudre, de quelques composés supramoléculaires à base de métallo-tectons ioniques

Patrice Kenfack Tsobnang

## ► To cite this version:

Patrice Kenfack Tsobnang. Synthèse, caractérisation et étude du comportement à la déshydratation par diffraction des rayons X sur monocristal et poudre, de quelques composés supramoléculaires à base de métallo-tectons ioniques. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0243 . tel-01751257

**HAL Id: tel-01751257**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751257>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Centre de Recherche et de Formation Doctorale en  
« Sciences, Technologies et Géosciences »

Collegium Sciences et Technologies  
Ecole Doctorale SESAMES

## THESE DE DOCTORAT EN CO-TUTELLE

Présentée

A L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Par :

**KENFACK TSOBNANG PATRICE**

Pour l'obtention du titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE (FRANCE)**  
**En Chimie**

Et de

**DOCTEUR/ Ph.D DE L'UNIVERSITE DE YAOUNDE I (CAMEROUN)**  
**En Physico - Chimie des Matériaux**

Intitulée

**Synthèse, Caractérisation et Etude du Comportement à la Déshydratation par Diffraction des Rayons X sur Monocristal et Poudre, de Quelques Composés Supramoléculaires à base de Métallo-tectons Ioniques**

Soutenance publique le 20 Novembre 2014

### Rapporteurs

**M. Smail TRIKI** Professeur, LCEMCA « UMR CNRS 6521 », Université Bretagne Occidentale, Brest, France.  
**Mme Florence PORCHER** Chercheur, LLB « UMR 12 CNRS -CEA », Gif sur Yvette, France

### Examineurs

**M. Mir. Wais HOSSEINI** Membre de l'Institut Universitaire de France (IUF) ;  
Professeur, LTM « UMR CNRS 7140 », Université de Strasbourg, France  
**M. Yves FORT** Professeur, SRSMC « UMR CNRS 7565 », Université de Lorraine, Nancy, France  
**M. Gérard FAUVET** Directeur Général, « Bruker AXS » BRUKER, Paris, France  
**M. Slimane DAHAOUI** Maître de conférences, CRM<sup>2</sup> « UMR CNRS 7036 » Université de Lorraine, Nancy, France

### Directeurs de Thèse

**M. John Ngolui LAMBI** Maître de conférences, ENS, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun  
**M. Claude LECOMTE** Professeur Emérite, CRM<sup>2</sup> « UMR CNRS 7036 » Université de Lorraine, Nancy, France

### Invité

**M. Daniel NJOPWOOU** Professeur, LCIA, Faculté de Sciences, Université de Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun

# **Dédicace**

Mon cher papa KENFACK Paul

Ma chère maman DONGMO Jeannette épouse KENFACK

Ma chère épouse DONFACK Francine Charveline

Ma chère fille TEKOMBO TSOBNANG Estrella Claudia

En souvenir des sacrifices inoubliables consentis  
à mon égard, puisse ce travail être un symbole de  
mon éternelle reconnaissance.

# Remerciements

Ce travail à été réalisé dans la cadre de l'initiative africaine de l'Union Internationale de la Cristallographie (IUCr) grâce au soutien financier du Service de la Coopération d'Action Culturelle (SCAC) de l'Ambassade de France pour lequel j'exprime toute ma gratitude.

Je remercie :

- M. Dominik SCHANIEL et M. Paul ALLÉ respectivement directeur et directeur adjoint du laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM<sup>2</sup>) de l'Université de Lorraine de m'avoir accepté au laboratoire, d'avoir mis à ma disposition le plateau technique du service de diffraction pour la réalisation de ce travail et pour avoir pris des dispositions pour que mes travaux se déroulent dans de bonnes conditions.
- M. Claude LECOMTE pour la confiance qu'il m'a faite pour l'atteinte des objectifs de cette thèse, l'encadrement qu'il m'a offert, les conseils, les encouragements, les enseignements de cristallographie, . . .tellement de choses malgré son agenda très chargé. J'apporterai autant que possible ma contribution à la réalisation de ce projet de l'IUCr en Afrique subsaharienne.
- M. John NGOLUI LAMBI de m'avoir accepté dans son groupe de recherche, de m'avoir encadré depuis mon entrée à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Yaoundé et de m'avoir toujours donné des conseils.
- M. Smail TRIKI et Mme Florence PORCHER pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour le fait qu'ils ont accepté d'en être rapporteurs malgré leur agenda très chargé.
- M. Mir. Wais HOSSEINI, M. Daniel NJOPWOUO et M. Yves FORT pour l'honneur qu'ils me font de participer au jury de la soutenance de ce travail.
- M. Gérard FAUVET pour l'honneur qu'il nous fait, moi et l'Association Camerounaise de Cristallographie, en participant au jury de la soutenance de ce travail.
- M. Siméon PONOU pour mon initiation à la cristallographie et suivi durant ce travail.
- M. Slimane DAHAOUI pour son apport à ce travail et l'honneur qu'il me fait de participer au jury de la soutenance de ce travail.
- M. Massimo NESPOLO, M. Benoît GUILLOT et M. Sébastien PILLET pour les enseignements de la cristallographie qu'ils m'ont donnés et pour leur attention à me faire comprendre les notions théoriques de la cristallographie.

- MM. Emmanuel WENGER et Pierrick DURAND, pour leur aide, leur volonté de m'initier aux mesures et traitement des clichés de diffraction et l'intérêt qu'ils ont nourri de développer en ma personne les compétences expérimentales de diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.
- Mme Anne CLAUSSE ; Mme Valerie RICHALET, Mme Christine MAY, Mme Chantal LECOMTE pour toutes les dispositions prises pour mon installation, mon insertion et mes déplacements afin que je puisse avoir un climat propice à mes études.
- M. Abdelatif DOUDOUH, Mme Sandrine MATHIO pour les conseils et les dispositions qu'ils ont pris pour me permettre d'effectuer les synthèses et la cristallogénèse des composés étudiés dans ce travail.
- Les Enseignants de l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Yaoundé et ceux de l'université de Yaoundé I (UYI) notamment ceux des départements de Chimie Inorganique et Organique qui ont contribué dès mes débuts à l'enseignement supérieur à faire de moi un futur scientifique du matériau et de ses propriétés.
- M. Hypolite T. KAMTA, M. Roussin F. LONTIO, M. Birama TRAORE, M. Thomas RORET, Mme Sarra AISSANI, Mme Mahjouba BEN NASR, M. Mohamed-Amine MARZOUKI, mes camarades de laboratoire qui m'ont accompagné au long de ce travail dans la joie et la bonne humeur chaque jour.
- M. Duclair S. KUETE, M. Jean -Bosco SAHA, M. Jean Aime MBEY, M. Jacques MACHE, M. Sandotin COULIBALY, M. Bolivard VOUFACK, le Père Jean DE DIEU, les groupes chrétiens des paroisses notre Dame de Lourdes et Sainte Bernadette de Nancy pour les moments chaleureux passés en France.
- Les familles TONLE, KENFACK, DONFACK, NZOTO, NAFACK pour les encouragements, le soutien matériel et moral.

Tous ceux qui d'une manière ou d'une autre ont participé à ma formation et à l'éclosion de ce travail.

# **Table de matières**

<b>Dédicace</b> .....	ii
<b>Remerciements</b> .....	vi
<b>Table de matières</b> .....	vii
<b>Résumé</b> .....	xii
<b>Abstract</b> .....	xv
<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>1. Contexte du travail</b> .....	2
<b>2. Problématique du travail</b> .....	2
<b>3. Objectifs du travail</b> .....	6
<b>4. Présentation du manuscrit</b> .....	7
<b>Références bibliographiques</b> .....	8
<b>Chapitre 1 : Composés supramoléculaires à architecture ouverte : revue de la littérature</b> .....	12
<b>1. Introduction</b> .....	13
<b>2. La chimie supramoléculaire : définition</b> .....	13
<b>3. Concepts de base et interactions en chimie supramoléculaire</b> .....	14
3.1. La reconnaissance moléculaire et chirale .....	14
3.2. L’auto -assemblage et l’auto-organisation .....	15
3.3. Interactions intermoléculaires .....	16
<b>4. La tectonique moléculaire</b> .....	20
4.1. Définition .....	20
4.2. Nomenclature des motifs supramoléculaires.....	21
4.3. Formation des architectures supramoléculaires .....	21
4.4. Dimensionnalité des réseaux moléculaires.....	22
<b>5. Composés supramoléculaires poreux</b> .....	24
5.1. Définitions et applications de la porosité .....	24
5.2. Détermination de la porosité et classification des matériaux moléculaires poreux .....	25
5.3. Composés supramoléculaires poreux : Quelques exemples.....	27
<b>6. Références bibliographiques</b> .....	37

<b>Chapitre 2 : Diffraction des rayons X et traitement des données pour obtenir la structure</b> .....	44
<b>1. Introduction</b> .....	45
<b>2. Principe de la diffraction des rayons X</b> .....	45
2.1. Interactions Rayons X/ matière .....	45
2.2. Diffusion cohérente des rayons X .....	46
<b>3. Traitement des données de diffraction pour étudier la structure de l'échantillon analysé</b> .....	58
3.1. Cas de la diffraction sur monocristal .....	58
3.2. Cas de la diffraction des rayons X sur poudre .....	80
<b>4. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)</b> .....	92
4.1. Les bases du fichier CIF .....	92
4.2. Terminologie du fichier CIF .....	92
4.3. Vérification du fichier CIF .....	93
<b>5. Références bibliographiques</b> .....	97
<b>Chapitre 3 : Un solide supramoléculaire thermochromique capable d'effectuer le transport rapide des molécules d'eau : synthèse et analyse structurale</b> .....	102
<b>1. Introduction</b> .....	103
<b>2. Bibliographie</b> .....	103
<b>3. Synthèse du composé Catena-<math>\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}</math> et caractérisation structurale à 100 K</b> .....	104
3.1. Synthèse du complexe Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ .....	104
3.2. Caractérisation structurale du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ à 100 K .....	105
<b>4. Analyse du comportement du composé Catena-<math>\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}</math> à la déshydratation</b> .....	119
4.1. Diffraction sur monocristal des phases initiale (298 K) et déshydratées du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ (II) .....	119
4.2. Description des phases initiale, déshydratées et réhydratée du composé catena- $\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3.6H_2O\}$ .....	133

<b>5. Etude de la stabilité cristalline du composé catena-<math>\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3\}.6H_2O</math></b>	
<b>après plusieurs cycles de respiration : analyse par diffraction de poudre</b> .....	142
<b>6. Conclusion</b> .....	147
<b>7. Références bibliographiques</b> .....	148
<b>8. Annexes du chapitre 3</b> .....	151
<b>Chapitre 4 : Solides supramoléculaires à pores monodimensionnels flexibles : synthèse et</b>	
<b>étude structurale dynamique</b> .....	175
<b>1. Introduction</b> .....	176
<b>2. Bibliographie</b> .....	176
<b>3. Synthèse et diffraction des rayons X sur monocristal</b> .....	177
3.1. Synthèse des composés catena- $\{Cu_2(amp)_4ClM(ox)_3.3H_2O\}$ (M = Cr, Fe) ..	177
3.2. Analyse structurale à 298 K des phases hydratées des deux composés .....	178
3.3. Diffraction des rayons X par les cristaux partiellement déshydratés .....	182
<b>4. Description des structures des composés <math>Cu_2(amp)_4ClM(ox)_3.3H_2O</math> M = (Cr, Fe)</b>	188
4.1. Description de la structure du complexe de chrome et cuivre :	
$Cu_2(amp)_4ClCr(ox)_3.3H_2O$ (I) .....	188
4.2. Description de la structure du composé $Cu_2(amp)_4ClFe(ox)_3.3H_2O$ (II) .....	198
<b>5. Etude du comportement des complexes à la déshydratation</b> .....	200
5.1. Description structurale du composé I partiellement déshydraté .....	200
5.2. Description structurale du composé II partiellement déshydraté .....	206
<b>6. Etude du comportement de l'architecture de ces composés à la réhydratation :</b>	
<b>analyse par diffraction sur poudre</b> .....	208
6.1. Diffraction des rayons X sur poudre du composé au chrome à température	
ambiante .....	208
6.2. Diffraction des rayons X sur poudre du composé I déshydraté .....	210
6.3. Diffraction des rayons X sur poudre de la phase réhydratée du composé I ..	212
<b>7. Conclusion</b> .....	215
<b>8. Référence Bibliographiques</b> .....	216
<b>9. Annexes du chapitre 4</b> .....	218

<b>Chapitre 5 : Synthèse et étude structurale par diffraction des rayons X sur monocristal du composé KCr(amp)(ox)<sub>2</sub></b> .....	231
<b>1. Introduction</b> .....	232
<b>2. Synthèse</b> .....	232
<b>3. Diffraction des rayons X sur monocristal du composé KCr(amp)(ox)<sub>2</sub></b> .....	233
3.1. Mesure et traitement des images de diffraction .....	233
3.2. Résolution et affinement de la structure du composé .....	234
<b>4. Description structurale</b> .....	235
<b>5. Conclusion</b> .....	242
<b>6. Références bibliographiques</b> .....	243
<b>7. Annexes du chapitre 5</b> .....	244
<b>Annexes</b> .....	251
<b>1. Liste des publications</b> .....	252
1.1. Articles .....	252
1.2. Communication orale .....	252
1.3. Communication par affiche .....	252
<b>2. Autres composés analysés pendant cette thèse</b> .....	254
2.1. Nanotube moléculaire pseudo-carré avec désordre dynamique sur deux des sommets .....	254
2.2. Cas d'une molécule chirale .....	256
2.3. Autres structures des chercheurs des universités camerounaises et une université nigérienne en cours de résolution.....	259

# Résumé

Ce travail réalisé dans le cadre de l'initiative africaine de l'IUCr porte sur l'étude structurale par diffraction des rayons X de quelques architectures supramoléculaires élaborées par association, via des interactions faibles, de l'ion tris(oxalato)chromate(III) et tris(oxalato)ferrate(III)  $\{[M(C_2O_4)_3]^{3-}, M = Cr, Fe\}$  aux ions complexes cationiques à base de la 2-picolylamine (amp) et métaux de transitions ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{2+}$ ).

L'architecture à base de l'ion  $Co^{2+}$  est bidimensionnelle et présente des feuillets ondulés constitués de chaînes bimétalliques de chiralité différente où les deux ions complexes ( $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  et  $[Co(amp)_3]^{3+}$ ) sont connectés par des liaisons hydrogène. Ces feuillets, connectés par des interactions hydrogène plus faibles, hébergent entre eux des molécules d'eau qui forment des clusters dodécamériques aux caractéristiques nouvelles. Le composé déshydraté change de couleur et est capable de réabsorber rapidement les molécules d'eau de l'air ambiant pour régénérer le composé initial bien qu'étant non poreux. Plusieurs cycles de ce processus n'altèrent pas la qualité cristalline du composé.

L'architecture à base des ions  $Cu^{2+}$  est également bidimensionnelle et possède des couches qui ont une ondulation plus forte que celle de l'architecture au cobalt. Ces couches sont constituées de chaînes formées de cations dimériques  $[Cu_2(amp)_4Cl]^{3+}$  et d'anions  $\{[M(C_2O_4)_3]^{3-}, M = Cr, Fe\}$ . Les deux composés sont iso-structuraux et leur architecture formée via des interactions  $\pi-\pi$ , présente des canaux monodimensionnels qui contiennent des molécules d'eau formant des clusters hexamériques. Le composé subit des transitions de phase entre la basse température (100K) et celle de la déshydratation (341K). Pendant cette déshydratation, une perte de symétrie est enregistrée et le composé se réhydrate plus difficilement que celui à l'ion cobalt(III).

L'utilisation des ions  $Mn^{2+}$  n'entraîne pas l'architecture escomptée mais donne un polymère de coordination :  $KCr(ox)_2(amp)$ . Ce dernier est constitué de feuillets hélicoïdaux à orientation droite ou gauche formés de chaînes chirales de chrome et potassium pontés par l'oxalate et liées par les liaisons K-O. Ces feuillets se superposent de manière à former des couches en position éclipsée les unes par rapport aux autres et présentent de grosses cages octanucléaires  $Cr_4K_4$  occupées par les molécules de 2-picolylamine. Plusieurs liaisons hydrogène et une interaction  $\pi-\pi$  participent à la stabilisation de cette architecture et sont à l'origine des courtes distances métalliques observées dans celle-ci.

L'étude de la densité électronique de l'architecture du premier composé est en cours pour élucider l'origine de sa flexibilité mais ce travail ne fera pas l'objet de cette thèse.

**Mots clés** : chimie supramoléculaire, ingénierie cristalline, liaison non-covalente, oxalate, 2-picolylamine, composés poreux, diffraction des rayons X, cluster d'eau, déshydratation, réhydratation

# **Abstract**

This work, realized under the IUCr initiative, framework involves the structural study via X-ray diffraction, of some heteromolecular architectures formed by the association through non-covalent bonds, between the tris (oxalato) chromate(III) and tris (oxalato) ferrate(III) anions  $\{[M(C_2O_4)_3]^{3-}, M = Cr, Fe\}$  and the cationic complex of the 2-picolylamine (amp) and transition metal ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$ ).

$Co^{2+}$  ion builds two-dimensional corrugated layers made of bimetallic chiral chains where the two different complex ions ( $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$  and  $[Co(amp)_3]^{3+}$ ) are connected by hydrogen bonds. These layers, connected by weak hydrogen interactions, host between them, water molecules which build dodecameric clusters having new characteristics. The dehydrated compound has different color and structure and is able to quickly reabsorb water molecules from surrounding to regenerate the initial compound despite that it has no pores. Several cycles of this process do not seriously affect the crystalline quality of this compound.

The compound obtained with the  $Cu^{2+}$  ion also has a two-dimensional framework. Their layers are formed between the dimeric cation  $[Cu_2(amp)_4Cl]^{3+}$  and the anion  $\{[M(C_2O_4)_3]^{3-}, M = Cr, Fe\}$ . Both compounds are iso-structural; their frameworks are formed via  $\pi - - - \pi$  interactions and build 1D channels which contain water molecules forming hexameric clusters. The compound undergoes a phase transition between 100 K and the dehydration temperature (341K). During this dehydration, a loss of symmetry of the compound is recorded and rehydration process is more difficult than for framework with  $Co^{3+}$ .

The use of  $Mn^{2+}$  ions does not give the expected architecture but the coordination polymer:  $KCr(ox)_2(amp)$ . Its framework is formed by helical layers having the P and M arrangement. These layers are superimposed in eclipsed position relative to each other and builds large  $Cr_4K_4$  cages occupied by molecules of 2-picolylamine. Several hydrogen bonds and  $\pi - - - \pi$  interaction participate in the stabilization of this framework.

The charge density of the first compound is under investigation to understand its flexibility but this work is not present in this thesis.

**Keywords:** Supramolecular chemistry, Crystal Engineering, non-covalent bond, oxalate, 2-picolylamine, porous compound, water cluster, Dehydration, rehydration, X ray diffraction.

# **Introduction générale**

## **1. Contexte du travail**

Ce travail s'inscrit dans le contexte de la promotion dans les pays en voie de développement de l'utilisation de la cristallographie et de la recherche dans le domaine. C'est une initiative de l'Union Internationale de la Cristallographie (IUCr) cautionnée par l'Organisation des Nations Unies et l'Unesco qui ont consacré l'année 2014 à la célébration internationale de cette science<sup>1</sup>. En effet, la cristallographie est une science interdisciplinaire liée à la physique, la chimie, la géologie, la biologie, la médecine, l'informatique etc. Elle participe de ce fait à faire avancer la recherche scientifique, à générer des métiers, des entreprises et par conséquent contribue grandement au développement durable des nations. Cependant, dans les pays en voie de développement, une des grandes difficultés est l'accès aux équipements et leur maintenance. L'une des solutions mises sur pied par l'IUCr pour résoudre ces difficultés est la création et l'équipement de centres de diffraction dans quelques régions en voie de développement ou émergentes du monde ; ceci avec l'appui des universités intéressées et des sociétés constructrices de ces équipements. Il a été ainsi été établi il ya plus d'une année, avec l'aide de l'IUCr, de l'Université de Dschang, de la société Bruker (France) et de l'Association Camerounaise de Cristallographie (ACaC) un centre de mesure à l'Université de Dschang (Cameroun) ayant pour vocation d'être un centre de diffraction pour l'Afrique centrale. Cette thèse participe parmi d'autres actions à créer des compétences pour l'avancée vers cet idéal. Quelques unes de ces actions sont : les séjours scientifiques de quelques enseignants et doctorants des universités camerounaises et celles de la sous région dans des laboratoires réputés en diffraction des rayonnements, les travaux de thèse de quelques doctorants de la sous région à l'université de Lorraine et ailleurs, la participation de plusieurs jeunes doctorants de la sous-région aux Open Laboratories, l'organisation des workshops sous- régionaux à l'université de Dschang etc.

## **2. Problématique du travail**

Le principal objet de ce travail est la cristallographie et celle-ci sera mise en œuvre pour l'étude de quelques composés à architecture ouverte. Ces derniers font l'objet d'un grand intérêt tant du point de vue scientifique que technologique depuis la découverte en 1956<sup>2</sup> que la Stilbite (un aluminosilicate de calcium et de sodium) chauffé à 150°C, se recouvre de bulles comme s'il bouillait. En effet, ces composés ont la capacité d'interagir avec les atomes, les ions et molécules non seulement à travers leur surface mais surtout à travers les pores qu'ils contiennent. Cette capacité leur confère des propriétés d'échange d'ions, d'absorption,

applicables dans la catalyse<sup>3-7</sup>, le transport et le stockage de l'énergie<sup>8-11</sup>, la purification des gaz et des liquides<sup>12-13</sup>, l'élaboration des batteries thermiques<sup>14-15</sup>, la médecine<sup>16</sup>, l'électronique<sup>17</sup>, la pétrochimie<sup>18</sup>, capteur<sup>19</sup> etc. C'est la raison pour laquelle, pour certains auteurs, les métiers qui sont liés directement ou indirectement aux matériaux poreux génèrent environ 20 % du Produit National Brut (PNB) des grands pays industrialisés<sup>1</sup>.

Initialement, ces matériaux à architectures ouvertes étaient limités aux solides poreux traditionnels (zéolithes, et argiles), mais les recherches et l'utilisation industrielle se sont ensuite intéressées aux silicates<sup>20</sup>, aux aluminates<sup>21</sup>, aux phosphates métalliques<sup>22</sup> et depuis 1990, aux matériaux moléculaires. Ceci pour résoudre les limites rencontrées dans la rapidité de développement et l'utilisation des précédents composés. Quelques unes de ces limites sont :

- Le mode de synthèse en autoclave (200 °C, 30 bars) qui pose le problème de conception de composés aux propriétés voulues<sup>1</sup>.
- Le coût élevé de la synthèse et l'impossibilité d'obtenir des matériaux possédant des pores de dimensions importantes (diamètre moyen supérieure à 12Å)<sup>1</sup>.
- L'impossibilité de conception de solides poreux multifonctionnels dont l'architecture poreuse présente des propriétés physiques additionnelles (magnétisme, chiralité, luminescence, flexibilité, électriques, etc.). Ces propriétés additionnelles pouvant être coopératrices ou non à la porosité.

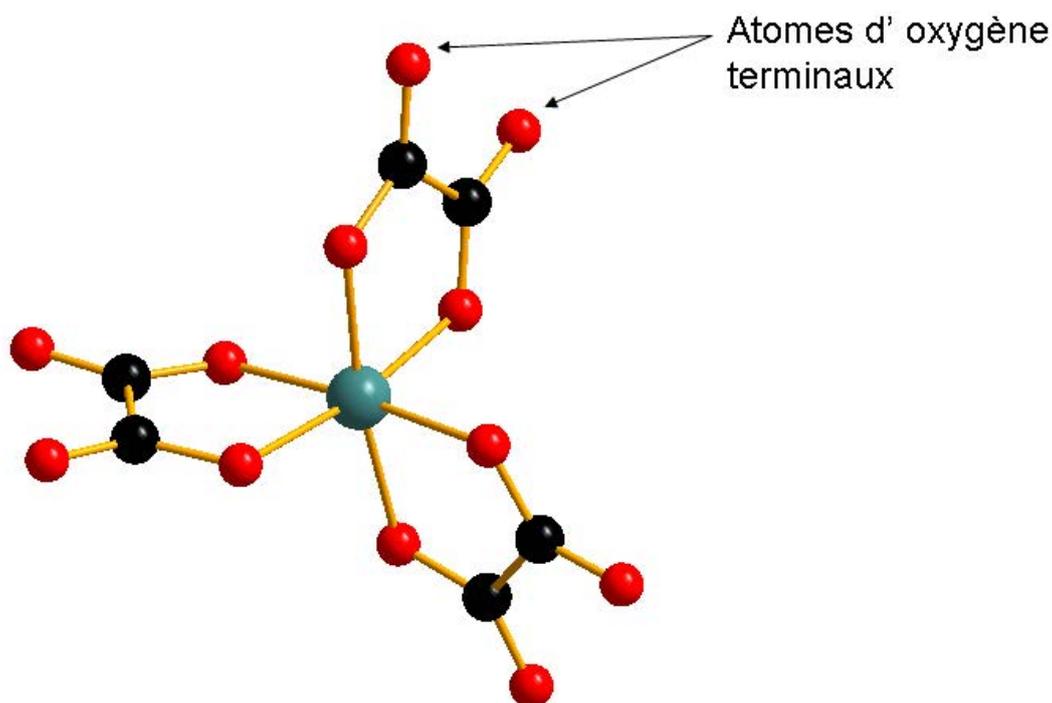
Ces matériaux moléculaires sont classés en trois grandes catégories suivant le type d'interaction utilisée pour assembler les entités chimiques qui constituent leur architecture<sup>23</sup>. L'on peut en effet utiliser les liaisons de coordination, les liaisons covalentes ou les interactions non-covalentes (liaisons hydrogène, liaisons ioniques, interactions de Van der Waals etc.).

Les solides poreux construits à partir des liaisons de coordination sont les plus étudiés du groupe. Ce sont des polymères de coordination (PCPs) et décrits de manière générale avec l'acronyme MOF (Metal Organic Framework). L'architecture de ces composés est constituée à la fois de parties inorganiques et organiques. Les parties inorganiques (les métaux ou leurs oxydes) sont reliées par les molécules organiques qui sont principalement des polycarboxylates, des polyphosphonates, des imidazolates, etc. Les premiers<sup>1</sup> complexes du genre ont été synthétisés en 1990 et depuis cette date, un grand nombre de composés dans cette catégorie est connu.

La deuxième catégorie est constituée de solides poreux construits via des liaisons covalentes. Dénommés par l'acronyme COF<sup>24</sup> « Covalent Organic Framework » ; ils sont formés des éléments hydrogène, carbone, azote et bore. Ils sont en général obtenus par des réactions de condensation effectuées autour du bore. Les premiers solides poreux du genre ont été synthétisés en 2005<sup>23</sup>

La troisième catégorie est constituée de solides poreux dont l'architecture se bâtit à l'aide de molécules connectées par des interactions faibles : les liaisons hydrogène, les liaisons  $\pi - \pi$ , les interactions ioniques, de Van der Waals etc. Les recherches dans cette catégorie sont récentes et quelques architectures ont montré des capacités poreuses aussi élevées que celles des COF et MOF<sup>23</sup>. Deux grands schémas d'association des unités de construction sont en général utilisés : l'association des unités poreuses ou non et celle de molécules identiques ou différentes. Plusieurs groupes de recherche à travers le monde sont intéressés par cette catégorie notamment les groupes des professeurs Hosseini<sup>25, 26</sup>, Sutter<sup>23</sup>, Barbour<sup>27, 28</sup>, Wuest<sup>29</sup> etc. Depuis quelques années, les unités de construction à base de métaux (métallo-tectons) sont utilisées dans la conception de ces matériaux poreux ; ces derniers peuvent en effet offrir à l'architecture des propriétés additionnelles.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce cadre et les composés étudiés seront synthétisés par association de métallo-tectons cationiques et anioniques. A notre connaissance, une telle démarche a fait l'objet de travaux antérieurs<sup>30-35</sup>, mais la porosité de leur architecture n'a ni été testée ni démontrée. Nous utiliserons à cet effet dans ce travail des tectons anioniques à base du ligand oxalate : l'ion tris(oxalato)metalate(III)  $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$  (M = Cr, Fe) et des tectons cationiques à base de 2-aminométhylpyridine (ou 2-picolylamine). En effet, l'ion tris(oxalato)metalate(III), possède trois molécules du ligand oxalate liées de manière bidentate au métal central, laissant alors dans chacune de ces molécules deux atomes d'oxygène terminaux capables d'établir des interactions telles que les liaisons hydrogène et les interactions dipôle-dipôle (voir figure1. ci-après).

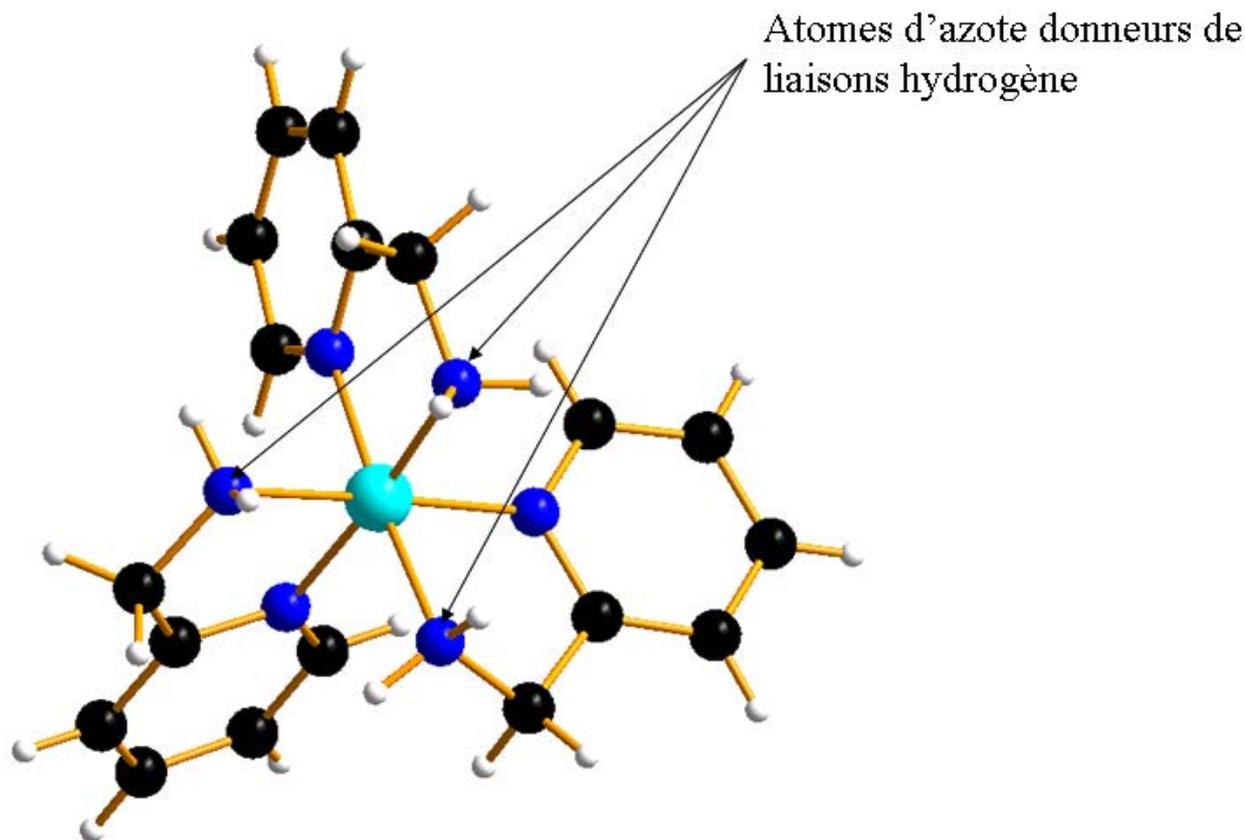


**Figure 1 :** Représentation moléculaire du tecton anionique utilisé dans ce travail :  $[M(C_2O_4)_3]^{3-}$   $M = Cr, Fe$ . Code de couleur, vert :  $Cr^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ ; rouge : oxygène ; noir : carbone. Les atomes d'oxygène terminaux sont accepteurs de liaisons hydrogène.

Par ailleurs, la molécule d'oxalate est un ligand très apte à établir plusieurs modes de coordination et à transmettre les interactions électroniques entre les centres magnétiques voisins<sup>36-37</sup>. De plus, l'ion tris(oxalato)métalate (III) est chiral et cette propriété peut influencer l'organisation des tectons.

La molécule de 2-aminométhylpyridine quant- à –elle, est un ligand généralement utilisé pour bloquer les sites de coordination des centres métalliques afin de générer de nouvelles architectures de polymères de coordination. Il peut également permettre d'élaborer les architectures supramoléculaires comme cela a été récemment observé dans les complexes luminescents mécano-chromiques :  $[(ppy)_2Ir(pam)]X$ , où  $X = Cl^- , PF_6^- , ClO_4^-$ , ppy = phenylpyridine et pam = 2-picolylamine)<sup>38</sup>. En effet, ce ligand possède deux atomes d'azote dont l'un est lié à deux atomes de carbone et participe au cycle aromatique de la molécule tandis que le second est lié à deux atomes d'hydrogène (labiles) et un atome de carbone. De manière générale, il chélate les ions métalliques (voir figure 2 ci-dessous) avec lesquels il s'associe pour former un cation complexe. Ces atomes d'hydrogène labiles peuvent interagir avec des centres accepteurs de liaisons hydrogène. Ainsi, les complexes de ce ligand peuvent

établir des interactions non covalentes grâce à ces atomes d'hydrogène ou au cycle aromatique qu'ils possèdent (interaction  $\pi$ - $\pi$ ).



**Figure 2 :** Représentation moléculaire du complexe formé de l'ion Cobalt(III) et du ligand 2-picolyamine (amp) :  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$ . Code de couleur ; vert : Co ; bleu : N ; noir : C et blanc : H.

### 3. Objectifs du travail

Ce travail de thèse vise à:

- Synthétiser quelques composés supramoléculaires poreux.
- Résoudre la structure de ces composés.
- Analyser et étudier la formation de leur architecture en vue de comprendre leur agencement pour le design futur des architectures voulues.
- Evaluer la capacité poreuse réelle de ces composés à l'aide des calculs de cristallographie.
- Expliquer l'origine des propriétés additionnelles (physiques et mécaniques) que présenteraient ces composés.

#### 4. Présentation du manuscrit

Le manuscrit du travail ainsi présenté est organisé autour de cinq chapitres. Le premier présente la chimie supramoléculaire et ses concepts de base puis dresse un bref état des lieux de l'élaboration des composés supramoléculaires à architecture ouverte.

Le deuxième chapitre fait une revue bibliographique sur la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre. Il présente les démarches mises en œuvre dans l'étude structurale d'un composé depuis l'enregistrement des images (cas de la diffraction sur monocristal) ou du diffractogramme (cas de la diffraction sur poudre) jusqu'à l'obtention de la structure et des propriétés physiques qui peuvent en être déterminées.

Le troisième chapitre présente les résultats de la synthèse, de l'étude structurale et de l'étude du comportement à la déshydratation, du composé obtenu en associant le cation octaédrique  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$  à l'ion tri(oxalato)chromate(III). Une partie de ce travail a été publiée dans *Acta Cryst. Section B*.

Le quatrième chapitre présente les résultats de la synthèse, de l'étude structurale et de l'étude du comportement à la déshydratation, du composé obtenu en associant le cation dimérique  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  à l'ion tri(oxalato)chromate(III) et l'ion tri(oxalato)ferrate(III).

Le cinquième chapitre présente les résultats de la synthèse et de l'étude structurale d'un polymère de coordination obtenu pendant la réaction visant à associer les ions octaédriques  $[\text{Mn}(\text{amp})_3]^{2+}$  à l'ion tri(oxalato)chromate(III). Ce travail a fait l'objet d'une publication dans *Acta Cryst. Section C*.

Ces trois chapitres qui présentent les résultats de ce travail, sont suivis chacun d'une annexe qui donne les procédures expérimentales mises en œuvre pour obtenir les différents résultats présentés dans le chapitre auquel elle fait suite.

Nous achevons le mémoire par une conclusion générale et des perspectives qui découlent de ce travail. Nous présentons ensuite en annexe, la liste des publications liées à ce travail et quelques composés dont les structures ont été déterminées en collaboration avec des enseignants chercheurs des universités camerounaises mais n'ont pas été présentées dans cette thèse.

**Références bibliographiques**

1. <http://www.unesco.org/new/fr/natural-sciences/science-technology/basic-sciences/infocus-bes/international-year-of-crystallography-2014/>
2. Férey, G. (2007). Le domaine de recherche de Gérard Férey : les solides poreux. *Actual. Chim.*, III-XV.
3. Savonnet M. (2011). Synthèse de nouveaux matériaux de type MOFs à propriétés acido-basiques et évaluation en catalyse. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard Lyon 1. France.
4. Lee, J.Y., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1450-1459.
5. Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., Su, C.-Y. (2014). Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6011—6061.
6. Zhang, T., Lin, W. (2014). Metal–organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5982-5993.
7. Naber, J.E., de Jong, K.P., Stork, W.H.J., Kuipers, H.P.C.E, Post, M.F.M. Industrial applications of zeolite catalysis. (1994). Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art. Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 84. J. Weitkamp, H.G. Karge, H. Pfeifer, W. Holderich (Eds.) Elsevier Science B.V.
8. Ma, S. Zhou, H.-C. (2010). Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Commun.*, **46**, 44–53.
9. He, Y., Zhou, W., Qian, G., Chen, B. (2014). Methane storage in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5657-5678.
10. Langmi, H. W., Ren, J., North, B., Mathe, M., Bessarabov, D.(2014). Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimia Acta* 128, 368–392.
11. Ozaydin, S., Kocar, G., Hepbasli, A. (2006). Natural Zeolites in Energy Applications. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, **15**, 1425-1431.
12. Çakal, Ü. (2009). Natural gas purification by zeolite filled polyethersulfone based mixed matrix membranes. Master Degree Thesis. Middle East Technical University. Ankara (Turkey).

13. Li, J.-R., Ma, Y., McCarthy, M. C., Sculley, J., Yu, J., Jeong, H.-K., Balbuena, P. B., Zhou, H.-C. (2011). Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, **255**, 1791–1823.
14. Yang, H.; Zhu, H.; Hendrix, M. M. R. M.; Lousberg, N. J. H. G. M.; de With, G.; Esteves, A. C. C.; Xin, J. H. (2013). Temperature-Triggered Collection and Release of Water from Fogs by a Sponge-Like Cotton Fabric. *Adv. Mater.*, **25**, 1150 – 1154.
15. Furukawa, H. Gandara, F., Zhang, Y.-B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., Yaghi, O. M. (2014). Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4369–4381.
16. Pavelic, K., M. Hadzija. (2003). Medical Applications of Zeolites. Scott M. Auerbach, Kathleen A. Carrado, Prabir K. Dutta (Eds)- Technology & Engineering.
17. Allendorf, M. D., Schwartzberg, A., Stavila, V., Talin, A. A. (2011). A Roadmap to Implementing Metal–Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions. *Chem. Eur. J.* DOI: 10.1002/chem.201101595.
18. Gan, J., Wang, T., Liu, Z., Tan, W. (2007). Recent progress in industrial zeolites for petrochemical applications. From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. Xu, R., Gao, Z., Chen, J., Yan, W. (Editors). Elsevier B.V.
19. Li, J.-R., Kuppler, R. J. Zhou, H.-C. (2009). Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 1477–1504.
20. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Fröba, M. (2006). Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 3216 – 325.
21. Grzegorz, D. Sulka. (2008). Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Edited by Ali Eftekhari. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
22. Wang, X., Wang, T., Hua, W., Yue, Y., Gao, Z. (2014). Synthesis of zirconia porous phosphate heterostructures (Zr-PPH) for Prins condensation. *Catalysis Communications* **43** 97–101.
23. Mouchaham, G. (2012). Architectures Supramoléculaires à structures ouvertes Fondées sur la liaison hydrogène: élaboration, caractérisation structurale et propriétés de Sorption. Thèse Ph.D., Université de Toulouse, France.
24. Xu, Y., Jin, S., Xu, H., Nagai, A., Jiang, D. (2013). Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 8012—8031.

25. Dechambenoit, P., Ferlay S., Kyritsakas, N. & Hosseini. M. W. (2008). Molecular Tectonics: Control of Reversible Water Release in Porous Charge-Assisted H-Bonded Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17106–17113.
26. Kühn, E., Bulach, V., Hosseini, M. W. (2008). Molecular tectonics: control of pore size and polarity in 3-D hexagonal coordination networks based on porphyrins and a zinc cation. *Chem. Commun.*, 5104–5106.
27. Lloyd, G. O. (2006). Crystal Engineering of Porosity. Master thesis. University of Stellenbosch (South Africa).
28. Dobrzańska, L., Lloyd, G. O., Raubenheimer, H. G., Barbour, L. J. (2005). A Discrete Metallocyclic Complex that Retains Its Solvent-Templated Channel Structure on Guest Removal to Yield a Porous, Gas Sorbing Material. *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (38), 13134–13135
29. Laliberté D., Maris, T., Wuest, J.D. (2004). Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks built from derivatives of pentaerythryl tetraphenyl ether. *J Org Chem.* **69**(6), 1776-87.
30. Borel, C., Larsson, K., Håkansson, M., Olsson, B. E., Andrew, D. & Öhrström, L. (2009). *Crystal Growth & Design*, Vol. 9, No. 6, 2821 -2827.
31. Antal, P., Tatiersky, J., Schwendt, P., Zák, Z., Gyepes, R. (2013). Supramolecular interactions between chiral ions: Synthesis and characterization of  $[MII(bpy)_3][VO(O_2)(ox)(bpy)] \cdot 7H_2O$  (M = Fe and Ni). *Journal of Molecular Structure* **1032**, 240–245.
32. Wrzeszcz, G., Wojtczak, A., Zawadzka, M. (2014). Unusual potassium-oxalate coordination in the two-dimensional trimetallic  $[CoCl(NH_3)_5][KCr(C_2O_4)_3] \cdot 0.5H_2O$  complex. *Cent. Eur. J. Chem.* **12**(6), 652-658
33. Bélombé, M. M., Nenwa, J., Mbiangué, Y. A., Majoumo-Mbé, F., Lönnecke P. & E. Hey-Hawkins. (2009). Hydrogen-bonded pillars of alternating chiral complex cations and anions: 1.Synthesis, characterization, X-ray structure and thermal stability of catena  $\{[Co(H_2oxado)_3][Cr(C_2O_4)_3] \cdot 5H_2O\}$  and of its precursor  $(H_3oxado)[Co(H_2oxado)_3](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ . *Dalton Trans.*, 4519 – 4525.
34. Muzioł, T. M., Wrzeszcz, G., Chrzaszcz. Ł. (2011). Hydrogen bond and p stacking assisted formation of tris(oxalato)ferrate(III) based crystals of heteronuclear compounds. *Polyhedron* **30**, 169–177.

35. Yin, F.-L., Xie, R., Hao, J., Wang, Y.-F., Yang, J.-J. (2013). An unprecedented mixed valence cobalt (III)/cobalt(II) ion-pair complex ( $[\text{CoCO}_3(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{DCA})_2] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) with two novel water tapes. *Inorg.Chem.Commun.* 97–104.
36. Bérézovsky, F., Hajem, A. A., Triki, S., Pala, J. S., Molinié, P. (1999). Infinite two-dimensional sheet-like array of a 2,2'-bipyrimidine-bis(oxalato)chromate(III) complex: synthesis, crystal structure and magnetic properties of  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpym})]$  *Inorganica Chimica Acta*, **284**, 8-13.
37. Julve, M., Verdaguer, M., Gleizes, A., Philoche-Levisalles, M., Kahn, O. Design of p-Oxalato Copper (II) Binuclear Complexes Exhibiting Expected Magnetic Properties. *Inorg. Chem.* 1984, **23**, 3808-3818.
38. Mastropietro, T. F., Yadav, Y. J., Szerb, E. I., Talarico, A. M., Ghedinia, M., Crispini, A. (2012). Luminescence mechanochromism in cyclometallated Ir(III) complexes containing picolylamine. *Dalton Trans.*, **41**, 8899 – 8907.

**Chapitre 1**

**Composés  
supramoléculaires à  
architecture ouverte :  
revue de la littérature**

## 1. Introduction

La science vise à comprendre la nature et de nombreuses méthodes scientifiques ont été inspirées des principes de construction et de beauté de notre monde. Ainsi, depuis la découverte en 1962 de la structure de l'ADN (formée d'une double hélice liée par liaisons hydrogène), jusqu'à la compréhension en 1968 du phénomène d'encapsulation sélective des ions alcalino-terreux par les cryptants, la communauté scientifique a nettement pris conscience de l'importance des interactions faibles et la chimie supramoléculaire a été créée.

Ce premier chapitre présente de prime abord, les concepts et les fondements de cette discipline puis met un accent sur l'ingénierie cristalline qui constitue l'une des branches de la chimie supramoléculaire. A la fin du chapitre, la problématique du travail est dressée après un bref état des lieux sur l'élaboration des composés supramoléculaires poreux.

## 2. La chimie supramoléculaire : définition

La chimie supramoléculaire est un domaine situé entre la chimie, la biochimie, la physique et la science des matériaux<sup>1</sup>. Ses fondements ont été établis en 1978 par Charles John Pedersen, Donal James Cran et Jean Marie Lehn, prix Nobel de Chimie en 1987. A cette nouvelle discipline, Lehn a proposé deux définitions: la chimie au delà de la molécule puis la chimie des assemblages moléculaires et liaisons intermoléculaires. Contrairement à la première définition, la deuxième est plus spécifique et met clairement en évidence la différence entre la chimie classique et la chimie supramoléculaire. En effet, tandis qu'en chimie classique les édifices moléculaires sont construits avec des liaisons covalentes, en chimie supramoléculaire, les interactions non-covalentes dites liaisons secondaires sont utilisées. La comparaison établie par Roland Barthes entre la Chimie et le langage permet de bien mettre en évidence la différence entre ces deux disciplines. Selon lui<sup>2</sup> en effet, comme dans le langage, les lettres construisent les mots, les mots construisent les phrases et les phrases forment un texte ; de même en chimie, les atomes construisent les molécules, les molécules construisent les supermolécules et ces derniers forment à leur tour des architectures supramoléculaires (voir figure I.1)<sup>2</sup>.

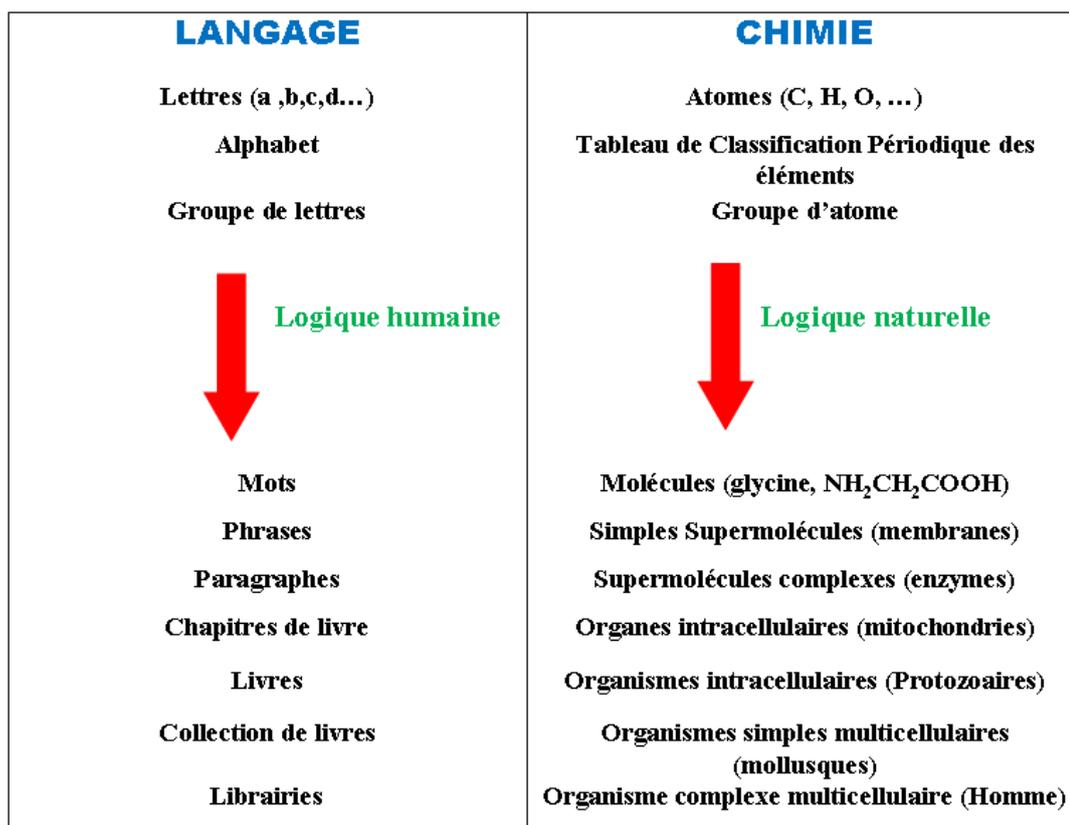


Figure I. 1<sup>2</sup>: Diagramme montrant le parallélisme entre la chimie supramoléculaire et le langage

Ainsi définie, la chimie supramoléculaire couvre tous les domaines où sont utilisées les interactions faibles. Ces derniers sont regroupés en trois grandes parties<sup>2</sup>: les architectures hôte-invités ; les machines moléculaires et l'ingénierie cristalline.

### 3. Concepts de base et interactions en chimie supramoléculaire

#### 3.1. La reconnaissance moléculaire et chirale

La formation des architectures supramoléculaires nécessite la complémentarité et la reconnaissance entre les différentes molécules impliquées. Cette reconnaissance est un processus réversible conduisant à un équilibre chimique dans lequel un récepteur (molécules, ions), dans un équilibre thermodynamique s'associe préférentiellement à un substrat. Le phénomène d'une clé dans une serrure évoqué par Emil Fisher prix nobel de Chimie en 1902, en est un parfait exemple (figure I.2)<sup>3</sup>. Cette reconnaissance est liée à une sélectivité et implique en général une fonction particulière telle que la chiralité, l'encombrement stérique, le potentiel électrostatique etc. mais n'est pas uniquement concernée par l'affinité que pourraient présenter les deux molécules. Une illustration est donnée par le macrocycle

Tétraphénolate (**1**) qui établit une liaison intermoléculaire « forte » avec le neurotransmetteur cholin  $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (**2**) ( $K = 50\,000 \text{ mol.L}^{-1}$ )<sup>1</sup>.

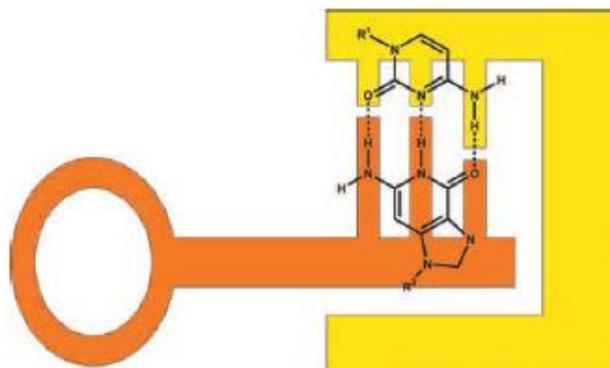
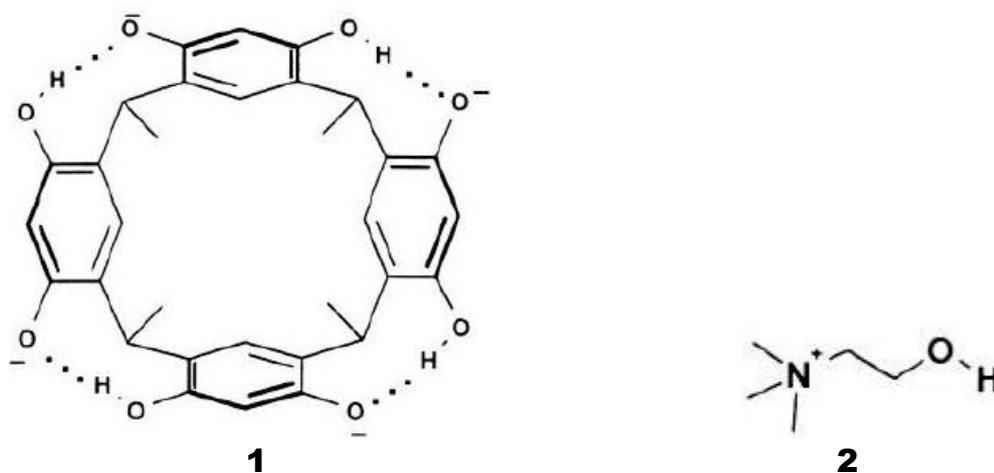


Figure I. 2: Illustration de deux molécules compatibles comme une clé dans le trou d'une serrure<sup>3</sup>

Cette constante d'équilibre est aussi caractéristique de toutes autres molécules possédant le groupement  $^+\text{N}(\text{CH}_3)_3$  mais ne présentant pas d'encombrement stérique pour la molécule hôte<sup>1</sup>.



### 3.2. L'auto-assemblage et l'auto-organisation

L'auto-assemblage supramoléculaire<sup>4</sup> est la conséquence directe de la reconnaissance moléculaire et peut être défini comme un agencement rapide et spontané de plusieurs molécules complémentaires par des liaisons intermoléculaires. L'auto-organisation est la capacité des molécules à répéter ce processus d'auto-assemblage.

### 3.3. Interactions intermoléculaires

En fonction de leur énergie, directionnalité et géométrie, on classe les interactions intermoléculaires en plusieurs catégories<sup>2,5</sup> (voir figure I.3).

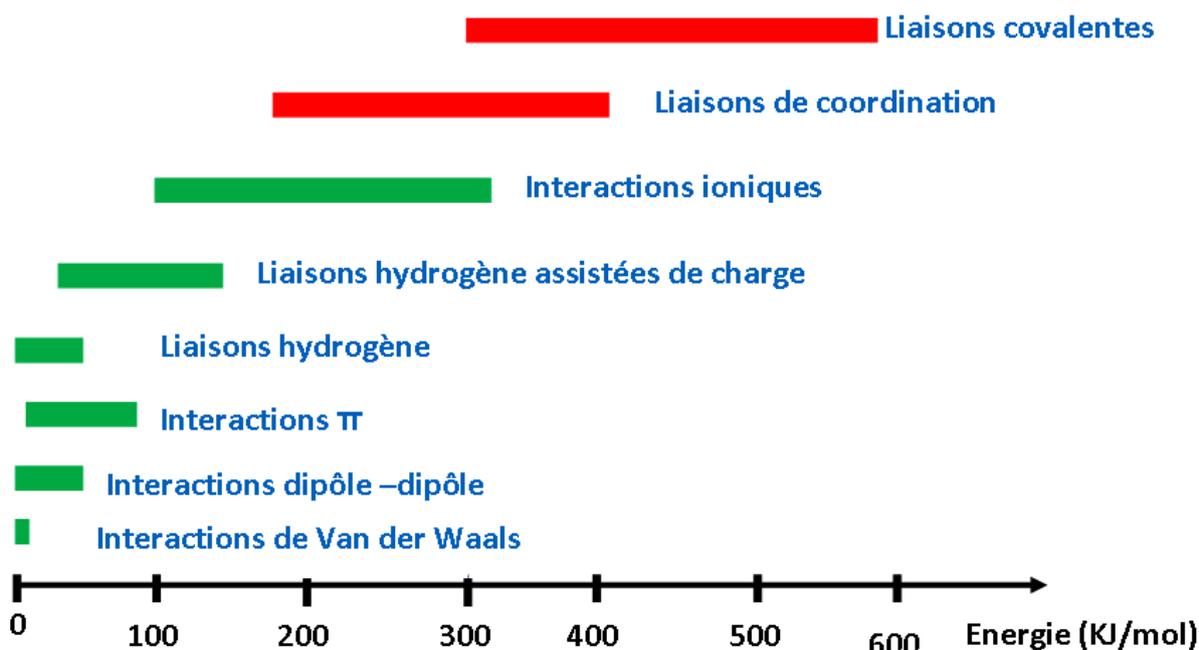


Figure I.3 : Classification des interactions selon leur énergie<sup>3</sup>.

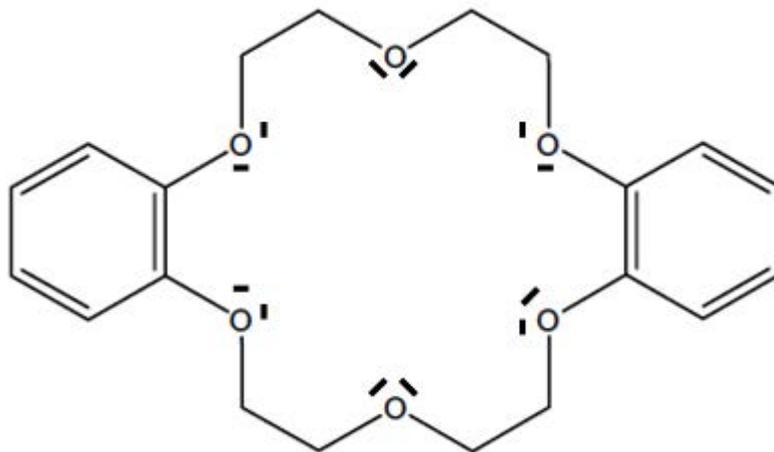
#### 3.3.1. Les interactions électrostatiques

##### 3.3.1.1. Les interactions ioniques

Les interactions ioniques jouent un rôle primordial aussi bien dans les systèmes supramoléculaires synthétiques que dans de nombreux processus biologiques. Elles se forment entre les molécules portant des charges électriques et sont donc régies par la loi de Coulomb. Ces interactions se présentent sous des formes variables :

- a) **Les Interactions entre paires d'ions** : Elles sont les plus fortes des interactions électrostatiques. Elles dépendent fortement de la constante diélectrique du milieu et leur potentiel est inversement proportionnel à la distance. Elles n'ont pas de direction privilégiée et peuvent être considérées comme des interactions à longue distance.

- b) **Les interactions ions – dipôles** : Ces interactions se forment entre un ion et un atome polaire et sont également dépendantes de la distance ( $1/r^2$ ). Le piégeage des cations métalliques tel que l'ion  $K^+$  dans les éthers couronnes (**3**) en est une parfaite illustration<sup>1</sup>. Ces ions interagissent en effet avec les atomes d'oxygène des éthers couronnes.

**3**

### 3.3.2. Les interactions de Van der Waals<sup>2-5</sup> (0-5 kJ.mol<sup>-1</sup>)

Ce sont des interactions entre molécules neutres par les dipôles permanents et/ou les dipôles induits. Ces forces englobent les effets de Keesom, d'induction de Debye, et de dispersion de London.

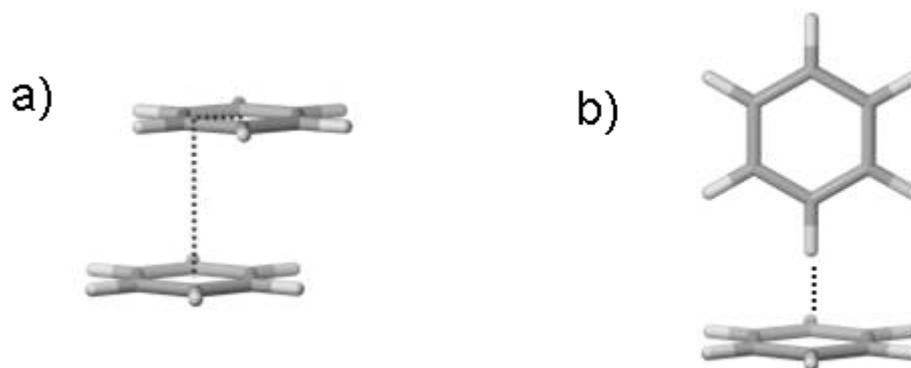
- a. **L'Effet de Keesom ou interactions dipôle - dipôle permanents**: Ces forces interviennent lorsque les barycentres des charges positives et négatives dans les molécules neutres ne coïncident pas. Elles sont directionnelles et peuvent orienter favorablement les molécules qui en sont engagées.
- b. **L'Effet d'induction de Debye** : Ce sont des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits. Ces derniers se forment généralement à cause de la déformation du nuage électronique de l'atome à l'approche des dipôles permanents.
- c. **Effet de dispersion de London** : Ce sont des interactions entre deux dipôles induits. Ces interactions existent entre les molécules apolaires capables de présenter des moments dipolaires instantanés du fait du déplacement des électrons dans les molécules.

### 3.3.3. Les interactions cations / systèmes $\pi$ (5-80 kJ.mol<sup>-1</sup>)

Ces interactions se produisent couramment entre un cation et le système  $\pi$  d'une structure aromatique. Elles ont un important rôle dans le repliement des protéines, la signalisation des neurones, le fonctionnement de certains canaux ioniques et d'autres phénomènes biologiques<sup>6-8</sup>. Des exemples récents de composés supramoléculaires mettant en évidence les interactions cations - - - système  $\pi$  et leurs utilisations ont été étudiés par quelques auteurs<sup>9-11</sup>.

### 3.3.4. Les interactions système $\pi$ / système $\pi$ (0-80 kJ.mol<sup>-1</sup>)<sup>2,12</sup>

Egalement, ces interactions entre systèmes  $\pi$  sont courantes dans les systèmes aromatiques et participent à la reconnaissance moléculaire dans les protéines et quelques composés supramoléculaires.<sup>13</sup> Elles se présentent selon deux types de configurations stables : les configurations forme T et parallèle décalé (figure I.4)



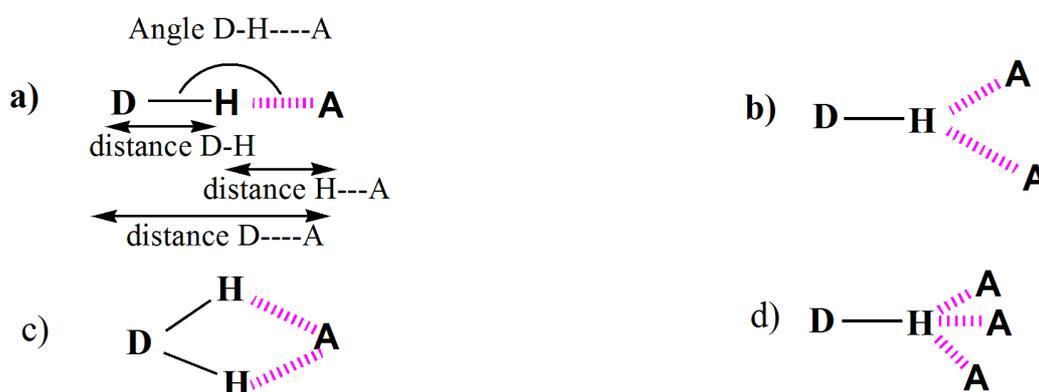
**Figure I. 4 :** Différentes configurations des interactions  $\pi$  -  $\pi$  : a) forme parallèle décalé et b) forme T.

Ces interactions  $\pi$  - - -  $\pi$  sont principalement de nature électrostatique et ont été utilisées pour synthétiser quelques composés supramoléculaires de type rotaxane<sup>14</sup> et caténane<sup>15</sup>.

### 3.3.5. Les liaisons hydrogène

Découverte depuis environ 100 ans, la liaison hydrogène a été utilisée à l'origine pour décrire la structure de l'eau et expliquer ses propriétés. Ces interactions sont très fondamentales en biochimie et en chimie supramoléculaire et font aujourd'hui l'objet de multiples publications et ouvrages dont deux sont données aux références 16 et 17. La liaison hydrogène est mise en évidence entre plusieurs atomes lorsqu'un atome d'hydrogène appauvri d'électron est attiré dans son environnement par un ou plusieurs hétéroatomes (voir figure I.5). C'est une

interaction très directionnelle et son énergie est supérieure aux interactions de Van der Waals. Lorsque l'ensemble des atomes impliqués dans cette interaction porte une charge électrique totale (exemple :  $[x_1-H\cdots x_2]^+$ ,  $x_1$  et  $x_2$  étant des hétéroatomes identiques ou différents), la liaison hydrogène est dite assistée de charge et son énergie est plus importante (80-160  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Jeffrey a établi en 1997 la classification des liaisons hydrogène en trois grandes catégories selon leur énergie de liaison et leur directionnalité (voir Tableau I.1)<sup>16</sup>.



**Figure I. 5:** Représentation schématique des différents types de liaison H : a) Liaison H à 2 centres (simple) ; b) Liaison H à 3 centres (bifurquée) c) Liaison H à 4 centres (trifurquée)<sup>18</sup>. (D) : atome donneur et (A) atome accepteur de la liaison hydrogène.

**Tableau I. 1:** Principales caractéristiques des différents types de liaisons hydrogène <sup>16</sup>.  
(D) : atome donneur et (A) atome accepteur de la liaison hydrogène.

Interaction	Très Forte	Forte	Faible
<b>E (kcal/mol)</b>	60 -160	15-60	<15
<b>Exemples</b>	[F...H...F] <sup>-</sup> [N...H...N] <sup>+</sup> P-OH...O=P	O-H...O=C N-H...O=C O-H...O-H	C-H...O O-H...p P-H...O
<b>Distances</b>	H-A ≅ D-H	H...A > D-H	H...A >> D-H
<b>(D-H) (Å)</b>	0,05-0,2	0,01-0,05	≤ 0,01
<b>(D...A) (Å)</b>	2,2-2,5	2,5-3,2	3,0-4,0
<b>(H...A) (Å)</b>	1,2-1,5	1,5-2,2	2,0-3,0
<b>α (D-H--A)</b>	175-180	130-180	90-180

Il est à noter qu'en plus des interactions non covalentes résumées par la figure I.3 ci-dessus, l'on en note également d'autres qui affectent la formation des réseaux dans l'état solide : Les effets hydrophobes qui favorisent les surfaces énergétiquement non favorables entre les molécules protiques/polaires et aprotiques/apolaire; la liaison halogène<sup>19</sup>; la liaison chalcogène<sup>20</sup> et les ponts hydrogène–hydrogène<sup>21,22</sup> qui représentent des forces rencontrées aussi dans l'ingénierie cristalline dont la branche qui s'intéresse aux composés moléculaires est la tectonique moléculaire.

## 4. La tectonique moléculaire

### 4.1. Définition

Le terme « tectonique moléculaire » provient du mot grec « tektoniké » composé de « téchnè » qui signifie art et de « tektòn » qui signifie constructeur. La tectonique moléculaire est donc l'utilisation des briques moléculaires (appelées tectons) et des interactions non – covalentes pour façonner des architectures moléculaires. Les tectons doivent présenter des informations de reconnaissance et des caractéristiques géométriques permettant de générer

des unités de construction (encore appelées synthons) et réitérer le processus. Ainsi, les propriétés des composés obtenus par cette voie de synthèse dépendent à la fois de la nature des tectons utilisés mais aussi de la nature des interactions entre ces derniers.

## 4.2. Nomenclature des motifs supramoléculaires

La liaison hydrogène est très utilisée en tectonique moléculaire. En vue de rationaliser l'élaboration des architectures moléculaires construites à l'aide des liaisons hydrogène, Etter et al.<sup>23,24</sup> ont établi une nomenclature dans laquelle, ces liaisons sont décrites par la notation  $G_d^a(n)$  (méthode de graphe). Dans cette dernière la lettre **G** désigne le type d'association (**D** pour un dimère, **S** pour une liaison intramoléculaire, **C** pour une chaîne infinie ou catemère, **R** pour les motifs cycliques), **d** et **a** désignent respectivement le nombre d'atomes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène et **n** le nombre total d'atomes impliqués dans le motif. Ainsi les motifs a) b), c) et d) de la figure I.6 seront respectivement nommés  $D$ ,  $C(7)$  et  $C_1^2(8)R_1^2(4)$  et  $R_2^2(8)$ .

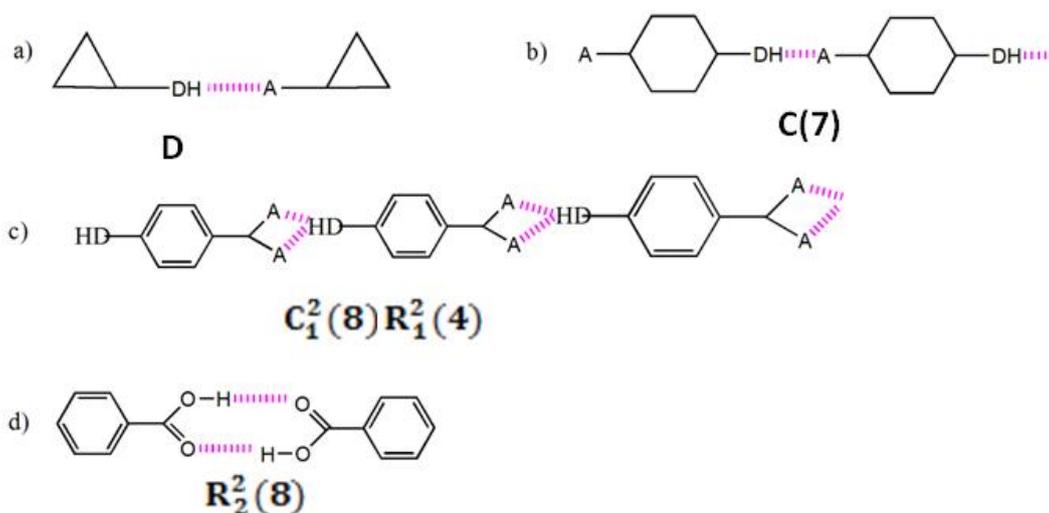
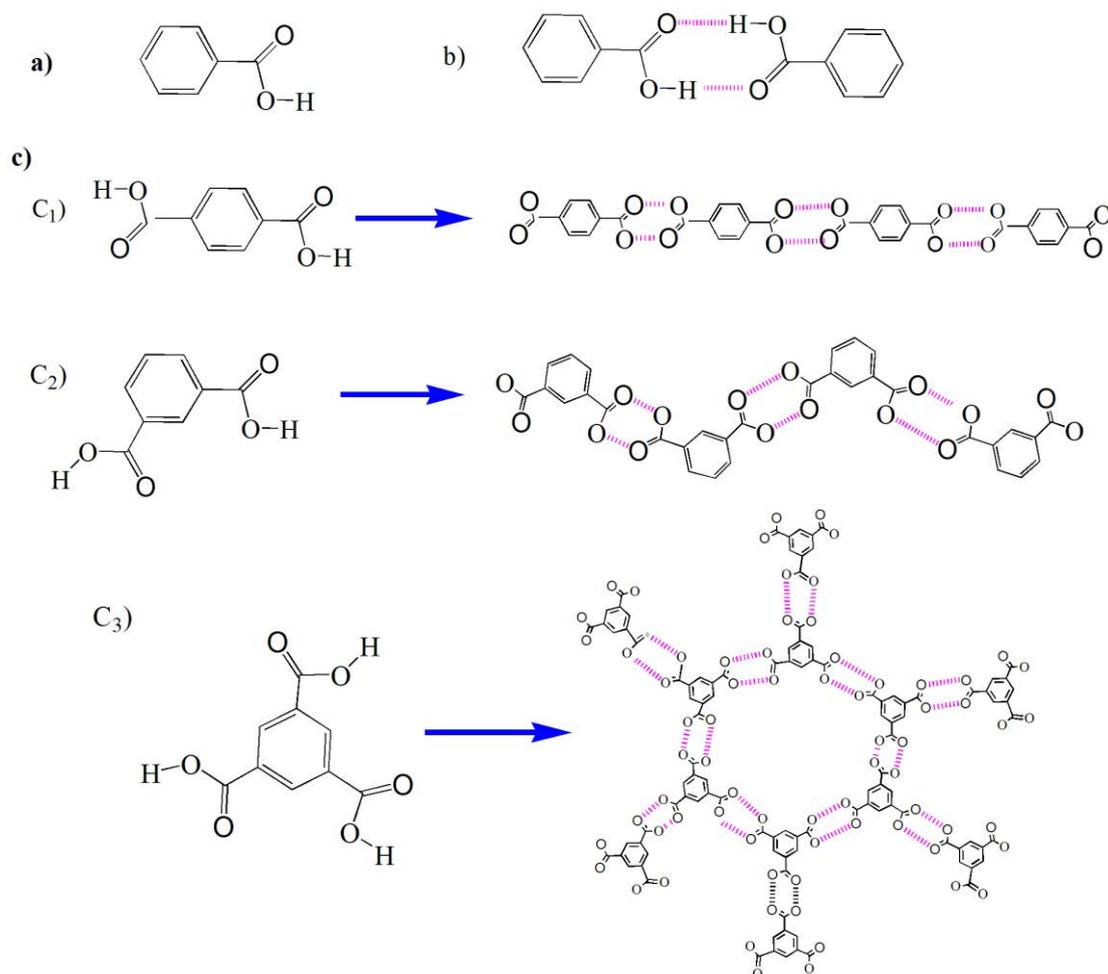


Figure I. 6: Représentation de quelques synthons<sup>24</sup>

## 4.3. Formation des architectures supramoléculaires

Les étapes suivantes sont mises en œuvre dans la conception des architectures supramoléculaires: recherche des tectons appropriés, identification de l'unité de construction (synthon) que l'on peut bâtir avec ces tectons et utilisation pour la construction des architectures souhaitées (voir figure I. 7). Ainsi, la chimie supramoléculaire offre une très grande marge de manœuvre pour concevoir à volonté des architectures moléculaires.



**Figure I. 7 :** Schéma résumant les étapes de conception d'architecture supramoléculaire à partir du tecton benzène carboxylique : a) Représentation moléculaire de l'acide benzène carboxylique ; b) synthon formé par l'acide benzène carboxylique ; c) Construction des architectures à la base de ce synthon : C<sub>1</sub>) formation d'une chaîne linéaire, C<sub>2</sub>) formation d'une chaîne en zig-zag ; C<sub>3</sub>) formation d'un réseau à motif cyclique.

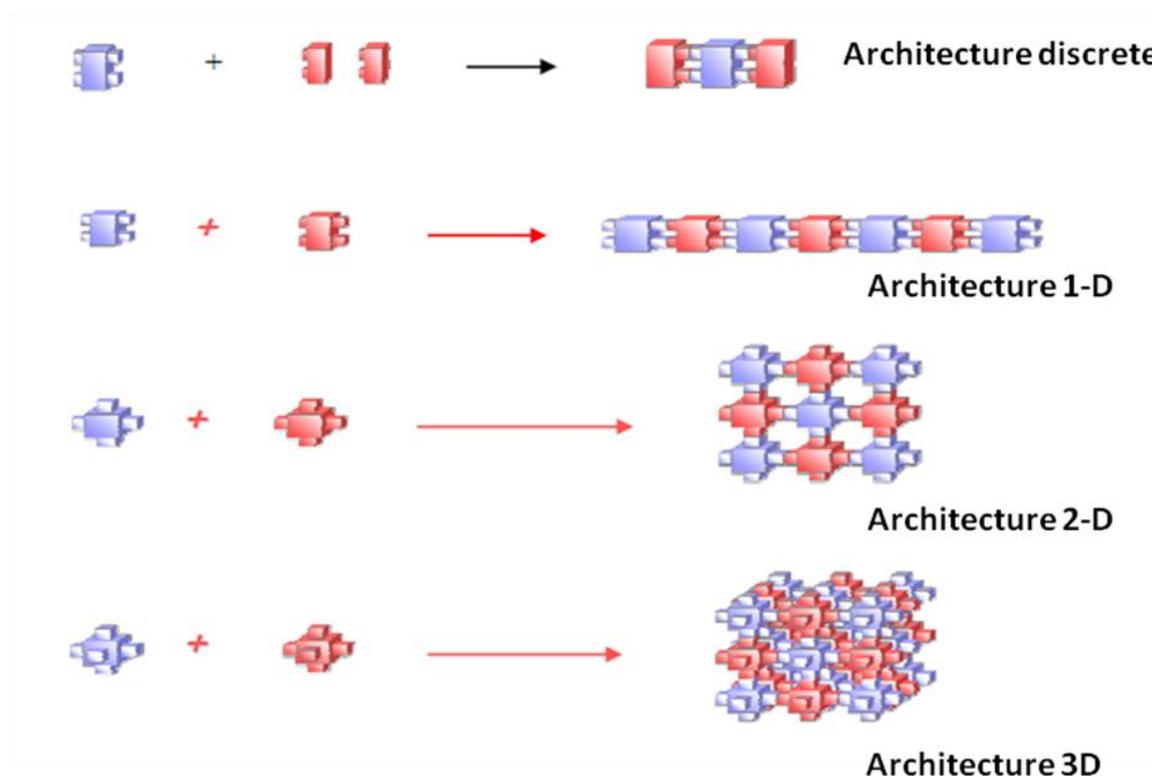
#### 4.4. Dimensionnalité des réseaux moléculaires

Lorsqu'une architecture supramoléculaire est formée d'un seul synthon, le composé est dit homomérique et dans le cas contraire, il est dit hétéromérique. Dépendant de la nature des tectons impliqués (position des sites d'interaction), l'on distingue les endo-récepteurs (molécules présentant des orientations convergentes des sites de liaison) et les éxo-récepteurs (molécule présentant des orientations divergentes des sites de liaison) (voir figure I.8)<sup>25</sup>.



**Figure I. 8 :** Schéma illustratif d'un endo-récepteur (à gauche) et un exo-récepteur (à droite)<sup>25</sup>.

La dimensionnalité des architectures dépend du nombre de sites de liaison disposés sur les tectons. Ainsi, par exemple l'élaboration d'une architecture bidimensionnelle nécessite la présence de deux sites de liaison non opposés. La figure I.9 donne un schéma illustratif des types de dimensionnalité qui peuvent être envisagés dans la construction des architectures supramoléculaires.



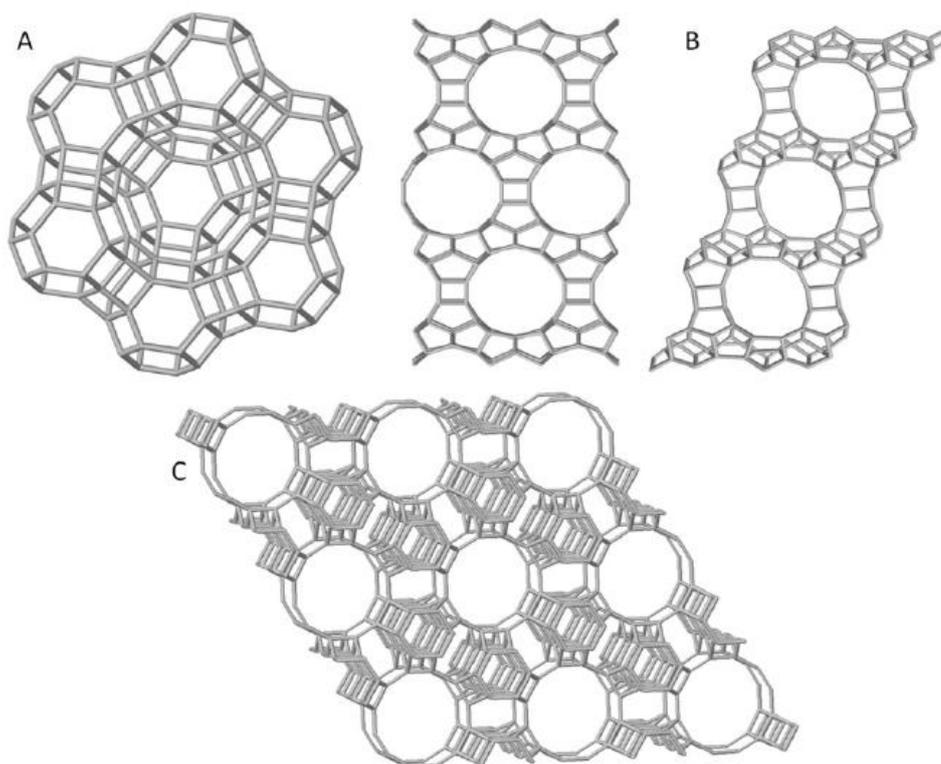
**Figure I. 9:** Représentation schématique des réseaux 0D, 1D, 2D et 3D<sup>5</sup>.

Ces architectures supramoléculaires peuvent présenter les propriétés physiques connues de leurs homologues élaborés via les liaisons fortes : le magnétisme, les propriétés optiques, la porosité etc. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la porosité dans ces architectures.

## 5. Composés supramoléculaires poreux

### 5.1. Définitions et applications de la porosité

La porosité est l'ensemble des lacunes que l'on peut trouver dans un corps solide. C'est également le rapport du volume de ces lacunes par le volume occupé par ce corps<sup>26</sup>. Considérant les architectures inorganiques comme les zéolithes, l'on qualifie de matériaux poreux les composés qui présentent des canaux dont les diamètres sont compris entre 2 et 10 Å.<sup>27</sup> Ces pores peuvent avoir une forme régulière ou non et être répartis de manière homogène ou pas. Selon leur dimensionnalité, les pores sont classés en quatre catégories : 0D, 1D, 2D et 3D. Les pores 0D sont isolés les uns des autres au sein du composé tandis les pores 1D, 2D et 3D sont des cavités connectées suivant 1, 2 ou 3 dimensions respectivement dans le composé. Les trois derniers cas sont en général rencontrés dans les matériaux. La figure I.10 donne des exemples de structure où se trouvent ces cavités<sup>27</sup>.



**Figure I. 10 :** Schéma représentatif des zéolithes ayant des canaux de différentes dimensionnalités<sup>27</sup> : a) zéolithe à canaux 3D, b) zéolithe à canaux 2D formés dans une direction par un anneau à 14 cotés (gauche) et à une autre direction par un anneau à 12 cotés (gauche) et c) zéolithe à canaux monodimensionnels.

Diverses propriétés physiques sont liées à la porosité d'un matériau. En effet, la porosité augmente l'interface solide-liquide ou solide- gaz du composé poreux lorsque ce dernier est

en contact avec une phase fluide. Ceci leur confère donc diverses propriétés : adsorption, échange d'ions applicables dans les domaines de la catalyse hétérogène, la purification et le stockage des gaz, l'électronique, la médecine etc.

## 5.2. Détermination de la porosité et classification des matériaux moléculaires poreux

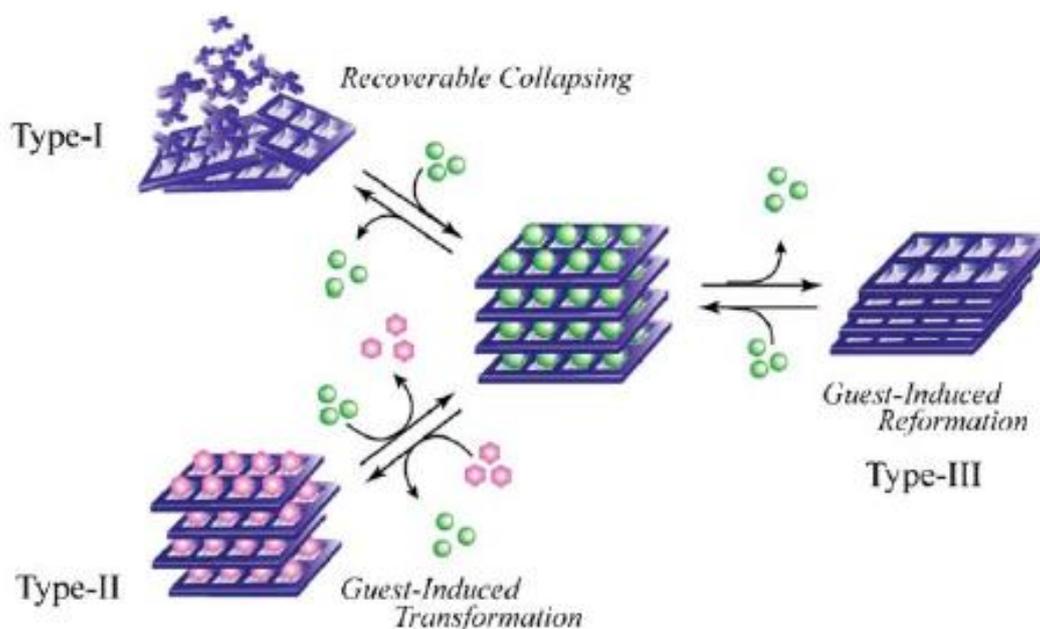
La porosité d'un composé s'évalue à l'aide des mesures de surface spécifique (méthodologie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) d'adsorption du diazote) ou à l'aide des mesures de l'énergie d'immersion (méthode calorimétrique)<sup>28</sup>. La détermination de l'espace vide dans la maille élémentaire du composé poreux est une technique très utilisée par les chercheurs en sciences des matériaux. Cette technique qui nécessite la parfaite connaissance de la structure du composé est basée sur les calculs de la surface de contact des molécules de solvant avec la cage qui les héberge (cas du logiciel MSROLL<sup>29</sup>) ou le calcul du volume accessible par ces molécules de solvant dans le composé (cas du logiciel PLATON<sup>30</sup>). Une approche consiste parfois à éliminer virtuellement les molécules de solvant des pores du composé pour évaluer sa porosité. Dans ce cas, la valeur obtenue est appelée porosité potentielle du composé ou porosité virtuelle<sup>31,32</sup>.

L'utilisation de la porosité potentielle est une technique intéressante pour les composés inorganiques tels que les zéolites mais est erronée pour les composés moléculaires. En effet, les zéolithes sont assez robustes pour résister à l'évacuation des molécules de solvants contenues dans leurs pores sans que leur architecture ne soit trop affectée alors que l'architecture des matériaux moléculaires formée de liaisons covalentes et non covalentes (beaucoup plus faibles) peuvent s'effondrer ou se déformer après désolvation.

En fait, le devenir du réseau des composés moléculaires après désolvation dépend de plusieurs paramètres : i) la dimensionnalité de l'architecture et des pores, ii) la nature des liaisons dans l'architecture et iii) la nature des interactions entre l'architecture et les molécules de solvant occupant les canaux. En fonction de leur comportement après désolvation, Kitagawa & Kondo<sup>33</sup> ont classifié les matériaux moléculaires en trois générations : La première génération regroupe les composés qui s'effondrent après désolvation, le composé obtenu est non poreux et le processus est irréversible. La deuxième génération présente le comportement des zéolites. Leur architecture est robuste et stable. Ces composés ont une porosité permanente ou conventionnelle<sup>32</sup> après désolvation. La troisième génération quant à elle, représente les composés qui ont une architecture dynamique et flexible capable d'être

actionnée par un stimulus externe tel que la lumière, la température, la variation du champ électrique. La désolvatation change leurs pores et le processus est réversible<sup>33</sup>.

Cette dernière génération fait l'objet d'un grand intérêt depuis leur découverte du fait de la recherche de composés présentant des capacités d'adsorption uniquement dans certaines conditions ou d'adsorption spécifique de certaines molécules. La classification de ces derniers est faite en trois types (voir figure I.11):



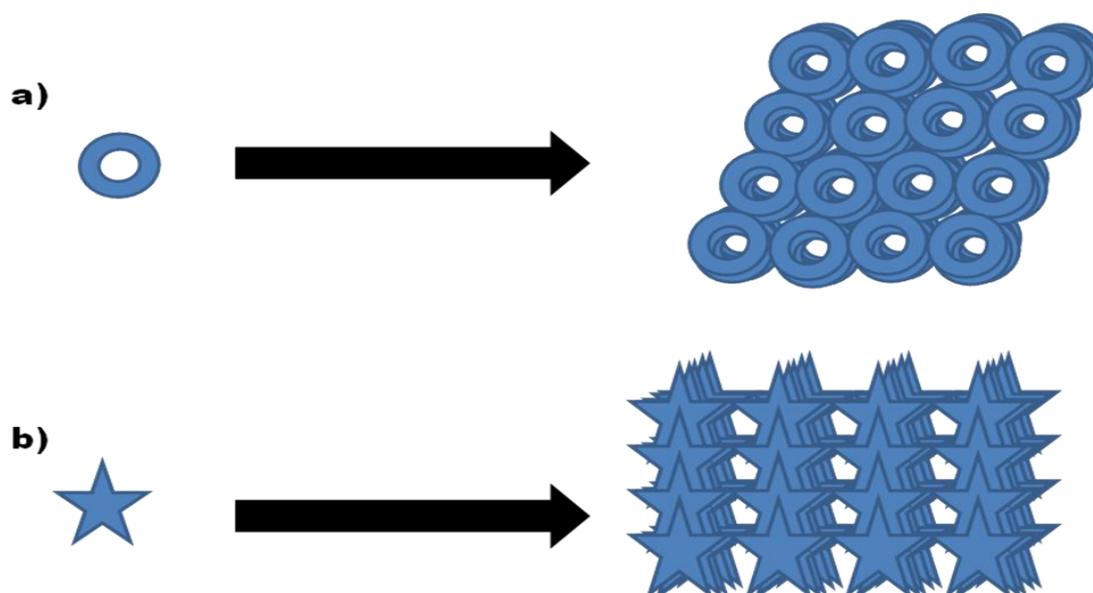
**Figure I. 11** : Diagramme résumant la classification des composés de la troisième génération de composés poreux en trois types<sup>33</sup>.

Le Type I correspond aux composés présentant une transformation réversible de l'état cristallin à l'état amorphe. Cette transformation peut être utilisée pour cristalliser les systèmes fragiles. Les types II et III correspondent aux matériaux qui présentent une transformation de l'état cristallin à l'état cristallin. Le type II est généralement rencontré dans les échangeuses d'ions, par conséquent, ce type de composé présente le même comportement que les composés de la 2<sup>ème</sup> génération. Le type III regroupe par contre les composés capables d'échanger réversiblement les molécules de solvant.

Ainsi, le seul examen d'une architecture moléculaire tout comme la détermination de la porosité potentielle à l'aide d'une analyse de diffraction, ne renseigne en rien sur sa porosité réelle.

### 5.3. Composés supramoléculaires poreux : Quelques exemples

Deux stratégies d'élaboration de composés supramoléculaires poreux sont connues à ce jour: l'utilisation des tectons poreux et l'utilisation des tectons non poreux<sup>34, 35</sup>. Dans le premier cas, les composés poreux obtenus sont dits à porosité intrinsèque tandis que ceux du deuxième cas sont dits à porosité extrinsèque (voir figure I.12). Suivant la nature des tectons utilisés, on distingue les composés supramoléculaires purement organiques et les composés supramoléculaires métallo-organiques.



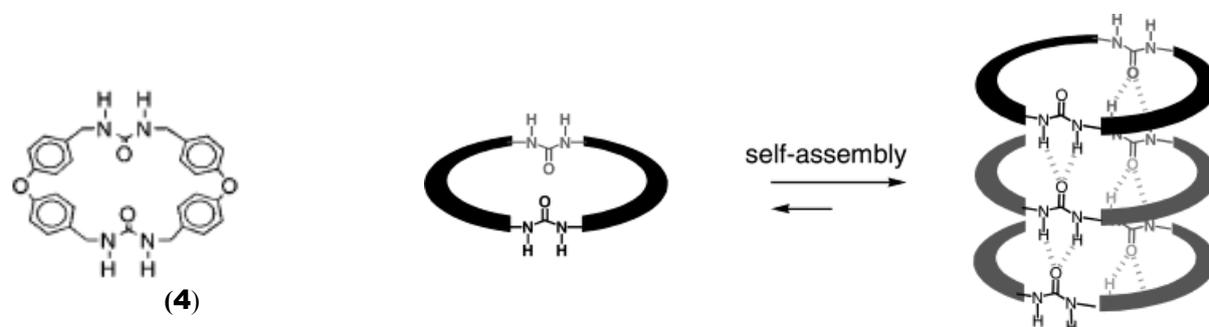
**Figure I. 12 :** Schéma présentant les stratégies d'élaboration des composés supramoléculaires poreux<sup>34,35</sup> : a) utilisation de tectons poreux (porosité intrinsèque) et b) Utilisation de tectons non poreux (porosité extrinsèque)

#### 5.3.1. Cas des matériaux à porosité intrinsèque

Plusieurs familles de composés organiques poreux sont connues dans la littérature. Il s'agit en général des composés macrocycles tels que les calixarènes<sup>36</sup> ou les cucurbiturils d'éther couronnes<sup>37</sup>, de nanocages organiques ou cryptant<sup>38</sup> etc. Quelques architectures supramoléculaires poreuses ont été obtenues à l'aide de cette voie. Nous en donnons deux exemples.

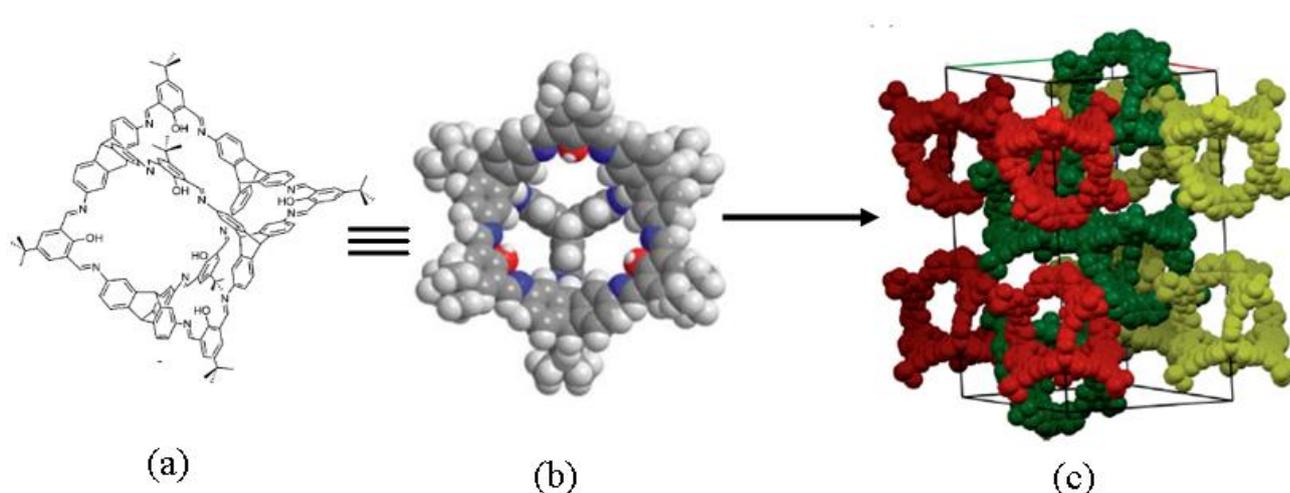
Le macrocycle (4) est synthétisé à partir de deux molécules d'urée (voir figure I.13). Ces macrocycles s'empilent à l'aide des liaisons du type NH- -O pour former une architecture présentant des canaux 1D infinis de 8 Å de diamètre<sup>39</sup>. Ces nanotubes sont liés par des interactions du type C- H- -O et C-H - - $\pi$  pour former une architecture supramoléculaire

qui présente une porosité potentielle de 14 %. Les molécules d'acide acétique occupent les pores et la désolvatation ne modifie pas l'architecture. Des mesures d'adsorption sur la molécule activée montrent une adsorption de  $\text{CO}_2$  de  $71,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (à 195 K et 0,5 atm). La surface spécifique du composé est de  $341 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>40</sup>.



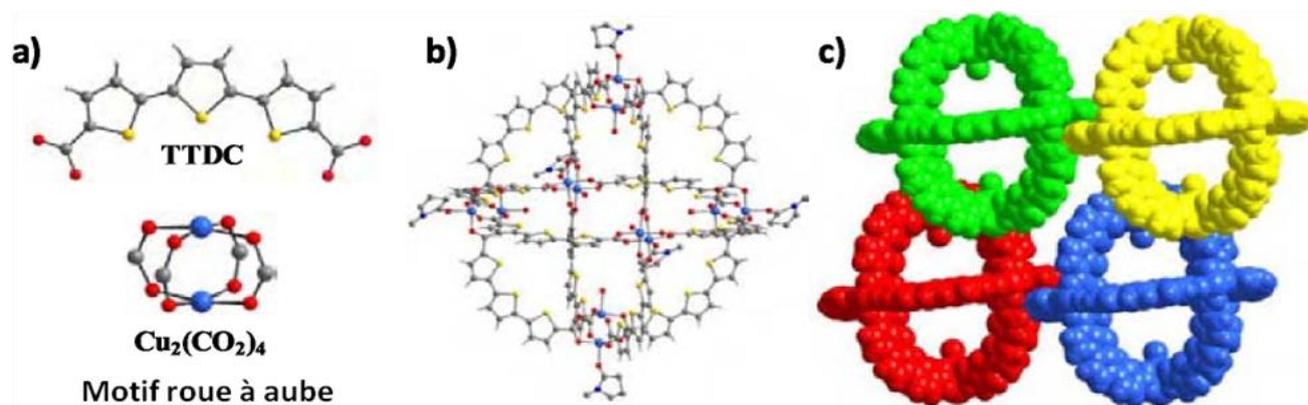
**Figure I. 13:** Représentation du macrocycle (4) et représentation schématique de l'auto-assemblage de plusieurs macrocycles pour former des nanotubes<sup>39</sup>.

Le record actuel de porosité dans les composés supramoléculaires obtenus par cette approche est détenu par une architecture élaborée à l'aide de la cage (5) (l'adamantoid salicylbisimine)<sup>41</sup>. (figure I.14). Ces cages s'assemblent sur le côté avec des interactions  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles aromatiques et forment un réseau tridimensionnel de pores qui contiennent des molécules de DMSO. L'architecture reste stable après désolvatation et le composé présente une surface BET (Brunauer, Emmett et Teller) de plus de  $2071 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .



**Figure I. 14 :** Représentation moléculaire<sup>41</sup> a) du macrocycle (5) b) représentation « spacefill » puis c) maille cristalline formée de cages du macrocycle (5) assemblées par des interactions  $\pi$ - $\pi$ .

Plusieurs composés supramoléculaires métallo-organiques poreux ont également été synthétisés par cette voie. Le groupe de recherche du Professeur Barbour est très intéressé par cette voie et de nombreuses cages métallo-organiques sont connues<sup>42-46</sup>. L'un des composés supramoléculaires poreux intéressants de la famille a été obtenu par Yaghi et al. à l'aide des motifs de type roue à aube ( $\text{Cu}_2(\text{CO}_2)_4$ ) et de douze motifs de terthiophène (Macrocycle **6**, voir figure I.15)<sup>47</sup>. Les terthiophènes ont une structure courbée et sont liés à « l'aube » par des liaisons covalentes. L'objet sphérique obtenu possède un diamètre interne de 16 Å. L'empilement de ces cages se fait via des interactions  $\pi$  - - -  $\pi$  entre les molécules de terthiophène et l'architecture du composé présente une porosité réelle de 68 %. Les mesures d'adsorption montrent que ce dernier peut adsorber  $337 \text{ mg.g}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .



**Figure I. 15 :** Schéma présentant le macrocycle **6**<sup>47</sup> : (a) Pont terthiophène (en haut) et motif "roue à aube" (en bas). (b) Structure moléculaire cristalline de la nanocage. (c) Vue en "space fill" montrant l'empilement des nanocages dans l'architecture cristalline du composé. Code couleurs : Cu : bleu, C : gris, H : blanc ; S : jaune, O : rouge.

### 5.3.2. Cas des matériaux à porosité extrinsèque

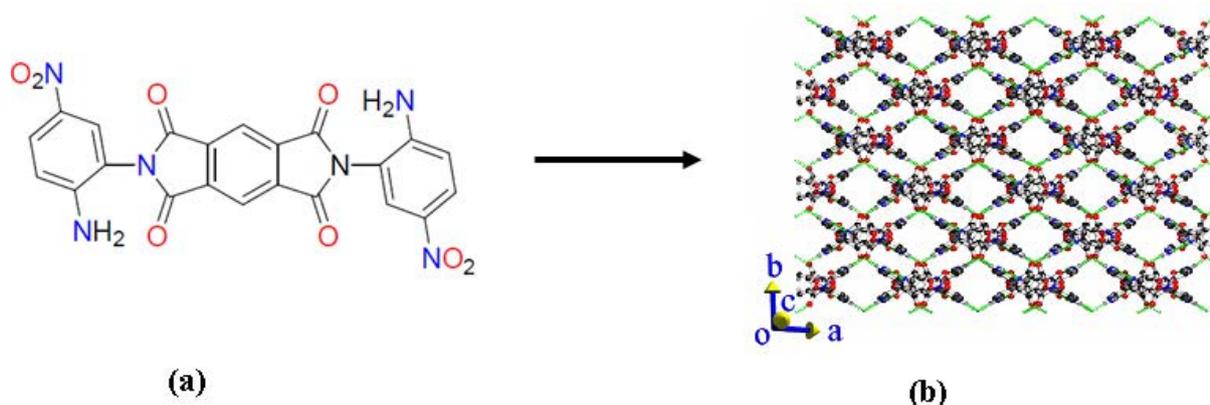
Ces matériaux ont été en général élaborés en utilisant soit un seul tecton (approche unimoléculaire), soit deux tectons différents (approche bi-moléculaire) liés par les liaisons hydrogène.

#### 5.3.2.1. Approche unimoléculaire

##### a) Cas des composés supramoléculaires organiques

Plusieurs composés supramoléculaires poreux organiques ont été élaborés par cette voie. Plusieurs architectures poreuses dans cette famille sont présentées dans la thèse de Georges

Mouchaham<sup>34</sup>. Les molécules utilisées sont nombreuses et variées. Nous pouvons citer entre autres<sup>34</sup> : le 4-hydroxyphenyl - 2, 3, 4-trimethylchroman, le phénol, les dérivés des stéroïdes, l'acide 1, 3, 5-benzenetricarboxylique, les porphyrines, l'oxyde de triphénylphosphine, les molécules de type benzimidazolones, les peptides, le 2,2', 7,7'-Tetraphenyl-9,9'-spirobi [9H-fluorene]<sup>48</sup>, les dérivés du Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether<sup>49</sup> etc. L'un des composés intéressants dans cette classe de composé poreux a été obtenu à partir du 2,6-bis (2-amino-5-nitro-phenyl)-pyrrolo [3,4-f] isoindole-1, 3, 5,7-tetraone (ANPPIT)<sup>50</sup> (figure I.16). Cette molécule est connectée à quatre autres via des interactions hydrogène du type N-H- -O et des interactions  $\pi$ - -  $\pi$  entre les groupements aromatiques. L'ensemble forme un réseau tridimensionnel constitué de pores monodimensionnels de diamètre 17,3 x 7,0 Å<sup>2</sup> qui contiennent les molécules de solvant (eau et DMF). L'analyse de diffraction de poudre du composé à haute température montre que l'architecture est désolvatée à 120 °C et résiste jusqu'à 230°C. Le composé possède une surface BET de 93,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

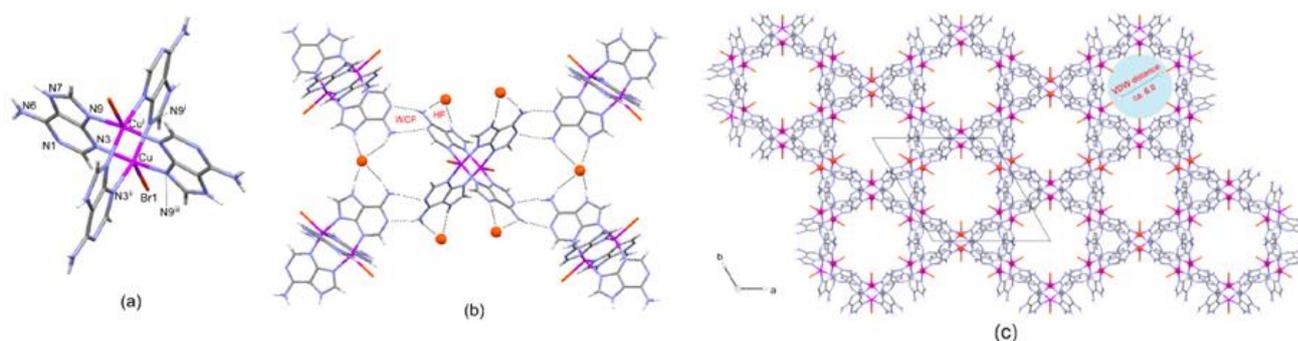


**Figure I. 16<sup>51</sup>** : (a) Représentation moléculaire de ANPPIT et b) diagramme présentant son empilement dans le plan ab via les interactions hydrogène et des interactions  $\pi$  - -  $\pi$ .

De manière générale, les composés supramoléculaires à base de tectons purement organiques sont synthétisés avec de bonnes capacités de porosité. Cependant, la synthèse de ces tectons n'est pas toujours aisée<sup>34</sup>. Les principales difficultés sont liées au coût de la synthèse, au rendement de la réaction et aux équipements nécessaires. L'approche consistant à utiliser des tectons métallo-organiques est nettement plus avantageuse. De plus, l'introduction des métaux dans l'architecture peut contribuer à combiner d'autres propriétés (magnétisme, oxydation, réduction, propriétés optiques, électriques etc.) à la porosité de l'architecture.

### b) Cas des composés supramoléculaires métallo-organiques

Les composés poreux de cette famille ont été synthétisés par des ligands portant les fonctions alcool, amine, cétone ou acide carboxylique<sup>34, 51-52</sup> à l'instar de l'acide nicotinique, la 1,10-phenantoline-5,6-dione, la dipyrine, l'adénine, bispyrazinylméthanediol, le tri (2-méthylbenzimidazolyl) amine, la bipyridy-glycoluril etc. En exemple, les complexes de coordination formés par l'adénine et l'ion cuivre (II)<sup>53</sup> ont permis d'élaborer plusieurs composés supramoléculaires dont l'architecture présente des canaux monodimensionnels. En effet ces composés sont connectés par des interactions hydrogène du type  $R_2^2(8)$  (voir figure I.17), synthon bien connu dans l'assemblage de l'adénine. Les chaînes qui en résultent sont connectées par les cycles aromatiques de l'adénine et les interactions hydrogène de type  $R_2^1(7)$  impliquant l'halogène (Cl, Br,) jouant le rôle de contre ion. L'ensemble forme une architecture tridimensionnelle qui présente des canaux d'environ 6 Å occupés par les molécules de méthanol (solvant) pour une porosité potentielle de 315,40 Å<sup>3</sup> (30 %) (Cas du composé  $\text{Cu}_2(\mu\text{-adenine})_4\text{Br}_2\text{]Br}_2 \cdot 2\text{MeOH}$ )<sup>54</sup>. Ce composé est désolvaté à 100 °C sans modification de son architecture (cette dernière résiste jusqu'à 220°C). Le composé absorbe sélectivement le CO<sub>2</sub> mais pas du tout le N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>.



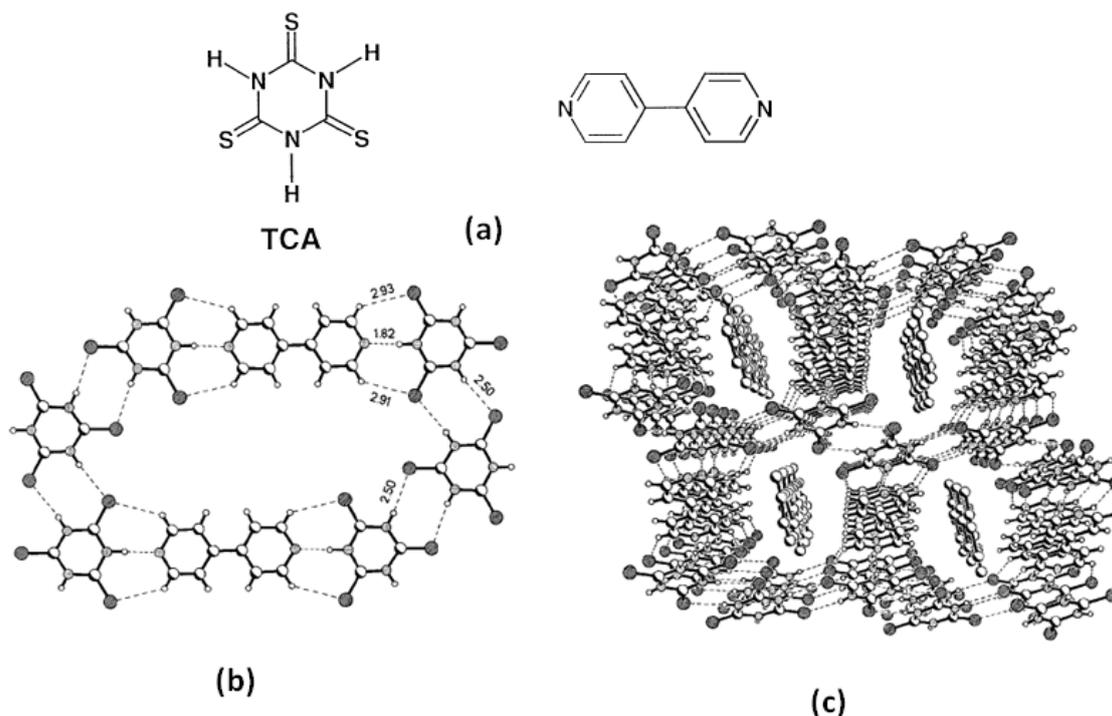
**Figure I. 17**<sup>54</sup> : (a) Représentation moléculaire du composé  $\text{Cu}_2(\mu\text{-adenine})_4\text{Br}_2\text{]Br}_2 \cdot 2\text{MeOH}$  et b) association des molécules de ce composé par des interactions hydrogène du type  $R_2^2(8)$  et c) vue en perspective de l'architecture du composé présentant des pores suivant l'axe c.

#### 5.3.2.2. Approche bimoléculaire

Plusieurs architectures poreuses ont été élaborées à partir de l'approche bimoléculaire. Suivant cette dernière et lorsque l'interaction faible utilisée est la liaison hydrogène, un des tecton possède des hydrogène labiles (tecton donneur (D)) tandis que l'autre possède des fonctions capables d'accepter les liaisons hydrogène (tecton accepteur (A)).

### a) Cas des composés supramoléculaires organiques

Dans cette rubrique, quelques acides tels que l'acide 1, 2,3 benzène tricarboxylique<sup>34, 55</sup>, l'acide trithiocyanurique<sup>56</sup>, l'heptazine<sup>57</sup>, le cation guanidium<sup>35</sup>, l'acide 1,3 adamantedicarboxylique<sup>58</sup> etc. sont souvent utilisés comme tecton D. Ces derniers sont en général associés à l'un des tectons accepteurs de type : bipyridyl<sup>55</sup>, sulfonates, mélanine<sup>57</sup>, phenanthroline, etc. En général les architectures obtenues présentent des porosités remarquables. Un exemple intéressant est l'architecture formée par l'acide trithiocyanurique (TCA) et la 4,4-bipyridyl (BP) en présence des composés aromatiques (solvant). Les deux molécules sont liées par des liaisons hydrogène fortes de type N-H...N et forment une architecture bidimensionnelle qui présente des canaux d'environ 10 Å de diamètre (voir figure I.18)<sup>56</sup>. Ces canaux s'empilent via les interactions hydrogène C-H...S pour former une architecture tridimensionnelle hébergeant les molécules de solvant (composés aromatiques). L'élimination de ces dernières se fait aux températures voisines de 200 °C sans destruction de l'architecture. La molécule est capable de réabsorber sélectivement le paraxylène tandis que le métaxylène et l'Orthoxylène ne le sont pas.



**Figure I. 18:** a) Formule moléculaire de l'acide trithiocyanurique (TCA) et de la 4,4-bipyridyl (BP), b) cavité bidimensionnelle<sup>56</sup> (10 Å) formée par l'association de ces deux molécules via les liaisons hydrogène fortes de type N-H...N (1,8 Å) et c) réseau tridimensionnel du composé. Les cavités hébergeant des molécules de toluène.

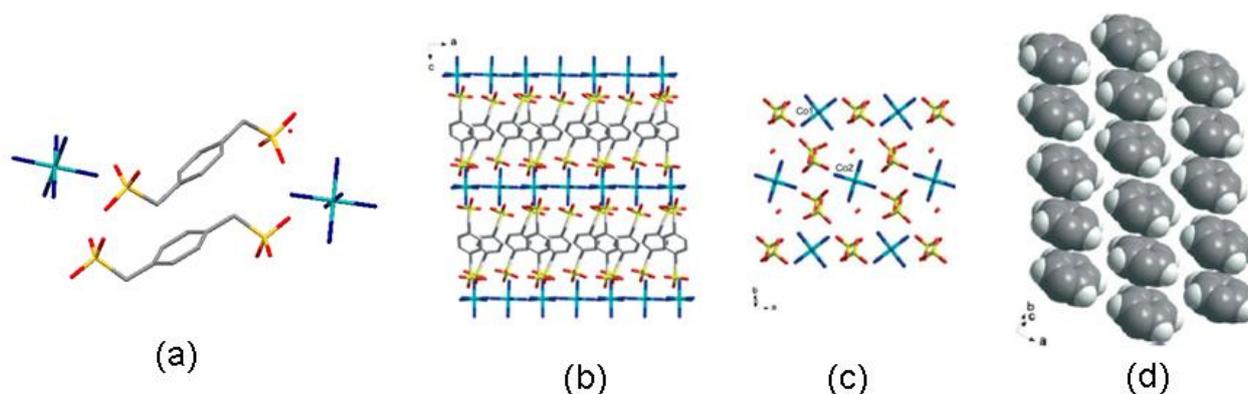
## b) Cas des composés supramoléculaires métallo-organiques

Deux cas ont été envisagés dans cette approche : l'association métallo-tecton et tecton organique et l'association de deux métallo-tectons.

### b.1) Association métallo-tecton et tecton organique

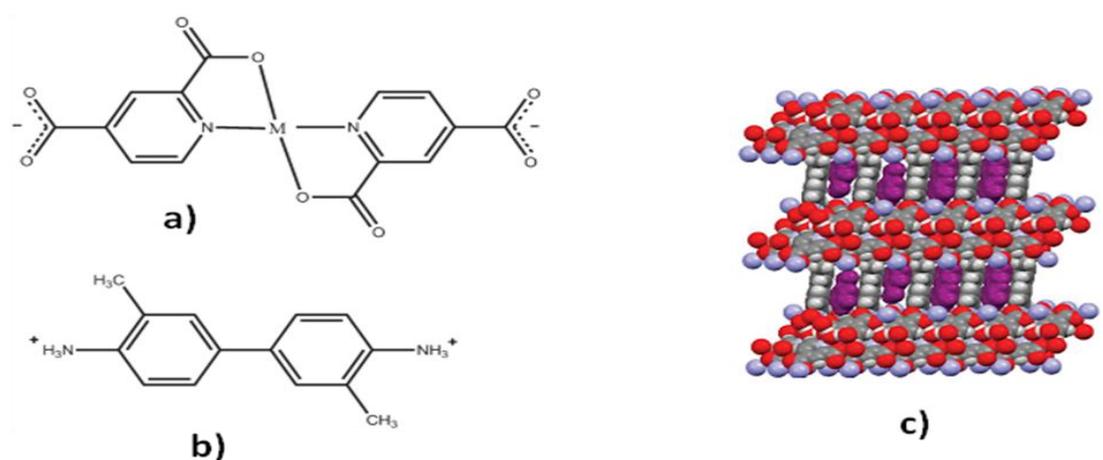
Les composés supramoléculaires poreux à bases de métaux sont principalement construits par association des métallo-tecton aux tectons organiques. A cet effet, il a ainsi été utilisé des métallo-tectons cationiques ou anioniques et les architectures obtenues possèdent des capacités de porosité plus ou moins remarquables.

De manière générale, l'approche des métallo – tectons cationiques porte sur l'utilisation des tectons aminés. Les tectons organiques utilisés possèdent les fonctions carboxylates ou sulfonates. Nous pouvons citer parmi ces tectons, l'ion 2,6-naphthalenedisulfonate ( $\text{nds}^{2-}$ ); l'ion 4,4'-(sulfoéthynyl)biphenyle ( $\text{bseb}^{2-}$ ) et l'ion croconate ( $\text{croc}^{2-}$ )<sup>34</sup>. Deux exemples de composés Supramoléculaires poreux obtenus par cette approche sont le  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha\text{-para-xylenedisulfonate})1.5(\text{H}_2\text{O})_2\}$  (7) et son homologue  $\{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\alpha,\alpha\text{-para-xylenedisulfonate})1.5(\text{aniline})(\text{H}_2\text{O})_3\}$ <sup>59</sup>. Dans ces composés, chaque cation  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  est lié à quatre groupements sulfonates via des interactions hydrogène N-H...O et l'ensemble forme des couches reliées entre elles par les molécules de paraxylène (figure I.19) qui occupent alors l'espace interlamellaire. Le composé déshydraté reste cristallin mais change de structure. Cette phase déshydratée est capable de réabsorber les molécules d'eau, d'aniline mais l'adsorption de cette dernière n'est possible qu'en présence des molécules d'eau. Par contre le benzène et ses dérivés ne sont pas adsorbés. Les structures des composés déshydratés et réhydratés n'ont pas été déterminées par les auteurs.



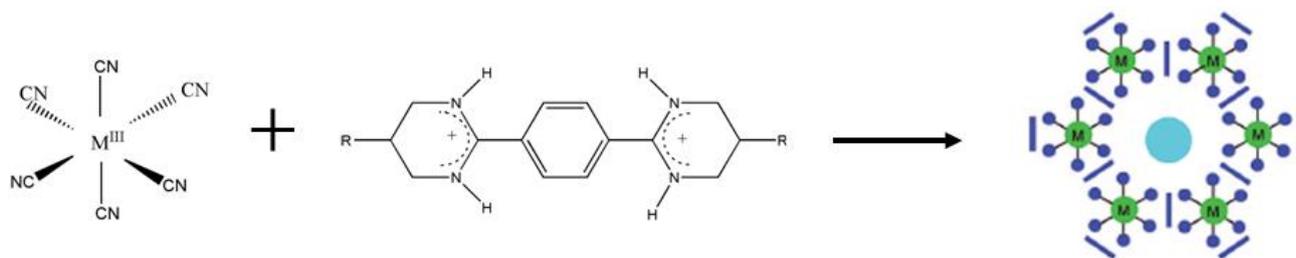
**Figure I. 19**<sup>51</sup>: (a) représentation moléculaire du composé (7), (b) architecture du composé. Les feuillets sont reliés par les molécules de p-xylène, (c) représentation d'un seul feuillet de l'architecture et (d) représentation de l'empilement des molécules de p-xylène dans l'espace interlamellaire.

L'association de métallo-tecton anioniques aux cations organiques a été mise en évidence par l'utilisation des complexes oxalates, carboxylate et cyanométalate etc. interagissant avec un cation organique aminé en général. Le composé  $[(3,3'\text{-dimethylbenzidinium})][\text{M}(2,4\text{-PDCA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , (2,4-PDCA = ion 2,4-pyridinedicarboxylate)<sup>60</sup> (voir figure I.20) est l'un des composés intéressants à base de carboxylates. Les deux ensembles ioniques sont liés par des liaisons hydrogène assistées de charge et l'architecture obtenue présente des canaux rectangulaires d'environ  $5 \times 10 \text{ \AA}$  qui génèrent une porosité potentielle de 22 %. Les analyses de diffraction des rayons X sur poudre du composé désolvaté montrent que cette architecture est flexible et la phase initiale est régénérée après réabsorption des molécules de solvant.



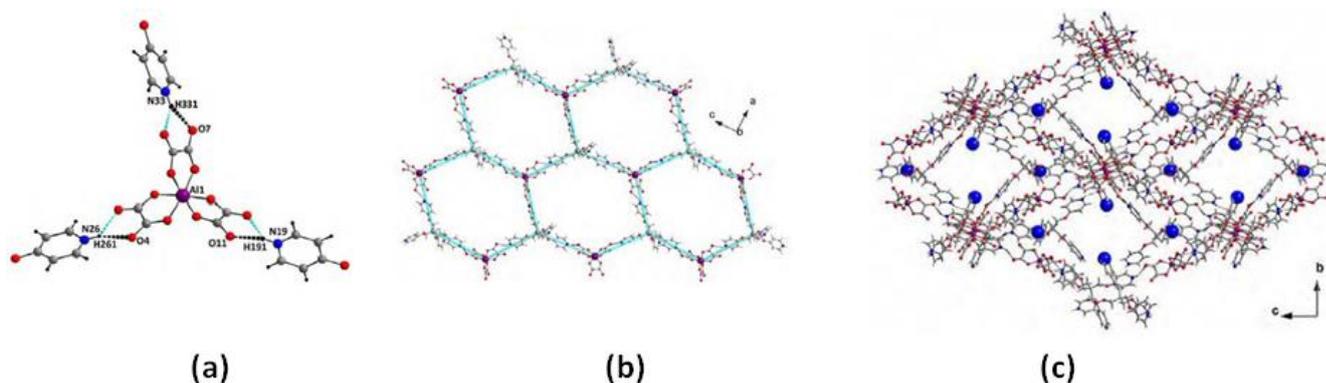
**Figure I. 20 :** a) Représentation moléculaire du complexe<sup>60</sup>  $[\text{M}(2,4\text{-PDCA})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ , b) Représentation de la 3,3'-diméthylbenzidinium et c) représentation de l'architecture générée par les deux ions. Les molécules de nitrobenzène occupent les pores.

Les études portant sur l'utilisation des ions cyanométallates ont été grandement effectuées par le groupe du Professeur Hosseini. Plusieurs composés ont ainsi été élaborés en associant ces ions sous différentes géométries (linéaire, plan carré, octaédrique) à divers tectons ammoniums par des interactions hydrogène assistées de charges ( $\text{N-H}^+ \cdots \text{N-C}$ ). Le schéma de l'élaboration d'un groupe de ces composés est donné par la figure I.21. De manière générale, les architectures obtenues sont bidimensionnelles, robustes (température de décomposition :  $240 \text{ }^\circ\text{C} - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et les canaux formés sont hydrophiles. La taille de ces canaux dépend du cation organique utilisé et le caractère hydrophile est renforcé par la présence des groupements hydroxyles sur ce cation. La désolvatation de ces architectures diminue légèrement leur porosité<sup>61</sup>.



**Figure I. 21** : Schéma général de l'élaboration d'une famille de composé poreux à partir des ions cyanométallates et des dications bisamidiniums<sup>61</sup>.

Les composés oxalato-métallates quant-à eux ont fait l'objet de plusieurs études notamment dans le groupe du Professeur Sutter sous différentes géométries (linéaires, coudée, trigonale, pseudo-tétraédrique, octaédriques) et à différentes charge électrique (de -2 à -6), les tectons oxalato-métallates ont été associés aux cations mono, di, tri et tétravalents<sup>34,62</sup>. L'un des résultats intéressants de cette démarche est le composé  $(\text{H}_3\text{-TPMM})[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ( $\text{H}_3\text{-TPMM}$  = ion triammonium tétrakis (4-pyridyloxyméthylène)méthane)<sup>34</sup>. Dans ce composé, chaque ion  $(\text{H}_3\text{-TPMM})^{3+}$  se connecte par ses trois pyridyls protonés à trois anions  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  par des interactions N-H...O et l'ensemble génère des grilles de type nid d'abeille qui présentent des ouvertures hexagonales de section égale à 15Å contenant les molécules du solvant (eau – éthanol) (voir figure I.22). Ces grilles s'interpénètrent pour former une architecture tridimensionnelle qui présente des canaux dans les trois directions de l'espace. Le composé possède une porosité potentielle de 54 % mais son architecture se brise lorsque les molécules de solvant sont évacuées des canaux. Cette transformation de l'état cristallin à l'état amorphe est réversible en présence d'un mélange éthanol-eau (80/20). Sans activation, l'architecture absorbe les molécules acides ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ ), les dérivés halogénés (le diode, le chloroforme, l'hexachlorobenzène) et les ions métalliques tels que les ions  $\text{Cu}^{2+}$ . L'adsorption des gaz nécessite l'adsorption préalable des ions  $\text{Cu}^{2+}$  car le composé activé perd complètement sa porosité.



**Figure I. 22.**<sup>35</sup> : a) Représentation de l'interconnexion de l'ion  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et trois pyridyls protonés des ions  $(\text{H}_3\text{.TPMM})^{3+}$ , b) réseau 2D formé par l'association des ions  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et  $(\text{H}_3\text{.TPMM})^{3+}$  et c) représentation de l'architecture générée par les deux ions. Code de couleur : bleu : azote, Violet : Al, Gris : C, noir : H, rouge : O. Les canaux sont occupés par les molécules d'eau et d'éthanol. Ces dernières n'ont pas été représentées pour des raisons de clarté.

### b.2) Association métallo-tecton/ métallo-tecton

Plusieurs édifices formés de l'association de deux métallo-tectons différents ont été élaborés à ce jour. Ces derniers présentent différentes valeurs de porosité potentielle mais à notre connaissance, la robustesse de leur architecture n'a pas été étudiée. Le tecton anionique est en général des oxalato-métallates ou des cyanometallates, tandis que les tectons cationiques sont constitués des ligands imidazole<sup>63</sup>, bipyridine<sup>64</sup>, amine<sup>65</sup>, oxamide dioximemmonoximium<sup>66</sup>, l'imidazole<sup>67</sup>, la phenantroline<sup>68</sup> etc. Ce type de composé a été très investigué dans le groupe du Professeur Décurtins pour le magnétisme moléculaire<sup>69-71</sup> et les propriétés photophysiques<sup>72-73</sup>.

## 6. Références bibliographiques

1. Dodziuk, H. (2002). Introduction to Supramolecular Chemistry. Kluwer Academic Publishers. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. 363P.
2. Carpanese, C. (2002). Utilisation de la liaison hydrogène et de coordination en tectonique moléculaire. Thèse Ph.D. Université de Strasbourg, France. 273P.
3. Mayor, M. (2001). PNR « Matériaux fonctionnels supramoléculaires ». Vision, le magazine suisse de la science et de l'innovation. 52p.
4. Northrop, B. H., Zheng, Y.R., Chi, K. W. & Stang, J. (2010). Self-Organisation in coordination-Driven Self-Assembly. *Acc. Chem. Res.* **42**. 1554-1563.
5. Fleury, G. Des polyrotaxanes de haute masse moléculaire au réseau topologique : les gels à points de réticulation glissants. Thèse Ph.D. Université Louis Pasteur – Strasbourg I., France. 223P.
6. Sunner, J., Nishizawa, K., & Kebarle, P. (1981). Ion-solvent molecule interactions in the gas phase. The potassium ion and benzene. *J. Chem. Phys.* **85** 1814-1820.
7. Ma, J.C. & Dougherty, A.D. (1997). The Cation- $\pi$  Interaction. *Chem. Rev.*, **97**, 1303 – 1324.
8. Kumpf, R. A. & Dougherty, D. A. (1993). A Mechanism for Ion Selectivity in Potassium Channels: Computational. Studies of Cation- $\pi$  Interactions. *Science*. 1708-1710.
9. Hassan, A., Dinadayalane, C. D., Grabowski, J.S. & Leszczynski, J. (2013). Structural, energetic, spectroscopic and QTAIM analyses of cation- $\pi$  interactions involving mono- and bi-cyclic ring fused benzene systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20839-20856.
10. Sun, D., Zhang, N., Xu, Q.-J., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. (2010). A novel 3D silver(I) supramolecular framework assembled from hybrid ligands incorporating Ag - - - C interactions. *J. Organomet Chem.* **695**, 1598–1602.
11. Yang, X., Bumbu, V. D., Liu, P., Li, X., Hui J., Uffman, E. W, Guo, L., Zhang, W., Jiang, X., Houk, K. N., Birman, V., B. (2012). Catalytic, Enantioselective N-Acylation of Lactams and Thiolactams Using Amidine-Based Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 17605–17612.
12. Sinnokrot, M. O., Valeev, E. F., Sherrill, C. D. (2002). Estimates of the Ab Initio Limit for  $\pi$  - - - $\pi$  Interactions: The Benzene Dimer. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10887-10893.

13. Meyer, E. A, Castellano, R. K. & Diederich, F.(2003). Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1210-1250.
14. Klivansky, L.M., Koshkakarayan, G., Cao, D. & Liu, Y. (2009). Linear p-Acceptor-Templated Dynamic Clipping to Macrobicycles and [2] Rotaxanes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 4185 – 4189.
15. Amabilino, D. B., Ashton, P. R., Brown, G. R., Hayes, W., Stoddart, J. F., Tolley, M. S. & Williams, D. J. (1994). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 2475–2478.
16. Jeffrey, G.A. (1997). An introduction to Hydrogen Bonding. Oxford University press, 303 P.
17. Desiraju, R. T. & steiner, T. (2001). The weak hydrogen bond: In structural chemistry and Biology. Oxford University press, 507 P.
18. Taylor, R., Kennard, O. & Versichel, W.(1984). Geometry of the N-H-O=C Hydrogen Bond. 2. Three-Center (“Bifurcated”) and Four-Center (“Trifurcated”) Bonds. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 244-248.
19. Desiraju, G. R., Ho, P. S., Kloo, L., Legon, A. C., Marquardt, R., Metrangolo, P., Politzer, P., Resnati, G., & Rissanen, K. (2013). Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, **85**, 1711–1713.
20. Brezgunova M. (2013). Charge Density Analysis and Topological Properties of Weak Intermolecular Interactions – Halogen and Chalcogen Bonding –and their Comparison with Hydrogen Bonding. Ph.D., Thesis. Université de Lorraine, France.
21. Hernandez-Trujillo, J. & Matta, C. (2007). Hydrogen–hydrogen bonding in biphenyl revisited. *Struct Chem*, **18**, 849 – 857.
22. Poulain, A. (2012). Experimental charge density distribution in the 4-nitroimidazole derivatives. Ph.D. Thesis. Université de Lorraine, France. 275 P.
23. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
24. Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. Chang, N.-L. (1995). Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.*, **34**, 1555-1573.
25. Grosshans, P. (2012). Tectonique moléculaire: corrélation entre flexibilité des tectons et topologie des réseaux. Thèse Ph.D. Université de Strasbourg, France. 207 P.
26. Ledru, Y. (2009). Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. Thèse Ph.D. Université de Toulouse, France. 229 P.

27. Brühwiler, D., Calzaferri, G., Torres, T., Ramm, H. J., Gartmann, N., Dieu, L-Q, Duarte-López, & Díaz-Martínez, M.V. (2009). Nanochannels for supramolecular organization of luminescent guests. *J. Mater. Chem.*, **19**, 8040 – 8067.
28. Sing, S.W.K. (2004). Characterisation of porous materials: Past, present and future. *Colloid and surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, **241**, 3-7.
29. Connolly, M. L (1983). Solvent-accessible surfaces of proteins and nucleic acids *Science*, **221**, 709-713.
30. Van Der Sluis, Y. P. & Spek A. L. (1990). BYPASS: an Effective Method for the Affinement of Crystal Structures Containing Disordered Solvent Regions. *Acta Cryst.* **A46**, 194-20.
31. Barbour, L. J. (2006). Crystal porosity and the burden of proof. *Chem. Commun.*, 1163–1168.
32. Inhar I. (2005). Sur la mise en œuvre de composés de coordination tétraédriques pour l'élaboration d'architectures supramoléculaires nanoporeuses : Synthèse, Caractérisation et propriétés zéolitiques d'édifices hétérométalliques ou hybrides. Thèse Ph.D., Université de Bordeaux I, France. 244 P.
33. Kitagawa, S. & Kondo, M. (1998). Functional Micropore chemistry of crystalline Metal complex-Assembled Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1739-1753.
34. Mouchaham, G. (2012). Architectures Supramoléculaires à structures ouvertes Fondées sur la liaison hydrogène: élaboration, caractérisation structurale et propriétés de Sorption. Thèse Ph.D., Université de Toulouse, France. 362 P.
35. Holst, J. R. Trewin, A. & Cooper, A. I. (2010). Porous organic molecules. *nature chemistry*. **2**,915-920.
36. J.-H. Yim, J. Kim, D. W. Gidley, R. S. Vallery, H.-G. Peng, D. K. An, B.-K. Choi, Y.-K. Park, J.-K. Jeon (2006). Calixarene Derivatives as Novel Nanopore Generators for Templates of Nanoporous Thin Films. *Macromol. Mater. Eng.* **291**, 369–376.
37. K. Kim, N. Selvapalam, Y. H. Ko, K. M. Park, D. Kim & J. Kim. (2007). Functionalized cucurbiturils and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 267–279.
38. G. Zhang & M. Mastalerz. (2014). Organic cage compounds – from shape-persistency to function. *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 1934-1947.
39. Shimizu, L.S., Hughes, A. D., Smith, M.D., Davis M. J., Zhang, B.P., Zur Loye, H.-C. & Shimizu, K. D. (2003). Self-Assembled Nanotubes that Reversibly Bind Acetic Acid Guests. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 14972–14973.

40. Dewal, M. B., Lufaso, M. W., Hughes, A. D., Samuel, S. A., Pellechia, P. J. (2006). Absorption Properties of a Porous Organic Crystalline Apohost Formed by a Self-Assembled Bis-Urea Macrocyclic. *Chem. Mater.*, **18**, 4855-4864.
41. Mastalerz, M., Schneider, M. W., Oppel, I. M. & Presly, O.(2011). A Salicylbisimine Cage Compound with High Surface Area and Selective CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Adsorption. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1046–1051.
42. Dalgarno, S. J., Power, N. P., Atwood, J. L. Metallo-supramolecular capsules (2008). *Coordination Chemistry Reviews* **252**, 825–841.
43. Dobrzańska, L., Lloyd, G. O., Raubenheimer, H. G. & Barbour, L. J. (2005). A Discrete Metallocyclic Complex that Retains Its Solvent-Templated Channel Structure on Guest Removal to Yield a Porous, Gas Sorbing Material. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13134–13135.
44. Dobrzańska, L., Lloyd, G. O., Esterhuysen, C. & Barbour, L. J. (2006). Guest-Induced Conformational Switching in a Single Crystal. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5856 – 5859.
45. Jacobs, T., Gertenbach, J.-A., Das, D. & Barbour, L. J. (2010). Single-crystal to Single-crystal Transformations – Guest Removal and Substitution in a Robust Solvent-templated Metallocyclic Compound. *Aust. J. Chem.*, **63**, 573 – 577.
46. Jacobs, T., Lloyd, G. O., Gertenbach, J.-A., Müller-Nedebock, Esterhuysen, C. & Barbour, L. (2012). In Situ X-ray Structural Studies of a Flexible Host Responding to Incremental Gas Loading. *J. Angew. Chem., Int. Ed.*, **51**, 4913 – 4916.
47. Ni, Z., Yassar, A., Antoun, T. & Yaghi, O. M. (2005). Porous Metal-Organic Truncated Octahedron Constructed from Paddle-Wheel Squares and Terthiophene Links. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12752-12753.
48. Laliberté, D., Maris, T. & Wuest, J. D. (2004). Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-Bonded Networks Built from Derivatives of Pentaerythrityl Tetraphenyl Ether *J. Org. Chem.*, **69**, 1776-1787.
49. Trolliet, C. Poulet, G., Tuel, A., Wuest, J. D. & Sautet, P. (2007). A Theoretical Study of Cohesion, Structural Deformation, Inclusion, and Dynamics in Porous Hydrogen-Bonded Molecular Networks. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3621– 3626.
50. Dalapati, S., Saha, R., Jana, S., Patra, A. K., Bhaumik, A., Kumar, S., & Guchhait, N.(2012). A Multifunctional Porous Organic Schottky Barrier Diode. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 12534 –12537.

51. Bacchi, A., Carcelli, M. (2012) Supramolecular architectures of metal–organic host–guest compounds. *Struct Chem* **23**, 945 – 954.
52. Rather, E. (2004) Supramolecular Metal-Organic and Organic Materials. Ph.D. Thesis. University of South Florida. United State of America. 191P.
53. Beobide, G., Castillo, O., Cepeda, J., Luque, A., Perez-Yáñez, S., Román, P., Thomas-Gipson, J. (2013). Metal–carboxylato–nucleobase systems: From supramolecular assemblies to 3D porous materials. *Coordin. Chem. Rev.* **257**, 2716– 2736
54. Thomas –Gipson, J., Beobide, G., Castillo, O., Fröba, M., Hoffmann, F., Luque, A., Pérez –Yáñez, S. & Román, P.(2014). Paddle-Wheel Shaped Copper(II)-Adenine Discrete Entities As Supramolecular Building Blocks To Afford Porous Supramolecular Metal–Organic Frameworks (SMOFs). *Cryst. Growth Des* dx.doi.org/10.1021/cg500634y.
55. Nagarajan, V., Shimpi, M. R., Pedireddi, V.R. (2013). Hydrated and anhydrous molecular complexes of benzenepentacarboxylic acid and 4,4'-bipyridine. *J. Mol. Struct.* 1050, 216–221.
56. Ranganathan, A., Pedireddi, V. R., Chatterjee, S. & Rao, C. N. R. (1999). An organic channel structure formed by the supramolecular assembly of trithiocyanuric acid and 4,4'-bipyridyl. *J. Mater. Chem.*, **9**, 2407- 2411.
57. Makowski, S. J., Kęstler, P. & Schnick, W. (2012). Formation of a Hydrogen-Bonded Heptazine Framework by Self-Assembly of Melem into a Hexagonal Channel Structure. *Chem. Eur. J.*, **18**, 3248 – 3257.
58. Manjare, Y. & Pedireddi, V. R. (2011). Co-Crystals of 1, 3-Adamantanedicarboxylic Acid with N-Oxide and Aza Compounds. *Cryst. Growth Des.* **11**, 5079–5086.
59. Dalrymple, S. A. & Shimizu, G. K. H. (2006). Selective guest inclusion in a non-porous H-bonded host. *Chem. Commun.*, 956–958.
60. Hogan, G. A., Rath, N. P. & Beatty, A. M. (2011). A Stable Hydrogen-Bonded Coordination Network with Removable Guests. *Cryst. Growth Des.*, **11**, 3740–3743.
61. Dechambenoit, P., Ferlay, S., Kyritsakas, N., & Hosseini, M. W. (2008). Molecular Tectonics: Control of Reversible Water Release in Porous Charge-Assisted H-Bonded Networks. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17106–17113.
62. Mouchaham, G., Roques, N., Duhayon, C., Imaz, I. & Sutter, J.-P. (2013). Extended H-bond networks based on guanidinium H-donors and [Zr(A)<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> H-acceptor units: modulation of the assemblage and guest accessible volume by chemical design (A = oxalate, dihydrobenzoquinonate, chloranilate). *New J. Chem.*, **37**, 3476 - 3487.

63. Borel, C., Larsson, K., Håkansson, M., Olsson, B. E., Andrew, D. & Öhrström, L. (2009). *Crystal Growth & Design*, **9**, 2821 - 2827.
64. Antal, P., Tatierysky, J., Schwendt, P., Zák, Z., Gyepes, R. (2013). Supramolecular interactions between chiral ions: Synthesis and characterization of  $[M^{II}(\text{bpy})_3][\text{VO}(\text{O}_2)(\text{ox})(\text{bpy})]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Fe}$  and  $\text{Ni}$ ). *J. Mo. Struc.*, **1032**, 240 – 245.
65. Wrzeszcz, G., Wojtczak, A., Zawadzka, M. (2014). Unusual potassium-oxalate coordination in the two-dimensional trimetallic  $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5][\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  complex. *Cent. Eur. J. Chem.* **12**, 652- 658.
66. Bélombé, M. M., Nenwa, J., Mbiangué, Y. A., Majoumo-Mbé, F., Lönnecke, P. & Hey-Hawkins. E. (2009). Hydrogen-bonded pillars of alternating chiral complex cations and anions: 1. Synthesis, characterization, X-ray structure and thermal stability of catena  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3][\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$  and of its precursor  $(\text{H}_3\text{oxado})[\text{Co}(\text{H}_2\text{oxado})_3](\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Dalton Trans.*, 4519 – 4525.
67. Muzioł, T. M., Wrzeszcz, G. & Chrzaszcz. Ł. (2011). Hydrogen bond and  $\pi$ - stacking assisted formation of tris(oxalato)ferrate(III) based crystals of heteronuclear compounds. *Polyhedron*, **30**, 169 – 177.
68. Yin, F.-L., Xie, R., Hao, J., Wang, Y.-F., Yang, J.-J. (2013). An unprecedented mixed valence cobalt(III)/cobalt(II) ion-pair complex  $([\text{CoCO}_3(\text{bipy})_2]_2[\text{Co}(\text{DCA})_2]\cdot 16\text{H}_2\text{O})$  with two novel water tapes. *Inorg. Chem. Commun.* 97–104.
69. Pilkington, M., Gross, M., Franz, P., Biner, M., Decurtins, S., Stoeckli-Evans, H., Neels, A. (2001). The Exploitation of Versatile Building Blocks for the Self-Assembly of Novel Molecular Magnets. *J. Solid State Chem* **159**, 262-267.
70. Decurtins, S., Schmalte, H. W., Schneuwly, P., Enslin, J. & Gutlicht, P. (1994). A Concept for the Synthesis of 3-Dimensional Homo- and Bimetallic Oxalate-Bridged Networks  $[\text{M}_2(\text{ox})_3]_n$ . Structural, Mössbauer, and Magnetic Studies in the Field of Molecular-Based Magnets. *J. Am. Chem. SOC.*, **116**, 9521-9528.
71. Decurtins, S., Gross, M., Schmalte, H. W., Ferlay, S. (1998) Molecular Chromium (III)-Lanthanide (III) Compounds (Ln) La, Ce, Pr, and Nd) with a Polymeric, Ladder-Type Architecture: A Structural and Magnetic Study. *Inorg. Chem.*, **37**, 2443-2449.
72. Arx, M. E. V., Burattini, E., Hauser, A., Pieterse, L. V., Pellaux, R., Decurtins, S. (2000). Luminescence and Energy Transfer of  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , and  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$  in Three-Dimensional Oxalato-Networks *J. Phys. Chem. A*, **104**, 883-893.

73. Decurtins, S., Schmale, H. W., Pellaux, R., Schneuwly, P., Hauser, A. (1996). Chiral, Three-Dimensional Supramolecular Compounds: Homo- and Bimetallic Oxalate and 1,2-Dithiooxalate-Bridged Networks. A Structural and Photophysical Study. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1451-1460.

Chapitre 2 :

# **Diffraction des rayons X et traitement des données pour obtenir la structure**

## 1. Introduction

Selon Hoffman<sup>1</sup>, il n'y a aucune action primordiale en chimie que la détermination de la structure d'un composé. Lorsque celle-ci est bien faite, elle empêche les spéculations sur la structure du composé et permet de comprendre toutes ses propriétés (physique, chimique, biologique etc.). La diffraction des rayons X constitue de nos jours le plus puissant outil à cette fin. Il y a en effet environ 100 ans que Max Von Laue montrait que les rayons X étaient diffractés par les cristaux. Depuis cette découverte en Mai 1912, la détermination de la structure cristalline a traversé plusieurs stades marqués par : la réécriture de l'équation de Laue en une forme intuitive appelée « loi de Bragg », le développement des méthodes de phasage couplé à celui de l'outil informatique et le perfectionnement des diffractomètres. Aujourd'hui, la cristallographie joue un rôle clé dans le développement des connaissances fondamentales et appliquées dans de nombreuses disciplines et contribue de façon inestimable au développement de la science. Le nombre de Prix Nobel (26) attribué à ce jour aux personnes travaillant dans le domaine de la cristallographie est une parfaite illustration de l'importance de cette science. Ce chapitre est consacré au principe de la diffraction des rayons X, aux différentes étapes mises en œuvre pour le traitement des données obtenues d'une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal et poudre et aux propriétés physiques qui l'on peut déterminer lorsque les données expérimentales sont de bonne qualité.

## 2. Principe de la diffraction des rayons X

### 2.1. Interactions Rayons X/ matière<sup>2</sup>

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques dont la longueur d'onde associée se situe entre la limite du rayonnement  $\gamma$  (0,1 Å) et l'UV lointain (100Å). Lors de leur traversée dans la matière, elles interagissent avec les particules chargées. Avec les électrons, trois types d'interactions se produisent :

- L'effet photoélectrique lié à l'absorption des rayons X et à l'émission des électrons par le matériau irradié.
- L'effet Compton qui a lieu avec un ou plusieurs électrons de l'atome. Cette interaction ne peut donner lieu à des phénomènes d'interférences et participe au bruit de fond de l'analyse de diffraction. En effet, pendant le choc avec un électron du matériau irradié, le photon X (aspect corpusculaire du rayonnement)

perd une partie de son énergie et le rayonnement diffusé ( $\lambda > \lambda_0$ ) est incohérent.

L'énergie perdue modifie la quantité de mouvement de l'électron.

- L'interaction élastique ou diffusion cohérente dite effet Thomson. Le rayonnement conserve sa longueur d'onde après avoir traversé le matériau et si ce dernier est cristallisé, la diffusion donnera lieu au phénomène de diffraction. Cette dernière interaction est au centre de cette thèse.

## 2.2. Diffusion cohérente des rayons X

### 2.2.1. Diffusion par un électron<sup>2</sup>

Un électron qui reçoit une onde électromagnétique  $\vec{E}_0$  de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  (figure II.1) est soumis à une force et se met donc à osciller. Cet électron est équivalent à un dipôle et émet une onde sphérique de vecteur d'onde  $\vec{k}$  dont le champ ( $E_e$ ) et l'intensité ( $I_e$ ) en un point de l'espace distant de R sont données par les équations 1 et 2 dans le cas d'un champ polarisé :

$$E_e = E_0 \frac{r_e}{R} \sin(\alpha) e^{i(\omega t - \vec{K} \cdot \vec{R})} \quad (\text{Équation 1})$$

$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \sin^2 \alpha \quad (\text{Équation 2})$$

Avec  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$  le rayon classique de l'électron

$$\vec{K}_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s}_0 ; \quad \vec{K} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{s} ; \quad \|\vec{s}\| = \|\vec{s}_0\| = 1$$

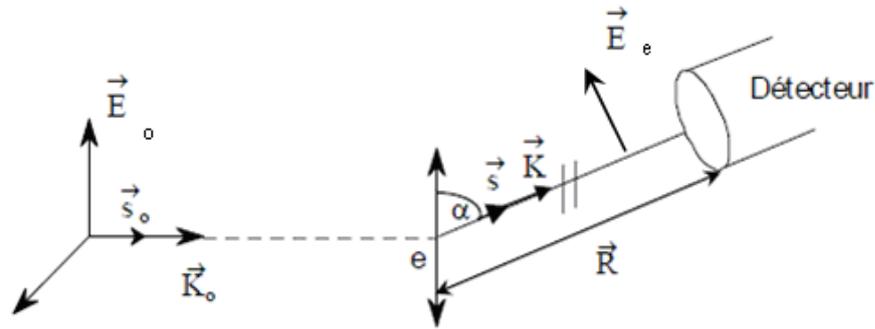


Figure II. 1: Schéma illustrant la diffusion des rayons X par un électron

Si le champ n'est pas polarisé, le rayonnement diffusé dans la direction  $2\theta$  l'est partiellement, alors le champ et l'intensité en ce point de l'espace ont les expressions données par les équations 3 et 4 :

$$E_e = E_0 \frac{r_e}{R} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)^{1/2} e^{i(\omega t - \vec{K}R)} \quad (\text{Équation 3})$$

$$I_e = I_0 \frac{r_e^2}{R^2} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (\text{Équation 4})$$

Avec,

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$$

le facteur de polarisation du rayonnement diffusé.

### 2.2.2. Diffusion par un atome : facteur de diffusion atomique

Dans un atome dont la distribution de charge est supposée sphérique, il existe un déphasage entre les ondes issues de différents électrons de cet atome. Le champ du rayonnement diffusé est alors proportionnel à un facteur  $f$  appelé facteur de forme ou facteur de diffusion atomique et au champ diffusé par un électron. Son l'intensité est :

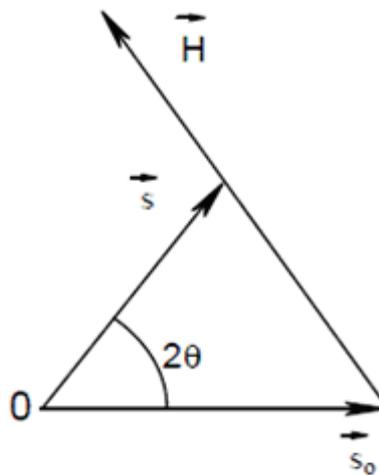
$$I_{\text{rayonnement diffusé cohérent}} = I_e \times f^2$$

Ce facteur  $f$  est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome et son expression est donnée par l'équation 5 dans le cas d'un atome libre:

$$f(\vec{H}) = \int_0^{\alpha} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi H r}{2\pi H r} dr \quad (\text{Équation 5})$$

$f(0) = Z$  est le numéro atomique de l'atome considéré,  $r$  est la distance de l'origine à la densité électronique diffusante et  $\vec{H}$  est le vecteur de diffusion (voir figure II.2). La norme de ce dernier est donnée par l'équation 6:

$$\|\vec{H}\| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{Équation 6})$$



$$\vec{H} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda} ; |\vec{H}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

Figure II. 2 : Représentation du vecteur de diffusion  $\vec{H}$

Ce facteur de diffusion augmente avec le nombre  $Z$  d'électrons de l'atome considéré et son expression peut être calculée par combinaison linéaire des fonctions d'ondes analytiques de type « Slater » tabulées par Clémenti et Raimondi<sup>3,4</sup>. Leurs expressions atome par atome en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)$  figurent dans les tables internationales de cristallographie volume C.<sup>5</sup>

### 2.2.3. Diffraction par un monocristal parfait : atomes considérés statiques

Dans une maille donnée contenant plusieurs atomes supposés statiques, (pas d'agitation thermique), l'atome  $j$  diffuse les photons  $X$  (qui s'amortissent en  $1/R$ ) et l'amplitude du champ diffusé est donnée par l'équation 7 dans la théorie cinématique. Cette dernière suppose que le faisceau diffracté n'a aucune interaction avec le faisceau incident et n'est diffracté qu'une seule fois lors de la traversée de l'échantillon.

$$E(\vec{H}) = E_e \sum_{j=1}^{N_a} f_j(H) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{Équation 7})$$

Où,  $E_e$  est l'amplitude diffusée par un électron libre

$N_a$  le nombre total d'atomes

$f_j(H)$  le facteur de diffusion atomique

et  $\exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$  le terme de phase fonction de la position  $\vec{r}_j$  de l'atome  $j$  dans la maille

La quantité fondamentale pour cette maille de référence est donc :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{Équation 8})$$

Où, cette fois  $N_a$  est le nombre d'atomes dans la maille.

Ce terme est appelé facteur de structure. C'est un nombre complexe qui présente en général une amplitude et une phase (qui dépend de l'origine de la maille). Ce facteur de structure représente alors, la transformée de Fourier de la densité électronique totale de la maille considérée et cette dernière contient des informations sur la nature et la position des atomes dans le composé. L'équation 9 donne l'expression de calcul de cette densité électronique à partir du facteur de structure.

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int F(\vec{H}) \exp(-2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}) d^3 \vec{H}$$

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(\vec{H})| e^{i\phi^H} \exp[-2i\pi(hx + ky + lz)] \quad (\text{Équation 9})$$

Si on considère  $N$  mailles contenant chacune un nombre d'atome  $n_{at}$ , dans le cas d'un cristal monodimensionnel, l'amplitude du champ diffusé sera alors donnée par l'expression de l'équation 10 :

$$E(\vec{H}) = E_e \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{j=1}^{n_{at}} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot (x_j + n)\vec{a} \quad (\text{Équation 10})$$

C'est-à-dire,

$$E(\vec{H}) = E_e \sum_j^{n_{at}} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{x}_j \vec{a} [1 + \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \vec{a} + \exp 2\pi i \vec{H} \cdot 2\vec{a} + \dots + \exp 2\pi i \vec{H} \cdot (N-1)\vec{a}]$$

Ou encore,

$$E(\vec{H}) = E_e \left[ \sum_j^{n_{at}} f_j \exp 2\pi i \vec{H} \cdot \mathcal{X}_j \vec{a} \right] \Gamma(\vec{H})$$

Avec

$$\Gamma(\vec{H}) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(in\varphi) \text{ tel que } \varphi = 2\pi \vec{H} \cdot \vec{a}$$

$$\text{Il vient donc que } \Gamma(\vec{H}) = \exp i(N-1)\varphi/2 \left[ \frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} \right] \quad (\text{Équation 11})$$

$\Gamma(\vec{H})$  est la fonction d'interférence directement liée au réseau et au nombre de maille dans le composé. Elle est indépendante du contenu de la maille mais contient l'information sur la translation du cristal, donc son paramètre de maille.

En remplaçant l'équation 11 dans l'équation 10 et en considérant l'expression, du facteur de structure, le champ diffusé par un cristal monodimensionnel contenant N mailles de  $n_{at}$  atomes chacune, prend alors l'expression donnée par l'équation 12.

$$E(H) = E_e F(H) \frac{\sin N\varphi/2}{\sin \varphi/2} e^{i(N-1)\varphi/2} \quad (\text{Équation 12})$$

Et l'intensité qui en résulte est donc donnée par l'équation 13.

$$I(H) = I_e F^2(H) \Gamma^2(H) \quad (\text{Équation 13})$$

Avec,

$$\Gamma^2(H) = \frac{\sin^2 N\varphi/2}{\sin^2 \varphi/2}$$

Le carré de cette fonction d'interférence dans le cas d'un cristal tridimensionnel devient :

$$\Gamma^2(\vec{H}) = \frac{\sin^2(N_a \pi \vec{H} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{a})} \frac{\sin^2(N_b \pi \vec{H} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{b})} \frac{\sin^2(N_c \pi \vec{H} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\pi \vec{H} \cdot \vec{c})} \quad (\text{Équation 14})$$

Si  $N_a$ ,  $N_b$  et  $N_c$  le nombre de mailles suivant les axes a, b et c est grand, les maxima de cette fonction se présentent sous forme de maxima très intenses en des directions où toutes les ondes sont en phases (peigne de Dirac) : d'où les trois équations de Laue :

$$\left. \begin{aligned} \vec{H} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{H} \cdot \vec{b} &= k \\ \vec{H} \cdot \vec{c} &= l \end{aligned} \right\} \quad (\text{Équation 15})$$

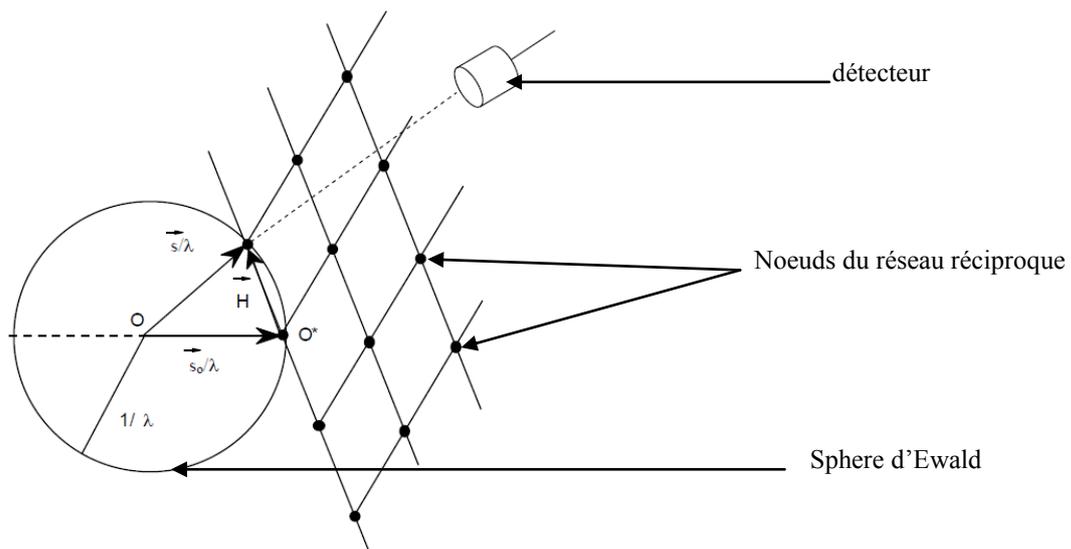
Ainsi, les vecteurs de diffusion  $\vec{H}$  peut être définis comme vecteurs du réseau réciproque dont les composantes sont des entiers h, k et l tels que :

$$\vec{H} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (\text{Équation 16})$$

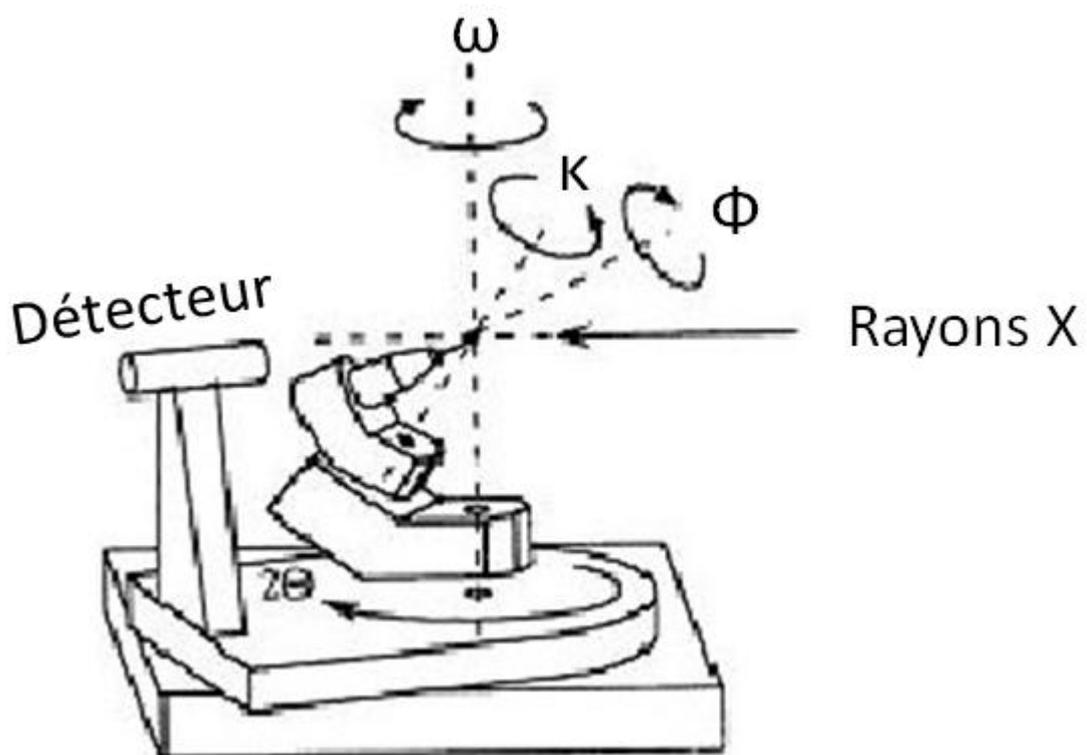
où  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  sont les vecteurs de base définis par :  $\vec{a}^* = \frac{1}{V}(\vec{b}\wedge\vec{c})$ ,  $\vec{b}^* = \frac{1}{V}(\vec{c}\wedge\vec{a})$  et  $\vec{c}^* = \frac{1}{V}(\vec{a}\wedge\vec{b})$ .

La condition nécessaire et suffisante pour qu'il y ait donc diffraction des rayons X est que le vecteur de diffusion  $\vec{H}$  soit également un vecteur du réseau réciproque (équation 16).

Autrement dit, puisque d'après cette équation nous avons  $\frac{\vec{s}_0}{\lambda} + \vec{H} = \frac{\vec{s}}{\lambda}$ , en choisissant la direction d'incidence des rayons X comme origine du réseau réciproque, tous les points où se déroulera la diffraction des rayons X décrivent une sphère de rayon  $\frac{1}{\lambda}$  autour du cristal appelée sphère d'Ewald (figure II.3). Ainsi, dans une expérience de diffraction des rayons X, il faut emmener les nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald ; c'est la capacité des diffractomètres dits automatiques. Ces derniers possèdent en effet plusieurs degrés de liberté (communément appelés « cercles ») afin de faire tourner le cristal dans toutes les directions de l'espace et emmener le maximum de nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald. La figure II.4 donne le schéma de principe des diffractomètres à quatre cercles utilisés dans ce travail.



**Figure II. 3:** Schéma d'illustration du principe de la diffraction des rayons X par un cristal. Les nœuds du réseau réciproque doivent couper la sphère d'Ewald.



**Figure II. 4:** Schéma du principe d'un diffractomètre à quatre Cercles ( $\omega$ ,  $\kappa$ ,  $\phi$ , et  $2\theta$ )<sup>6</sup> à détecteur ponctuel.

En considérant un plan  $hkl$  du réseau direct, la distance entre ce plan et un autre de rang  $n$  qui lui est parallèle est  $d = \frac{n}{\|\vec{H}\|}$  ; avec  $\vec{H}$ , la normale à ces plans. Or, cette normale est un vecteur  $\vec{H}(hkl)$  du réseau réciproque et comme montré à l'équation 16,  $\|\vec{H}\| = \frac{2\sin\theta}{\lambda}$ , d'où l'écriture de la loi de Bragg ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) illustrée par la figure II.5.

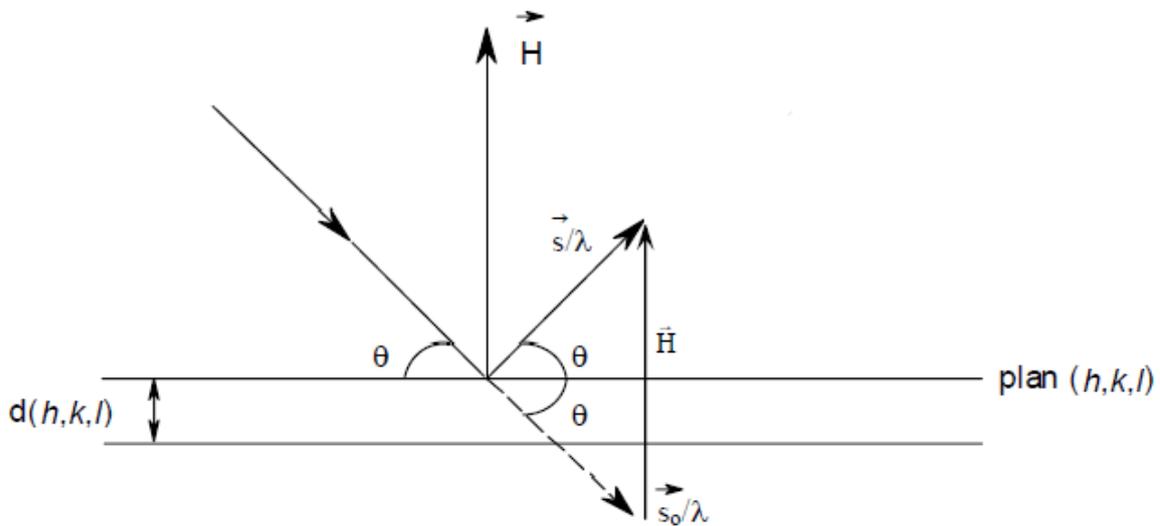


Figure II. 5: Diagramme illustratif de la loi de Bragg.

#### 2.2.4. Diffraction par un monocristal parfait : effet dynamique des atomes

L'amplitude de vibration des atomes d'un cristal augmente avec la température et crée un déphasage entre les amplitudes des ondes diffusées par des atomes équivalents. Le phénomène est d'autant plus important que la résolution ( $\sin\theta/\lambda$ ) est grande. Ce déphasage affaiblit l'interférence des rayons X diffractés. Cette atténuation est prise en compte en effectuant le produit du facteur de structure de l'équation 8 par un terme qui représente la transformée de Fourier du nuage de probabilité de présence de l'atome autour de sa position centrale. Le facteur de structure s'exprime alors comme suit :

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N_a} f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) T(\vec{H}) \quad (\text{Équation 17})$$

Dans le modèle harmonique simple communément utilisé, ce mouvement thermique est représenté pour le cas d'un mouvement isotrope, par une fonction gaussienne en forme exponentielle décroissante dont l'expression est donnée par l'équation 18.

$$T(\vec{H}) = e^{-B_j \left(\frac{H}{2}\right)^2} \quad (\text{Équation 18})$$

Avec :  $B_j = 8 \pi^2 \langle u^2 \rangle$  le facteur de Debye –Waller et  $\langle u^2 \rangle$ , le déplacement quadratique moyen isotrope de l'atome.

Par contre, pour une approximation plus réaliste, le mouvement thermique anisotropique est considéré. L'agitation de l'atome est alors décrite par trois gaussiennes et se représente par des ellipsoïdes de vibration centrées sur les positions d'équilibre. Il faut ainsi, 6 paramètres pour décrire chaque position atomique de la maille dont 3 pour les axes de l'ellipsoïde et 3 pour son orientation. L'expression du facteur de température dans ce cas est donnée par l'équation 19.

$$T_j(\vec{H}) = \exp\left[-2\pi^2 U_{ij} h_i h_j \vec{a}_i \cdot \vec{a}_j\right] \quad (\text{Équation 19})$$

Avec  $U_{ij}$ , les paramètres du tenseur symétrique d'ordre 2 et  $h_i h_j$ , les indices de Miller. Le déplacement équivalent est obtenu à l'aide de l'expression de l'équation 20:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j (U_{ij} a^j a^i a_j a_i) \quad (\text{Équation 20})$$

Avec  $a^i$ , les vecteurs de base de l'espace direct et  $a_i$  les vecteurs de base de l'espace réciproque (notation covariante et contravariante respectivement).

En dehors de cette agitation thermique et de la polarisation du rayonnement diffracté, d'autres paramètres tels que l'extinction, le facteur de Lorentz et l'absorption du rayonnement peuvent créer une différence entre les valeurs mesurées et calculées des intensités des réflexions d'un composé ; d'où la nécessité d'effectuer les corrections de ces facteurs.

**Correction du facteur de l'extinction**<sup>7,8</sup> : la théorie cinématique n'est pas toujours respectée au cours de la diffraction des rayons X et le phénomène d'extinction doit être pris en compte dans le calcul des intensités des rayons X diffractés. Les cristaux étudiés dans ce travail ne nécessitent pas cette correction.

**Correction du facteur de Lorentz**<sup>7</sup>: Chaque nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald avec une vitesse dépendant de l'angle de Bragg. Ceux traversant avec la vitesse la plus faible sont associés à une intensité diffractée plus importante (toutes choses égales par ailleurs). La correction de ce facteur se fait sur les intensités mesurées et tient compte de la géométrie du diffractomètre.

**Correction d'absorption**<sup>5</sup>: celle-ci est également faite sur les intensités mesurées via la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation 21.

$$I_{\text{corrigé}} = \frac{I_{\text{mesurée}}}{A} \quad (\text{Équation 21})$$

Avec  $A$  la transmission de l'échantillon dont l'expression pour un cristal de forme quelconque est donnée par l'expression  $A = \frac{1}{V} \int \exp(-\mu(x_i + x_d)) dV$  avec  $\mu$ , le coefficient d'absorption linéaire du cristal (en  $\text{cm}^{-1}$ ),  $x_i$  et  $x_d$  les trajets des rayons X incidents et diffractés pour un point interne de ce cristal. Les expressions de  $x_i$ ,  $x_d$  sont fonction de la forme du cristal. Les Tables Internationales de Cristallographie Volume C<sup>9</sup>, en donne quelques exemples. Le coefficient d'absorption linéaire peut être obtenu expérimentalement ou théoriquement. Théoriquement, il se calcule par un processus additif indépendant de l'arrangement des atomes dans la maille à l'aide de l'équation 22<sup>8</sup>:

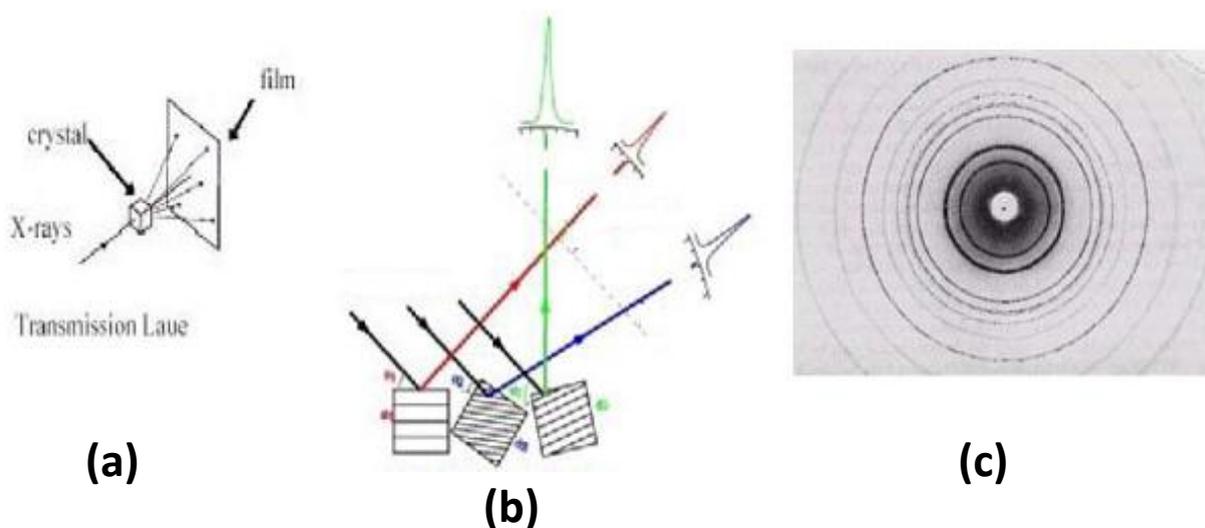
$$\mu = \frac{1}{V_{\text{maille}}} \sum_i \sigma_i \quad (\text{Équation 22})$$

Avec  $\sigma_i$  la section efficace d'absorption atomique dont l'expression est :

$\sigma_i = \frac{1}{N_{Av}} \sum_i w_i \mu_{ip} \cdot M$  tels que :  $N_{Av}$  est le nombre d'Avogadro,  $w_i$  la fraction molaire massique de l'élément  $i$  dans le composé,  $\mu_{ip}$  son coefficient d'absorption massique (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et  $M$  la masse molaire du composé (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les Tables Internationales de Cristallographie Volume C, donnent les valeurs théoriques du coefficient d'absorption massique de tous les éléments du tableau périodique pour un certain nombre de longueurs d'onde du rayonnement<sup>9</sup>.

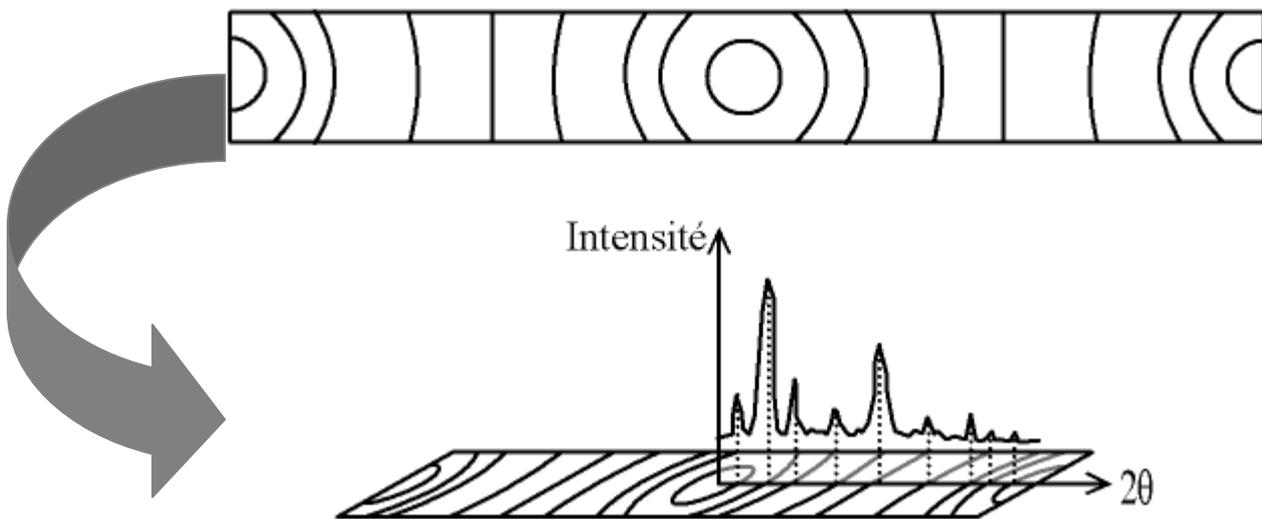
### 2.2.5. Diffraction par un ensemble de microcristaux (poudre)

Une poudre cristallisée, ou polycristal, est composée d'une multitude de petits grains, eux même pouvant avoir en leur sein plusieurs petits monocristaux (cristallites). Ces cristallites diffractent le faisceau incident de façon cohérente suivant un angle de Bragg qui est fonction de leur orientation dans l'échantillon. Il se produit alors des cônes qui forment des cercles concentriques appelés anneaux de Debye (voir figure II.6), lorsqu'ils impressionnent un film».



**Figure II. 6:** (a) Schématisation de la diffraction par un monocristal, (b) schématisation de la diffraction par un échantillon de poudre constitué de trois cristallites et (c) diagramme de diffraction d'un échantillon de poudre<sup>10</sup>.

Un inconvénient notoire de cette analyse en comparaison à celle faite sur un échantillon monocristal, est la perte d'informations. En effet, alors que les informations obtenues en DRX sur monocristal portent sur trois dimensions, celles de la poudre est obtenue uniquement sur une dimension : la direction  $2\theta$  (voir figure II.7 ci-dessous). Cependant, il est parfois plus intéressant de travailler sur un échantillon de poudre que sur un monocristal notamment dans le cas d'une préparation spécifique d'un échantillon (pour polymorphisme par exemple), l'analyse des phases ou le dosage d'une phase dans un mélange, la détermination de la taille des cristallites d'une ou de plusieurs phases ou l'évaluation des contraintes résiduelles dans une expérience etc. dans notre travail, la diffraction des rayons X sur poudre à été sollicitée pour analyser la stabilité cristalline de nos échantillons après déshydratation ou après plusieurs cycles de déshydratation-réhydratation.



**Figure II. 7:** Représentation d'un diagramme de poudre constitué de quelques raies (obtenues par projection des cônes de diffraction).

Comme dans la diffraction sur monocristal, dans la diffraction de poudre, le rayonnement diffracté contient également des informations essentielles sur la nature de la maille, la position des atomes dans une maille et leurs facteurs d'agitation thermique anisotropes. Dans la théorie cinématique et notamment dans la configuration Bragg Brentano qui est celle du diffractomètre que nous avons utilisé dans ce travail, l'intensité des rayons X diffractés par les réflexions (hkl) d'un échantillon de poudre est donnée par l'équation 23<sup>11</sup> :

$$I_k = \left( \frac{C\alpha\lambda^3\sigma}{2} \right) \left( \frac{(LP)_k T_s m_k P r_k |F_k|^2}{V_M^2} \right) \cdot \frac{1}{\mu} = K_e \cdot K_k \cdot \frac{1}{\mu} \quad (\text{Équation 23})$$

Où,

$k \cong (hkl)$ , représente les indices de Miller de la  $k^{\text{ème}}$  réflexion de Bragg

$C$  : Constante faisant intervenir l'intensité du rayon diffusé par un électron isolé et l'intensité  $I_0$  du rayonnement incident

$\alpha$  : Fraction (supposée constante) du volume  $\Delta V$  pour laquelle les plans (hkl) sont en positions de réflexion

$\lambda$  : Longueur d'onde utilisée

$\sigma$  : Section du faisceau de rayon X

$(LP)_k$  : Facteur de Lorentz(L) – polarisation (P)

$T_{s_k}$  : Facteur de transmission de la microabsorption de rugosité de surface

$m_k$  : Facteur de multiplicité pour la famille de plans hkl considérée

$Pr_k$  : Terme correctif de l'orientation préférentielle des cristallites

$|F_k|$  : Module du facteur de structure

$V_M$  : Volume de la maille du réseau direct

$\mu$  : Coefficient d'absorption linéaire du composé

Parmi ces paramètres, certains sont caractéristiques du montage expérimental et d'autre, de l'échantillon analysé. Nous notons :

$K_e = \frac{c\alpha\lambda^3\sigma}{2}$ , le terme qui regroupe les facteurs qui font intervenir les caractéristiques du

montage expérimental et

$K_k = \frac{(LP)_k T_{s_k} m_k Pr_k |F_k|^2}{V_M^2}$ , le terme faisant intervenir les caractéristiques de la raie « k » du

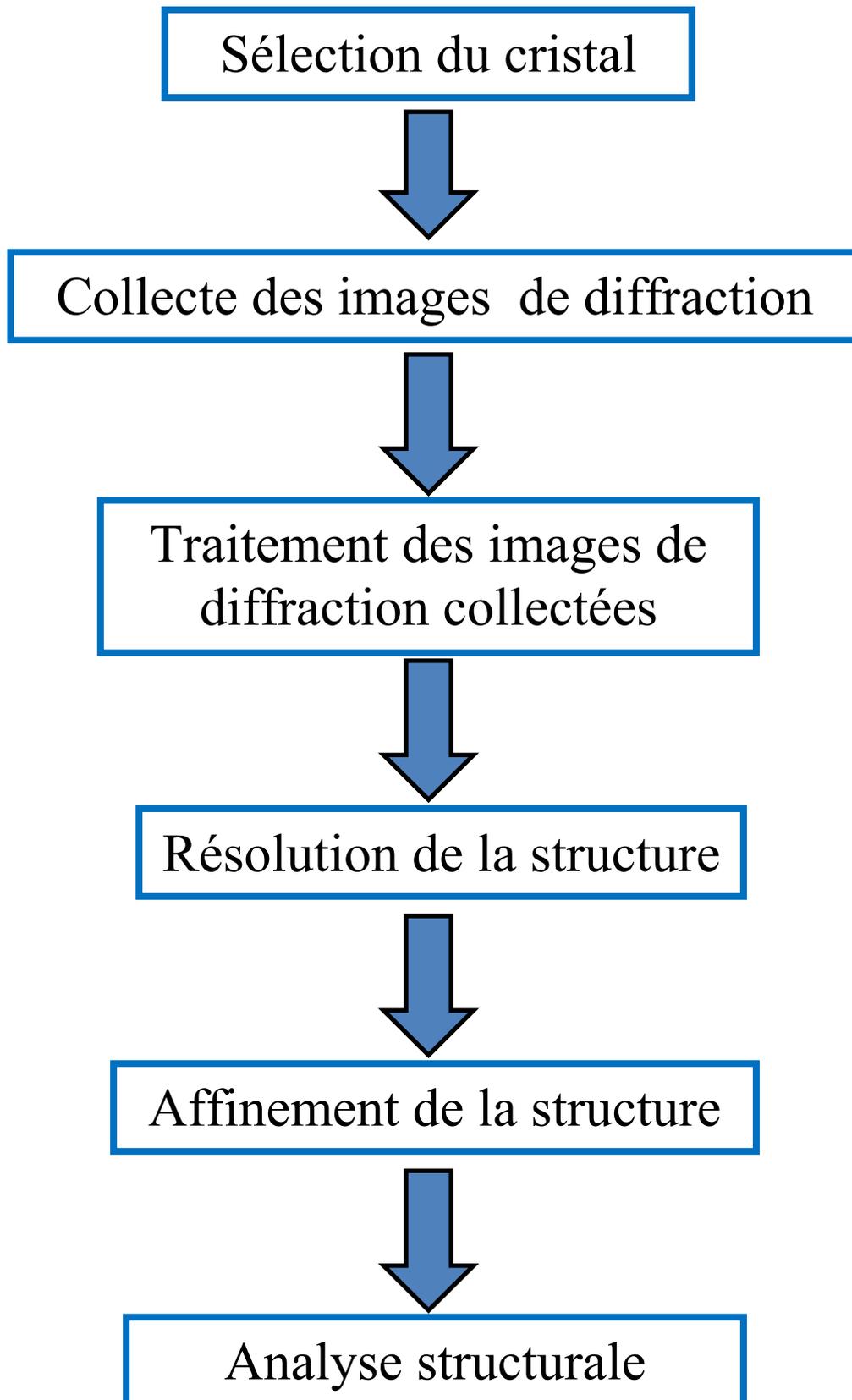
composé analysé.

### 3. Traitement des données de diffraction pour étudier la structure de l'échantillon analysé

Le choix des conditions expérimentales de diffraction des rayons X résulte d'un compromis entre l'objectif de la mesure et les contraintes imposées par le matériau à analyser. Une analyse de diffraction des rayons X peut en effet servir à déterminer la structure d'un composé (diffraction de poudre ou diffraction sur monocristal à basse résolution) mais également servir à déterminer la déformation de la densité électronique de(s) la(les) molécule(s) de ce composé (diffraction sur monocristal à haute résolution). Les contraintes quant à elles sont en général liées au pouvoir diffractant des cristaux, à leur taille (cristallites, monocristal), à l'existence d'une surstructure et à l'absorption des rayons X par ces derniers.

#### 3.1. Cas de la diffraction sur monocristal

La figure II.8 résume les différentes étapes mises en œuvre dans une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal.

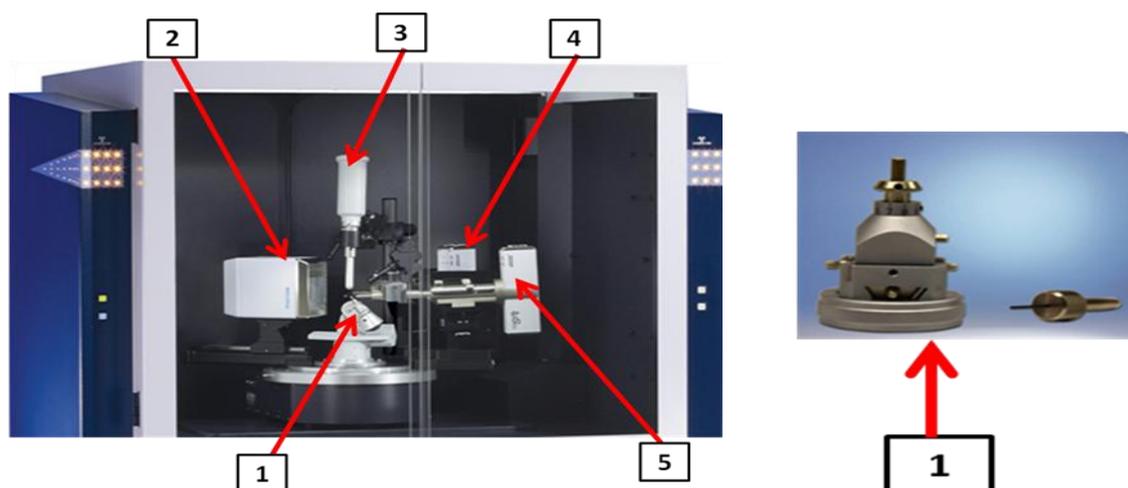


**Figure II. 8:** Diagramme résumant les principales étapes de détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur monocristal.

### 3.1.1. Choix du monocristal

Après la genèse des cristaux, le choix du cristal convenable est crucial pour l'obtention des données d'analyse intéressantes. En général, le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, de maclages. Il doit avoir des faces bien définies, doit être le plus possible isotrope et sa taille doit légèrement être inférieure à la largeur du faisceau de rayon X utilisé. En effet, les cristaux de très petites tailles produisent des intensités de diffraction très faibles alors que les cristaux de grande taille peuvent entraîner des sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds.

Une fois le bon cristal sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique (voir figure II.9) dans un diffractomètre pour la collecte des données.

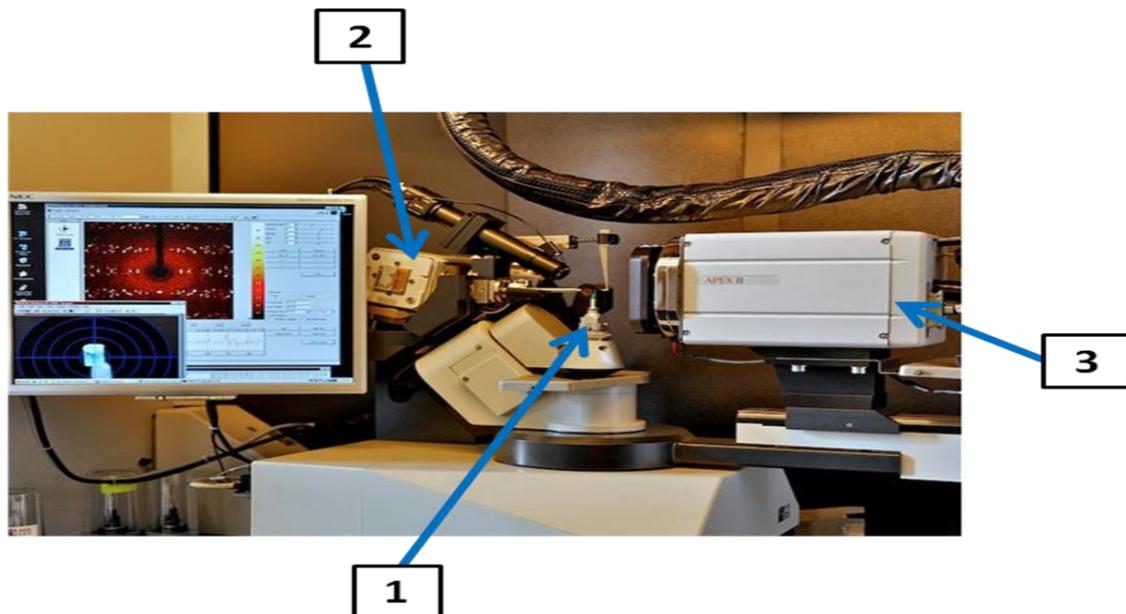


**Figure II. 9:**Vue générale du diffractomètre BRUKER-AXS D8 Venture utilisé dans ce travail.  
1-Goniomètre, 2- Détecteur CMOS (Photon 100), 3-Soufflette de gaz sur l'échantillon (700 series Cryostream), 4- Source Mo de Rayon X, 5- Source Ag de Rayon X.

### 3.1.2. Collecte des images de diffraction

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés à une résolution adéquate de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré. Les mesures sur monocristal faites dans ce travail ont été réalisées au laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et

Modélisations (CRM<sup>2</sup>) sur deux diffractomètres qui possèdent tous quatre degrés de liberté. Il s'agit des diffractomètres BRUKER-AXS D8 Venture (figure II.6) et BRUKER-Nonius Kappa APEX (figure II.10)



**Figure II. 10:** Vue générale du diffractomètre BRUKER-Nonius Kappa APEX détecteur CCD (Nonius, 2000) utilisé au cours de ce travail. 1-Goniomètre, 2- Source Mo de Rayon X, 3- Détecteur CCD.

En général, cette collecte des données de diffraction se fait en deux étapes successives: Une collecte rapide suivie d'une collecte complète. La première collecte permet d'apprécier la qualité du cristal, de déterminer de manière approximative les paramètres de maille et de déterminer ensuite les conditions optimales de la collecte complète (stratégie de collecte des données). Cette détermination approximative des paramètres de maille du composé analysé se fait à partir des pics de diffraction obtenus sur une vingtaine d'images collectées. En effet, de la liste de ces pics, ceux correspondants aux nœuds du réseau réciproque sont repérés par des vecteurs  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  avec h, k et l entiers. Une première indexation est ainsi effectuée et trois vecteurs non-coplanaires de plus petits modules  $a^*$ ,  $b^*$  et  $c^*$  sont donc déterminées. Les paramètres de maille et le système cristallin en sont ensuite déduits.

### 3.1.3. Traitement des images de diffraction

Après la collecte complète des différents pics de diffraction, leur traitement permet de déterminer le groupe d'espace du composé analysé et d'estimer les valeurs précises des

intensités des réflexions collectées et les variances qui leur sont associées. Ce traitement se fait en plusieurs étapes : l'indexation des pics de diffraction, leur intégration, la correction des intensités enregistrées et la moyennation des données.

### a. Indexation des pics de diffraction

Tous les pics de diffraction enregistrés sont indexés par les indices de Miller ( $h, k$  et  $l$ ), image par image en ajustant les pics de diffraction prédits (par le système cristallin) aux pics observés. Ceci est fait en affinant un certain nombre de paramètres comme la distance cristal-détecteur, la position du centre du détecteur (origine), l'orientation du cristal (axes de rotation), les paramètres de maille etc. A l'issue de cette indexation, les valeurs précises des paramètres de maille sont déterminées et le groupe d'espace du composé analysé est obtenu en réperant les conditions d'extinction systématiques. Ces dernières sont de deux types : celles liées au mode de réseau et celles liées aux opérations de symétrie (miroirs translatoires et axes hélicoïdaux) présents dans le cristal étudié. Le volume A des tables internationales de cristallographie présente chaque groupe d'espace et les conditions d'extinction (et de présence) qui lui sont associées<sup>12</sup>. Par exemple pour le groupe d'espace  $C2/c$  dans lequel trois des composés étudiés dans ce travail cristallisent, seront absentes les réflexions  $hkl$  dont  $h+k = 2n+1$  et  $h0l$  dont  $l = 2n+1$  respectivement liées à la présence du mode de réseau  $C$  et au miroir translatoire  $c$  perpendiculaire à l'axe 2 dirigé suivant  $\vec{b}$ . Du fait de l'existence du mode de réseau  $C$  et de l'axe 2, il se crée donc automatiquement un axe 2 hélicoïdal (axe  $2_1$ ) suivant l'axe  $b$  aux positions  $(\pm \frac{1}{4}, y, \pm \frac{1}{4})$  de la maille ; d'où la condition additionnelle suivante pour ce groupe d'espace : les réflexions  $0k0$  avec  $k = 2n+1$  sont absentes.

### b. Intégration des pics de diffraction

L'intensité de chaque pic de diffraction est estimée pendant l'étape d'indexation en appliquant un masque autour du pic. La couronne interne délimite la surface à intégrer et la couronne externe permet d'estimer le bruit de fond à retrancher de l'intensité intégrée. Chaque pic est donc corrigé du bruit de fond et l'ajustement des masques pour les pics doit être optimal afin de maximiser le rapport signal/bruit.

### c. Correction des intensités mesurées

Un certain nombre de facteurs concourent à altérer les intensités mesurées au cours d'une expérimentation de diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'agit des phénomènes propres

à la méthode de mesure (correction de Lorentz et polarisation), des phénomènes lié à la nature du matériau analysé (absorption, extinction) ou au dispositif expérimental (divergence du faisceau). Pour cette raison, les intensités collectées doivent être corrigées pour obtenir les données les plus précises possibles. Les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement (paragraphe 2.1.5)

La correction du phénomène d'absorption, se fait soit par :

- Indexation des faces du cristal et la mesure de leur extension spatiale : C'est la correction numérique<sup>13,14</sup>. Cette voie est laborieuse mais meilleure car le calcul de la transmission du cristal se fait réflexion par réflexion. Elle peut se faire à l'aide des logiciels Apex II<sup>15</sup> et Crysalis<sup>16</sup>, ABSORB<sup>14</sup>.
- Estimation d'un grand nombre de réflexions équivalentes mesurées avec des orientations différentes du cristal<sup>17</sup>. Ceci permet de déterminer une surface de transmission du cristal analysé: C'est la correction semi - empirique. Elle est généralement faite via la méthode multi-scan. Le logiciel SORTAV<sup>18, 19</sup> et les trois logiciels cités pour la méthode numérique peuvent être utilisés pour effectuer cette correction.

Toutes ces étapes depuis la collecte des intensités des rayons X diffractés jusqu'à leur correction ont été réalisées dans ce travail à l'aide des logiciels APEX II, Crysalis et SORTAV.

#### **d. La réduction des données enregistrées**

Après application de ces différentes corrections, on dispose d'un ensemble de réflexions (hkl) avec pour chacune une estimation de l'intensité diffractée et de son incertitude. Ces données sont moyennées dans le groupe de Laue du cristal pour :

- Vérifier la qualité de la mesure faite (équivalence des réflexions par des opérations de symétrie du groupe d'espace).
- Mettre à la même échelle les intensités collectées avec des conditions expérimentales différentes (temps d'exposition différents, utilisation de plusieurs cristaux, .....).
- Obtenir un fichier « nettoyé » contenant chaque réflexion mesurée associée à son intensité moyenne et à sa variance. Ceci se fait en appliquant des schémas de pondération qui donnent par exemple des poids très faibles aux intensités se démarquant de la moyenne.

Plusieurs logiciels et programmes peuvent être utilisés à cet effet : APEX II, CrysAlis, SORTAV. Nous présentons dans la suite de ce paragraphe, les formules de calcul du programme SORTAV. Ce dernier présente en effet de très bonnes caractéristiques pour la réduction des données.

Dans ce programme, l'intensité moyenne associée à plusieurs réflexions équivalentes par symétrie est donnée par l'équation 24.

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N W_i I_i}{\sum_{i=1}^N W_i} \quad (\text{Équation 24})$$

où  $W_i$  est un poids permettant de sous pondérer les réflexions discordantes. Six schémas de pondération sont disponibles dans le programme et leur choix dépend de la qualité de la mesure. Pour chaque groupe de réflexions équivalentes par symétrie, sont également définies l'estimation de la déviation standard (EDS) et la racine carrée de la déviation standard (RMSD) donnés par les équations 25 et 26.

$$ESD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N W_i \sigma^2(I_i)}{\sum_{i=1}^N W_i}} \quad (\text{Équation 25})$$

$$RMSD = \sqrt{\frac{N}{N-1} \frac{\sum_{i=1}^N W_i (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum_{i=1}^N W_i}} \quad (\text{Équation 26})$$

Ces deux paramètres sont utilisés pour calculer l'incertitude de l'intensité associée à la réflexion moyennée sur un ensemble de plusieurs réflexions équivalentes par symétrie. L'expression de cette estimation est donnée par l'équation 27.

$$\sigma(\langle I \rangle) = \text{Max} \{EDS ; q(I, \text{Sin } \theta/\lambda).ESD ; RMSD\} \quad (\text{Équation 27})$$

Où  $q(I, \sin \theta/\lambda)$  représente une fonction quadratique ajustée sur les valeurs du rapport  $q = \frac{RMSD}{ESD}$  en fonction de  $I$  et  $\sin\theta/\lambda$ .

La qualité des données traitées est estimée à l'aide du facteur de consistance interne ( $R_{int}$ ) dont les différentes expressions sont  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_w$  données par les équations 28 à 30.

$$R_1 = \frac{\sum_{\bar{H}} \sqrt{\frac{N}{N-1}} \sum_i^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N |I_i|} \quad (\text{Équation 28})$$

$$R_2 = \sqrt{\frac{\sum_{\bar{H}} \frac{N}{N-1} \sum_i^N (I_i - \langle I \rangle)^2}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N I_i^2}} \quad (\text{Équation 29})$$

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{\bar{H}} \frac{N}{N-1} \sum_i^N \left( \frac{I_i - \langle I \rangle}{\sigma(I_i)} \right)^2}{\sum_{\bar{H}} \sum_i^N \left( \frac{I_i}{\sigma(I_i)} \right)^2}} \quad (\text{Équation 30})$$

Les valeurs faibles de  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_w$  (en général inférieures à 10 %) témoignent de la bonne qualité des mesures. Mais parfois à l'issue de cette réduction des données, la moyenne obtenue pour un jeu de réflexions équivalentes est trop faible ou négatif. Dans ce cas, ces valeurs peuvent être réévaluées en utilisant la statistique Bayésienne<sup>20</sup>.

### 3.1.4. Résolution de la structure

La mesure des intensités des rayons X diffractés permet de déterminer le module du facteur de structure du composé analysé mais sa phase  $\phi(h,k,l)$  est perdue lors de l'expérience. Ainsi, l'analyse DRX sur monocristal ne peut permettre de déterminer directement la densité électronique du composé analysé pourtant elle contient toutes les informations recherchées sur la structure du composé. Ceci est généralement connu sous l'expression « problème de phase » en cristallographie. De nombreuses méthodes ont été développées depuis 1929 jusqu'à

très récemment en 2012 pour résoudre ce problème<sup>21-26</sup>. Dans ce travail, la méthode de Patterson et les méthodes directes ont été utilisées. Ces dernières ne donnent qu'une valeur approchée de la phase du cristal qui sera ensuite utilisée pour la détermination de sa valeur exacte (pendant l'affinement).

### a. La méthode de Patterson ou méthode de l'atome lourd<sup>25</sup>

C'est la première méthode qui a été mise en œuvre pour résoudre le problème de phase. Introduite par Arthur Lindo Patterson en 1935, elle dépend de l'interprétation de la fonction  $P(u,v,w)$  dite de Patterson, transformée de Fourier du produit d'auto convolution de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dont l'expression est donnée par l'équation 31 :

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \left\{ |F(hkl)|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \right\} \quad (\text{Équation 31})$$

L'information donnée par les maxima de cette fonction correspond à la carte des positions relatives des vecteurs entre chaque paire d'atomes dans la structure. La valeur de la fonction à ces maxima est proportionnelle au produit du numéro atomique de l'atome impliqué. Ainsi, cette méthode donne un avantage pour la détection des vecteurs entre les atomes lourds, c'est-à-dire les atomes possédant les grands nombre d'électrons.

La fonction de Patterson permet donc de localiser les atomes lourds dans la structure analysée. Ces derniers sont ensuite utilisés pour calculer une première estimation de la phase du facteur de structure. Par exemple, dans une structure contenant un atome lourd ( $l_d$ ), le facteur de structure est donné par l'équation 32.

$$F(\vec{H}) = f_{l_d}(H) \exp(2\pi i \vec{H} \vec{r}_{l_d}) + \sum_{j=1}^{N_a-1} f_j(\vec{H}) \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{Équation 32})$$

La première estimation du facteur de structure statique calculé est donc :

$$F_c(\vec{H}) = f_{l_d}(H) \exp[2\pi i (hx_{l_d} + ky_{l_d} + lz_{l_d})]$$

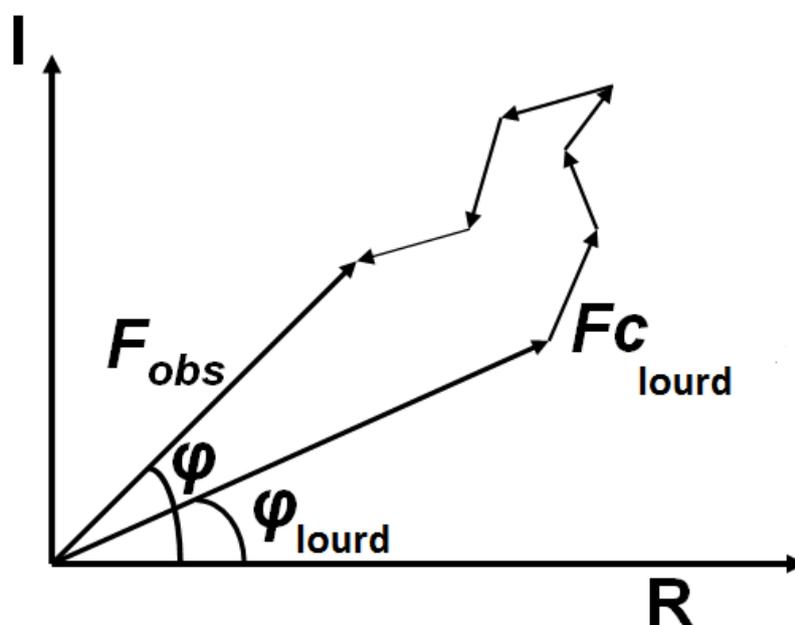
La fonction de Patterson est centro-symétrique par définition. Elle est très utilisée pour la recherche des solutions des problèmes complexes particulièrement dans les structures des macromolécules biologiques (remplacement isomorphe, diffusion anormale etc..).

Les méthodes directes

Dans ces méthodes, une phase approchée peut directement être dérivée de l'amplitude du facteur de structure. Elles sont basées sur la relation de Sayre<sup>26</sup> et ont été développées par Giacovazzo<sup>27-29</sup>, Wilson, Hauptman et Karle<sup>30-3</sup>, ces deux derniers Prix Nobel de chimie en 1985. Un exposé de la théorie liée à ces méthodes dépasse le cadre de ce travail.

### 3.1.5. Affinement cristallographique

Les valeurs de la phase et du module du facteur de structure obtenu au cours de la résolution structurale n'étant que des estimations des valeurs réelles sont progressivement optimisées au cours de l'étape d'affinement. Au cours de cette dernière, la phase résultante de l'étape précédente est affectée au module du facteur de structure expérimental ( $|F_{obs}|$ ) par un calcul de densité électronique qui met en évidence les atomes légers. La figure. II.11 illustre le principe de la démarche.



**Figure II. 11 :** Schéma illustratif du principe de l'affinement structural.  $F_{obs}$  : amplitude du facteur de structure réel du composé ;  $F_c$  : amplitude approximative du facteur de structure (cas de l'atome lourd) ;  $\varphi$  phase réelle du composé et  $\varphi_{lourd}$  phase approximative (cas de l'atome lourd)

Au cours de cette procédure, la différence entre le module du facteur de structure et celui du modèle expérimental est minimisée par le processus des moindres carrés dont l'expression est donnée par l'équation 33.

$$\chi^2 = \sum_{h,k,l} w_{hkl} \left( |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H}, p)| \right)^2 \quad (\text{Équation 33})$$

$w_{hkl}$  est la pondération assigné à chaque réflexion. Son expression devrait être:

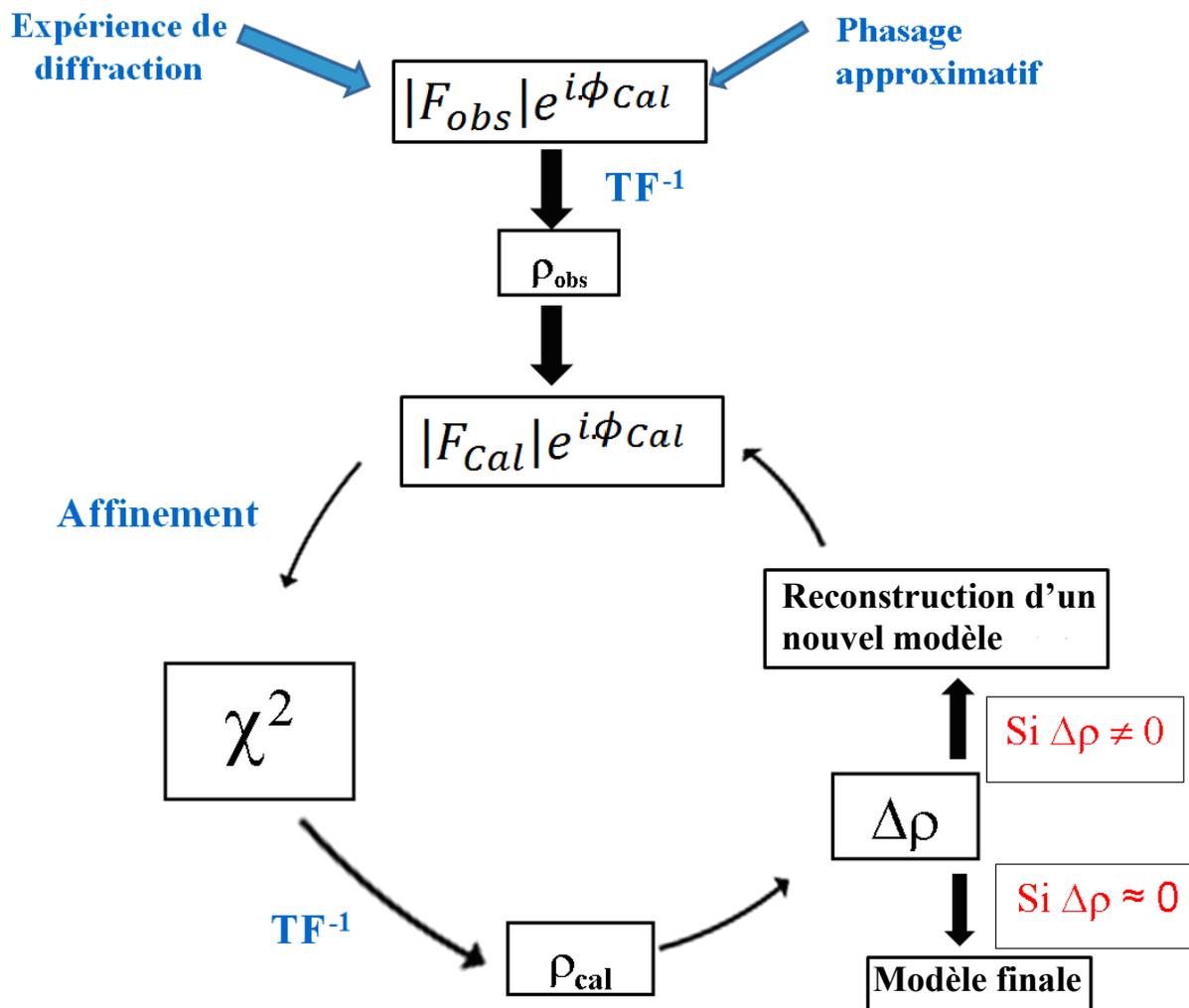
$$w_{hkl} = \frac{1}{\sigma(I)^2}.$$

$|F_{obs}(\vec{H})|$  est le module du facteur de structure observé (c'est-à-dire mesuré)

$|F_{calc}(\vec{H}, p)|$  est le module du facteur de structure calculé

$p$  représente les paramètres du modèle

La figure II.12 résume le processus de l'affinement structural.



**Figure II. 12:** Schéma résumant le processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

La densité électronique ( $\rho_{obs}$ ) du composé analysé est calculée à partir des modules des facteurs de structure expérimentaux ( $|F_{obs}|$ ) et la phase ( $\phi_{cal}$ ) générée au cours de la résolution structurale. Une première densité électronique résiduelle obtenue à l'aide de l'équation 34 ci-dessous, est utilisée pour calculer un nouveau facteur de structure ( $F_{cal}$ ) en ajoutant les paramètres au modèle (*comme indiqué dans les procédures d'affinement ci-dessous*). Par le processus de moindres carrés, ces paramètres sont affinés de manière à égaler les deux facteurs de structures (observé et calculé). Par transformée de Fourier inverse ( $TF^{-1}$ ), la densité électronique calculée ( $\rho_{cal}$ ) est déterminée et une nouvelle densité résiduelle est également déterminée (équation 34).

$$\Delta\rho(r) = \rho_{obs}(r) - \rho_{cal}(r) = \frac{1}{V} \sum_H \Delta F \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (\text{Équation 34})$$

La densité électronique résiduelle quantifie en fait l'erreur commise dans la détermination de la structure du composé analysé. En effet, une carte de densité électronique résiduelle peu garnie, témoigne de la validité du modèle construit et rend bien compte de la structure du composé analysé. Par contre, une carte de densité électronique résiduelle garnie, montre que le modèle est incomplet et nécessite davantage de modélisation. De nouveaux paramètres sont alors introduits et le cycle recommence jusqu'à validation du modèle.

Dans cette procédure, l'on est parfois emmené à utiliser des contraintes (valeur imposée à un paramètre mais que l'on affine, par exemple la distance entre un atome d'hydrogène et un autre atome) et des contraintes (valeur imposée à un paramètre mais qui n'est pas affinée, par exemple les coordonnées d'un atome en position spéciale (c'est-à-dire sur un élément de symétrie)). Ainsi, les paramètres contraints ne sont pas pris en compte dans l'affinement alors que les paramètres restreints le sont. Dans le cas où les contraintes sont utilisées, l'expression de la fonction de minimisation  $\chi^2$  devient :

$$\chi^2 = \sum_{h,k,l} w_{hkl} \left( |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H}, \rho)| \right)^2 + \sum (1/\sigma^2 (R_t - R_0)^2)$$

Avec  $\sigma$  l'incertitude sur le paramètre restreint,  $R_t$  sa valeur ciblée et  $R_0$  sa valeur réelle.

Le calcul du facteur de structure ( $F_{cal}$ ) se fait à l'aide des facteurs de diffusion atomique (donc à l'aide de la densité électronique de chaque atome) et son expression est donnée par l'équation 35<sup>32</sup>

$$F_{cal}(\vec{H}) = K \sum_{j=1}^{N_{at}} q_j f_j(\vec{H}) T_j(H) \cdot \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (\text{Équation 35})$$

où :

$F_{cal}$ , est le facteur de structure calculé;

$K$ , est le facteur d'échelle;

$N_{at}$ , est le nombre d'atome dans la maille;

$q_j$ , est le facteur d'occupation d'un site par l'atome  $j$  considéré

$f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome  $j$ ;

$\vec{r}_j$ , les coordonnées fractionnaires de l'atome  $j$  dans la maille :

C'est-à-dire que  $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$  avec  $0 < (x_j, y_j, z_j) < 1$  et

### Tj(H), le facteur d'agitation thermique de l'atome j

La matérialisation de l'agitation thermique de l'atome autour de sa position d'équilibre calculée par le facteur de température est généralement faite par le programme *ORTEP*<sup>33</sup> implémenté dans *Wingx*<sup>34</sup> et par tous les logiciels de visualisation (*Mercury*<sup>35</sup>, *DIAMOND*<sup>36</sup>, *MoproViewer*<sup>37</sup>, etc.).

### Le facteur d'échelle

C'est le paramètre directement lié aux intensités des réflexions mesurées. Il est d'une très grande importance car les intensités dépendent des conditions expérimentales (temps de mesure, diffractomètre, nature du rayon X, etc.). Le facteur d'échelle est déterminé pour mettre à niveau globalement les intensités mesurées ( $F_{obs}$ ) et calculées ( $F_{cal}$ ) pendant l'affinement. Son expression est donnée par l'équation 36.

$$k = \frac{\sum |F_{obs}(h, k, l)|}{\sum |F_{calc}(h, k, l)|} \quad (\text{Équation 36})$$

Dans l'hypothèse où  $w_{hkl} = 1$ .

### Le taux d'occupation d'un site

La valeur du taux d'occupation d'un site de la maille par un atome varie de 0 (atome absent dans le site) à 1 (atome occupant complètement le site). Ce taux est différent de ces deux valeurs (0 et 1) lorsque l'atome est désordonné ou le site contient statistiquement différents atomes. La somme des différents taux d'occupation pour l'atome ou le groupe d'atome désordonné est alors égale à l'unité. Par exemple, certaines molécules de solvant dans un cristal peuvent avoir une position unique mais partiellement occupée ou encore comme c'est parfois le cas dans les alliages, un site cristallographique est occupé par plusieurs atomes différents. Cette donnée est physique et elle est reliée à la formule chimique du composé

étudié. Elle occupe dans le fichier CIF (*présenté dans le paragraphe 4 de ce chapitre*) la même position qu'une autre donnée qui renseigne sur la symétrie du site dans lequel l'atome est positionné. Cette symétrie de site est codée par des chiffres ( $a_i$ ) définis par :

$$a_i = q_i \frac{M_s}{M_g}$$

Avec

$a_i$ , le code de symétrie du site

$q_i$ , le taux d'occupation du site

$M_s$ , la multiplicité du site

$M_g$ , la multiplicité générale de la maille

Selon la résolution à laquelle le traitement des données de diffraction est effectué, l'on distingue deux types d'affinement : l'affinement à l'échelle atomique et l'affinement à l'échelle subatomique.

### 3.1.5.1.L'affinement à l'échelle atomique

Ce type d'affinement se fait à la résolution standard ( $\sin\theta/\lambda < 0,7 \text{ \AA}^{-1}$ ), il utilise le modèle de l'atome indépendant (Independent Atom Model, IAM) et donne un résultat très appréciable de la structure du composé analysé. Ce modèle est classiquement utilisé en cristallographie et sert de base aux modèles subatomiques.

#### a) Expression de la densité électronique atomique dans l'affinement atomique

Dans ce modèle, chaque atome de la molécule est considéré comme isolé et sa densité électronique est par conséquent concentrée autour de son noyau. Son expression est donnée par l'équation 37.

$$\rho_{LAM}(r) = \rho_{coeur}(r) + N_{val}\rho_{val}(r) \quad (\text{Équation 37})$$

Avec  $\rho_{coeur}$  et  $\rho_{val}$  les densités électroniques de cœur et valence,  $N_{val}$  la population de valence.

### b) procédure de l'affinement structural à l'échelle atomique

Dans l'affinement à l'échelle atomique, il est possible d'affiner tous les paramètres simultanément (cas de SHELX-97); mais il est toujours intéressant de les affiner progressivement dans l'ordre qui suit:

- Le facteur d'échelle K
- Tous les paramètres liés à chaque atome de l'unité asymétrique en position générale :
  - Les trois coordonnées fractionnaires.
  - Le facteur d'occupation du site.
  - Les six paramètres de déplacement atomique (dans l'hypothèse harmonique anisotrope). Dans le cas de l'atome d'hydrogène, un seul paramètre est suffisant : le facteur d'agitation isotrope.
- Le Paramètre d'extinction ( $\gamma$ ) si nécessaire.

### c) Tests de véracité du modèle construit

En plus du rapport du nombre de réflexions indépendantes au nombre de paramètres utilisés et de la valeur faible de la densité électronique résiduelle, deux facteurs sont généralement utilisés pour juger la qualité d'un modèle construit.

#### Le facteur de désaccord (R)

C'est une quantité statistique exprimé par l'équation 38

$$R(F) = \frac{\sum_{H_T} \left[ \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})| - |F_{calc}(\vec{H}, \rho)| \right]}{\sum_{H_T} \frac{1}{K} |F_{obs}(\vec{H})|} \quad (\text{Équation 38})$$

K est le facteur d'échelle et  $H_T$ , les plans (hkl) utilisés pour déterminer la structure du composé. Les faibles valeurs de R (en général inférieures ou égales à 0,1) témoignent de la bonne qualité du modèle construit.

#### Le Goodness of Fit

L'expression du « Goodness of Fit » ( GooF ou GoF ou simplement S) est donnée par l'équation 39.

$$S = \left[ \frac{\sum w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2}{(N_{obs} - N_p)} \right]^{1/2} \quad (\text{Équation 39})$$

$N_{obs}$  est le nombre de réflexion indépendantes mesurées,  $N_p$  est le nombre de paramètres du modèle; et  $w$  la pondération dont l'expression plus simple est  $w = 1 / [\sigma^2(F_{obs}^2)]$

Théoriquement, pour un modèle exact et proprement pondéré, la valeur de  $S$  est proche de 1. Cependant, en manipulant ou en mettant à l'échelle les amplitudes des facteurs de structures, les valeurs de  $w$  peuvent être élevées. Pour essayer de résoudre cette anomalie Sheldrick a introduit dans le programme SHELXL 97, la formulation suivante pour la pondération :

$$w = \frac{1}{[\sigma^2(F_{obs}^2) + (aP)^2 + bP]}$$

Avec

$$p = [(F_{obs}^2) + 2(F_{calc}^2)]/3 ,$$

$a$  et  $b$  deux paramètres à affiner.

Mais ceci ne contribue réellement pas à construire un modèle parfait car seul un affinement subatomique le permettrait.

En résumé, trois termes permettent de juger de la qualité d'une détermination structurale dans l'affinement atomique. Il s'agit de  $wR2$  (avec toutes les données),  $R1$  (avec les données observées) et  $S$ , le Goodness of Fit. La qualité de la structure obtenue est fonction des valeurs de ces différents paramètres. Le tableau II.1 donne leurs critères d'appréciation.

**Tableau II. 1** : Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé à la suite d'un affinement atomique.

Paramètres	Qualité de la structure			
	Bonne	Acceptable	problématique	Très problématique
<b>R1</b>	< 5 %	< 7 %	> 10%	> 15 %
<b>wR2</b>	< 12 %	< 20 %	> 25% (ou > 2R1)	> 35%
<b>S</b>	0,9-1,2	0,8 – 1,5	<0,8 ou > 2	< 0,6 ou > 4

### 3.1.5.2.L'affinement à l'échelle subatomique

Le modèle IAM ignore complètement les déformations de la densité électronique et les interactions interatomiques résultant des liaisons covalentes et non covalentes. Ces dernières sont modélisées à la résolution subatomique ( $\sin\theta/\lambda \geq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) à l'aide d'un affinement multipolaire.

#### a) Expression de la densité électronique atomique dans l'affinement subatomique

Plusieurs modèles sont proposés pour calculer la densité électronique d'un composé à l'échelle subatomique. Dans la suite de ce travail, nous présentons celui de Hansen et Coppens<sup>38</sup> qui, contrairement aux autres modèles considère comme non sphérique la densité électronique atomique. Son expression (équation 40) est fonction de trois termes.

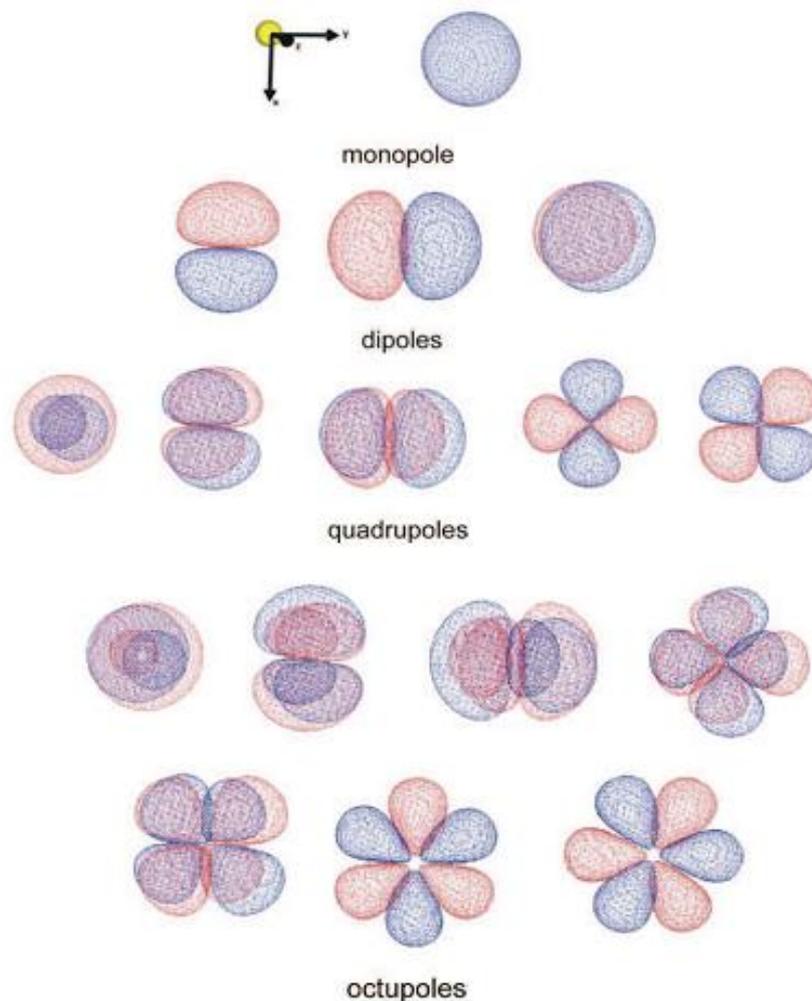
$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\text{coeur}}(r) + P_{\text{val}} \kappa^3 \rho_{\text{val}}(\kappa r) + \sum_{l=0}^l k^{l3} R_{n_l}(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi) \quad (\text{Équation 40})$$

- Le premier terme, la densité de cœur ( $\rho_{\text{coeur}}$ ) de l'atome n'est pas modifiée par l'environnement de l'atome considéré.
- Le deuxième terme, la valence à symétrie sphérique dont on peut modifier l'extension spatiale (dilatation / contraction : paramètre  $\kappa$ ) et le nombre d'électrons associé (paramètre  $P_{\text{val}}$ ). Cette première amélioration du modèle par rapport à celui d'atomes libres permet de différencier les anions (densité étendue) des cations (densité contractée).
- Le troisième terme, la valence non sphérique, qui permet de modéliser la répartition non sphérique de la densité, due par exemple à la redistribution des électrons dans une liaison covalente. L'anisotropie est générée par la superposition des fonctions multipolaires ( $y_{lm\pm}$  : harmoniques sphériques réelles) dont les populations ( $P_{lm}$ ) et l'extension ( $\kappa'$  et  $R_{n_l}$ ) sont ajustables.  $R_{n_l}$  sont des fonctions radiales type Slater dépendante de  $r$  et son expression est donnée par l'équation 41.

$$R_{n_l}(r) = \frac{\xi_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} r^{n_l} e^{-\xi_l r} \quad (\text{Équation 41})$$

où  $n_l$  et  $\xi$  sont des termes qui permettent de contrôler la forme de la fonction.

L'ordre de développement de ces fonctions multipolaires dépend des atomes, de leurs environnements, du type d'interaction et de la qualité des données. L'ordre 0 ( $l = 0$ ) correspond à un électron donc la fonction est sphérique (monopole). Le premier ordre ( $l = 1$ ), est représenté par des dipôles (trois fonctions orientées selon les trois directions de l'espace); le deuxième ordre ( $l = 2$ ), est représenté par les quadripôles (5 fonctions), le troisième ordre ( $l = 3$ ) est représenté par les octupôles (7 fonctions) (voir figure II.13).



**Figure II. 13** : Représentation graphique des multipôles<sup>39</sup>. Les lobes bleus et rouges représentent respectivement les iso-contours négatifs et positifs.

Il convient toujours de définir un repère local sur chaque atome pour orienter les fonctions angulaires  $y_{lm}$ . Ceci améliore la stabilité de l'affinement car, convenablement orientés, seuls

un petit nombre de multipôles peuvent être nécessaires pour décrire la déformation d'un atome.

### b) Procédure de l'affinement multipolaire

La stratégie d'affinement dans ce cas dépend du type de composé, de l'objectif de l'affinement, de la nature des atomes présents dans le composé et de la qualité des données mesurées. En général, après avoir effectué l'affinement à l'échelle atomique jusqu'à convergence du modèle, les paramètres multipolaires des atomes de l'unité asymétrique en position générale sont affinés généralement dans l'ordre qui suit :

- Le paramètre de contraction/d'expansion des multipôles ( $k$ )
- Le paramètre de la population de valence ( $P_v$ )
- Le paramètre de population des multipôles ( $Plm$ )
- Le paramètre de contraction/expansion de la densité multipolaire ( $k'$ )

Mais cette stratégie varie selon qu'il s'agit d'une molécule organique ou d'une molécule inorganique et cet affinement est réalisé à l'aide des logiciels spécifiques tels que le logiciel *Mopro*<sup>40</sup>, qui est l'un des logiciels développés au laboratoire.

### c) Test de qualité du modèle

En plus des critères évoqués plus haut pour l'affinement à l'échelle atomique, la qualité de l'affinement multipolaire s'apprécie également par le test de la liaison rigide (c'est le test d'Hirshfeld).

Ce test est une analyse de la rigidité de la liaison entre deux atomes. Il permet de s'assurer de la réalité physique des paramètres d'agitation thermique affinés. Il consiste à vérifier la vibration d'une paire d'atomes (A-B) lié d'une manière covalente dans la direction de la liaison. La paire d'atomes (A-B) est considérée comme rigide si les deux atomes A et B ont des amplitudes moyennes de vibration égales le long de la liaison: ceci se traduit par l'équation 42.

$$\Delta_{A,B} = Z_{A,B}^2 - Z_{B,A}^2 = 0 \quad (\text{Équation 42})$$

$Z_{A,B}^2$  et  $Z_{B,A}^2$  étant respectivement l'amplitude moyenne du déplacement de l'atome A dans la direction de l'atome B et vis-versa.

La valeur de  $\Delta_{A,B}$  permet ainsi d'identifier les différents groupes rigides dans la molécule. Hirshfeld a suggéré que pour les atomes au moins lourds que l'atome de carbone, la valeur de ce paramètre doit être inférieure à  $10^{-3} \text{ \AA}^{41}$ . Ainsi ; Si cette valeur est observée pour l'ensemble des liaisons d'une molécule, l'agitation thermique a été bien modélisée.

#### d) Propriétés dérivés de l'affinement multipolaire

En plus des caractéristiques tels que la déformation dynamique de la densité électronique, sa déformation statique et la topologie moléculaire, plusieurs propriétés peuvent être obtenues à l'issue d'un bon affinement multipolaire. Il s'agit des charges atomiques nettes et du potentiel électrostatique dans la molécule.

- **La déformation dynamique de la densité électronique** : C'est la différence entre la densité du modèle multipolaire et celle du modèle d'atomes libres. Elle met en évidence la déformation modélisée de la densité électronique. La formule de son calcul est donnée par l'équation 43.

$$\Delta\rho_{dyn\ mod}(\vec{r}) = \frac{1}{V_{maille}} \sum_{\vec{H}} \left( |F_{mult}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{mult}) - |F_{sph}(\vec{H})| \exp(i\varphi_{sph}) \right) \times \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r})$$

(Équation 43)

- **La déformation statique de la densité électronique** : elle permet de visualiser la répartition de la densité électronique au sein de la molécule ou du solide modélisé. Elle repose sur le calcul de la différence entre la densité électronique déterminée par le modèle multipolaire et la densité électronique du modèle sphérique (I.A.M).

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{sph}(\vec{r})$$

On obtient donc l'expression :

$$\Delta\rho_{stat}(\vec{r}) = \kappa^3 P_{val}(\kappa r) - N_{val}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=-l}^{+l} P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\theta, \varphi)$$

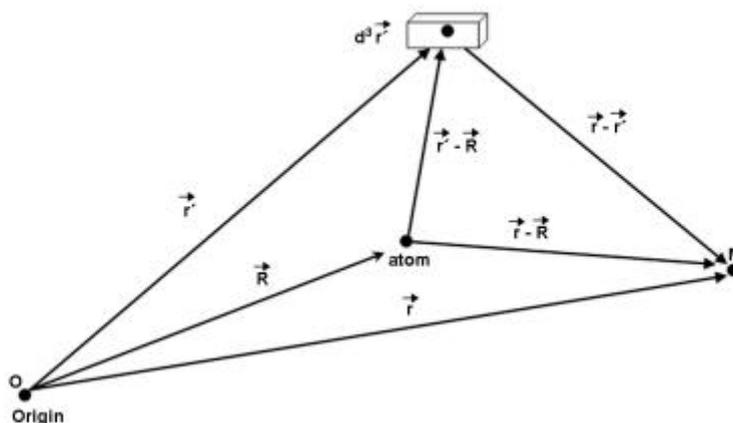
où  $N_{val}$  est le nombre d'électrons de l'atome neutre.

Les cartes de densité de déformation statique ne prennent donc en compte ni le bruit expérimental ni l'agitation thermique modélisée.

### ➤ Le potentiel électrostatique

Le calcul du potentiel électrostatique dans une molécule est d'une importance très capitale car il est un indicateur potentiel de la réactivité chimique de cette dernière <sup>42-45</sup>. Il permet en effet, de quantifier la propension d'une molécule à interagir avec d'autres espèces chimiques. Il est défini par l'énergie coulombienne entre une densité de charge  $\rho(\vec{r}')$  et charge positive en un point M situé à une distance de  $\vec{r}$  de l'origine (voir figure II.14). Son expression est donnée par l'équation.

$$V(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (\text{Équation 44})$$



**Figure II. 14 :** Représentation des vecteurs dans le calcul du potentiel électrostatique en un point M.

Ainsi, dans un affinement multipolaire basé sur le formalisme de Hansen & Coppens, si on considère la densité électronique totale comme constituée de contributions de pseudo-atomes centrés en  $\vec{R}$  (figure II.14), alors le potentiel électrostatique en un point  $\vec{r}$  peut être calculé à partir de l'équation 45 <sup>42</sup>:

$$V_{\text{Pseudo-at}}(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{\text{val}}(\vec{r}) + \Delta V(\vec{r}) \quad (\text{Équation 45})$$

où :

$V_c(\vec{r})$  correspond au potentiel produit par la charge positive Z du noyau et la densité sphérique de cœur. Son expression est donnée par l'équation 46.

$$V_c(\vec{r}) = \frac{Z}{|r-R|} - \int_0^\infty \frac{\rho_{\text{coeur}}(r') d^3 r'}{|r-R-r'|} \quad (\text{Équation 46})$$

$V_{\text{val}}(\vec{r})$  est le potentiel dû à la densité sphérique de valence  $\rho_{\text{val}}$ . Son expression est donnée par l'équation 47.

$$V_{\text{val}}(\vec{r}) = - \int_0^\infty \frac{\rho_{\text{val}}(r') d^3 r'}{|r-R-r'|} \quad (\text{Équation 47})$$

$\Delta V(\vec{r})$  correspond au potentiel créé par la densité de charge de déformation et son expression est donnée par l'équation 48.

$$\Delta V_{\text{val}}(\vec{r}) = - \sum_{l,m} \kappa^{l3} P_{lmp} \int_0^\infty \frac{R_l(\kappa' r') y_{lmp}(\theta, \varphi) d^3 r'}{|r-R-r'|} \quad (\text{Équation 48})$$

Dans cette opération, il est indispensable de neutraliser l'ensemble d'un fragment avant de calculer le potentiel, sinon, les effets de la densité non-sphérique peuvent être masqués par la charge totale<sup>42</sup>.

## 3.2. Cas de la diffraction des rayons X sur poudre

La détermination de la structure d'un composé à partir d'une analyse de DRX sur poudre se fait pratiquement suivant les mêmes étapes que celui du monocristal. Dans ce paragraphe, nous nous attarderons davantage sur les procédures spécifiques à l'état de poudre de l'échantillon.

### 3.2.1. Préparation de l'échantillon

Tout comme pour la diffraction sur monocristal, la préparation de l'échantillon pour l'acquisition des données en diffraction des rayons X sur poudre (DRXP) est une étape très délicate et peut influencer grandement les résultats. Trois paramètres importants doivent être pris en compte à cette étape<sup>46</sup> :

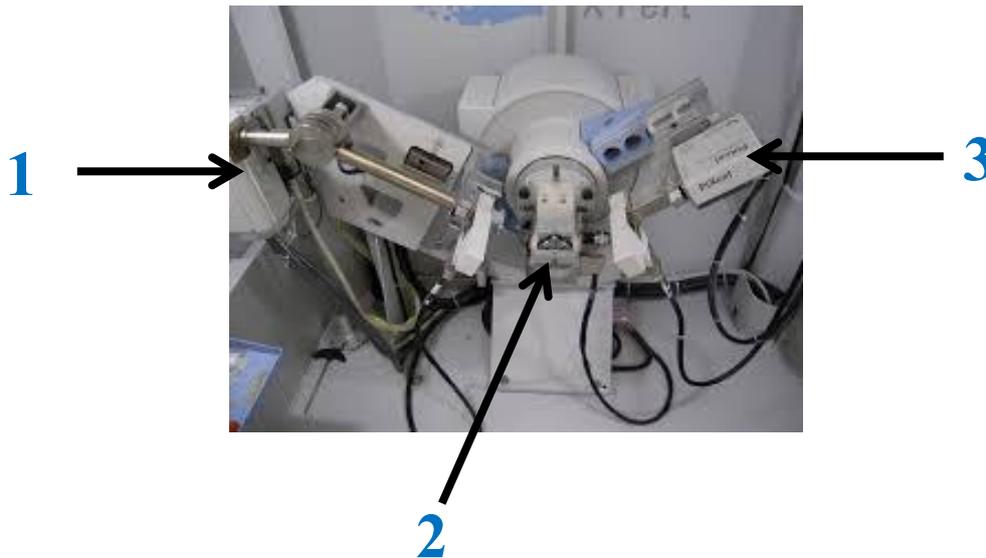
- **La statistique de comptage** : Elle est liée à la quantité de matière diffractante, c'est-à-dire au nombre de cristallites en position de diffraction. Pour améliorer cette statistique, il faut utiliser le plus grand volume possible de poudre.
- **La taille des grains** : afin d'éviter les problèmes de micro-absorption, il est nécessaire de travailler avec une poudre homogène ayant des grains de petite taille.

Pour un échantillon moyennement absorbant, l'analyse est en général effectuée sur des grains de tailles inférieures ou égales à 10 $\mu$ m.

- **L'orientation des grains** : Une distribution non aléatoire des grains de l'échantillon donne lieu à des orientations préférentielles. Ceci se manifeste par le renforcement de certaines familles de raies de diffraction et modifie par conséquent les intensités des rayons diffractés dans une direction.

### 3.2.2. Enregistrement des données

Les intensités des rayons X diffractés doivent être les plus précises possibles. Pour cela, une haute résolution instrumentale et l'utilisation d'un rayonnement X strictement monochromatique sont recommandées. Le diffractomètre PANalytical X'Pert Pro (figure II.15) qui a été utilisé dans ce travail possède toutes ces exigences. Il est équipé d'un tube de rayons X (dont l'anticathode est le Cuivre ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) dans ce travail), d'un monochromateur primaire (le Ge(111)) qui sert de filtre, un détecteur super-rapide (le X'Celerator) que l'on peut utiliser en géométrie Bragg Brentano ou Debye-Sherrer et des fentes de divergence automatiques ou fixes. L'enregistrement des données est effectué sur un domaine angulaire préalablement défini avec des pas de mesure de 0,02° et un temps de comptage choisi de façon à obtenir la meilleure statistique possible (stratégie de collecte des données). A la fin de l'acquisition des données, la stabilité du produit est vérifiée par un nouvel enregistrement des premières réflexions du diagramme. Dans le cas de l'analyse de phases dans l'échantillon, à cette étape, le diffractogramme obtenu et la fiche ( $d_{\text{obs}}$ ,  $I_{\text{obs}}$ ) qui en découle sont comparés à l'aide d'un logiciel (cas de X'Pert HighScore plus<sup>47</sup>, dans ce travail) aux couples ( $d$ ,  $I$ ) des bases de données tels que, la CSD (Cambridge Structural Database)<sup>48</sup> et la ICSD (Inorganic Cambridge Structural Database)<sup>49</sup>. Dans le cas d'un composé nouveau et pur, l'enregistrement du diffractogramme est suivi de son indexation.



**Figure II. 15 :** Schéma du diffractomètre PANalytical X'Pert Pro, utilisé dans ce travail ; 1-tube de rayon X( anticathode au Cu) ; 2- support du porte-échantillon et des accessoires ; 3- Détecteur X'Celerator.

### 3.2.2.1. L'indexation du diffractogramme

Comme dans le cas de l'analyse de diffraction sur monocristal, l'indexation du diffractogramme permet de déterminer les indices de Miller associés à chaque réflexion observée, les paramètres de la maille et si possible le groupe d'espace du composé analysé. Cette tâche est également très délicate et constitue parfois un véritable obstacle dans le processus de détermination de la structure des composés à partir d'une analyse DRX poudre. Son principe repose sur la recherche des inconnues  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$  qui, à partir des triplets de chiffres entiers (hkl) à déterminer également, permettront de calculer les valeurs de Q ( $Q_1, Q_2, Q_3 \dots Q_n$ ) capables de générer les différentes distances enregistrées c'est-à-dire observées ( $d_{obs}$ ) expérimentalement.

En effet, une fonction quadratique  $Q(hkl)$  est définie par l'équation 49 comme suit :

$$Q(h, k, l) = \frac{1}{d_{(hkl)}^2} = |n^*_{[hkl]}|^2 = \left\| h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \right\|^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

Soit

$$Q(h, k, l) = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos \gamma^* + 2klb^* \cos \alpha^* + 2lhc^* a^* \cos \beta^*$$

(Équation 49)

Cette détermination est fastidieuse et la difficulté croit de la maille cubique (1 seul paramètre de maille) à la maille triclinique (6 paramètres de maille). Plusieurs méthodes d'indexation sont utilisées par divers logiciels. Dans ce travail, nous avons utilisé le logiciel TREOR<sup>50</sup> implémenté dans l'environnement FULLPROF-suite<sup>51</sup>, qui utilise les algorithmes de « dichotomie » pour rechercher les différents triplets de chiffres (hkl) solution de l'équation 49. Pour vérifier que l'indexation a été bien faite, le critère proposé par Smith et Snyder<sup>52</sup> (équation 50) est utilisé. Les valeurs élevées de  $F_N$  témoignent d'un bon accord entre  $d_{\text{obs}}$  et  $d_{\text{cal}}$ . (C.à.d. entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{cal}}$ ).

$$F_N = \left( \frac{1}{|\overline{\Delta 2\theta}|} \right) \left( \frac{N}{N_{\text{POSS}}} \right) \quad (\text{Équation 50})$$

Avec

$|\overline{\Delta 2\theta}|$  : La moyenne des valeurs absolues des écarts entre  $2\theta_{\text{obs}}$  et  $2\theta_{\text{cal}}$ .

$N$  :  $N^{\text{ème}}$  réflexion observée.

$N_{\text{poss}}$  : Le nombre de réflexions indépendantes possibles jusqu'à la  $N^{\text{ème}}$  réflexion observée.

La 30<sup>ème</sup> réflexion est en général prise comme référence et typiquement, des valeurs de  $F_{30} > 10$  sont attendues.

A l'issue de cette procédure d'indexation, en général plusieurs mailles sont proposées par le logiciel. Le choix d'une maille particulière est guidé par les valeurs de la figure de mérite proposée par De Wolff<sup>53</sup> (équation 51).

$$M_N = \frac{Q_N}{2\langle \Delta Q \rangle N_{\text{poss}}} \quad (\text{Équation 51})$$

Avec :

$N$  : Le nombre de raies calculé et potentiellement observable jusqu'à la  $N^{\text{ème}}$  observée,

$Q_N$  : La valeur de  $Q (= 1/d^2)$  pour la  $N^{\text{ème}}$  raie observée,

$\langle \Delta Q \rangle$  la valeur moyenne des valeurs absolues des écarts entre  $Q_{\text{obs}}$  et  $Q_{\text{calc}}$ .

$N_{\text{poss}}$  : Le nombre de raies théoriques possibles jusqu'à la  $N^{\text{ème}}$  observée,

La 20<sup>ème</sup> réflexion est en général prise pour référence et typiquement, les valeurs de  $M_{20} > 10$  sont attendues.

A la suite de l'indexation, le groupe d'espace est déterminé à l'aide des extinctions systématiques ou de présence et les paramètres de maille retenus doivent toujours être affinés afin d'obtenir les valeurs plus précises et exactes.

### 3.2.3. Affinement des paramètres de maille

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode de l'affinement par "ajustement Le Bail" implémenté dans FULLPROF-suite pour affiner les paramètres de maille des échantillons analysés par diffraction sur poudre. En effet, pour modéliser le diffractogramme expérimental, la méthode de l'affinement par "ajustement Le Bail" prend en compte tous les paramètres d'un diffractogramme de poudre.

#### 3.2.3.1. Paramètres à affiner dans la méthode de l'affinement par "ajustement Le Bail".

##### a) Le fond continu

Le fond continu est la résultante de la contribution du diffractomètre (diffusion de l'air, électronique de comptage, etc.) et celle de l'échantillon (diffusion Compton, fluorescence X, diffusion diffuse etc.)<sup>11</sup>. La simulation de ce bruit de fond se fait soit à partir des valeurs de  $2\theta$  sélectionnées dans le diagramme entier et suivi d'une interpolation linéaire pour les valeurs intermédiaires, soit à partir d'une expression analytique empirique généralement polynômiale.

##### c) La position des raies

Expérimentalement il est généralement inévitable d'observer des déplacements de raies  $\Delta 2\theta = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}}$ . La correction de ces diverses sources d'erreurs expérimentales systématiques est basée sur l'utilisation d'un étalon. A partir des déplacements des raies observées par rapport aux positions théoriques et par interpolation, on peut proposer des valeurs correctives. Le N.I.S.T.<sup>55</sup> propose un certain nombre de ces étalons, suivant la zone de  $2\theta$  que nous souhaitons corriger (ex. : LaB6, Si...).

Les sources de déplacements des raies sont fonctions du type de diffractomètre utilisé. En géométrie Bragg-Brentano, géométrie du diffractomètre utilisé dans ce travail, ces sources sont en général:

- **Le défaut du "zéro"**

Ce défaut est lié au fait que le « zéro » des graduations du détecteur ne coïncide pas exactement avec l'origine des angles  $2\theta$  donnée par le faisceau direct. Ce défaut est simulé par une constante correctrice algébrique  $(\Delta 2\theta)_0$ . Avec un montage expérimental correct, ce zéro est inférieur au pas de mesure du détecteur.

- **Le mauvais centrage de l'échantillon plan**

Ce décalage en angle de la position ( $2\theta$ ) de certaines familles de raies hkl intervient lorsque la surface plane de l'échantillon est anormalement déplacée d'une valeur algébrique "s" par rapport à l'axe du diffractomètre. La simulation de ce facteur se fait avec l'expression donnée par l'équation 52<sup>11</sup>.

$$\Delta 2\theta(\text{rad.}) = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}} = -(2.s.\cos\theta)/R \quad (\text{Équation 52})$$

Avec s l'origine sur l'axe du goniomètre, perpendiculaire à la surface plane de la poudre et R le rayon du goniomètre.

- **La "transparence" de l'échantillon plan**

Le "plan moyen diffractant" est toujours en dessous de la surface de l'échantillon. Le "déplacement  $\Delta 2\theta$  de transparence" correspondant est simulé par l'expression donnée par l'équation 53<sup>11</sup>

$$\Delta 2\theta(\text{rad.}) = 2\theta_{\text{obs.}} - 2\theta_{\text{calc.}} = -\sin(2\theta)/(2\mu R) \quad (\text{Équation 53})$$

$\mu$ , le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon et R le rayon du goniomètre.

**d) Le profil des raies<sup>11</sup>**

Le profil de chaque raie est constitué de son élargissement et de sa forme. La largeur des raies de diffraction est généralement quantifiée :

- Soit par la largeur à mi-hauteur  $H_k$  ou FWHM (Full Width at Half Maximum) du pic
- Soit par la largeur intégrale  $\beta_k$  définie comme la largeur du rectangle de même hauteur  $y_{\text{max}}$  que le pic.

La loi de Caglioti dont l'expression est donnée par l'équation 54 est utilisée pour simuler  $H_k$ <sup>55</sup> :

$$H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (\text{Équation 54})$$

Les paramètres U, V et W étant ajustables.

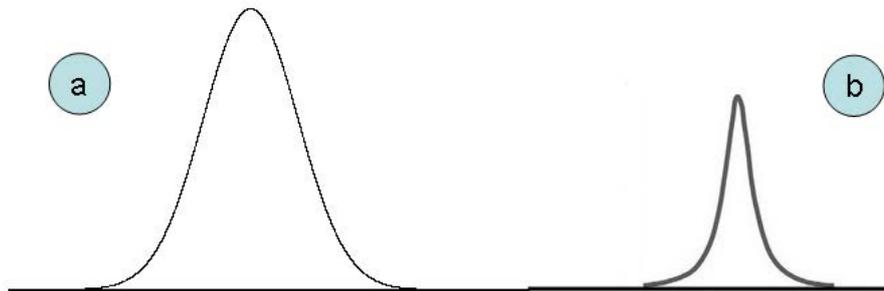
On définit le facteur de forme d'une raie k par la grandeur  $\varphi$  tel que  $\varphi = \frac{H_k}{\beta_k}$ . Les valeurs de

ce facteur sont en général inférieures à l'unité.

La forme des raies résulte de la contribution de<sup>11, 56</sup> :

- ✓ La fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident,
- ✓ La fonction instrumentale (liée à l'optique, au monochromateur etc.) qui, de manière générale, induit une forme "gaussienne" au pic.
- ✓ La fonction échantillon (liée à la taille des grains, les microcontraintes etc.) qui, de manière générale, induit une forme « Lorentzienne » au pic.

La figure II.16 donne la représentation des exemples de fonctions Gaussienne et Lorentzienne.



**Figure II. 16:** Schéma présentant une (a) fonction Gaussienne et (b) une fonction Lorentzienne

La simulation parfaite des formes des raies de diffraction nécessite l'utilisation de ces deux fonctions. C'est la raison pour laquelle les fonctions Voigt qui sont des combinaisons linéaires des fonctions gaussienne (G) et lorentzienne (L), sont en général été utilisées<sup>11</sup>. Ainsi, selon la nature des pics du diagramme expérimental, les fonctions pseudo-Voigt élémentaire (PV) (équation 55)<sup>57</sup> et les fonctions de Thompson-Cox-Hastings-modifiée (TCH-Z) (équation 56)<sup>58</sup> sont couramment utilisées.

$$PV = \eta L + (1-\eta)G \quad (\text{Équation 55})$$

avec

$$\eta = A + B (2\theta), \quad A \text{ et } B \text{ ajustables}$$

$$\text{TCH-Z} = \eta L + (1-\eta)G \quad (\text{Équation 56})$$

Avec

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,11116q^3 \quad \text{où } q = H_L / H,$$

$$H^5 = H_G^5 + 2,69269 H_G^4 \cdot H_L + 2,42843 H_G^3 \cdot H_L^2 + 4,47163 H_G^2 \cdot H_L^3 + 0,07842 H_G \cdot H_L^4 + H_L^5,$$

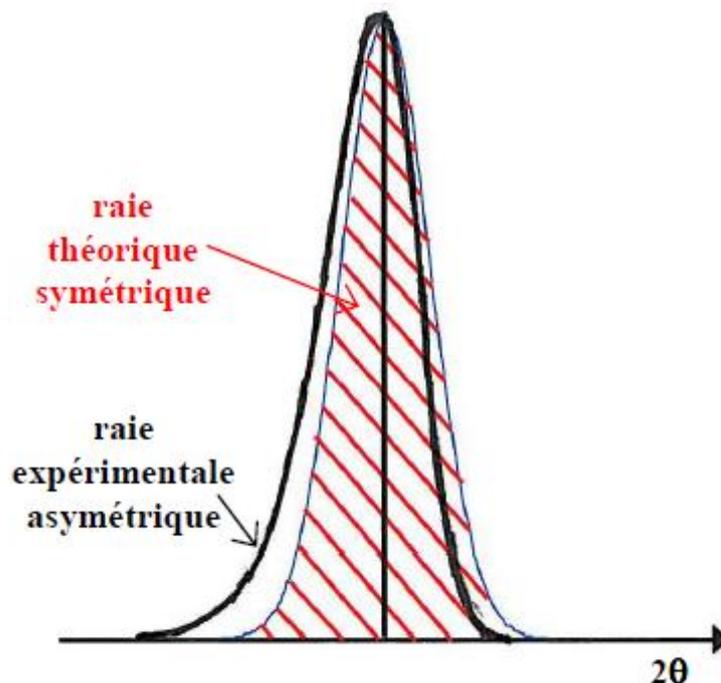
$$H_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z / \cos^2 \theta \text{ et}$$

$$H_L = X \tan \theta + Y / \cos \theta$$

Ainsi, dans la fonction TCH-Z, le calcul des composantes gaussiennes ( $H_G$ ) et lorentzienne ( $H_L$ ) de la largeur à mi-hauteur  $H$  de la raie considérée permettent de calculer le paramètre de combinaison linéaire  $\eta$ .

### b. L'asymétrie des raies

De manière générale, les pics de diffraction en DRXP sont toujours asymétriques aux faibles valeurs de  $\theta$  pour des raisons principalement instrumentales (voir figure II.17)<sup>11,59</sup>. Dans FULLPROF-suite, le logiciel utilisé dans ce travail, la simulation de ce paramètre est faite par une relation semi-empirique introduite par Berard et Baldinozzi<sup>60</sup> et donnée par l'équation 57.



**Figure II. 17** : Schéma présentant le caractère asymétrique d'un pic de diffraction de rayons X sur poudre

$$A_{S_k} = 1 + \frac{A_1 F_a(z) + A_2 F_b(z)}{\tan(\theta)} + \frac{A_3 F_a(z) + A_4 F_b(z)}{\tan(2\theta)} \quad (\text{Équation 57})$$

z est la variable centrée réduite,  $Z = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H}$

$F_a(z)$  et  $F_b(z)$  sont définis à partir de la fonction  $f(z) = e^{-z^2}$  et leur expressions sont données respectivement par les équations 48.

$$F_a(z) = 2Z e^{-z^2} \quad \text{et} \quad F_b(z) = (8z^3 - 12z) e^{-z^2} \quad (\text{Équation 58})$$

les variables  $A_1, A_2, A_3$  et  $A_4$  étant à déterminer.

En général, la correction est faite jusqu'aux valeurs de  $2\theta$  égales à  $40^\circ$  et seul l'utilisation du premier terme (détermination de  $A_1$  et  $A_2$ ) suffit pour faire une simulation parfaite de ce paramètre.

#### d) l'intensité des raies

Les intensités des réflexions dans cet affinement ne sont pas calculées à l'aide des facteurs de structure mais par itération en affectant une intensité commune (par exemple 50 % de la valeur maximum observée) à toutes les réflexions simulées, puis en les affinant à l'aide de la fonction de coût (équation 59) qui est minimisée par moindres carrés (équation 60).<sup>11, 61</sup>

$$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k$$

avec

$$y_{i,c}^k = I_{hkl} \cdot \phi \left( \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k} \right) \quad (\text{Équation 59})$$

où:

$y_{i,c}$ : Nombre de coups total calculé au pas "i";

$Y_{i,f}$ : Nombre de coups de fond calculé au pas "i";

$y_{i,c}^k$ : Nombre de coups calculé pour la raie « k » au pas "i";

$I_{hkl}$ : Intensité de la raie « k »;

$\phi$ : Valeur en  $2\theta$  de la fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" (L, G, PV ou TCH-Z);

$i$  : Numéro du pas de mesure (auquel correspond la valeur  $(2\theta)_i$  ;  $i$  varie de 1 à  $n$ ) et

$H_k$  : Largeur de la raie à mi-hauteur de la raie de position  $2\theta_k$ .

$$s = \sum_{i=1}^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2$$

avec

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma^2} \quad (\text{Équation 60})$$

Avec  $n$ , le nombre total de réflexions observées (c'est-à-dire mesurées)

L'intensité calculée de la raie " $k$ " ( $I_c^k$ ) est obtenue par l'équation 61

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^k \quad (\text{Équation 61})$$

L'affinement par ajustement « Le Bail » nécessite donc les informations suivantes pour son initiation :

- les valeurs des paramètres de maille trouvées à l'étape de l'indexation
- Un groupe d'espace qui n'entraîne aucune extinction systématique pour le système cristallin
- Des points de fond continu suffisamment nombreux et bien répartis pour bien le représenter
- Les valeurs « standards » des paramètres dépendant du diffractomètre utilisé.

### 3.2.3.2. Procédure de l'affinement

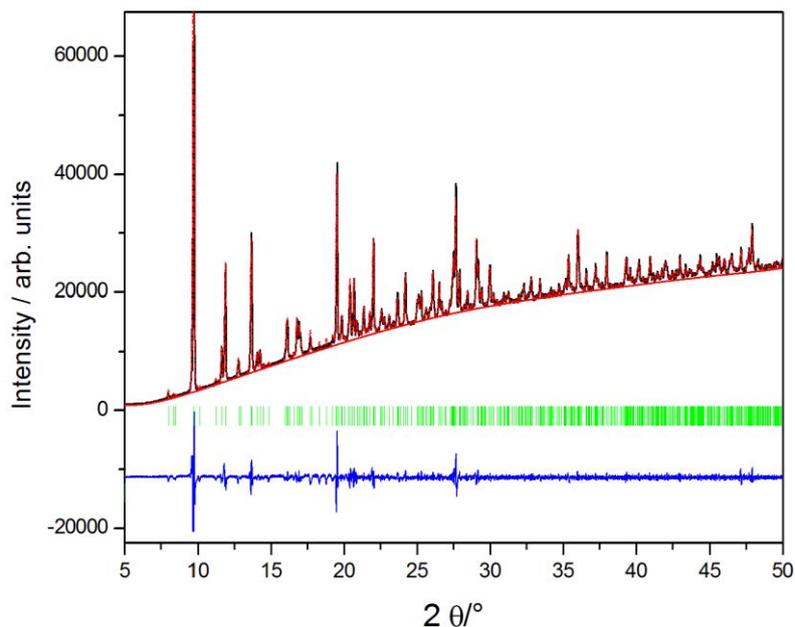
Les paramètres doivent être affinés successivement pour obtenir la solution optimale.

L'ordre adopté dans ce travail est le suivant :

- Le zéro  $(\Delta 2\theta)_0$
- Le fond continu (la fonction polynômiale)
- Les paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$ )
- Les paramètres de profil des raies ( $U$ ,  $V$ ,  $W$ ,  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  et  $\eta$ )
- Les paramètres de l'asymétrie des raies ( $A_1$  et  $A_2$ ).

### 3.2.3.3. Critère de qualité du spectre modélisé<sup>11,62</sup>

La qualité de la "superposition" des diffractogrammes observé et calculé est évaluée à l'aide de plusieurs "facteurs de d'accord" ( $R_p$ ,  $R_{wp}$ ,  $cR_p$ ,  $cR_{wp}$ ,  $R_1$  ou  $R_{Bragg}$ ,  $R_F$  et  $\chi^2$ ) et une courbe différence entre les deux spectres<sup>51</sup> (voir figure II.18).



**Figure II. 18 :** Schéma montrant la courbe différence (courbe bleu) entre les diffractogrammes expérimental (courbe noire) et calculé (courbe rouge) du composé  $\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2).6\text{H}_2\text{O}$  à 298 K, un des composés analysés dans ce travail.

Nous présentons les expressions de facteurs de désaccord utilisés dans ce travail :

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i,obs} - y_{i,c}|}{\sum_i y_{i,obs}}; \quad R_{wp} = \left[ \frac{S}{\sum_i \omega_i y_{i,obs}^2} \right]^{1/2}$$

Avec

$$S = \sum_i^n \omega_i (y_{i,obs} - y_{i,c})^2 \quad \text{et} \quad \omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

où :

$y_{i,obs}$ , le nombre de coups observé au pas « i »;

$Y_{i,c}$ , le nombre de coups calculé au pas « i »;

$\sigma_i$ , l'écart type sur  $y_{i,obs}$

Les valeurs proches de zéro pour ces paramètres témoignent de la bonne superposition des deux diffractogrammes (expérimental et calculé) et donc, de la très bonne qualité du modèle Le Bail construit.

### 3.2.4. Détermination structurale

Cet affinement exige l'utilisation d'un modèle approché de la structure recherchée. Au départ, les valeurs des variables de position et de forme des raies sont celles obtenues lors de l'affinement Le Bail. Il faut ensuite ajouter les paramètres atomiques approchés (coordonnées réduites, taux d'occupation des sites, facteurs d'agitation thermique), nécessaires aux calculs des intensités des raies de diffraction via les facteurs de structure : c'est l'affinement de Rietveld.<sup>63</sup> Ces intensités calculées seront ensuite comparées aux valeurs expérimentales.

En tenant compte de toutes les composantes d'un diffractogramme, le calcul de l'amplitude d'une raie de diffraction (nombre de coup pour une valeur de  $2\theta_K$  donnée) s'effectue à l'aide de l'équation 62<sup>11</sup>.

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[ S_0 \sum L_k \cdot P_k \cdot T_k \cdot m_k \cdot |F_k|^2 \cdot Pr_k \cdot \phi \frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k} \cdot As_k \right] \quad (\text{Équation 62})$$

Avec,

$Y_f(2\theta)$ , le nombre de coups contribuant au fond continu;

$S_0$ , le facteur d'échelle;

$L_k$ , le facteur de Lorentz de la "raie k";

$P_k$ , le facteur de polarisation de la "raie k";

$T_k$ , le facteur de transmission pour la "raie k";

$M_k$ , le facteur de multiplicité de la "raie k";

$|F_k|$ , le module du facteur de structure de la "raie k";

$|Pr_k|$ , le coefficient d'orientation préférentielle pour la "raie k";

$H_k$ , la largeur à mi-hauteur de la "raie k";

$\phi$ , la valeur en  $2\theta$  de la fonction de forme normalisée considérée pour la "raie k" (G, L, PV ou TCH-Z) et

$|As_k|$ , le coefficient d'asymétrie de la "raie k"

Il n'a pas été nécessaire d'effectuer un affinement Rietveld dans ce travail.

## 4. Le fichier CIF (Crystallographic Information File)

Le fichier CIF est un fichier qui permet d'archiver les données cristallographiques d'un composé, de les transmettre entre différents laboratoires ou d'un programme à un autre. Il est également utilisé pour soumettre de manière électronique un article à une revue scientifique (cas des revues de l'IUCr) ou de transférer les résultats de détermination structurale à une base de données. Ce fichier est automatiquement généré par les logiciels d'affinement tels que SHELXTL (XL), Mopro etc. à la fin de chaque affinement.

### 4.1. Les bases du fichier CIF

Un fichier CIF est toujours en format ASCII (« American Standard Code for Information Interchange ») et chaque ligne contient au maximum 80 caractères. Seuls les caractères suivants sont permis : A B C D E F G H I J K L M N O P Q R S T U V W X Y Z 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 ! @ # \$ % ^ & \* ( ) \_ + " ~ < > ? | \ - = [ ] ; ' ` , / . Tous les autres caractères tels que : Å, °, é, Ø, ±, ≤, ∞, les indices et exposants, les symboles mathématiques, chimiques et les lettres grecques nécessitent l'utilisation des codes spéciaux présentés par Hall, Allen & Brown<sup>64</sup>. Les unités des grandeurs sont implicites dans ce fichier ; par exemple Å pour les distances et Å<sup>3</sup> pour le volume, minute pour le temps. La conversion d'un texte du format Word en format ASCII peut-être effectuée à l'aide du logiciel PublCIF<sup>65</sup> et les logiciels tels que *enCIFer*<sup>66</sup> permettent d'éditer et de détecter les erreurs de syntaxe qu'il présente.

### 4.2. Terminologie du fichier CIF

Dans un fichier CIF les terminologies suivantes sont utilisées :

- *Data name* : ligne de caractères débutant par un « underscore » ( \_ )
- *Data item* : ligne de texte ne débutant pas par ( \_ ) mais qui est précédée par un data name.
- *Text string* : série de caractères délimités par des espaces, des quotes, ou des points virgules comme premier caractère de la ligne.
- *Data loop* : liste de data names, précédée par \_loop et suivie par une liste répétitive de data items

**Exemple**

```

loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

```

- *Data block* : ensemble de data names et de data items (qui peuvent être arrangés en boucle) précédé par une instruction data code et terminé par une autre instruction data\_ ou par la fin du fichier.
- *Data file* : ensemble de data blocks ; deux data blocks ne doivent avoir le même nom.

**Exemple :**

```

Data_global
Data_compound1
Data_compound2

```

**4.3. Vérification du fichier CIF**

La vérification du fichier CIF se fait par voie électronique en adressant un e-mail à: [checkcif@iucr.org](mailto:checkcif@iucr.org) ou en utilisant le site web à l'adresse suivante: <http://journals.iucr.org/services/cif/checking/checkform.html>.

Différents tests sont effectués pendant cette vérification. Il s'agit de la :

- Validation des data names
- Vérification des erreurs de syntaxe
- Vérification de la consistance des données cristallographiques
- Vérification du groupe d'espace (les symétries oubliées!)
- Détection des valeurs anormales des facteurs de température
- Détection des incompatibilités entre coordonnées et géométrie

- Détection des oublis (données indispensables pour Acta Cryst.)
- Détection des erreurs dans les données collectées et dans la procédure de l'affinement

La vérification du fichier CIF est toujours nécessaire avant publication du composé étudié et il résulte de cette vérification, un rapport sous format .html ou .PDF qui présente les alertes donc le type est lié à la gravité de l'erreur rencontrée dans le fichier. Il existe quatre types d'alerte:

- L'alerte A pose les problèmes sérieux rencontrés dans le fichier CIF. Ces problèmes doivent être absolument résolus
- L'alerte B pose des problèmes potentiellement sérieux. Ces problèmes doivent être absolument résolus également
- L'alerte C pose des problèmes liés à l'omission de quelques paramètres. Ces paramètres doivent être vérifiés sinon, leur absence doit être expliquée
- L'alerte G donne des informations à caractère général. Ces informations sont liées aux observations inattendues.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons la vérification du CIF (téléchargeable sur internet via le lien de la référence<sup>67</sup>) relatif au composé  $\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  présenté au chapitre 3 de ce document.

## checkCIF/PLATON (standard)

Structure factors have been supplied for datablock(s) Coamp3Crox3.6H2O

THIS REPORT IS FOR GUIDANCE ONLY. IF USED AS PART OF A REVIEW PROCEDURE FOR PUBLICATION, IT SHOULD NOT REPLACE THE EXPERTISE OF AN EXPERIENCED CRYSTALLOGRAPHIC REFEREE.

No syntax errors found.  
Please wait while processing ....

[CIF dictionary](#)  
[Interpreting this report](#)

[Structure factor report](#)

## Datablock: Coamp3Crox3.6H2O

Bond precision:	C-C = 0.0029 Å	Wavelength=0.71073
Cell:	a=13.1923(8)      b=18.0299(10)      c=14.1801(9)	
	alpha=90              beta=99.357(2)      gamma=90	
Temperature:	100 K	

	Calculated	Reported
Volume	3327.9(3)	3327.9(3)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C18 H24 Co N6, C6 Cr O12, 6(H2 O)	Co(AmP)3Cr(Ox)3.6H2O
Sum formula	C24 H36 Co Cr N6 O18	C24 H36 Co Cr N6 O18
Mr	807.52	807.52
Dx, g cm-3	1.612	1.612
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.912	0.912
F000	1668.0	1668.0
F000'	1671.60	
h,k,lmax	19,26,20	19,26,20
Nref	11209	10353
Tmin,Tmax	0.877,0.913	0.853,0.914
Tmin'	0.849	

Correction method= MULTI-SCAN  
Data completeness= 0.924                      Theta(max)= 31.640  
R(reflections)= 0.0413( 8042)                      wR2(reflections)= 0.0931( 10353)  
S = 1.038    Npar= 487

The following ALERTS were generated. Each ALERT has the format  
[test-name\\_ALERT\\_alert-type\\_alert-level](#).  
Click on the hyperlinks for more details of the test.

### Alert level C

PLAT906\_ALERT\_3\_C Large K value in the Analysis of Variance ..... 3.316 Check  
PLAT911\_ALERT\_3\_C Missing # FCF Refl Between THmin & STh/L= 0.600 5 Report  
PLAT975\_ALERT\_2\_C Check Calcd Residual Density 0.82A From O6W 0.71 eA-3  
PLAT976\_ALERT\_2\_C Check Calcd Residual Density 0.87A From O6W -0.59 eA-3

### Alert level G

FORMU01\_ALERT\_1\_G There is a discrepancy between the atom counts in the  
\_chemical\_formula\_sum and \_chemical\_formula\_moiety. This is  
usually due to the moiety formula being in the wrong format.  
Atom count from \_chemical\_formula\_sum: C24 H36 Co1 Cr1 N6 O18  
Atom count from \_chemical\_formula\_moiety:

PLAT002\_ALERT\_2\_G Number of Distance or Angle Restraints on AtSite 18 Note  
PLAT005\_ALERT\_5\_G No \_iucr\_refine\_instructions\_details in the CIF Please Do !  
PLAT007\_ALERT\_5\_G Number of Unrefined Donor-H Atoms ..... 6 Report  
PLAT042\_ALERT\_1\_G Calc. and Reported MoietyFormula Strings Differ Please Check  
PLAT432\_ALERT\_2\_G Short Inter X...Y Contact O3 .. C9 .. 3.02 Ang.

#### And 3 other PLAT432 Alerts

More ...

PLAT710\_ALERT\_4\_G Delete 1-2-3 or 2-3-4 Linear Torsion Angle ... # 4 Do !  
O6 -CR -O3 -C4 44.60 0.40 1.555 1.555 1.555 1.555

#### And 14 other PLAT710 Alerts

More ...

PLAT790\_ALERT\_4\_G Centre of Gravity not Within Unit Cell: Resd. # 6 Note  
H2 O

PLAT860\_ALERT\_3\_G Number of Least-Squares Restraints ..... 18 Note  
PLAT899\_ALERT\_4\_G SHELXL97 is Deprecated and Succeeded by SHELXL 2014 Note  
PLAT910\_ALERT\_3\_G Missing # of FCF Reflections Below Th(Min) ..... 3 Report  
PLAT912\_ALERT\_4\_G Missing # of FCF Reflections Above STh/L= 0.600 846 Note

0 **ALERT level A** = Most likely a serious problem - resolve or explain  
0 **ALERT level B** = A potentially serious problem, consider carefully

4 ALERT level C = Check. Ensure it is not caused by an omission or oversight  
 29 ALERT level G = General information/check it is not something unexpected

2 ALERT type 1 CIF construction/syntax error, inconsistent or missing data  
 7 ALERT type 2 Indicator that the structure model may be wrong or deficient  
 4 ALERT type 3 Indicator that the structure quality may be low  
 18 ALERT type 4 Improvement, methodology, query or suggestion  
 2 ALERT type 5 Informative message, check

It is advisable to attempt to resolve as many as possible of the alerts in all categories. Often the minor alerts point to easily fixed oversights, errors and omissions in your CIF or refinement strategy, so attention to these fine details can be worthwhile. In order to resolve some of the more serious problems it may be necessary to carry out additional measurements or structure refinements. However, the purpose of your study may justify the reported deviations and the more serious of these should normally be commented upon in the discussion or experimental section of a paper or in the "special\_details" fields of the CIF. checkCIF was carefully designed to identify outliers and unusual parameters, but every test has its limitations and alerts that are not important in a particular case may appear. Conversely, the absence of alerts does not guarantee there are no aspects of the results needing attention. It is up to the individual to critically assess their own results and, if necessary, seek expert advice.

#### Publication of your CIF in IUCr journals

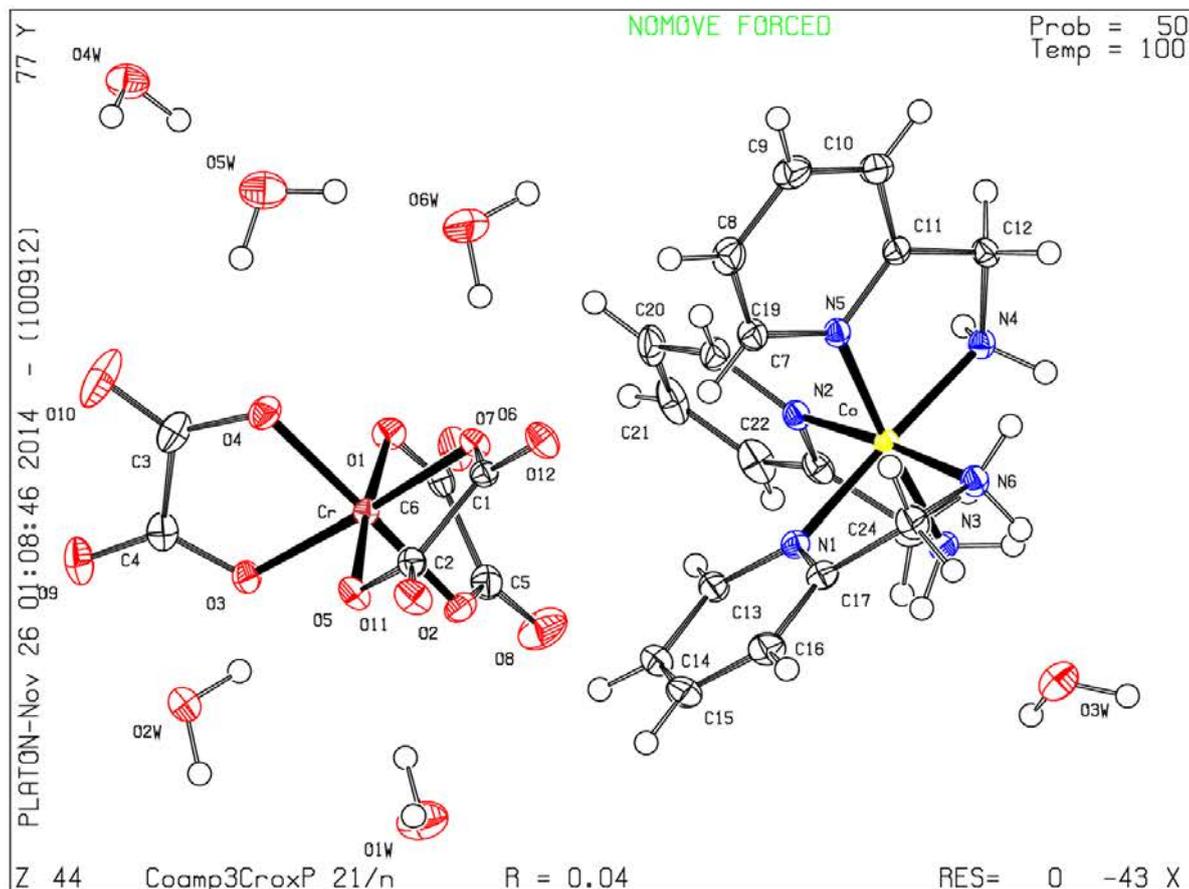
A basic structural check has been run on your CIF. These basic checks will be run on all CIFs submitted for publication in IUCr journals (*Acta Crystallographica*, *Journal of Applied Crystallography*, *Journal of Synchrotron Radiation*); however, if you intend to submit to *Acta Crystallographica Section C* or *E*, you should make sure that full publication checks are run on the final version of your CIF prior to submission.

#### Publication of your CIF in other journals

Please refer to the *Notes for Authors* of the relevant journal for any special instructions relating to CIF submission.

PLATON version of 20/08/2014; check.def file version of 18/08/2014

### Datablock Coamp3Crox3.6H2O - ellipsoid plot



## 5. Références bibliographiques

1. Hoffmann, R. (1998). Crystal-Cloudy, Crystal-Clear. *Am. Sci.* **86**(1), 15-18.
2. Lecomte, C. (2012). Initiative africaine de l'IUCr, Cours de Cristallographie Avancée, éléments de diffraction des rayons X par les cristaux. CRM<sup>2</sup>, Université de Dschang (Cameroun).
3. Clementi, E. & Raimondi, D.L. (1963). "Atomic screening constants for SCF. Functions". *J. Chem.Phys.* **38**, 2886-2689.
4. Clementi, E. & Roetti, C. (1974). "Roothaan – Hartree-Fock Atomic wave functions Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms,  $Z \leq 54$ ". *Atomic Data and Nuclear Data Tables.* **14**, 177-478.
5. Maslen, E. N. (2006). X-ray absorption. *International Tables for Crystallography.* **Vol. C**, ch. 6.3, 599-608.
6. Drenth, J. (2007). Principles of Protein X-rays crystallography, 3rd Ed. Springer XIV, 332 p.
7. Azaroff, L.V. (1995). Polarization correction for crystal-monochromatized X-radiation. *Acta Cryst.* **8**, 701-704
8. Porcher, F. (1998). Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés. Thèse PhD. Université de Lorraine (France).
9. Wilson, K. (1992). "Mathematical, physical and chemical tables". *International Tables for Crystallography*, **Vol C**, Ed. A.J.C. Academic Publishers, Dordrecht: 4.2.4.2, 193-199.
10. Dib, M. E. (2010). "Synthèse, caractérisation et étude structurale par diffraction des rayons X des oxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et Zirconium." Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine (Algérie).
11. Gravereau, P. (2012). « Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres » Institut de Chimie de la matière condensée de Bordeaux, Université de Bordeaux 1. (France). 209 P. (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0>).
12. Hahn, T. (2006). "Space-group symmetry" *International Tables for Crystallography*, **Vol A**, 910P. Published by Springer.
13. Coppens, P., Leiserowitz, L. & Rabinovich, D. (1965). 'Calculation of absorption corrections for camera and diffractometer data' *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.

14. DeTitta, G. T. (1985). ABSORB: An Absorption Correction Program for Crystals Enclosed in Capillaries with Trapped Mother Liquor. *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79.
15. APEX2. (2010). Bruker AXS Inc.: 5465 East Cheryl Parkway, Madison, WI 53711.
16. Oxford Diffraction (2009). CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
17. Blessing, R. H. (1995). 'An Empirical Correction for Absorption Anisotropy' *Acta Cryst.* **A51**, 33-38.
18. Blessing, R. H. (1989). 'DREADD - data reduction and error analysis for single-crystal diffractometer data'. *J. Appl. Cryst.* **22**, 396-397.
19. Blessing, R. H. (1997). 'Outlier Treatment in Data Merging' *J. Appl. Cryst.* **30**, 421-426.
20. French, S. & Wilson, K. (1979). On the treatment of negative intensity observations. *Acta Cryst. A* **34**, 517-525.
21. Shiono, M. & Woolfson, M. M. (1992) Direct-space methods in phase extension and phase determination. Low-density elimination, *Acta Cryst. A*, **48**, 451-456.
22. Oszlányi, G. & Süto, A. (2004). Ab initio structure solution by charge flipping. *Acta Cryst. A*, **60**, 134 – 141.
23. Bragg, W. (1929). The determination of parameters in crystal structures by means of Fourier series, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical, Physical and Engineering Science, **123**, 537-559.
24. Feng, J. (2012). A novel iterative solution to the phase problem. *Acta Cryst.* **A68**, Mar 2012.
25. Sheldrick, G. M. (2007). A short history of SHELX. *Acta Cryst. A* **64**, 112-122.
26. Sayre D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.*, **5**, 60-65.
27. Giacovazzo, C., Siliqi, D. & Zanotti, G. (1995). The *ab initio* crystal structure solution of proteins by direct methods. III. The phase extension process. *Acta Cryst.* **A51**, 177-188.
28. Giacovazzo C. (1980). Direct methods in crystallography. Academic Press, 1980, the University of California, 432P.
29. Giacovazzo C. (1996). Direct methods. In International Tables for Crystallography, **vol B**. Edited by Shmueli U. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 201-229.

30. Hauptman, H. (1997). Phasing methods for protein crystallography. *Curr. Opin. Struct. Biol.* **7**, 672-680.
31. Karl, J. & Hauptman H. (1950). The application of the Fourier-transform method to the analysis of the structure of triphenylene, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. *Acta Cryst.* **3**, 176-181.
32. Maqsood A. (2012). Ultra high resolution crystallography of small molecules and proteins. PhD Thesis. Université de Lorraine (France).
33. Johnson, C. K. (1976). ORTEPII. Rapport ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
34. Farrugia, L.G. (1999). WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.* **32**, 837-838.
35. Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *Mercury*: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* **39**, 453 – 457.
36. Brandenburg, B. (2004). DIAMOND. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
37. Guillot, B. (2012). MoProViewer: a molecule viewer for the MoPro charge-density analysis program. *Acta Cryst.* **A68**, s204.
38. Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). Testing Aspherical Atom Affinements on Small-Molecule Data Sets. *Acta Cryst.* **A34**, 909-921.
39. Poulain, A. (2012). Experimental charge density distribution in the 4-nitroimidazole derivatives. PhD Thesis. Université de Lorraine (France).
40. Guillot, B., Viry, L., Guillot, R., Lecomte, C. & Jelsch, C. (2001). Affinement of proteins at subatomic resolution with MOPRO. *J. Appl. Cryst.* **34**, 214-223.
41. Hirshfeld, F. L. (1976). Can X-ray Data Distinguish Bonding Effects from Vibrational Smearing? *Acta Cryst.* **A32**, 239-244.
42. Ghermani, N., Lecomte, C. & Bouhaida, N. Z. (1993). Electrostatic Potential from High-Resolution X-Ray Diffraction. Application to a Pseudo-Peptide Molecule *Naturforsch.* **48a**, 91-98.
43. Lecomte C. (1995). Experimental electron densities of molecular crystals and calculation of electrostatic properties. in "*Advances in molecular structure research*", Vol. I, JAI Press Inc., I et M Hargittai Eds, 261-302.
44. Overgaard, J. & Hibbs, D. E. (2004). The experimental electron density in polymorphs A and B of the anti-ulcer drug famotidine. *Acta Crystallogr.* **A60**, 480–487.

45. Zhurova, E., Matta, C.F., Wu, N., Zhurov, V. V., Pinkerton & A. A. (2006). Experimental and Theoretical Electron Density Study of Estrone. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8849-8861.
46. Trifa, C. (2005). Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons X des oxalates mixtes de Baryum, Calcium et strontium. Mémoire de Magister. Université Mentouri Constantine (Algérie).
47. Almelo. (2006). PANalytical The Netherlands.
48. Allen, F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
49. Belsky, A., Hellenbrandt, M., Karen, V. L. & Luksch, P. (2002). New developments in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD): accessibility in support of materials research and design. *Acta Cryst.* **B58**, 364–369.
50. Werner, P.-E., Eriksson, L. & Westdahl, M. (1985). TREOR, a semi-exhaustive trial-and-error powder indexing program for all symmetries. *J. Appl. Cryst.* **18**, 367-370.
51. Rodríguez-Carvajal, J. "FULLPROF: A Program for Rietveld Affinement and Pattern Matching Analysis", at the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress, 127 (1990).
52. Smith G.S., Snyder R.L. (1979). FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. *J. Appl. Cryst.* **12**, 60-65.
53. De Wolff. P. M. (1968). A simplified criterion for the reliability of a powder pattern indexing. *J. Appl. Cryst.* **1**, 108-113.
54. National Institute of Standards and Technology (GAITHERSBURG – MARYLAND) ([www.nist.gov](http://www.nist.gov)).
55. Caglioti G., Paoletti A. & Ricci F.P. (1958). "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction". *Nuclear Instruments and Methods* **3(4)** 223-228.
56. Alexander, L. (1950). Geometrical Factors Affecting the Contours of X - Ray Spectrometer Maxima. I. Factors Causing Broadening. *J. Appl. Phys.* **21**, 126 – 136.
57. Delhez, R., De Keiser, T. H, Langford, J. I., Louër, D, Mittemeijer, E. J. & Sonneveld, E. J. (1993). Crystal Imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method, in: The Rietveld method. *IUCr Monograph on crystallography*, **5**, R.A. Young, E.D. Oxford University press, Oxford.
58. Thomson, P. Cox, D.E. & Hastings, J.B. (1987). Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Appl. Cryst.* **20**, 79-83.

- 
59. Alexander, L. (1948). Geometrical Factors Affecting the Contours of X - Ray Spectrometer Maxima. I. Factors Causing Asymmetry. *J. Appl. Phys.* **19**, 1068-1071.
60. Bernard, J.F., & Baldinozzi, G.(1993). Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Cryst.* **26**, 128-129.
61. Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J.L. (1988). Ab -initio structure determination of  $\text{LiSbWO}_6$  by X-ray powder diffraction, *Materials Research Bulletin*, **23**, 447-452.
62. Borissenko, E. (2008). "Etude structurale par diffraction, absorption des rayons X et simulations Monte-Carlo de matériaux zéolithiques.", Thèse PhD, Université de Lorraine (France).
63. Rietveld H.M. (1969). J. "A Profile Affinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". *Appl. Cryst.* **2**, 65-71.
64. HALL, S. R., ALLEN, F. H., BROWN, I. D. (1991). The Crystallographic Information File (CIF): a New Standard Archive File for Crystallography. *Acta Cryst.* **A47**, 655-685.
65. Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920-925.
66. Allen, F. H., Johnson, O., Shields, G. P., Smith, B. R. & Towler, M. (2004). *J. Appl. Cryst.* **37**, 335-338.
67. <http://journals.iucr.org/b/issues/2014/05/00/issconts.html>

Chapitre 3

**Un solide supramoléculaire  
thermochromique capable d'effectuer  
le transport rapide des molécules  
d'eau : synthèse et analyse  
structurale**

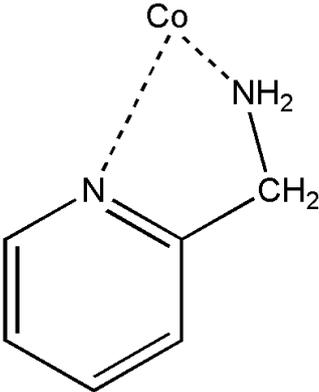
## 1. Introduction

Le composé présenté dans ce chapitre est constitué de deux ions complexes qui sont connectés les uns aux autres par des interactions hydrogène. L'architecture de ce composé est bi - dimensionnelle et héberge entre ses feuillets des clusters de 12 molécules d'eau bien résolues qui possèdent des caractéristiques qui n'avaient pas encore été reportées dans la littérature. Le composé se déshydrate à 77 °C en changeant de couleur de marron à vert. La phase déshydratée bien que non poreuse, est capable de réabsorber rapidement les molécules d'eau de l'air ambiant (humidité relative 60 %) pour régénérer le composé initial. Ce composé est capable d'effectuer ainsi plusieurs cycles de déshydratation – réhydratation sans perdre complètement sa qualité cristalline. La description des différentes phases de ce composé est faite à partir de mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et poudre. Ces mesures sont complétées par l'analyse élémentaire, l'absorption UV-VIS et l'analyse Thermogravimétrique (ATG). Une tentative de modélisation de la densité électronique expérimentale de ce composé à été également faite. Une partie des résultats obtenus a fait l'objet d'un article dans Acta Cryst. Section B dans la rubrique « short communication ».

## 2. Bibliographie

L'examen de la Cambridge Structural Database (CSD) <sup>1</sup> avec les critères énoncés dans le tableau III.1 indique à la date du dépôt du manuscrit de cette thèse, l'existence de 43 composés formés de la 2-picolylamine et de l'élément cobalt. Parmi ces derniers, six composés contiennent une entité formée uniquement de l'élément cobalt et de la picolylamine. Leurs codes de références sont les suivants : FEGFON, JIMQOM, VAQCIZ, GIVNEE, GIVYEP et GIVYIT. Dans tous ces composés, l'ion cobalt possède l'état d'oxydation + III ; même lorsque la synthèse du composé a été faite à partir d'un sel de cobalt(II). Dans un mélange d'ion cobalt et de 2-picolylamine à quantité équimolaire ou lorsque la quantité de cette dernière est élevée par rapport à celle des ions cobalt, l'ion tris-(2-aminométhylpyridine)cobalt(III),  $[(\text{Co}(\text{amp})_3)]^{3+}$  se forme et dans cet ion, le cobalt possède une coordination pseudo-octaédrique. Nous avons synthétisé cette entité et nous l'avons associée aux ions tris(oxalato)chromate (III),  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  pour tester et étudier leur capacité à former des architectures poreuses via des interactions faibles (liaison hydrogène et interactions  $\pi$ ).

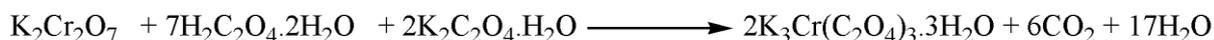
**Tableau III. 1:** Critères utilisés pour rechercher les composés constitués de cobalt et de la 2-picolylamine à la CSD.

Diagramme	Critères
	<input type="checkbox"/> Filtre des coordonnées 3D
	<input type="checkbox"/> Facteur R
	<input type="checkbox"/> Pas déformé
	<input type="checkbox"/> Pas d'erreur
	<input type="checkbox"/> Non polymérique
	<input type="checkbox"/> Pas d'ions
	<input type="checkbox"/> Pas de poudre
<input checked="" type="checkbox"/> Uniquement organométalliques	

### 3. Synthèse du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$ et caractérisation structurale à 100 K

#### 3.1. Synthèse du complexe Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$

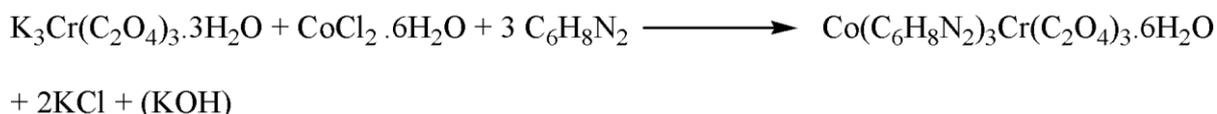
Le composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  a été synthétisé en deux étapes. La première étape a permis d'obtenir le composé  $K_3Cr(ox)_3 \cdot 3H_2O$  précurseur de l'anion accepteur de liaisons hydrogène  $[Cr(ox)_3]^{3-}$ . Le protocole de synthèse que nous avons utilisé est celui de Bailar & Jones<sup>2</sup> et l'équation de la réaction est la suivante.



Ainsi, dans un bécher contenant 400 mL d'eau distillée préalablement chauffée à 70 °C, nous avons dissout 11,5 g (62 mmol) de cristaux incolores de  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ . La solution obtenue a été fortement agitée pendant 2 à 3 minutes ; puis nous y avons ajouté par petites portions 27,5 g (22 mmol) de cristaux incolores de  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ . Après dissolution totale, nous avons ajouté à la solution 9,5 g (32 mmol) de  $K_2Cr_2O_7$  par petites fractions. La solution obtenue a été fortement agitée pendant 30 minutes à 70 °C puis filtrée. Le filtrat a été concentré à l'air ambiant par évaporation lente du solvant et deux semaines après, nous avons obtenu 28,363 g

(rendement : 90,17 %) d'un matériau se présentant sous forme de cristaux allongés de couleur bleu-violacée. Une mesure de diffraction de poudre a permis de confirmer la nature du composé (voir annexe 1 de ce chapitre).

La deuxième étape de cette synthèse a permis d'obtenir directement le composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . L'équation de la réaction est la suivante :



Nous avons à cet effet dissout dans 10 mL d'eau 0,77g (3,2 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et nous avons ajouté à la solution obtenue 1 mL (9,7 mmol) de 2-picolyamine. La solution a été agitée pendant 15 minutes à 60 °C avant d'être ajoutée à une solution du composé  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenue en dissolvant 1,57 g du composé (3,22 mmol) dans 10 mL d'eau à 60 °C. La solution a été agitée pendant 30 minutes à 60 °C puis filtrée et concentrée par évaporation lente du solvant sous air ambiant. De cette dernière, il s'est formé après une semaine, 1,33 g (rendement : 63,94 %) de cristaux marron de forme prismatique que nous avons étudiés. Ces cristaux ont été filtrés, lavés à l'eau puis à l'éthanol et à l'acétone. Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et poudre ont permis d'obtenir la structure de ce composé et de mettre en évidence ses propriétés.

### **3.2. Caractérisation structurale du composé Catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$**

#### **à 100 K**

#### **3.2.1. Diffraction des rayons X sur monocristal**

##### **a) Traitement des images de diffraction**

Le diffractomètre D8 Venture a été utilisé pour cette mesure et la stratégie que nous avons mise en œuvre pour collecter les images de diffraction est donnée dans l'annexe 2(1) de ce chapitre. A l'aide du logiciel APEX 2<sup>3</sup> de Bruker, l'indexation et l'intégration des 1231 images collectées a permis d'obtenir 102669 réflexions à la résolution de  $0,73 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta = 63,28^\circ$ ). Il ressort de ce traitement que le composé cristallise dans le groupe d'espace  $\text{P2}_1/\text{n}$  avec les paramètres de maille présentés dans le tableau III. 2.

**Tableau III. 2:** Paramètres structuraux et d'affinement du complexe  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 100 K

<b>Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Co(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 807.52
Système cristallin, Groupe d'espace, $Z$	Monoclinique, $P2_1/n$ , 4
Température (K)	100
$a$ ; $b$ ; $c$ (Å); $\beta$ (°) $V$ (Å <sup>3</sup> )	13,1923 (8); 18,0299 (10); 14,1801 (9); 99,357 (2); 3327,9 (3)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,18 × 0,12 × 0,10
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$ ; $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,693; 0,746; 0,91
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	100946/ 10353/8042
$R_{\text{int}}$ ; ( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,054; 0,738
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] / wR2(F^2) / S$	0,041/ 0,094/ 1,05
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de contraintes	10353/505/18
Positions des atomes d'hydrogène $\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence 0,70; -0,56

Parmi les réflexions enregistrées, 1670 (1,62 %) ne respectent pas les conditions d'extinction du groupe  $P2_1/n$  [ $0k0$ ,  $k = 2n+1$  (pour l'axe  $2_1$ ) et  $h0l$  :  $h+1 = 2n+1$  (pour le miroir  $n$ )] dont 10 parmi ces dernières qui présentent un rapport  $I/\sigma$  apparemment significatif ( $I/\sigma \geq 4$ ). Ces dernières sont données dans le tableau III.3. Le nombre de ces réflexions litigieuses est très faible par rapport au nombre total de réflexions et ne nous a pas empêché de choisir le groupe d'espace  $P2_1/n$  pour ce composé à 100 K. Ces erreurs de mesure seraient intervenues soit pendant l'intégration des images de diffraction soit sont liées à l'effet Renninger<sup>4</sup>.

**Tableau III. 3:** Liste des réflexions intenses qui violent les conditions d'extinction du groupe  $P2_1/n$ .

Réflexions										
h k l	5 0 0	7 0 0	7 0 0	7 0 0	0 5 0	0 5 0	0 5 0	0 5 0	0 0 7	0 0 7
mesurées										
$I_{obs}$	5,60	18,09	13,64	17,62	6,15	4,35	6,83	7,44	6,88	10,73
$\sigma(I)$	0,88	3,55	3,38	2,77	1,50	0,68	1,51	1,35	1,71	2,50
$I/\sigma(I)$	6,36	5,09	4,03	6,36	4,10	6,39	5,06	5,51	4,02	4,29

En effet, lorsque la sphère d'Ewald passe simultanément par deux points de l'espace réciproque (0 k l, d'intensité forte) situés sur des lignes verticales colinéaires, un troisième point situé sur la même verticale se verra attribué une intensité automatiquement : la relation de Sayre<sup>5</sup> interprète très bien le phénomène. C'est le cas par exemple de la réflexion 0 5 0 qui en principe est inexistante pour le groupe d'espace  $P2_1/n$  mais peut être activée par les couples de réflexions  $0\ 9\ \bar{1} / 0\ \bar{4}\ 1$  et  $0\ 11\ \bar{2} / 0\ \bar{6}\ 2$  car celles-ci sont intenses

La suppression de toutes ces réflexions litigieuses et des réflexions (53 au total) qui s'écartent grandement de chaque moyenne de réflexions équivalentes, a permis d'enregistrer 100946 réflexions dont 10353 sont indépendantes parmi lesquelles 8042 ont une intensité deux fois supérieures à l'incertitude. Les valeurs faibles des coefficients  $R_{int}$  (5,4 %) et  $R_w$ , (3,89 %) témoignent de la très bonne qualité des données obtenues pour une détermination structurale.

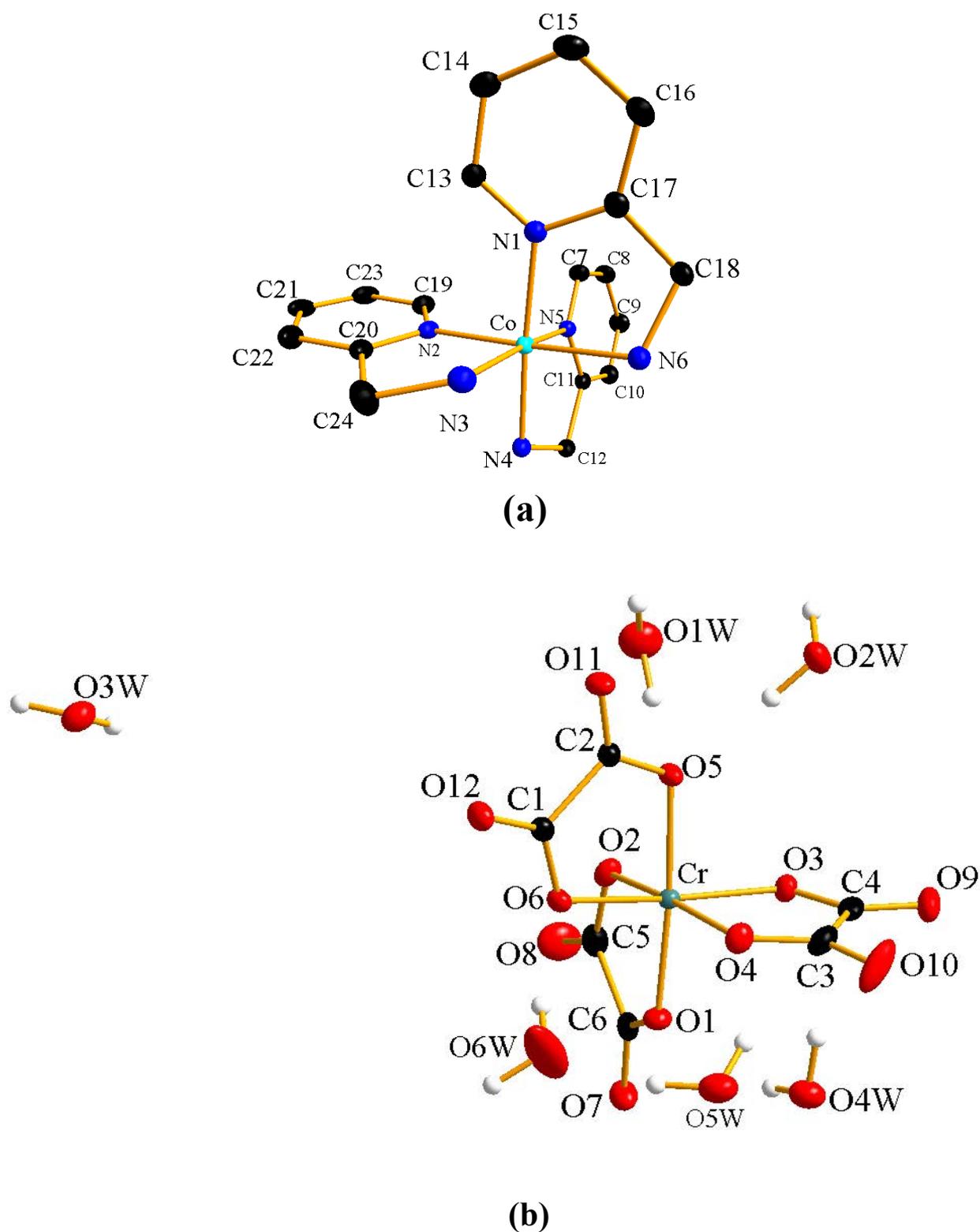
### b) Résolution et affinement de la structure du composé à 100 K

La procédure que nous avons utilisée pour résoudre et affiner la structure de ce composé est résumée à l'annexe 3 de ce chapitre. Les facteurs d'accord obtenus ( $R = 4,1\%$ ,  $wR2 = 9,4\%$ ,  $GoF = 1,05$ ) et les valeurs faibles de la densité électronique résiduelle (comprises entre  $-0,56$  et  $0,70\ e\ \text{\AA}^{-3}$ ) témoignent de la bonne qualité de cet affinement. Tous les atomes se trouvent en position générale dans la maille et possèdent tous un taux d'occupation de 100 %. Leurs coordonnées sont également présentées à l'annexe 3 du chapitre. L'unité asymétrique du composé est constituée des ions complexes  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  et de six molécules d'eau. Les atomes d'hydrogène de toutes les molécules d'eau ont été obtenus par carte de Fourier différence. L'analyse élémentaire du composé faite à l'aide de l'appareil Thermo Finnigan EA 1112 au laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC) donne des résultats qui sont en accord avec ces résultats de diffraction

des rayons X sur monocristal. En effet, les pourcentages suivants sont enregistrés : Expérience: H: 3,96 %; O: 33,35 %; C: 35,32 %; N: 10,29 % ; théorie H: 4,494 %; O: 35,663 %; N: 10,407 %.

### 3.2.2. Polyèdre de coordination des deux ions métalliques

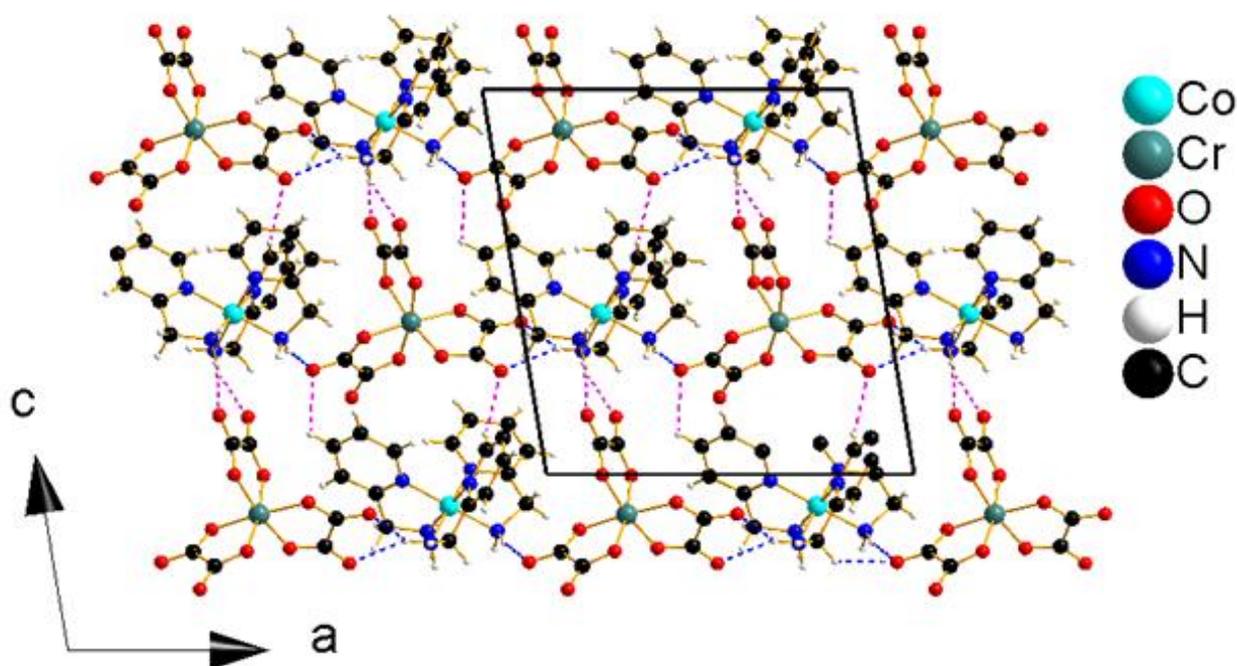
Les polyèdres de coordination autour des ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sont pseudo-octaédriques (voir figure III.1). Les valeurs des distances de liaisons Co-N et Cr-O et celles des angles dans cette coordination sont résumées à l'annexe 4 ce chapitre. Les valeurs moyennes de ces distances [ $\text{Co}^{3+}$ -N ( $1,946 \pm 0,015$  Å) et  $\text{Cr}^{3+}$ -O ( $1,969 \pm 0,022$  Å)] sont en accord avec celles qui sont observées dans la Cambridge Structural Database (CSD) <sup>1</sup> [ $\text{Co}^{3+}$ -N ( $1,962 \pm 0,035$ ) Å et  $\text{Cr}^{3+}$ -O ( $1,969 \pm 0,027$ Å)]. Ceci confirme l'état d'oxydation + 3 des deux ions. L'ion  $\text{Co}^{3+}$  se trouve à  $0,0147$  Å du plan équatorial (N2, N3, N6, et N5) qui forme un angle dièdre de  $86,66(7)^\circ$  avec le plan (N1, Co, N4) en position apicale. Tandis que l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  se trouve à  $0,0049$  Å du plan équatorial (O2, O3, O4 et O6) qui forme avec le plan (O1, Cr, O5) en position apicale, un angle dièdre de  $86,27(5)^\circ$ .



**Figure III. 1 :** Unité asymétrique du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : (a) vue ORTEP du cation complexe  $[\text{Co(amp)}_3]^{3+}$  et (b) vue ORTEP de l'anion complexe  $[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  entouré de six molécules d'eau.

### 3.2.3. Architecture de catena - $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dans l'architecture de catena - $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  l'ion complexe donneur de liaison hydrogène :  $[\text{Co(amp)}_3]^{3+}$  (D) et l'ion complexe accepteur de liaison hydrogène :  $[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  (A) sont connectées dans un modèle répétitif DADADADAD....et forment des chaînes infinies en zigzag suivant les axes **a** et **c** ; il en résulte des feuillets ondulés dans le plan **ac** (voir figure III.2). Quatre interactions hydrogène participent suivant chaque axe à la formation de ces feuillets et dans ces derniers, la plus courte distance entre les ions  $\text{Co}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  est 6,852 (4) Å. Les liaisons hydrogène impliquées dans la formation de ces feuillets ondulés et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau III.4. Ces interactions sont plus fortes suivant l'axe **c** que suivant **a** comme le montrent les valeurs moyennes de la distance entre les atomes donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène : 2,941(2) Å suivant **c** et suivant 3,114(2) Å suivant **a**.

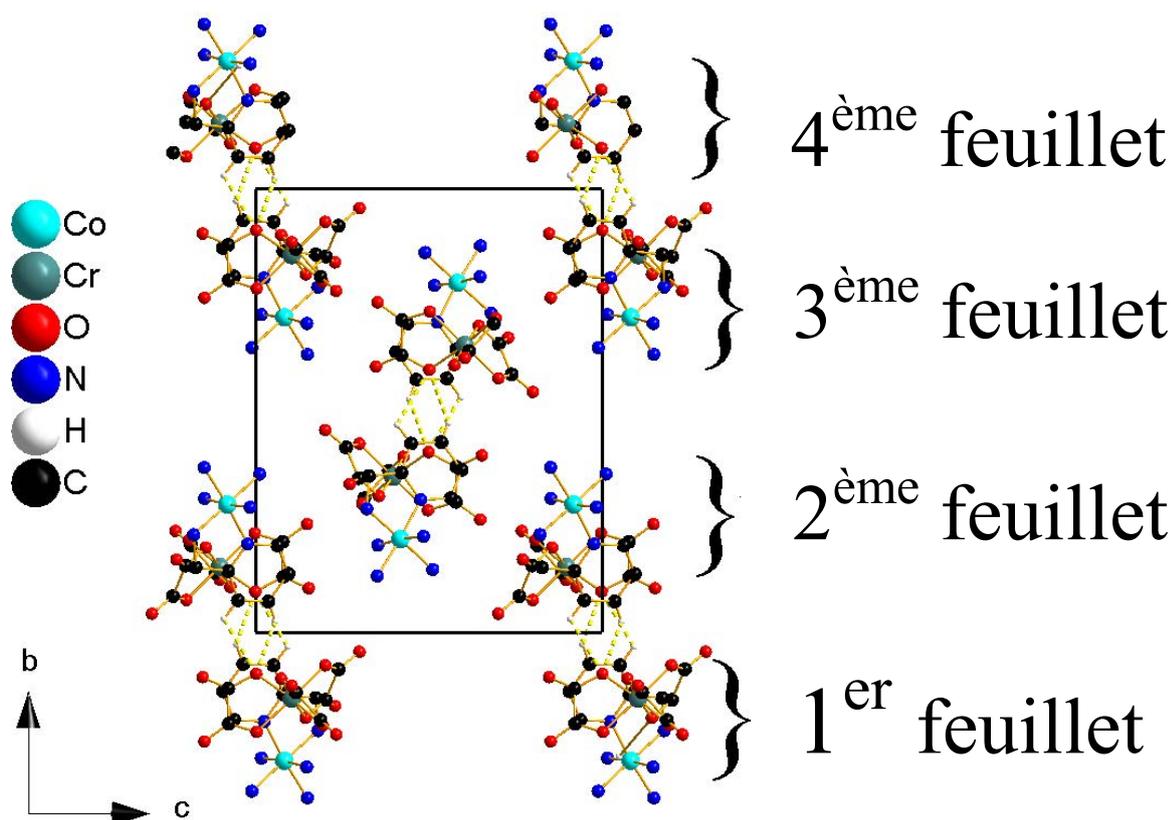


**Figure III. 2 :** Diagramme présentant un feuillet ondulé de l'architecture de catena - $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les ions complexes  $[\text{Co(amp)}_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  sont connectés par les liaisons hydrogène symbolisées par des traits interrompus bleu (suivant l'axe a) et rose (suivant l'axe c).

**Tableau III. 4 :** Caractéristiques des interactions hydrogène de la structure du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  à 100 K.

D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	$\angle(\text{DHA})^\circ$
<b>Liaisons hydrogène entre les ions A et D suivant la direction [100], valeur moyenne de la distance D- - - A : 3,114 (2) Å</b>				
N(6)-H(6B)...O(7) <sup>iii</sup>	0,91(3)	2,06(3)	2,959(2)	172(2)
N(4)-H(4B)...O(12) <sup>ii</sup>	0,89(3)	2,21(3)	3,021(2)	151(2)
N(4)-H(4B)...O(11) <sup>ii</sup>	0,89(3)	2,40(3)	3,065(2)	132(2)
C(21)-H(21A)...O(10) <sup>ii</sup>	0,95	2,50	3,368(3)	151,2
<b>Liaisons hydrogène entre les ions A et D suivant la direction [001] valeur moyenne de la distance D- - - A : 2,941 (2) Å</b>				
N(4)-H(4A)...O(10) <sup>i</sup>	0,85(3)	1,95(3)	2,754(2)	158(2)
N(3)-H(3A)...O(9) <sup>i</sup>	0,89(3)	1,98(2)	2,831(2)	159(2)
C(21)-H(21A)...O(7)	0,95	2,43	2,968(2)	115,6
C(7)-H(7A)...O(12)	0,95	2,44	3,211(2)	138,4
<b>Liaisons hydrogène entre les ions A et D suivant la direction [010] valeur moyenne de la distance D- - - A : 3,055 (2) Å</b>				
C(9)-H(9A)...O(3) <sup>vi</sup>	0,95	2,45	3,017(2)	118,1
C(10)-H(10A)...O(3) <sup>vi</sup>	0,95	2,59	3,091(2)	113,1

Ces feuillets sont connectés suivant l'axe **b** par deux interactions hydrogène très faibles de type C-H - - O (voir tableau III.4 et figure III. 3) pour une distance moyenne entre atomes donneurs et accepteurs de 3,055 (2) Å. Ces interactions se forment autour des centres d'inversion (0 0 0) et (  $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$   $\frac{1}{2}$  ) de la maille. Ainsi, l'organisation des deux ions complexes dans l'architecture de ce composé est faite de manière à former des chaînes de chiralité différentes :  $\Lambda$ -  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_\infty$  et  $\Delta$ - $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , générant une structure achirale prévisible par le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/n$  dans lequel le composé cristallise. Entre ces feuillets, se trouvent des pores où sont logées les six molécules d'eau de l'unité asymétrique. Le calcul du vide potentiel de cette architecture à l'aide du logiciel Platon indique 23,05 % (soit 767, 2 sur 3327, 9 Å<sup>3</sup>) et un vide réel de 36 Å<sup>3</sup>.

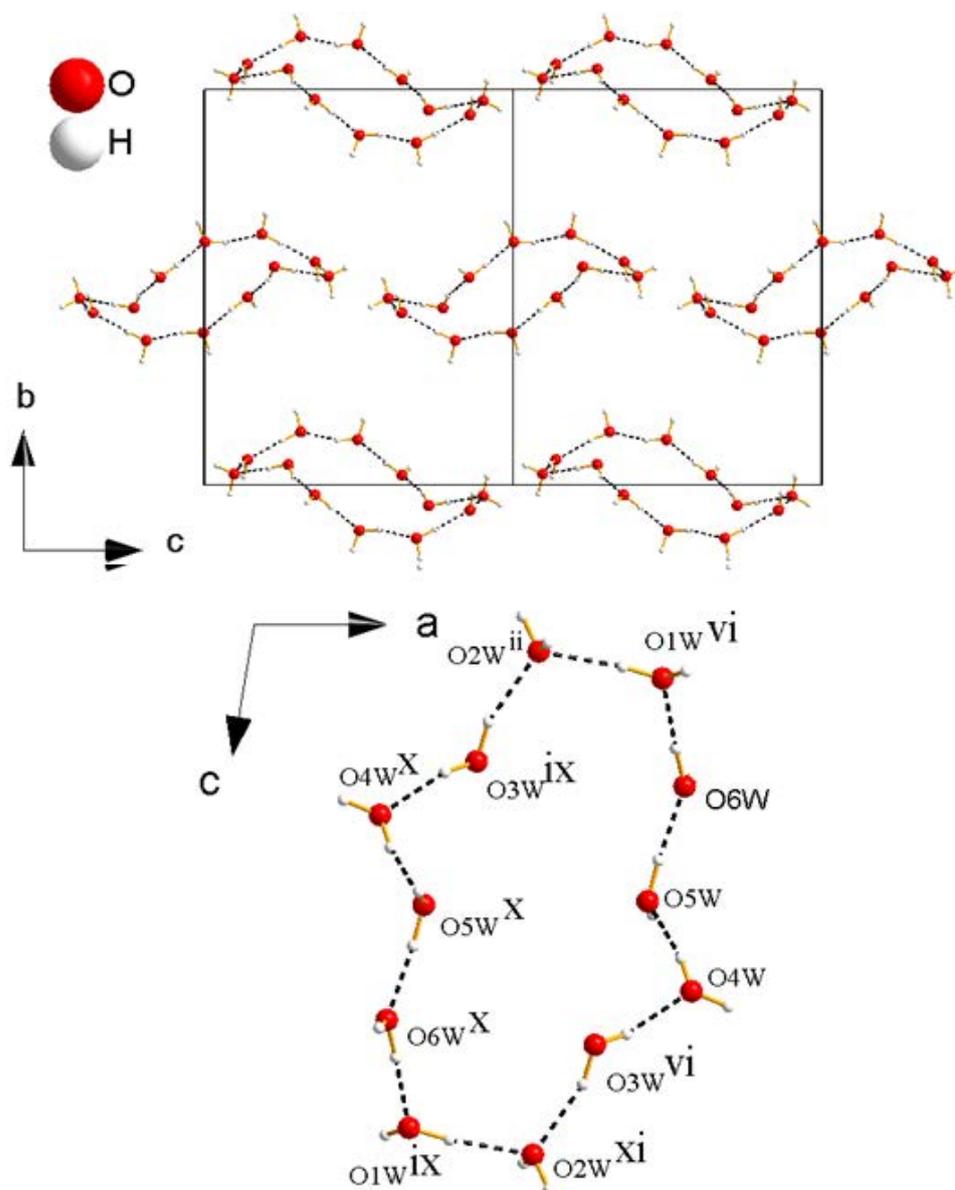


**Figure III. 3 :** Présentation suivant le plan (100) de l'empilement des feuillets de l'architecture du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Les atomes de carbone et d'hydrogène du ligand 2 -picolyamine n'ont pas été représentés pour des raisons de clarté de l'image.

### 3.2.4. Analyse du cluster d'eau formé dans catena - $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

#### 3.2.4.1. Présentation du cluster

Les six molécules d'eau de l'unité asymétrique forment des clusters de douze molécules autour des centres d'inversion  $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  et  $(0, \frac{1}{2}, 0)$  de la maille. Ces clusters sont dirigés suivant l'axe c comme l'indique la figure III.4 et occupent un volume de  $733,5 \text{ \AA}^3$ , soit 22 % de la maille. Ils présentent une conformation chaise (voir figure III.4) et sont nommés *R12* suivant la classification d'Infantes et de Motherwell<sup>6</sup> ou  $R_{10}^9(24)$  (voir annexe 5) suivant la nomenclature d'Etter et al<sup>7</sup>.



**Figure III. 4 :** (a) Vue suivant le plan (100) des clusters d'eau dodécamériques formés entre les feuillets de l'architecture de (I) et (b) Vue ORTEP du cluster dans le plan (010). Voir tableau III.4 pour les codes de symétrie.

Les atomes  $O5w$ ,  $O4w$ ,  $O4w^x$  et  $O5w^x$  de ce cluster qui a une conformation chaise appartiennent au plan équatorial tandis que les atomes  $O3w^{ix}$  et  $O3w^{vi}$  sont respectivement décalés de  $0,553(1)$  Å des plans axiaux ( $O2w^{ii}$ ,  $O1w^{vi}$ ,  $O6w$ ) et ( $O2w^{xi}$ ,  $O1w^{ix}$ ,  $O6w^x$ ) (voir figure III.4). L'angle dièdre entre ces plans vaut  $75,17(1)^\circ$ .

On distingue trois types de molécules d'eau dans ce cluster.  $O2w$  partage ses deux paires libres d'électron,  $O1w$ ,  $O4w$ ,  $O5w$  et  $O6w$  partagent une paire libre et un atome d'hydrogène et  $O3w$  est lié à  $O2w$  et  $O4w$  par l'intermédiaire de ses deux atomes d'hydrogène. Le tableau

III.5 donne la liste des interactions hydrogène qui participent à la formation de ce cluster d'eau dodécamérique.

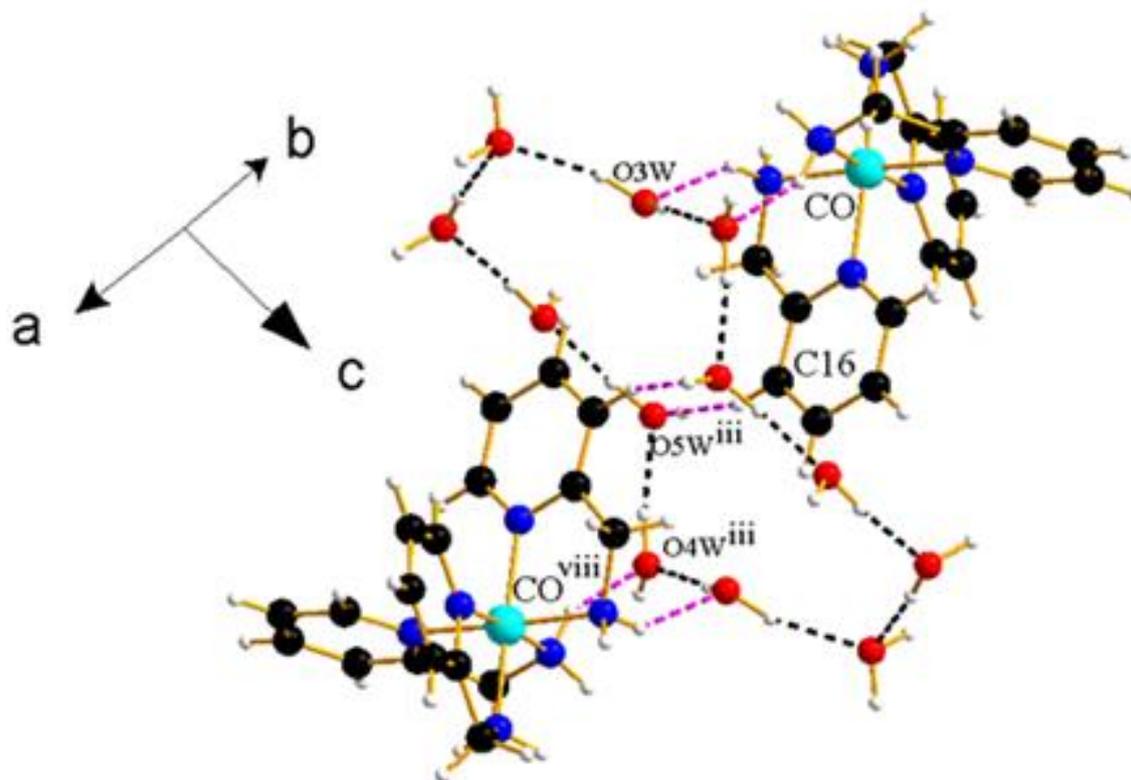
**Tableau III. 5 :** Caractéristiques des liaisons hydrogène présentes dans le cluster d'eau du composé I et de celles avec lesquelles il se connecte à la charpente moléculaire qui le loge.

D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	<(DHA) °
<b>Liaisons hydrogène dans le cluster, distance moyenne D- -A : 2,810 (2) Å</b>				
O(5W)-H(10W)...O(6W)	0,950(9)	1,797(12)	2,728(3)	166(2)
O(4W)-H(8W)...O(5W)	0,954(9)	1,816(10)	2,760(2)	170(2)
O(6W)-H(11W)...O(1W) <sup>vi</sup>	0,950(10)	1,829(10)	2,777(3)	175(2)
O(3W)-H(5W)...O(4W) <sup>iv</sup>	0,939(9)	1,922(11)	2,834(2)	163(2)
O(1W)-H(1W)...O(2W) <sup>v</sup>	0,950(9)	1,952(10)	2,899(2)	174(3)
O(3W)-H(6W)...O(2W) <sup>i</sup>	0,936(9)	1,957(12)	2,859(2)	161(2)
<b>Liaisons hydrogène entre le cluster et les ions D, distance moyenne D- -A : 3,037 (2) Å</b>				
N(3)-H(3B)...O(4W) <sup>iv</sup>	0,88(3)	2,07(3)	2,872(2)	152(2)
N(6)-H(6A)...O(3W)	0,87(3)	2,08(3)	2,882(2)	153(2)
C(16)-H(16A)...O(5W) <sup>iii</sup>	0,95	2,48	3,357(2)	152,7
<b>Liaisons hydrogène entre le cluster et les ions A, distance moyenne D- -A : 2,981 (2) Å</b>				
O(2W)-H(4W)...O(11) <sup>v</sup>	0,944(9)	1,891(12)	2,791(2)	159(2)
O(2W)-H(3W)...O(5)	0,946(9)	1,938(10)	2,8751(19)	171(2)
O(6W)-H(12W)...O(6)	0,949(9)	1,970(10)	2,903(2)	167(2)
O(4W)-H(7W)...O(8) <sup>vii</sup>	0,949(9)	1,978(13)	2,876(2)	157(2)
O(5W)-H(9W)...O(4)	0,945(9)	2,082(15)	2,957(2)	153(2)
O(1W)-H(2W)...O(2)	0,939(2)	2,40(2)	3,172(2)	139(2)
O(5W)-H(9W)...O(10)	0,945(9)	2,450(4)	3,295(3)	149(2)

### 3.2.4.2. Interaction du cluster avec la charpente moléculaire qui l'héberge

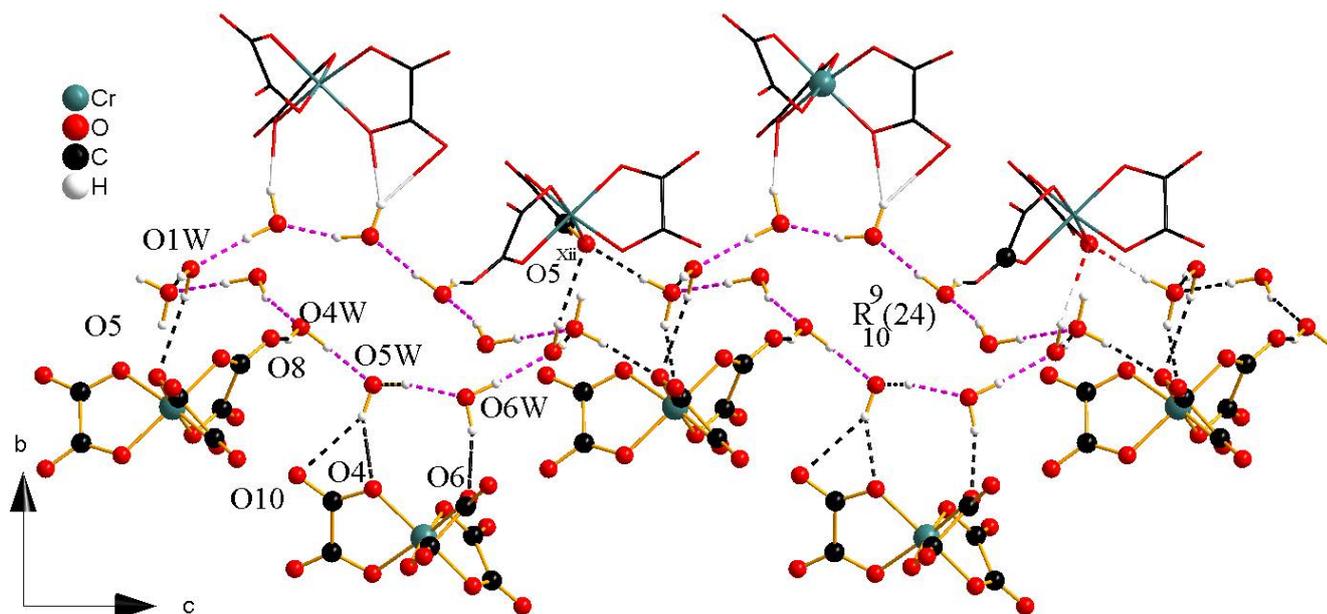
Ce cluster d'eau dodécamérique interagit avec les deux ions complexes du composé. La liste de ces interactions est également donnée dans le tableau III.5. Les interactions avec l'ion complexe(D) se font entre deux couches consécutives par l'intermédiaire de trois liaisons

hydrogène. Ces dernières impliquent les atomes donneurs N3, N6 et C16 et les atomes accepteurs O4w, O3w et O5w (voir figure III.5 et tableau III.5).



**Figure III. 5 :** Diagramme présentant les interactions du cluster d'eau avec les ions complexes D de deux couches consécutives de la charpente moléculaire de (I).

Les interactions du cluster avec les ions complexes  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  se font à la fois entre les unités d'une même couche et celles de deux couches consécutives. Entre deux couches consécutives, elles se font par l'intermédiaire de l'atome donneur O1w, O4w, O5w et O6w et des atomes accepteurs O4 et O5, O6, O8 et O10 comme le montre la figure III.6



**Figure III. 6 :** Diagramme présentant les interactions entre le cluster d'eau et les ions complexes  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$  de deux couches consécutives de la charpente moléculaire de (I). Pour distinction, la première couche a été représentée à l'aide des balles et la deuxième à l'aide des tuyaux.

Par contre dans un feuillet de la charpente de ce composé, les clusters d'eau sont reliés aux ions (A) par l'intermédiaire de deux atomes oxygène O5 et O5<sup>xii</sup> des molécules d'oxalate (voir figure III.6) et forment des bandes T6(2)12(2) indiquées à la figure III.7. Ces bandes sont constituées des interactions hydrogène  $R_{10}^9(24)$  et  $R_3^4(12)$  (voir annexe 5) et sont connectées suivant la direction [100] par l'intermédiaire de la liaison hydrogène O8 - - O4w.

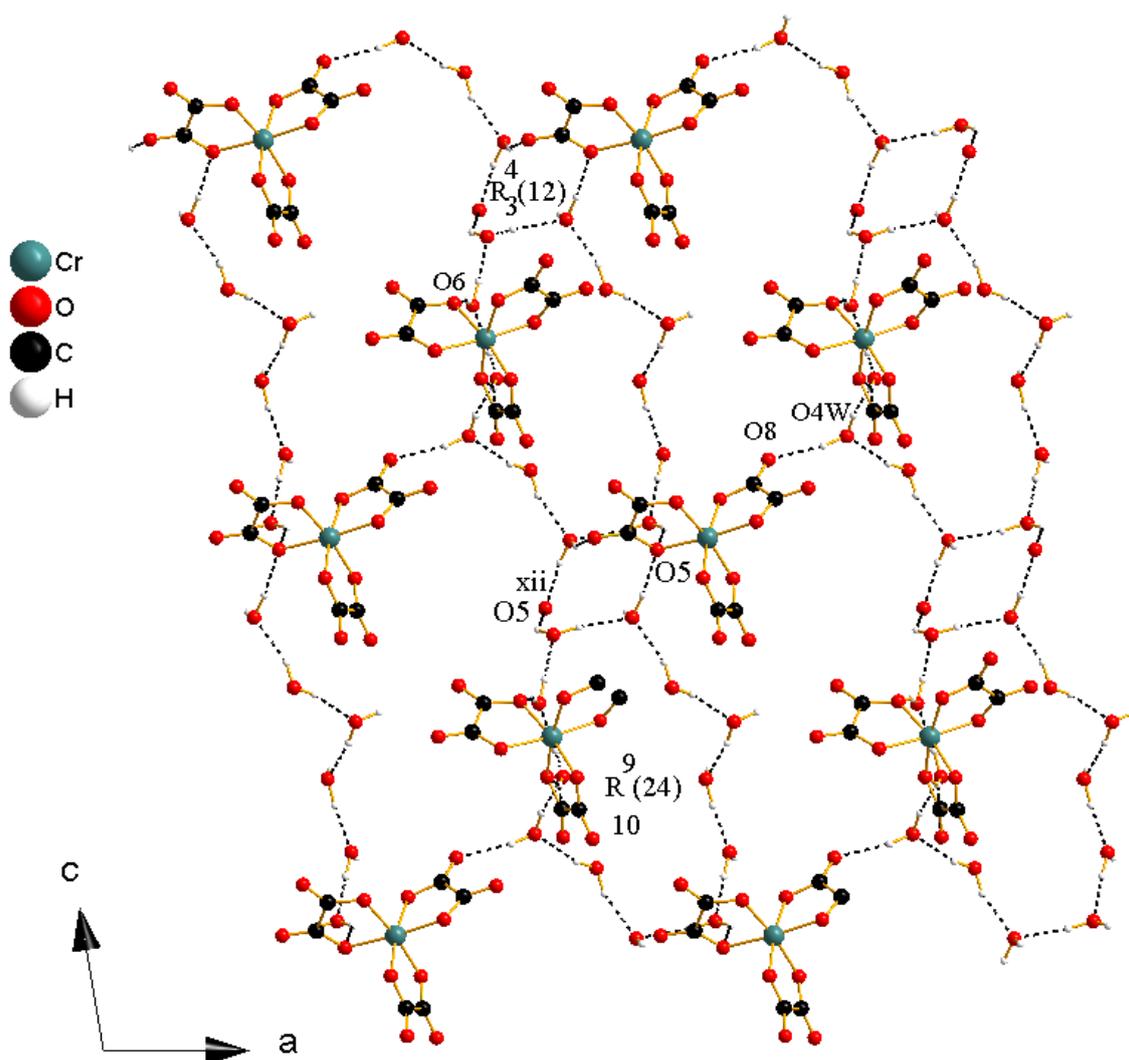


Figure III. 7: Vue en perspective des interactions entre les clusters de (I) et les unités anioniques  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  d'une couche de la charpente moléculaire du composé.

Une comparaison des valeurs moyennes des distances entre les atomes qui participent à ces interactions et des distances présentes dans le cluster, montre que les liaisons hydrogène dans ce dernier sont plus fortes ( $2,810(2) \pm (0,080\text{\AA})$ ) que celles qui existent entre le cluster et les ions  $\text{Co}(\text{amp})_3^{3+}$  (D) ( $3,037 \pm 0,242 \text{\AA}$ ) et  $\text{Cr}(\text{ox})_3^{3-}$  (A) ( $2,981 \pm 0,252 \text{\AA}$ ). Ceci pourrait expliquer pourquoi toutes les molécules d'eau disparaissent en une seule étape pendant la déshydratation du composé lors de l'analyse ATG.

Toutes les interactions entre le cluster et la charpente moléculaire participent à la stabilisation du cluster R12 dans la conformation chaise car d'après les études théoriques, trois conformations de faible énergie pour des clusters de douze molécules d'eau sont possibles<sup>8,9</sup> Ces conformations possèdent 18 ou 20 liaisons hydrogène et forment des géométries

cuboïdes, prisme quadratique (20 liaisons hydrogène), pentamériques ou hexamériques fusionnées (18 liaisons hydrogène).

Il est remarquable que malgré toutes ces interactions entre charpente moléculaire et molécules d'eau, le composé catena-Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O déshydraté (II) reste cristallisé et est capable de réabsorber rapidement les molécules d'eau lorsqu'il est exposé à l'air ; Plusieurs cycles de déshydratation-réhydratation (respiration) sont nécessaires pour détruire sa cristallinité. Les études structurales des phases déshydratées et réhydratées du composé sont étudiées dans les prochains paragraphes.

### 3.2.4.3. Comparaison du cluster formé dans le complexe catena -Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O avec d'autres clusters à douze molécules d'eau

Les distances Ow - - - Ow et les angles Ow - - - Ow - - - Ow du cluster d'eau formé dans (I) sont comprises respectivement entre 2,7304(2) Å à 2,8991(2) (tableau III.5) Å et 104,32(1)° à 135,23(3)° (voir le tableau III. 6 ) et les valeurs moyennes de ces distances et angles valent 2,81(2) Å et 121,34(2)° respectivement.

Tableau III. 6 : Valeurs des angles dans le cluster R12 de (I)

Caracteristiques du cluster d'eau R12 de (I)			
Angles Ow -Ow—Ow	Valeur	Angles Ow -Ow—Ow	Valeur
O2w <sup>xi</sup> ...O3w <sup>vi</sup> ...O4w	131,31(1)°	O3w <sup>vi</sup> , O4w... O5w	109,14(2)°
O4w ...O5w...O6w	131,05(3)°	O5w... O6w... O1w <sup>vi</sup>	135,23(3)°
O6w <sup>x</sup> ...O1w <sup>ix</sup> ...O2w <sup>xi</sup>	117,02(1)°	O1w <sup>ix</sup> , O2w <sup>xi</sup> , O3w <sup>vi</sup>	104,32(1)°

Ces valeurs moyennes sont différentes de celles des clusters d'eau dodécamérique rapportées dans la littérature (voir le tableau III. 7) excepté pour un cluster en forme de disque mais dans ce dernier , une distance Ow - - - Ow (2,264 Å) montre que la structure est peu précise par suite de la qualité moyenne des données comme cela a été évoqué par les auteurs<sup>10</sup>.

**Tableau III. 7 :** Caractéristiques des clusters d'eau dodécamériques connus dans la littérature

Formes de clusters dodécamériques	Distance moyenne Ow- Ow (Å)	Angle moyen(°) Ow-Ow-Ow	Nombre d'atome d'hydrogène lié
<b>Cluster cycliques (R12)</b>			
Conformation disque <sup>10</sup>	2,761	121,65	/
Conformation chaise ( cette étude)	2,810	121,34	12
Géométrie cuboïque (Etude théorique) <sup>8,9</sup>	2,823-2,835	88,74 – 93, 65	18 or 20
<b>Autres formes de cluster</b>			
Conformation Hexagonale prismatique <sup>11</sup>	2,829	98,15	18
Conformation Cage <sup>12</sup>	2,780	103,4	18
Couche de clusters cyclique <sup>13</sup>	2,000	121,63	12 & 11
Conformation chaise hexamérique <sup>14</sup>	2,73	114,65	12
Conformation cyclique plane <sup>15</sup>	2,801	111,16	12
Conformation cubique-ouvert <sup>16</sup>	2,826	96,41	12
Conformation décamerique chaise avec deux leviers <sup>17</sup>	2,814	/	12
Conformation dodécamerique en forme de roue <sup>18</sup>	2,844	103,22	6

#### 4. Analyse du comportement du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ à la déshydratation

##### 4.1. Diffraction sur monocristal des phases initiale (298 K) et déshydratées du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ (II)

###### 4.1.1. Diffraction des rayons X sur monocristal hydraté à 298 K.

### a) Traitement des images de diffraction

Cette mesure a été faite dans le but de vérifier la stabilité de la structure entre 100 K et la température ambiante. Le diffractomètre D8 Venture a été utilisé et la stratégie de collecte qui a été mise en œuvre est résumée à l'annexe 2(2) du chapitre. 2192 images de diffraction ont été collectées pendant environ 18h via cette stratégie. L'indexation et l'intégration de ces images de diffraction a permis d'enregistrer 154472 réflexions à la résolution de  $0,7149 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta = 61,07^\circ$ ). Les paramètres de mailles obtenus sont présentés dans le tableau III.8.

**Tableau III. 8 :** Paramètres structuraux et d'affinement du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

<b>Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Co(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 807,52
Système cristallin, Groupe d'espace, Z	Monoclinique, $P2_1/n$ , 4
Température (K)	298
$a, b, c$ (Å), $\beta$ (°), $V$ (Å <sup>3</sup> )	13,2467 (7); 18,2864 (10); 14,1403 (6); 100,017 (2); 3373,1 (3)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,15 × 0,13 × 0,10
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Numérique
$T_{\min}, T_{\max}, \mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,847; 0,980; 0,90
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	152132; 9812; 7187
$R_{\text{int}}, (\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,059; 0,715
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR2(F^2), S$	0,044; 0,108; 1,03
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	9812/505/18
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,60; -0,32

Ces paramètres montrent que le cristal ne subit pas de transformation structurale entre les deux températures. 2241 réflexions (1,45 % du nombre total de réflexions) ne satisfont pas les conditions d'extinction du groupe  $P2_1/n$ . et 18 parmi ces dernières ont un rapport  $I/\sigma \geq 4$ . Il s'agit des réflexions  $7\ 0\ 0$ ;  $0\ 5\ 0$ ;  $0\ 7\ 0$ ;  $0\ 0\ 7$ ;  $12\ 0\ 13$ . La suppression de toutes les réflexions litigieuses (1,51 %) a permis d'obtenir un fichier .hkl de 152132 réflexions dont

9817 sont indépendantes, soit une complétude de 97,4 %. La valeur moyenne de la consistance interne après la réduction des données est assez faible ( $R_{\text{int}} = 5,93 \%$ ) et témoigne de la bonne qualité du traitement effectué.

#### **b) Résolution et affinement de la structure à 298 K.**

La résolution et l'affinement de la structure du composé à cette température a été faite suivant la procédure résumée à l'annexe 6. Les facteurs d'accord obtenus ( $R = 4,4 \%$ ,  $wR2 = 10,8 \%$ ,  $\text{GoF} = 1,03$ ; voir tableau III.8) et les faibles valeurs de la densité électronique résiduelle (comprises entre  $-0,32$  et  $0,6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ ) témoignent de la bonne qualité de l'affinement effectué. A cette température, le volume de la maille a augmenté de  $45,2 \text{ \AA}^3$  par rapport à celui de la maille à 100 K. Cette augmentation était attendue et s'explique par l'augmentation de l'agitation des atomes avec la température. La comparaison des facteurs d'agitation thermiques équivalents ( $U_{\text{eq}}$ ) de ces atomes montre que ces derniers sont multipliés des coefficients compris entre 2,25 (Co) à 2,66 (O6w) (voir les annexes 3 et 6 du chapitre) qui sont proches du quotient du rapport des deux températures. Avec cette agitation, les atomes ont légèrement bougé (au millième près) par rapport à leurs positions initiales; les changements les plus importants se faisant sur les coordonnées  $x$  et  $y$ .

#### **4.1.2. Diffraction des rayons X de la phase déshydratée du composé**

##### **Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (III).**

##### **a) Analyse ATG du composé Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O**

Cette analyse a été faite pour connaître la température à laquelle le composé Catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3.6\text{H}_2\text{O}\}$  se déshydrate. A cet effet, l'analyse ATG a été effectuée sous air et sous diazote dans l'intervalle de température 25 - 1000 °C avec une vitesse de chauffage de 5°/min. Les courbes obtenues sont présentées à la figure III.8. Il ressort de ces analyses que ce composé se déshydrate en une seule étape dans l'intervalle de température de  $(77 \pm 18) \text{ }^\circ\text{C}$ , reste ensuite stable jusqu'à 250°C, puis se détruit à partir de cette température. Par ailleurs, pendant la déshydratation, le composé change de couleur. Le composé hydraté est marron tandis que le composé déshydraté est vert. Les images des deux phases du composé sont présentées à l'annexe 7 de ce chapitre.

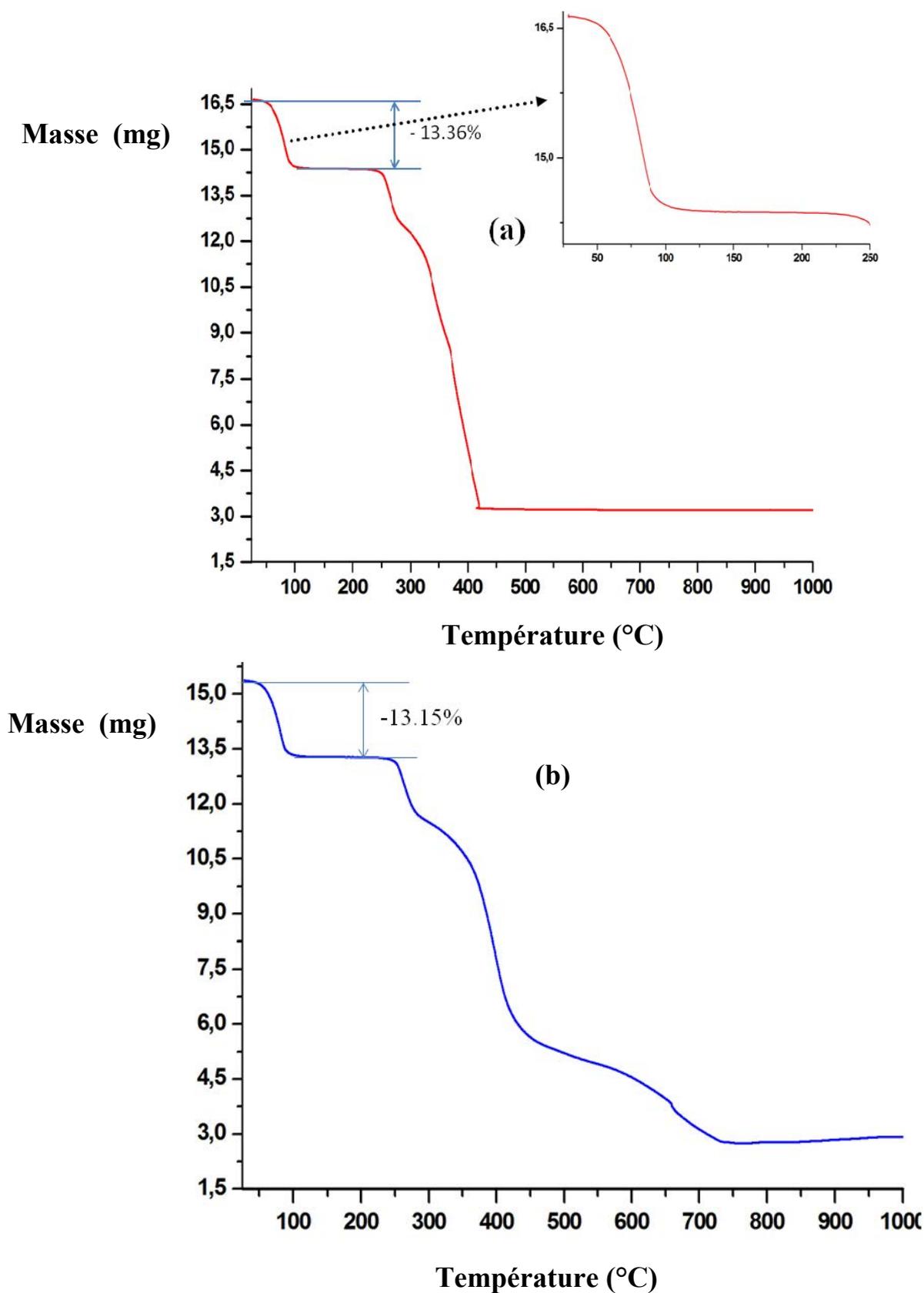


Figure III. 8 : Courbe de l'analyse ATG du complexe  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sous air (a) et sous azote (b).

Perte de masse théorique : 13,37 %, perte de masse expérimentale : 13,36 % (sous air) et 13,15 (sous  $\text{N}_2$ ).

**b) Mesure et traitement des images de diffraction**

Nous avons effectué la mesure de diffraction des rayons X sur monocristal du composé déshydraté en faisant baigner un monocristal du composé initial sous azote chauffé à 100 °C : température supérieure à celle de la déshydratation observée pendant l'analyse ATG. Le diffractomètre Nonius Kappa Apex a été utilisé à cet effet. La stratégie de collecte des images de diffraction qui a été mise en œuvre et la procédure de chauffage du diazote sont données à l'annexe 2(3) du chapitre. 1390 images ont été collectées pendant près de 16h de mesure et à l'issue de tous les traitements (indexations des réflexions, intégration et correction des intensités, puis moyenne des données), 49367 réflexions ont été retenues, soit 4467 réflexions indépendantes pour une complétude de 99,7 %. Les rapports  $R_{int}$  et  $R_w$  sont respectivement de 12,72 % et 6,78 %. Les valeurs élevées de ces rapports se justifient par les conditions de la mesure (haute température). Il ressort de ce traitement, que le groupe d'espace de la structure reste le même mais la maille se contracte de 22 % après déshydratation et les paramètres a, b et c (présentés dans le tableau III.9) se réduisent respectivement de 9,39 %, 12,22 % et 2,03 %.

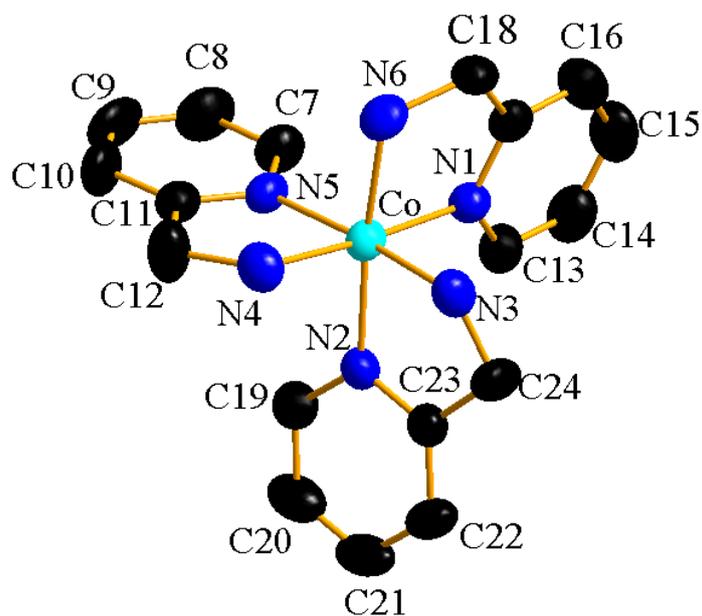
**Tableau III. 9** : Paramètres structuraux et d'affinement de la phase totalement déshydratée du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

<b>Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub></b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Co(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 699,42
Système cristallin, Groupe d'espace, Z	Monoclinique, $P2_1/n$ , 4
Température (K)	373
$a$ ; $b$ ; $c$ (Å); $\beta$ (°)	12,002 (3); 16,051 (4); 13,853 (4); 99,754 (6),
$V$ (Å <sup>3</sup> )	2630,0 (13)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,25 × 0,22 × 0,16
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$ ; $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,511; 0,745; 1,12
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	49367; 4467; 2989
$R_{\text{int}}$ ; (sin $\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,127; 0,588
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ ; $wR2(F^2)$ , $S$	0,080; 0,136; 1,57
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	4467/ 400
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,76; -0,58

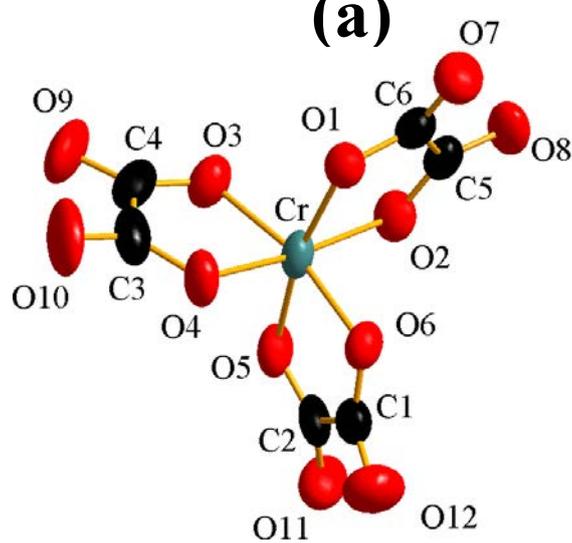
**c) Résolution et affinement de la structure**

La procédure que nous avons utilisée pour résoudre et affiner la structure de ce composé est résumée à l'annexe 8 de ce chapitre. Les facteurs d'accord obtenus sont relativement élevés ( $R = 8 \%$ ,  $wR2 = 13,6 \%$ ,  $\text{GoF} = 1,57$ ) mais les valeurs de la densité électronique résiduelle sont faibles (entre -0,58 et 0,76 e.Å<sup>-3</sup>). Ceci indique que l'affinement effectué est de bonne qualité ; les valeurs relativement élevées des facteurs d'accord sont soit une conséquence de la température de la mesure (373 K) soit dus à une détérioration de la qualité du cristal. Tous les atomes dans la structure se trouvent en position générale avec des taux d'occupation de 100 %. Leurs coordonnées sont également présentées à l'annexe 8 du chapitre. L'unité asymétrique du composé est constitué uniquement des deux ions complexes  $[(\text{Co(amp)}_3)]^{3+}$  et

$[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3+}$  comme le montre la représentation ORTEP<sup>19</sup> (réalisée avec le logiciel Diamond<sup>20</sup>) de la figure III.9 La structure du composé n'est pas désordonnée et les facteurs d'agitation thermique équivalents des atomes sont réalistes (voir annexe 8). Ceci justifie que les atomes ont bien été assignés.



(a)



(b)

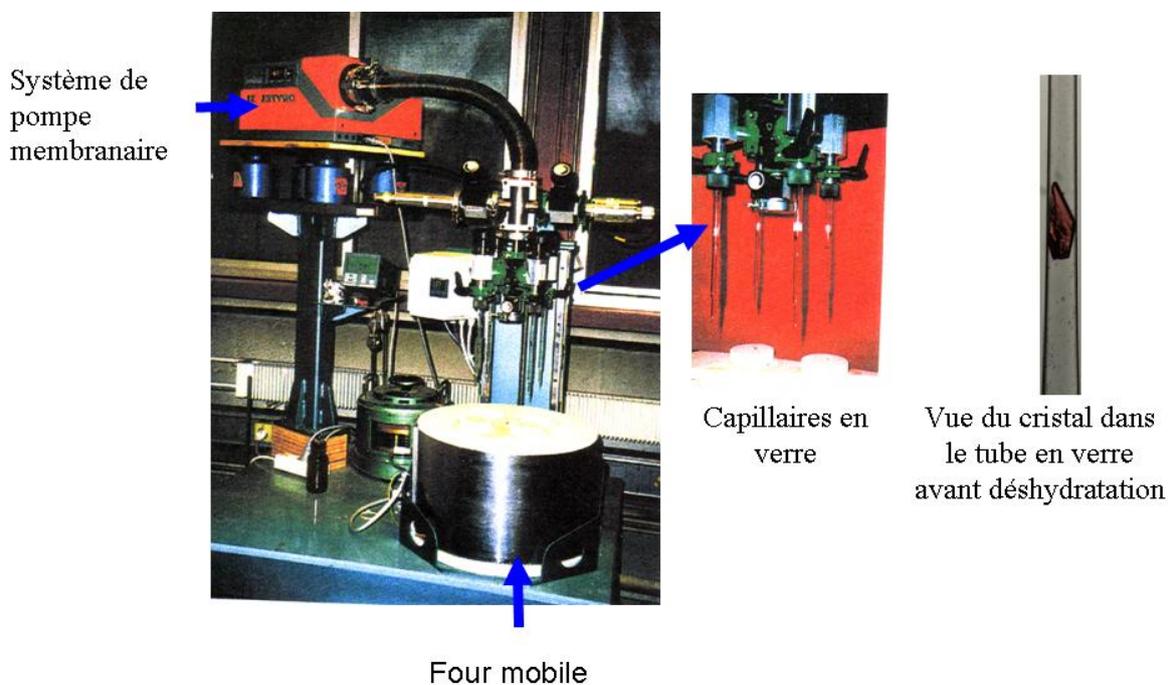
**Figure III. 9:** Vue ORTEP de la structure du composé Catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3$  (déhydraté). Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés par soucis de clarté.

Une étude de détermination de la structure du composé pendant le processus de déshydratation a été également faite en vue de comprendre le mécanisme de la déshydratation de ce composé

#### 4.1.3. Diffraction des rayons X sur un monocristal partiellement déshydraté du composé $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (IV).

##### a) Déshydratation du monocristal

Un monocristal du composé catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  a été déshydraté à l'aide d'un dispositif spécifique conçu au laboratoire par F. Porcher<sup>21</sup>. Une image de ce dispositif est donnée à la figure III. 10.



**Figure III. 10 :** Image du dispositif utilisé pour déshydrater partiellement le monocristal du composé Catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ .

Un monocristal de dimension  $0,28 \times 0,18 \times 0,10 \text{ mm}^3$  a été introduit dans un capillaire en verre de section  $0,30 \text{ mm}$ . Nous avons utilisé un fil fin en verre pour pousser progressivement le cristal afin de le coincer à sa plus petite extrémité (image à droite de la figure III. 10). Le capillaire a ensuite été fixé par l'autre extrémité au système de pompage après l'avoir enroulé de papier parafilm afin d'assurer l'étanchéité du joint effectué. Après avoir mis le système de pompage membranaire (primaire) en route, nous avons effectué :

- Une montée de la température ambiante à 50 °C en 15 minutes puis
- Un chauffage à température constante (50 °C ) pendant 30 minutes.

A l'issue de cette deuxième étape, le capillaire a été scellé sous vide à l'aide d'un micro-chalumeau de façon à éviter le contact du cristal avec l'air.

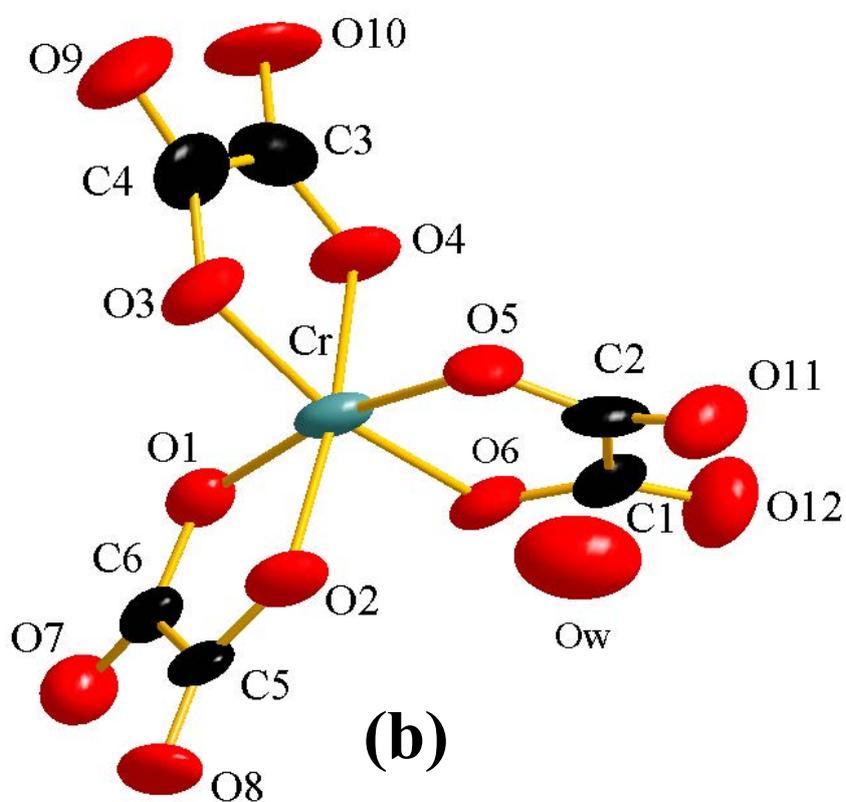
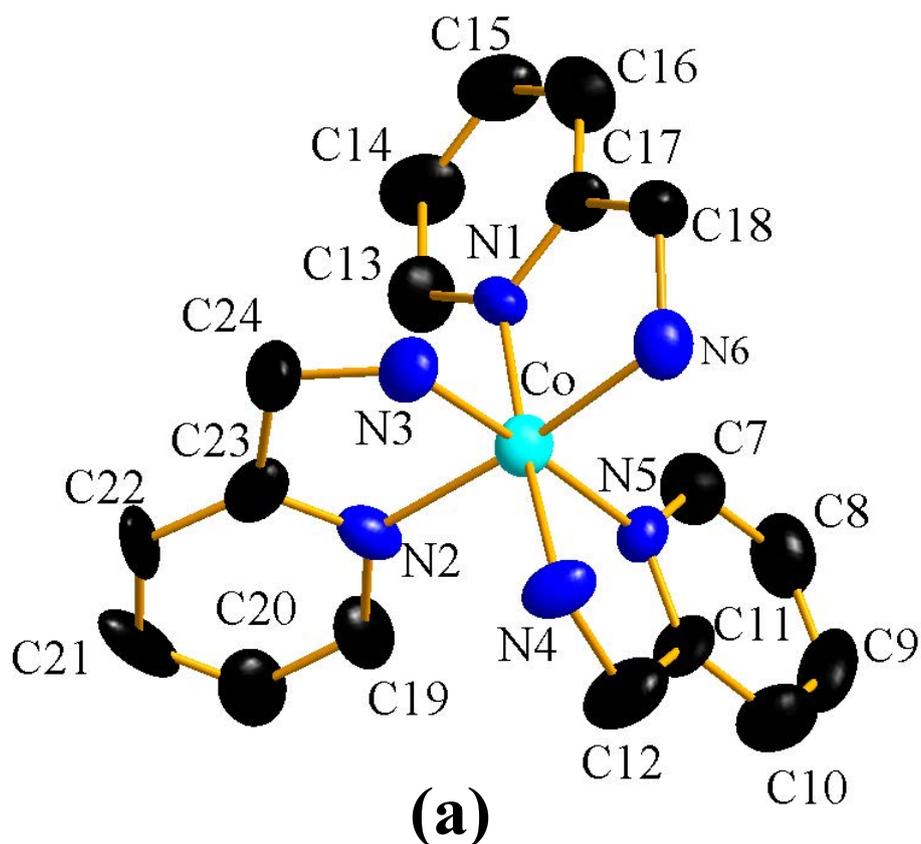
**b) Mesure, traitement des images de diffraction, résolution et affinement de la structure.**

Cette mesure a été également faite sur le diffractomètre Nonius Kappa Apex à la température ambiante. La stratégie mise en œuvre à cet effet est donnée à l'annexe 2(4) du chapitre. En raison des contraintes géométriques du dispositif expérimental, nous avons fait varier uniquement l'axe  $\varphi$  pendant cette mesure en maintenant les axes  $\omega$  et  $\chi$  respectivement à 20 et 0°. 360 images de diffraction ont été alors enregistrées et traitées. A l'issue du traitement, 9557 réflexions ont été retenues à la résolution de 0,4543 Å<sup>-1</sup> avec 2097 réflexions indépendantes pour une complétude de 99,7 % et une consistance interne de 7,57 %. Les paramètres de mailles obtenus (voir tableau III.10) sont très proches de ceux du composé complètement déshydraté. Sa maille possède un volume supérieur de 50 Å comparé à celle du composé complètement déshydraté.

**Tableau III. 10 :** Paramètres structuraux et d'affinement d'une phase partiellement déshydratée du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

<b>Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub> · ½ H<sub>2</sub>O</b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Co(C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · ½ H <sub>2</sub> O, 707,42
Système cristallin, Groupe d'espace, Z	Monoclinique, $P2_1/n$ , 4
Température (K)	298 K
$a$ ; $b$ ; $c$ (Å); $\beta$ (°) $V$ (Å <sup>3</sup> )	12,0990 (17); 16,159 (2); 13,901 (2); 99,607 (3); 2679,6 (7)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,28 × 0,18 × 0,10
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}$ , $T_{\max}$ , $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,640; 0,745; 1,11
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	9557; 2096; 1354
$R_{\text{int}}$ ; (sin $\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,076; 0,454 ( $\theta_{\text{max}}$ ) = 18,8°
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ ; $wR2(F^2)$ ; $S$	0,042; 0,109; 0,98
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	2096/419
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,28; -0,41

La procédure mise sur pied pour résoudre et affiner la structure de ce composé est présentée à l'annexe 9 du chapitre. Les facteurs d'accord ( $R = 4,2 \%$ ,  $wR2 = 10,9 \%$ ,  $\text{GoF} = 0,98$ ) et les valeurs faibles de densité résiduelle obtenues (comprises entre  $-0,74$  et  $0,28$  e Å<sup>-3</sup>) indiquent la fiabilité de la structure obtenue. Les facteurs d'agitation thermique équivalents ( $U_{\text{eq}}$ ) des atomes de ce composé sont très proches de ceux de la structure à 373 K mais les positions de ces derniers sont légèrement différentes (voir annexe 8 et 9). Cette phase contient dans son unité asymétrique en plus des deux ions complexes, une molécule d'eau résiduelle (Ow) qui a un taux d'occupation de 47 % (voir figure III.11).



**Figure III. 11** : Vue ORTEP de la structure de la phase partiellement déshydratée du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  . Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés par soucis de clarté.

#### 4.1.4. Diffraction des rayons X sur un monocristal réhydraté

##### a) Etude cinétique de la réhydratation des cristaux du composé $\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3$

Cette expérience a été faite pour déterminer les conditions et paramètres de la réhydratation du composé  $\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3$ . Nous avons à cet effet chauffé 53,2 g du composé dans le four Herrmann Moritz type MF4 (réglable) avec la démarche qui suit :

- Chauffage de la température ambiante à 120 °C pendant 15 min puis
- Chauffage à 120 °C pendant 30 min.

A l'issue de ces étapes de chauffage, Les cristaux initialement marron sont devenus verts et ont une masse de 45,7 g (soit 16,41 % de masse perdue). Nous avons ensuite disposé le composé déshydraté à l'air ambiant sur une balance SARTORIUS (sensibilité :  $10^{-4}$ ) afin de noter les variations de la masse avec le temps. Les valeurs enregistrées sont données à l'annexe 10 de ce chapitre. La figure III. 12 donne la représentation de cette variation de masse avec le temps d'exposition à l'air.

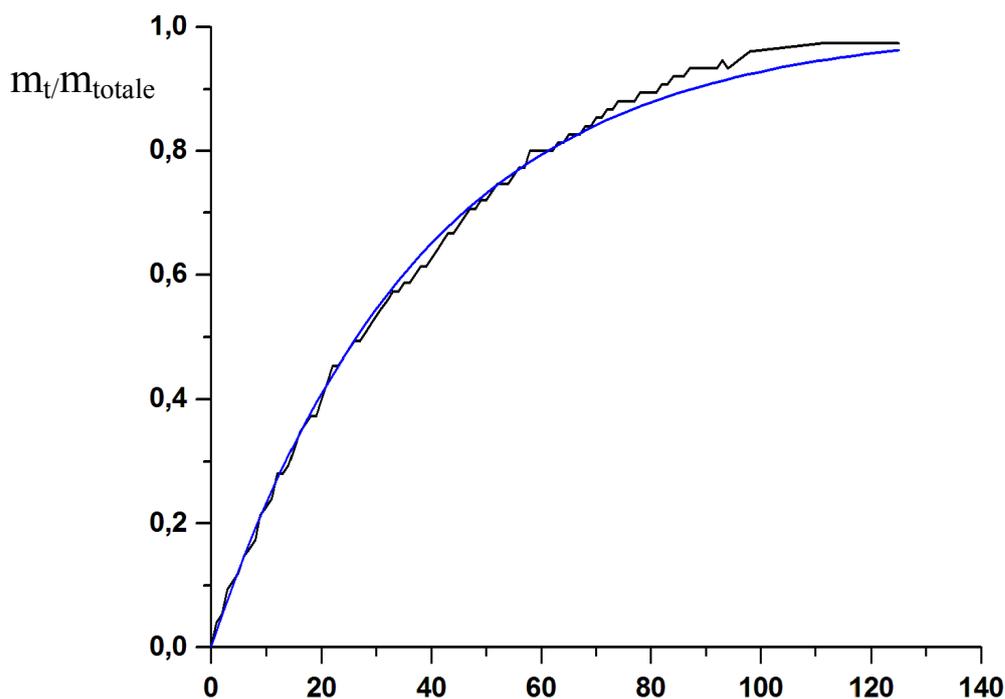


Figure III. 12: Augmentation avec le temps de la masse du compose déshydraté et exposé à l'air ambiant (en noir) et courbe théorique approximative obtenue de l'équation :

$$m_t/m_w = 1 - \exp(-kt).$$

$$k = 0,02632 \text{ (1)} \text{ et } R^2 = 0,9965 \text{ t en seconde}$$

Il ressort de cette expérience que le composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3$  peut se réhydrater rapidement à l'air ambiant. Dans les conditions d'humidité relative de 60 %, la réhydratation est complète au bout de 90 minutes environ. Les données expérimentales sont en très bon accord avec un modèle LDF (Linear Driving Force Model) ou le modèle d'Avrami d'équation <sup>22,23</sup>:

$$m_t/m_w = 1 - \exp(-kt)$$

avec

$m_t$  la masse d'eau absorbé à un instant  $t$ ,

$m_w$  la masse d'eau totale du composé et

$k$  le temps de relaxation de l'architecture.

Ce modèle est très utilisé pour décrire la cinétique de l'adsorption des gaz et des fluides dans les matériaux poreux<sup>24-25</sup>, les tamis moléculaires<sup>26</sup>, les silicates<sup>27</sup> .etc et indique que la diffusion des molécules d'eau dans l'architecture du composé catena  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3$  est l'étape qui limite le processus<sup>28</sup>. Ceci peut être du au fait que la taille des pores dans la charpente moléculaire est identique à celle des molécules d'eau.

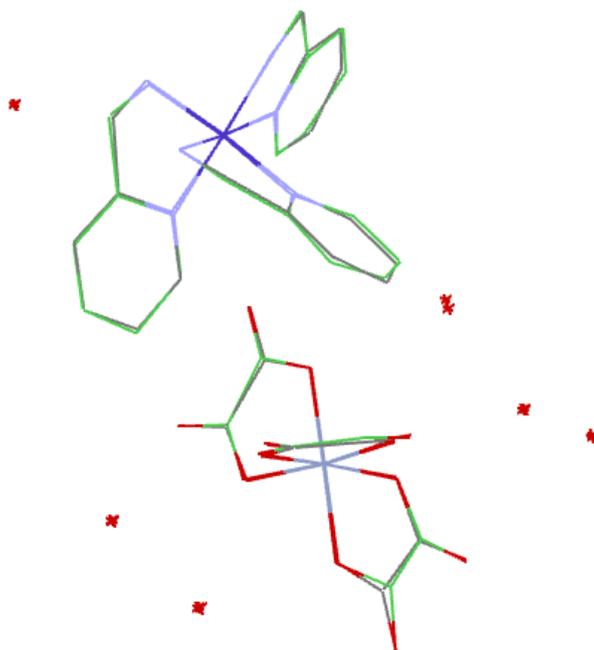
#### **b) Mesure, traitement des images de diffraction, résolution et affinement de la structure**

Pour effectuer la mesure de diffraction des rayons X d'un monocristal réhydraté, nous avons exposé à l'air ambiant le monocristal déshydraté dans le capillaire en cassant ses deux extrémités. Après 24 h d'exposition, nous avons effectué la mesure sur le diffractomètre Nonius Kappa Apex avec la stratégie de collecte utilisée pour mesurer le cristal déshydraté (voir annexe 2(5)). Nous avons collecté 8443 réflexions à la résolution de  $0,37 \text{ \AA}^{-1}$  pour 1368 réflexions indépendantes ; soit une complétitude de 95,3 % et une consistance interne de 8,24 %. Les paramètres de maille obtenus (voir tableau III.11) sont très proches de ceux du composé initial.

**Tableau III. 11:** Paramètres structuraux et d'affinement d'une phase réhydratée du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

$\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\text{Co(C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 795,42
Système cristallin, Groupe d'espace, $Z$	Monoclinique, $P2_1/n$ , 4
Température (K)	298 K
$a$ ; $b$ ; $c$ (Å); $\beta$ (°)	13,2220 (15); 18,324 (8); 14,111 (6); 100,136 (10);
$V$ (Å <sup>3</sup> )	3365 (2)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,28 × 0,18 × 0,10
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$ ; $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,806; 0,869; 0,90
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	8025; 1368; 860
$R_{\text{int}}$ ; ( $\sin \theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ); ( $\theta_{\text{max}}$ )	0,082; 0,370; 15,3°
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ ; $wR2(F^2)$ , $S$	0,150, 0,458, 1,98
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	1368/0
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,83; -0,73

Les données ont permis de résoudre et affiner la structure via la stratégie présentée à l'annexe 8 du chapitre mais, n'étaient pas suffisantes pour modéliser les agitations thermiques anisotropes de tous les atomes. Ceci explique les valeurs relativement élevées des facteurs d'accord que nous avons obtenus à l'issue de l'affinement : (R : 15 %, wR2 : 45,8 % et GoF : 1,98). Mais les valeurs faibles de densité résiduelle obtenues (comprises entre -0,73 et 0,83 e Å<sup>-3</sup>) et la superposition quasi- parfaite des unités asymétriques des deux structures (initiale et réhydratée) réalisée avec le logiciel Mercury<sup>29</sup>, comme le montre la figure III. 13, confirment bien que la réhydratation régénère le composé initial.



**Figure III. 13:** diagramme présentant une superposition des unités asymétriques des phases initiale et réhydratée de catena- $\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3\} \cdot 6H_2O$

## 4.2. Description des phases initiale, déshydratées et réhydratée du composé catena- $\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3\} \cdot 6H_2O$

### 4.2.1. Analyse de la variation des polyèdres de coordination des deux métaux :

#### hypothèse sur l'origine du changement de coloration pendant la déshydratation.

Comme pour la structure de ce composé hydraté à 100 K, les polyèdres de coordination des ions chrome (III) et cobalt (III) sont pseudo-octaédriques à 298 K tout comme dans les structures des phases déshydratées. Les distances métal –ligand autour des deux ions métalliques ( $Cr^{3+}$  et  $Co^{3+}$ ) varient très peu entre la phase initiale et la phase déshydratée comme le montre le tableau III. 12. Les variations les plus importantes sont en effet de l'ordre du centième d'Angström et l'origine du changement de coloration du composé de marron à vert pendant le processus de déshydratation ne peut pas être lié à un changement d'état de spin de l'un de ces ions car ce processus s'accompagnerait d'une elongation ou d'une contraction des distances ligand-métal.

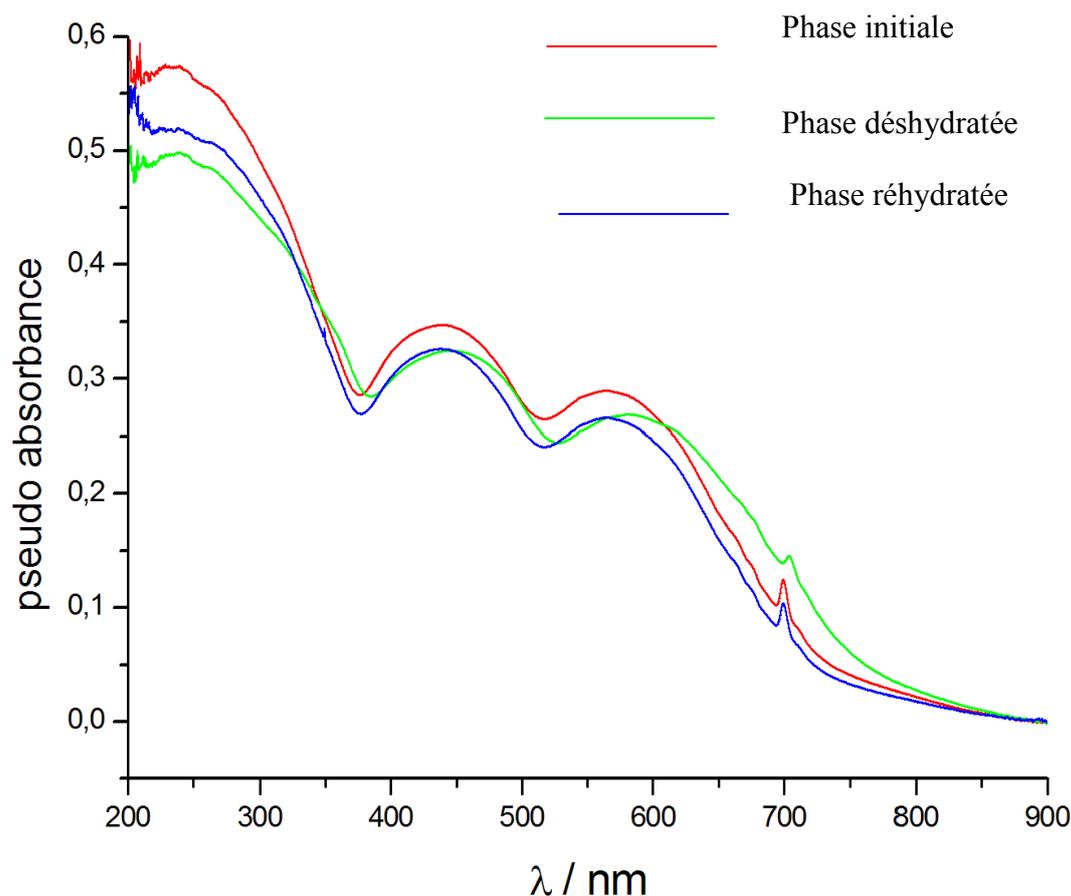
**Tableau III. 12** : Longueur (en Å) des liaisons Métal –ligand dans les différentes phases du composé

<b>Liaisons</b>	<b>Phase Initiale</b>	<b>Phase déshydratée</b>	<b>Phase partiellement déshydraté</b>	<b>Différence de distance entre les phases initiale et déshydratée</b>
<b>Co-N(1)</b>	1,961	1,938	1,936	0,023
<b>Co-N(2)</b>	1,9386	1,941	1,948	-0,0024
<b>Co-N(3)</b>	1,9395	1,931	1,943	0,0085
<b>Co-N(4)</b>	1,9492	1,932	1,936	0,0172
<b>Co-N(5)</b>	1,9355	1,957	1,963	-0,0215
<b>Co-N(6)</b>	1,9608	1,927	1,93	0,0338
<b>Cr-O(1)</b>	1,9486	1,962	1,969	-0,0134
<b>Cr-O(2)</b>	1,9584	1,966	1,979	-0,0076
<b>Cr-O(3)</b>	1,9647	1,95	1,973	0,0147
<b>Cr-O(4)</b>	1,9659	1,962	1,986	0,0039
<b>Cr-O(5)</b>	1,9853	1,978	1,976	0,0073
<b>Cr-O(6)</b>	1,9795	1,961	1,961	0,0185

Par contre, des variations sont enregistrées sur les valeurs des angles autour de ces métaux (voir tableau III.13) et ces dernières sont plus significatives pour les ions chrome(III). En effet, ces variations sont comprises entre 1, 2 et 3,4° pour l'ion Cobalt et de 1 à 6,4° pour l'ion chrome (III). Ceci indique que la variation réversible de coloration dans ce composé serait liée à la déformation du polyèdre de coordination de l'un des deux métaux. Une analyse UV-Visible faite dans la gamme de longueur d'onde de 190-900 nm ( voir procédure à l'annexe 12 de ce chapitre), sur les phases initiales, déshydratées et réhydratées du composé, confirme notre analyse (figure III.14)

**Tableau III. 13** : Angle (en °) autour des deux ions métalliques dans les différentes phases du composé catena- $\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3\} \cdot 6H_2O$ 

Angle (°)	Phase Initiale	Phase déshydratée	Phase partiellement déshydratée	Différence de distance entre les phases initiale et déshydratée	Différence de distance entre les phases initiale et réhydratée
N(2)-Co-N(5)	94,45	94,94	96	-0,49	-0,25
N(2)-Co-N(3)	84,56	83,28	83,2	1,28	3,16
N(5)-Co-N(3)	175,06	174,24	174,7	0,82	7,96
N(2)-Co-N(4)	90,28	89,49	89,5	0,79	1,08
N(5)-Co-N(4)	84,42	83,79	83,5	0,63	6,32
N(3)-Co-N(4)	90,74	90,72	91,3	0,02	2,04
<b>N(2)-Co-N(6)</b>	<b>175,79</b>	<b>173,2</b>	<b>172,8</b>	<b>2,59</b>	3,09
<b>N(5)-Co-N(6)</b>	<b>88,41</b>	<b>91,85</b>	<b>91,1</b>	<b>-3,44</b>	-4,19
<b>N(3)-Co-N(6)</b>	<b>92,85</b>	<b>90,05</b>	<b>89,9</b>	<b>2,8</b>	0,55
<b>N(4)-Co-N(6)</b>	<b>93,08</b>	<b>91,86</b>	<b>92,4</b>	<b>1,22</b>	-1,32
<b>N(2)-Co-N(1)</b>	<b>93,33</b>	<b>94,91</b>	<b>93,8</b>	<b>-1,58</b>	2,83
<b>N(5)-Co-N(1)</b>	<b>95,68</b>	<b>93,84</b>	<b>94,2</b>	<b>1,84</b>	-7,02
<b>N(3)-Co-N(1)</b>	<b>89,21</b>	<b>90,8</b>	<b>91,1</b>	<b>-1,59</b>	-0,69
<b>N(4)-Co-N(1)</b>	<b>176,37</b>	<b>175,52</b>	<b>176,1</b>	<b>0,85</b>	-2,13
N(6)-Co-N(1)	83,29	83,92	84,5	-0,63	-2,91
<b>O(1)-Cr-O(2)</b>	<b>83,24</b>	<b>81,98</b>	<b>81,4</b>	<b>1,26</b>	0,04
<b>O(1)-Cr-O(3)</b>	<b>91,48</b>	<b>96,43</b>	<b>96,9</b>	<b>-4,95</b>	-0,02
<b>O(2)-Cr-O(3)</b>	<b>92,58</b>	<b>95,68</b>	<b>95,4</b>	<b>-3,1</b>	0,38
O(1)-Cr-O(4)	90,62	91,08	90,8	-0,46	0,12
O(2)-Cr-O(4)	171,77	172,51	171,5	-0,74	-0,93
O(3)-Cr-O(4)	82,17	82,31	81,8	-0,14	-2,33
<b>O(1)-Cr-O(6)</b>	<b>95,05</b>	<b>91,36</b>	<b>90,8</b>	<b>3,69</b>	1,35
<b>O(2)-Cr-O(6)</b>	<b>94,46</b>	<b>95,52</b>	<b>95,2</b>	<b>-1,06</b>	1,76
<b>O(3)-Cr-O(6)</b>	<b>170,98</b>	<b>167,17</b>	<b>167,7</b>	<b>3,81</b>	-2,62
<b>O(4)-Cr-O(6)</b>	<b>91,52</b>	<b>87,39</b>	<b>88,5</b>	<b>4,13</b>	0,02
<b>O(1)-Cr-O(5)</b>	<b>174,79</b>	<b>168,34</b>	<b>168,3</b>	<b>6,45</b>	2,59
<b>O(2)-Cr-O(5)</b>	<b>92,56</b>	<b>89,28</b>	<b>90,1</b>	<b>3,28</b>	2,36
O(3)-Cr-O(5)	91,77	92,08	92	-0,31	-1,33
O(4)-Cr-O(5)	93,85	98,01	98,1	-4,16	-2,85
O(6)-Cr-O(5)	82,18	81,81	81,8	0,37	-0,42



**Figure III. 14 :** Spectres UV-Visible des phases initiale, déshydratée et rehydratée du composé catena- $\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Les spectres de cette figure indiquent trois larges bandes et une bande fine d'absorption pour les trois phases du composé catena- $\{\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3\} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Dans la phase initiale, la première bande (large) située dans l'intervalle 200-350 nm est liée au transfert de charge du ligand au métal, aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  de l'oxalate et celles des groupements aromatiques de la molécule 2-picolyamine. Les trois autres pics localisés respectivement à 433,3 nm (large bande), 560 nm (large bande) et 694,5 nm (fine bande) représentent respectivement les bandes de transition de l'ion chrome(III) en coordination pseudo-octaédrique :  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$ ,  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$  and  ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^2\text{T}_{1g}$  bien connues de l'ion  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ <sup>30</sup>. Les deux bandes de transition de l'ion Co(III) en coordination octaédrique à champ de ligand fort attendues<sup>31</sup> autour de 400 nm ( ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}$ ) et 600 nm ( ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}$ ) sont masquées par les bandes intenses de l'ion chrome(III). Dans la phase déshydratée, toutes ces transitions sont également enregistrées mais un déplacement vers les grandes longueurs d'onde est observé notamment pour la large bande autour de 600nm (spectre du visible). Cette dernière est déplacée de 30 nm et doit être liée au changement de couleur du composé du marron à vert puisque dans le spectre du

composé réhydraté, ce déplacement vers les grandes longueurs d'onde est inexistant. La bande déplacée peut être la bande de la transition  ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$  (560nm) de l'ion chrome (III) ou la bande  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  (autour de 600 nm) de l'ion cobalt(III). Des études plus approfondies notamment les calculs théoriques sont nécessaires pour relier avec exactitude la variation de coloration observée à la déformation de l'un des polyèdres de coordination des ions métalliques présents dans ce composé.

#### **4.2.2. Modification de l'architecture du composé catena- $\{Co(C_6H_8N_2)_3Cr(C_2O_4)_3\} \cdot 6H_2O$ pendant la déshydratation -réhydratation**

##### **4.2.2.1. Comparaison de l'architecture du composé à 100 K et 298 K**

Comme indiqué avec la comparaison des paramètres de maille du composé entre 100 K et 298 K, le composé ne subit pas de transition structurale entre ces deux températures. Son architecture est toujours constituée de couches hétérométalliques ondulées qui se forment dans le plan **ac**. Tout comme l'empilement de couches, les deux ions complexes contenus dans ces dernières sont connectés par les interactions hydrogène. A 298 K, la distance la plus courte dans une couche entre les deux ions métalliques est de 6,820(2)Å, légèrement plus courte que celle observée dans le composé hydraté à 100 K (6,8518(4)) Å.

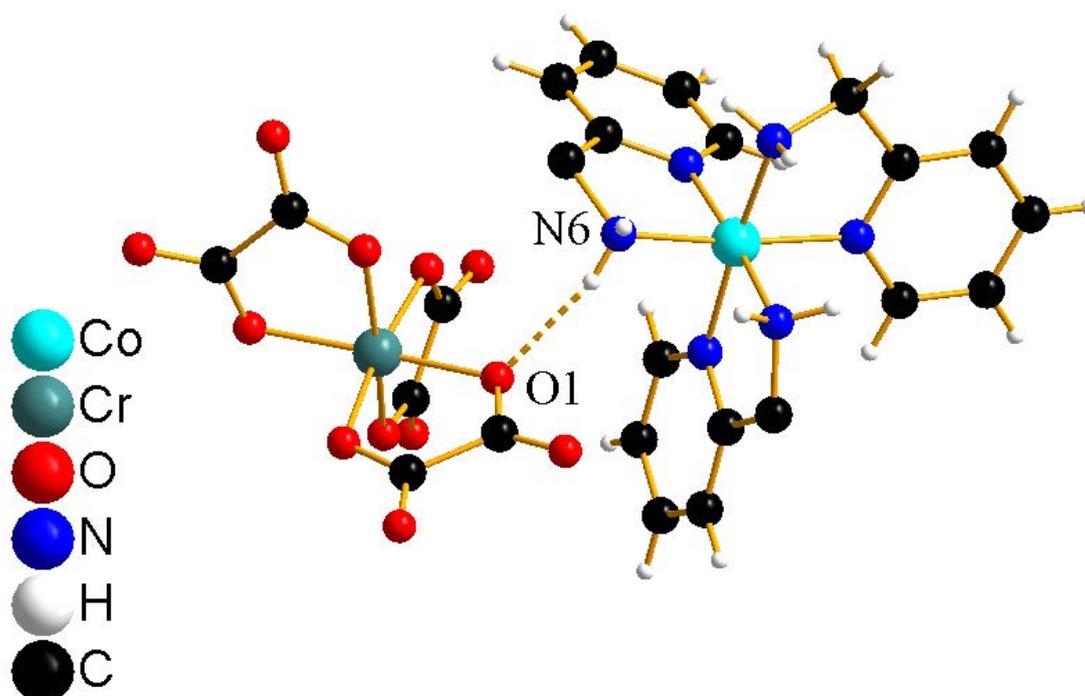
##### **4.2.2.2. Modification de l'architecture du composé suivant l'axe a, pendant le processus de déshydratation -réhydratation**

La comparaison des interactions hydrogène dans la structure du composé mesuré à 298 K (II) et celle du composé déshydraté (III) (tableau III.14) montre que pendant le processus de déshydratation, quelques modifications s'effectuent suivant l'axe **a** dans les feuillets de l'architecture. L'interaction faible C21 - - O10 (3,44 Å) s'affaiblit tandis que les autres interactions se renforcent. Le fait le plus intéressant est l'établissement d'une nouvelle interaction entre l'atome N6 lié à l'ion cobalt et l'atome O1 lié à l'ion chrome (III) (voir figure III.15). Cette dernière est à l'origine de la modification des polyèdres de coordination des deux métaux évoquée plus haut.

**Tableau III. 14** : comparaison des caractéristiques des liaisons hydrogène des structure des composés hydraté (298 K) et déshydraté suivant l'axe a

Atomes donneurs	Atomes récepteurs			
	Hydraté	Distance (Å)	Déshydraté	Distance (Å)
N4 (H4B)	O12 <sup>a</sup>	3,069(2)	O11 <sup>a</sup>	2,837(7)
N4(H4B)	O11 <sup>a</sup>	3,050(2)	O11 <sup>a</sup>	2,904(6)
N6(H6B)	O7 <sup>b</sup>	3,086(3)	O1 <sup>b</sup>	2,918(6)

a)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$     b)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

**Figure III. 15** : Diagramme présentant l'interaction hydrogène formée entre N6 et O1 des deux groupements ioniques pendant le processus de déshydratation.

Ainsi, du fait de la perte du cluster d'eau entre les feuillets de cette architecture et par conséquent l'élimination de toutes les interactions entre ces molécules d'eau et l'anion  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ , l'interaction de ces derniers avec les cations devient plus forte et leur rapprochement entraîne une modification de leur polyèdre de coordination. Ce mécanisme de changement de coloration est très proche de celui qui a été observé dans le composé  $[(\text{ppy})_2\text{Ir}(\text{pam})]\text{X}$  (ppy : phenylpyridine, pam : 2-picolylamine et X :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$ )<sup>32</sup> où le broyage des cristaux entraîne une modification de coloration. La coloration initiale est

restaurée après recristallisation. Ce phénomène a été attribué à la distorsion –relaxation du polyèdre de coordination de l'iridium et engendré par la 2-picolylamine.

La conséquence immédiate du rapprochement des deux ions complexes  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  pendant la déshydratation du complexe catena- $\{\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  est la diminution importante (1,2 Å) de la distance entre les ions métalliques. La plus courte distance entre ces derniers passe en effet de 6,820(2) Å à 5,653(2) Å.

#### 4.2.2.3. Modification de l'architecture du composé suivant l'axe *c*, pendant le processus de déshydratation –réhydratation

La comparaison des interactions hydrogène suivant l'axe *c* dans les structures des états hydraté (298 K) et déshydraté du composé (voir tableau III.15) montre que l'interaction N4 - -O10 se renforce tandis que les autres interactions s'affaiblissent considérablement au point de s'annuler. De nouvelles interactions (N6 et O10 et N6 - -O9) se forment mais ces dernières sont très faibles.

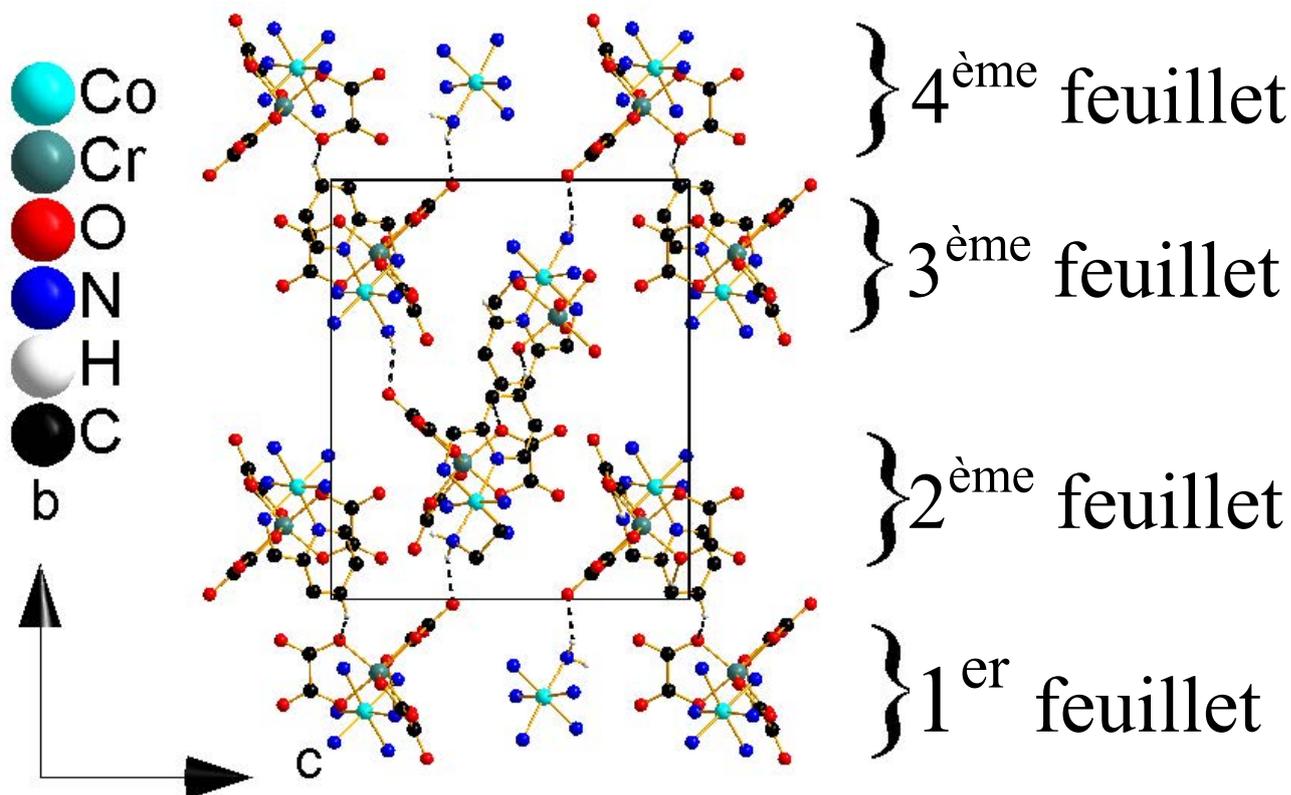
**Tableau III. 15 :** comparaison des caractéristiques des liaisons hydrogène des structure des composés hydraté (298 K) et déshydraté suivant l'axe *c*

Atomes donneurs	Atomes récepteurs			
	Hydraté	Distance (Å)	Déshydraté	Distance (Å)
N4 (H4A)	O10 <sup>c</sup>	2,791(3)	O10 <sup>c</sup>	2,710(6)
N3(H3A)	O9 <sup>c</sup>	2,812(3)	/	/
C21(H21)	O7	3,010(3)	/	/
C7(H7)	O12	3,237(3)	/	/
N6(H6A)			O10 <sup>c</sup>	3,135(5)
N6(H6A)			O9 <sup>c</sup>	3,241(7)

c) *x,y,z-1*

#### 4.2.2.4. Modification de l'architecture du composé suivant l'axe b, pendant le processus de déshydratation -réhydratation

Le composé déshydraté est également bidimensionnel et les couches sont toujours agencées suivant l'axe b comme le montre la figure III.16

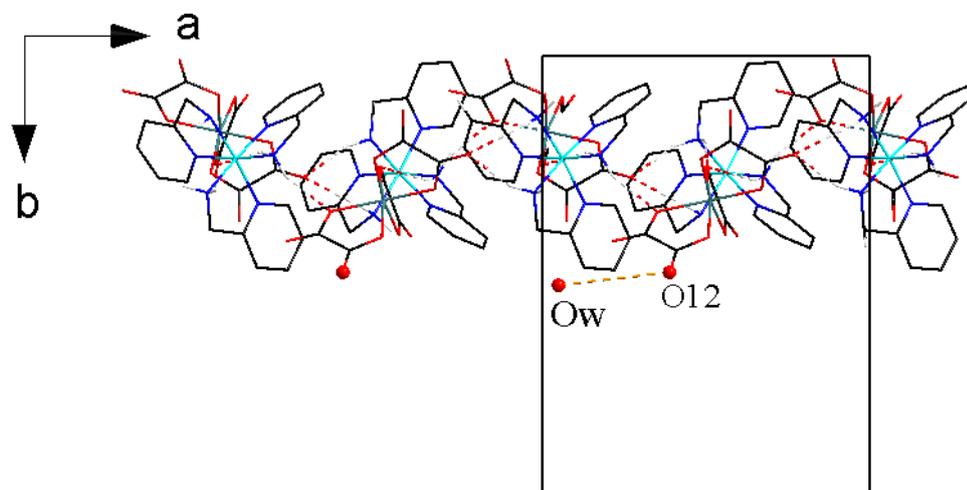


**Figure III. 16 :** Projection dans le plan (100) de l'empilement des couches du composé déshydraté. Les atomes de carbone et d'hydrogène de la 2-picolylamine n'ont pas été représentés pour les raisons de clarté de la figure.

Ces couches sont connectées par les liaisons hydrogène faibles C9- - - O3<sup>d</sup> initialement présentes dans le composé hydraté, et une interaction plus forte se forme pendant le processus : N3 - - - O8<sup>e</sup> (2,774(6) Å). Code de symétrie : d)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$  ; e)  $-x, -y, -z+1$

Ainsi cette interaction forte, empêche la destruction de l'édifice cristallin après le départ des molécules d'eau de l'architecture. Ceci suppose un mouvement antiparallèle des couches pendant le phénomène de déshydratation -réhydratation et la charpente moléculaire qui en résulte ne possède pas de canaux. Ceci est confirmé par la structure du composé qui contient la molécule d'eau résiduelle à 47 %. En effet, cette dernière se trouve dans l'espace

interlamellaire en position (0,04917 ; 052127 ; 0,17257) (voir figure III.17) et l'interaction [N3- -O8 (2,822(10) Å)] dans le composé est légèrement plus faible que celle du composé complètement déshydraté.



**Figure III. 17 :** Diagramme de l'architecture du composé contenant une molécule d'eau (à 47 % résiduelle).

La molécule d'eau résiduelle interagit avec l'atome O12 du complexe. Cette interaction est faible (Ow - -O12 : 4,1753(6) Å) et indique un mouvement ordonné des molécules d'eau dans l'espace interlamellaire pendant le processus de déshydratation car cette interaction est inexistante dans la phase hydratée du composé.

Après réhydratation, la phase initiale est régénérée ; ceci entraîne la rupture de l'interaction forte N3—O8 qui existait entre les couches de ce composé et l'ouverture de l'espace interlamellaire où seront logées les molécules d'eau. Le composé catena - {Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O}(I) (amp = 2-picolyamine, ox = oxalate) est donc un composé poreux flexible qui exhibe une transformation réversible de l'état cristallin à l'état cristallin. A notre connaissance, un tel comportement est bien connu dans les polymères de coordination<sup>33</sup> dont les feuillets sont construits sur des polyanions (qui jouent le rôle de pilier) tels les ions ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> etc, mais est très peu observé dans les composés construits à partir d'interactions faibles. Dans ces derniers, généralement la déshydratation s'accompagne de la destruction de leur édifice cristallin<sup>34-37</sup>. A l'aide de la diffraction de poudre nous avons étudié la stabilité cristalline du composé Catena-{Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O} après plusieurs cycles de processus de déshydratation – réhydratation (respiration).

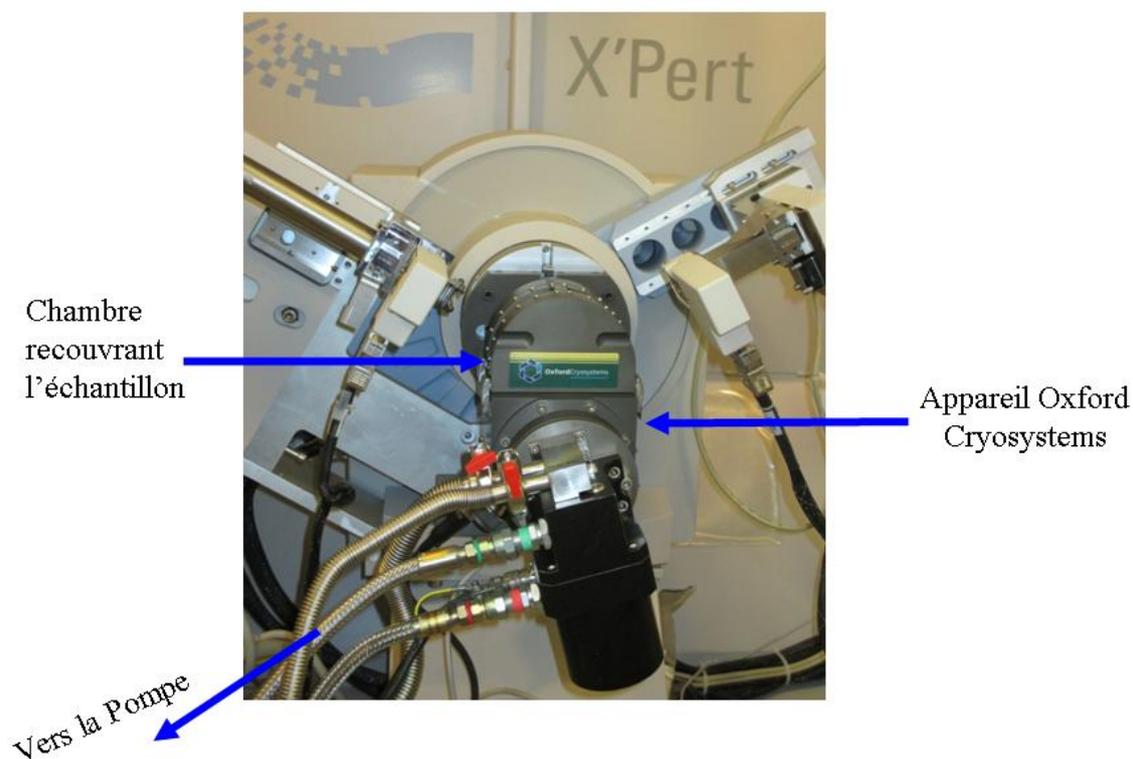
## **5. Etude de la stabilité cristalline du composé catena- {Co(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>}.6H<sub>2</sub>O après plusieurs cycles de respiration : analyse par diffraction de poudre**

Les mesures de diffraction des rayons X sur poudre ont été faites en deux étapes. Dans une première étape, les phases hydratée, déshydratée et réhydratée du composé ont été mesurées dans le but de confirmer la pureté de l'échantillon utilisé et de déterminer les conditions expérimentales nécessaires pour étudier la déshydratation et la réhydratation sur le diffractomètre. Durant la deuxième étape, nous avons exploité ces conditions expérimentales pour effectuer les mesures de diffraction des rayons X sur poudre des phases hydratées et déshydratées pendant plusieurs cycles de respiration. Pour toutes ces mesures, le diffractomètre PANalytical X'Pert PRO, Cu K $\alpha_1$ , avec monochromateur au Germanium (111) a été utilisé.

### **5.1.1. Analyse des phases hydratée, déshydratée et réhydratée du composé Catena- {Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O} à 298 K**

#### **5.1.1.1. Préparation de l'échantillon et protocole de mesure**

Le spectre de chaque phase a été enregistré dans l'intervalle de  $2\theta$  de 5 à 45° pendant près de 16h de temps avec un pas de 0,016° et en gardant les fentes variables. Ainsi, nous avons broyé les cristaux du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$  dans un mortier jusqu'à obtention d'une fine poudre. Nous avons ensuite introduit cette poudre dans un porte échantillon circulaire et nous l'avons légèrement tassée en évitant de créer une orientation préférentielle. Nous avons ensuite ajusté le volume de l'échantillon pour que sa surface soit à la même hauteur que celle du porte-échantillon. Pour mesurer la phase déshydratée, nous avons chauffé ce même échantillon à 35 °C (température maximum de chauffe du diffractomètre utilisé) et créé un vide d'environ  $5.10^{-5}$  mbar autour de lui à l'aide du Cryostat « Oxford Cryosystem » muni d'une pompe, monté sur le diffractomètre. (Voir figure III.18). L'expérience de réhydratation a été faite par ajout d'une goutte d'eau à l'échantillon déshydraté, 5 minutes avant le début de la mesure.



**Figure III. 18:** Schéma du dispositif expérimental utilisé pour effectuer les mesures de diffraction de poudre de la phase déshydratée des cristaux du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$ .

#### 5.1.1.2. Indexation des spectres de diffraction sur poudre des phases initiales, déshydratées et réhydratées.

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des phases initiales, déshydratées et réhydratées du composé catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  enregistrés ont fait l'objet d'un affinement Le Bail. Les paramètres de maille utilisés sont ceux qui ont été obtenus de l'analyse sur monocristal. Les détails de cet affinement sont présentés à l'annexe 13 de ce chapitre et les résultats dans le tableau III.16.

**Tableau III. 16:** Paramètres de maille des phases initiales, déshydratées et réhydratées du composé catena-  $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  obtenus des diagrammes de poudre par affinement Le Bail.

Phases	Mesure	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	V(Å <sup>3</sup> )
Initiale	Analyse sur monocristal	13,2467(7)	18,2864(10)	14,1403(6)	100,017(2)	3373,1(3)
	Analyse sur poudre	13,1739(5)	18,1936(5)	14,0825(6)	100,044(4)	3323,5(2)
	Différence en valeur absolue / Pourcentage(%)	<b>0,0728</b> / <b>0,55</b>	<b>0,0928</b> / <b>0,51</b>	<b>0,0578</b> / <b>0,41</b>	<b>0,0728</b> / <b>0,07</b>	<b>49,6(3)</b> / <b>1,47</b>
Déshy - dratée	Analyse sur monocristal	12,002(3)	16,051(4)	13,853(4)	99,754(6)	2630,0(13)
	Analyse sur poudre	12,0140(5)	16,1100(7)	13,8979(9)	99,714(5)	2651,3(3)
	Différence en valeur absolue / Pourcentage(%)	<b>0,012</b> / <b>0,10</b>	<b>0,059</b> / <b>0,37</b>	<b>0,0449</b> / <b>0,32</b>	<b>0,04(6)</b> / <b>0,04</b>	<b>21,3</b> / <b>0,81</b>
Réhy- dratée	Analyse sur monocristal	13,222(2)	18,324(8)	14,111(6)	100,136(10)	3365(2)
	Analyse sur poudre	13,2086(8)	18,2543(8)	14,0640(6)	100,384(6)	3335,5(4)
	Différence en valeur absolue / Pourcentage(%)	<b>0,0134</b> / <b>0,10</b>	<b>0,0697</b> / <b>0,38</b>	<b>0,047</b> / <b>0,33</b>	<b>0,248(8)</b> / <b>0,25</b>	<b>29(2)</b> / <b>0,86</b>

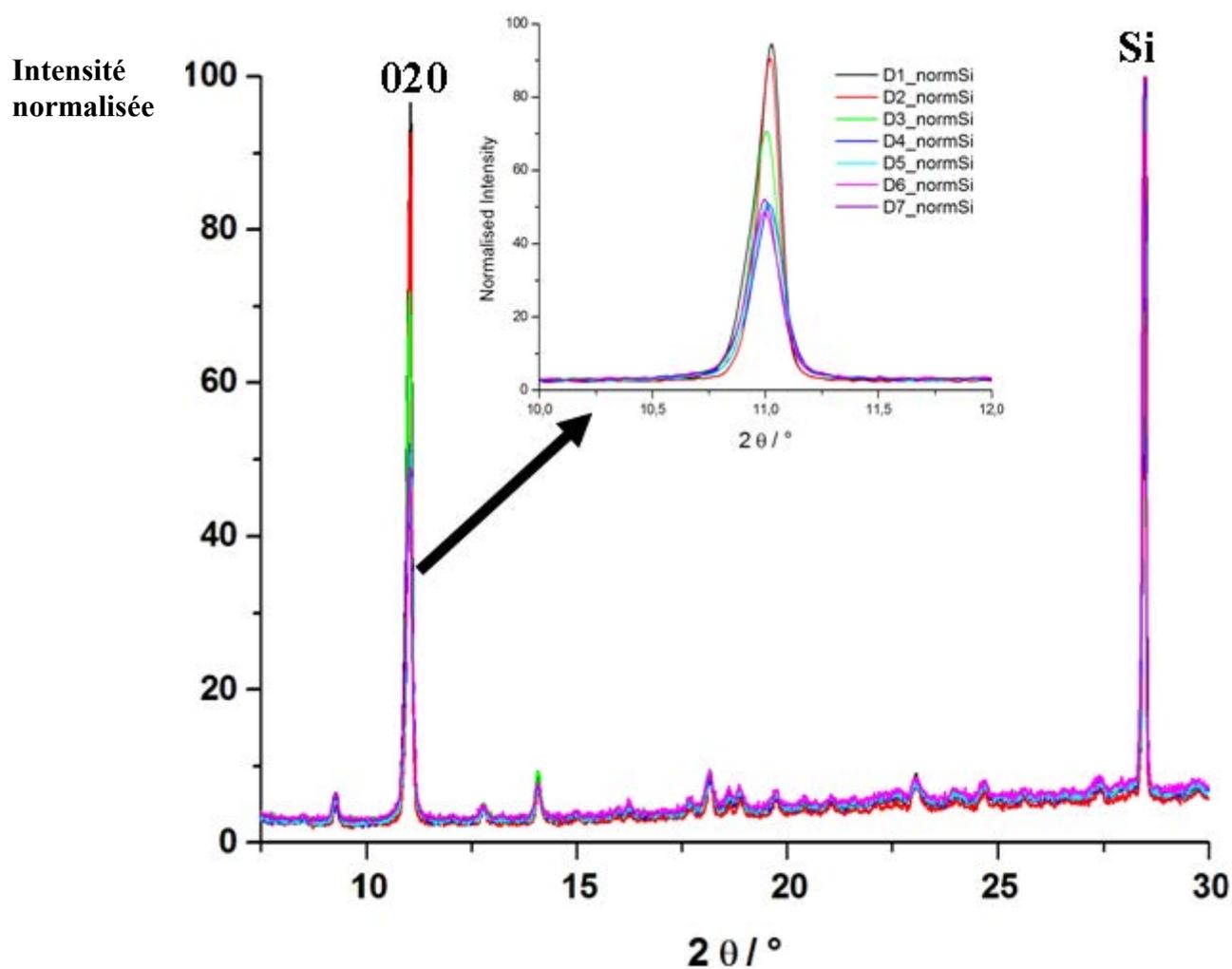
De manière générale une différence de valeurs est observée entre les paramètres de maille obtenus de ces deux analyses. Lorsque le composé est hydraté, la mesure de diffraction sur monocristal donne un volume de maille plus élevé que celle de la diffraction sur poudre. Par contre, lorsque le composé est déshydraté, une observation contraire est faite. Ceci peut être lié au fait que la maille du composé a une propension à se déshydrater ou se réhydrater à l'air ambiant et au fait que la mesure de diffraction sur poudre donne une moyenne des paramètres de maille de tous les cristallites (petits monocristaux).

Ainsi, il ressort de cette expérience que l'échantillon mesuré est bien pur, la déshydratation de ce dernier peut s'effectuer sur le diffractomètre à 35 °C dans une atmosphère où règne un vide d'environ  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar et l'ajout d'une goutte d'eau régénère le composé initial.

### 5.1.2. Etude de la stabilité cristalline des cristaux du composé Catena-



Dans cette expérience, Une pincée de silicium à été ajoutée à l'échantillon pour servir référence de la mesure. Les conditions de déshydratation et réhydratation définies lors de la précédente expérience ont été utilisées. Les spectres enregistrés après chaque cycle de déshydratation –réhydratation montre qu'après sept cycles du processus (voir figure III.19), le composé reste cristallisé et son groupe d'espace ne change pas. En effet, pendant le processus de nouveaux pics n'apparaissent pas sur le diagramme de diffraction. Une observation minutieuse du pic 020 qui est non seulement le pic le plus intense du spectre mais surtout, le pic dont le plan est dans la direction de grande modification de la maille, permet de constater qu'entre le premier et le deuxième cycle, son intensité ne varie pas. Au troisième cycle, elle diminue de 25 % puis au quatrième, de 50 % mais reste constante dans la suite de l'expérience. Par ailleurs, entre le premier et le troisième cycle de respiration, la largeur à mi-hauteur du pic augmente de 30 %, ensuite de 50 % au quatrième et reste constante pendant les autres cycles. Ces diminutions d'intensité et augmentations de la largeur à mi-hauteur sont dues à la fatigue progressive de l'architecture du composé mais la diminution de l'intensité pourrait en partie être également due à une perte de masse pendant l'expérimentation (ajout de l'eau à l'échantillon).



**Figure III. 19** : diagrammes de la phase déshydratée (D) du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3\}.6H_2O$  dans l'intervalle  $0$  à  $30^\circ$  après 1, 2, 3 ... 7 cycles du processus de respiration. (En haut): pic de la réflexion 020 et (en bas) diagramme intégral du composé.

## 6. Conclusion

Les cristaux du composé catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  bien que construits par les liaisons hydrogène sont capables d'effectuer une transformation réversible de monocristal à monocristal dans un processus de déshydratation –réhydratation. Dans ce processus, les cristaux changent de couleur de marron (phase hydraté) à vert (phase déshydraté). De plus ces cristaux peuvent effectuer plusieurs cycles de déshydratation-réhydratation sans trop vieillir. Ces derniers pourraient donc être utilisés dans plusieurs domaines tels que la commutation, la détection de l'humidité grâce à sa capacité à varier de couleur en fonction de son état. Les analyses d'adsorption des petites molécules ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  etc), des polluants, et l'utilisation de ces cristaux comme matrice des petites molécules organiques pour des applications électroniques pourraient être envisagées en perspectives de ce travail. De même, des études de la densité électronique expérimentale des monocristaux de ce composé feront l'objet de nos travaux futurs en parallèle aux calculs théoriques, pour mieux appréhender l'interaction hôte – invité dans ce composé. En effet, la phase déshydratée qui réabsorbe les molécules d'eau est non poreuse et le processus nécessite l'ouverture de l'espace interlamellaire pour le passage des molécules d'eau. La littérature indique que l'adsorption sélective des molécules dans ce type de composé se fait dans des conditions particulières (température, pression, quantité de l'adsorbat etc.). Ceci à travers un mécanisme d'ouverture de l'espace entre les feuillets (« gate mechanism »).

## 7. Références bibliographiques

- 1) Allen, F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: A quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- 2) Bailar, J. C. & Jones, E. M. (1939). Synthesis of tris(oxalato)metalate(III) ions. *Inorg. Synth.* **1**, 35 -38.
- 3) Bruker (2007). APEX 2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 4) J. C. Speakman (1965) The Renninger Effect - An example and its implication. *Acta Cryst.* (1965). **18**, 570-571.
- 5) Sayre D. (1952). The squaring method: a new method for phase determination. *Acta Cryst.*, **5**, 60-65.
- 6) Infantes, L. & Motherwell, S. (2002). Water cluster in organic crystal. *CrystEngComm*, **4**(75) 454 – 461.
- 7) Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta Cryst.* **B46**, 256-262.
- 8) Shi, Q., Kais, S. & Francisco, J. S. (2005). Graph theory for fused cubic clusters of water dodecamer. *J. Phys. Chem.* **A109**, 12036 – 12045.
- 9) Maheshwary, S., Patel, N., Sathyamurthy, N., Kulkarni, A. D. & Gadre, S. R. (2001). Structure and Stability of Water Clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n ) 8-20: An Ab Initio Investigation. *J. Phys. Chem.* **A105**, 10525–10537.
- 10) Dai, F., He, H. & Sun, D. (2008). *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14064 – 14065. A Metal-Organic Nanotube Exhibiting Reversible Adsorption of (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>.
- 11) Li, X., Xu, X., Yuan, D., & Weng, X. (2012). Hexagonal prismatic dodecameric water cluster: a building unit of the five-fold interpenetrating six-connected supramolecular network. *Chem. Commun.* **48**, 9014 – 9016.
- 12) Wang, X., Lin, H., Mu, B., Tian, A. & Liu, G. (2010). Encapsulation of discrete (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> clusters in a 3D three-fold interpenetrating metal-organic framework host with (3,4)-connected topology. *Dalton Trans.* **39**, 6187 – 6187.
- 13) Gu, J. – Z., Long, J., Xiao-Long, Feng, X.-L., Min-Yu, Tan, M.-Y. & Lu, T.-B. (2008). The Structure of 2D Water Sheets consisting of dodecameric Water Rings. *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry* **1**, 28 – 31.
- 14) Song, H. H. & Ma, B.Q. (2007). A well-resolved discrete dodecameric water cluster in a metal–organic complex. *CrystEngComm* **9**, 625 – 627.

- 15) Ghosh, S. K. & Bharadwaj, P. K. (2004). A Dodecameric Water Cluster Built around a Cyclic Quasiplanar Hexameric Core in an Organic Supramolecular Complex of a Cryptand. *Angew. Chem., Int. Ed.* **43**, 3577 – 3580.
- 16) Neogi, S., Savitha, G. & Bharadwaj, P. K. (2004). Structure of discrete (H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> clusters present in the cavity of polymeric interlinked metallocycles of Nd(III) or Gd(III) and a poland ligand. *Inorg. Chem.* **43**, 3771 – 3773.
- 17) Fu, F., Wu, Y., Gao, Z., Li, D. & Tang, L. (2010). A Novel Self-assembled Dodecameric Water Cluster Stabilized by a Citrate-Bridged Copper(II) Compound. *Chin. J. Chem.* **28**, 943 – 949.
- 18) Tseng, T.-W., Luo, T.-T. & Lu, K.-H. (2014). Impeller-like dodecameric water clusters in metal–organic nanotubes. *CrystEngComm*, **16**, 5516 - 5519.
- 19) ORTEP Drawing –University of Nebraska-lincoln. [http://ncmn.unl.edu/crystal/ortep\\_drawing.shtml](http://ncmn.unl.edu/crystal/ortep_drawing.shtml).
- 20) Brandenburg, K. (1999). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- 21) Porcher, F. (1998). Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés. Thèse PhD. Université de Lorraine (France).
- 22) Gleuckauf, E. and J.I. Coates, “The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and the Effectiveness of Separation,” *J. Chem. Soc.*, 1315–1321 (1947).
- 23) Chagger, H. K., Ndaji, F. E., Sykes, M. L. & Thomas, K. M. (1995). Kinetics of adsorption and diffusional characteristics of carbon molecular sieves. *Carbon* **33**, 1405-1411.
- 24) Fletcher, A. J., Cussen, E. J., Bradshaw, D., Rosseinsky, M. J. & Thomas, K. M. (2004) Adsorption of Gases and Vapors on Nanoporous Ni<sub>2</sub>(4,4-Bipyridine)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Metal-Organic Framework Materials Templated with Methanol and Ethanol: Structural Effects in Adsorption Kinetics. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9750-9759.
- 25) Rezk, A., Al-Dadah, R., Mahmoud, S., Elsayed, A. (2012) Characterisation of metal organic frameworks for adsorption cooling. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **55** 7366–7374.
- 26) Bell, J. G., Zhao, X., Uygur, Y. & Thomas, K. M. (2011) Adsorption of chloroaromatic models for dioxins on porous carbons: the influence of adsorbate structure and surface functional groups on surface interactions and adsorption kinetics. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2776–2789.

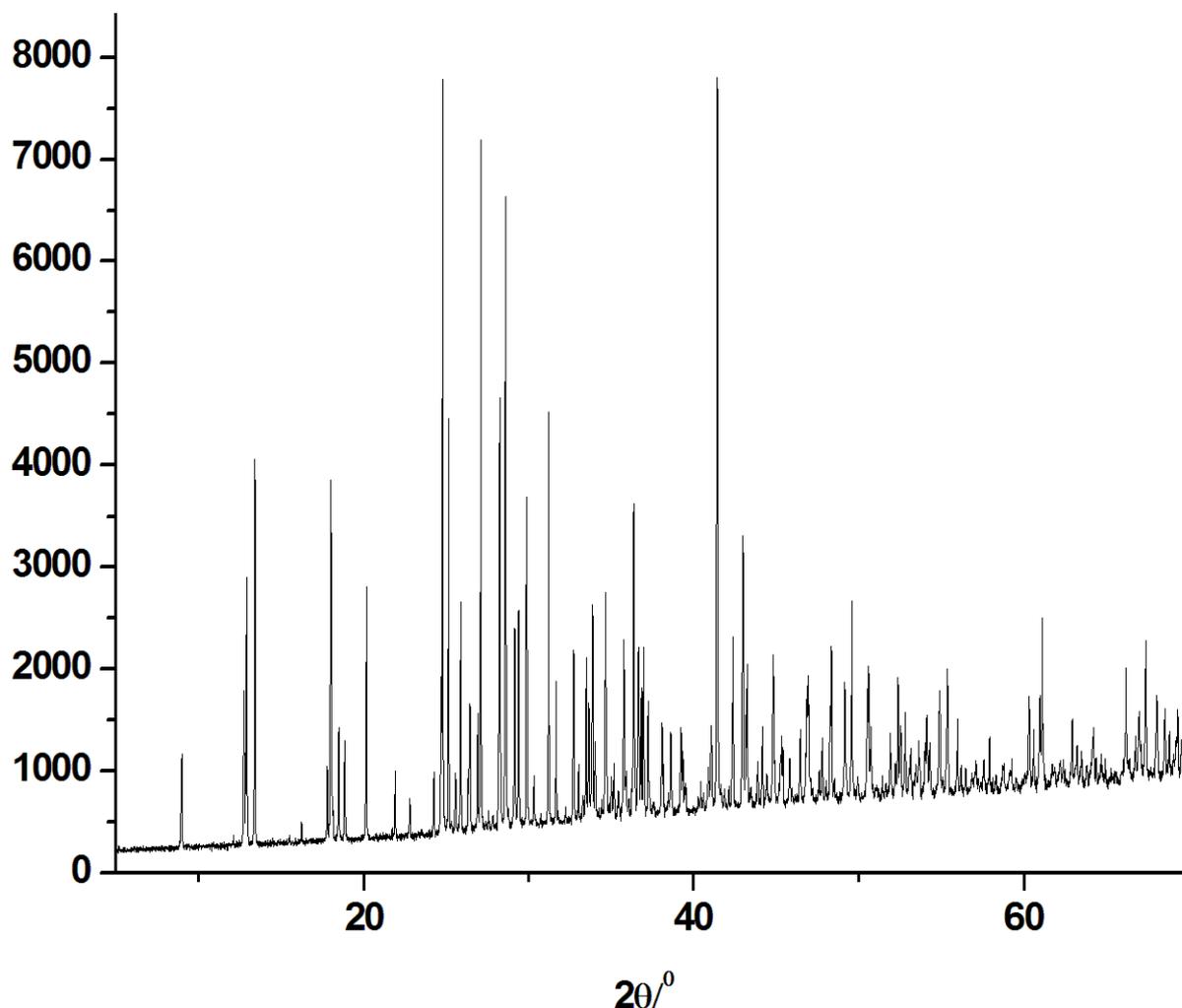
- 27) Gurgel, J.M., Andrade, L.S., Couto, P.P.S. (2001) Apparent diffusivity of water in silica gel and NaX zeolite pellets, *High Temp. High Press.* 33 435–439.
- 28) Berenguer-Murcia, A., Fletcher, A.J., Garcia-Martinez, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Thomas, K.M. (2003). Probe molecule kinetic studies of adsorption on MCM-41, *J. Phys. Chem. B* 107 1012–1020.
- 29) Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & Van de Streek, J. (2006) Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Cryst.* **39**, 453-457.
- 30) Yager, T. D.; Eaton, G. R. Allowed and forbidden d-d transitions in  $\text{Cr}(\text{oxalate})_3^{3-}$ . *J. Chem. Educ.* **1979**, 56, 635.
- 31) Ndahi, N.P. and Yarima, M.M. (2010). Mixed-ligand cobalt(III) complexes with 1,2 cyclohexanedione dioxime (cdoh2) as the primary ligand. *Bulletin of Pure and Applied Sciences.* **29C**, 57-61.
- 32) Bowmaker, G. A. Di Nicola, C., Pettinari, C., Skelton, B. W., Somers, N. & White, A. H. Mechanochemical synthesis in copper (II) halide/pyridine systems: single crystal X-ray diffraction and IR spectroscopic studies. *Dalton Trans.*, 2011, 40, 5102-5115.
- 33) Kajiro, H., Kondo, A., Kaneko K. & Kanoh, H. (2010). Flexible Two-Dimensional Square-Grid Coordination Polymers: Structures and Functions. *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 3803-3845.
- 34) Mehlana, G., Ramon, G. & Bourne, S. A. Alcohol responsive 2D coordination network of 3-(4-pyridyl)benzoate and Zinc(II). *Z. Kristallogr.* / DOI 10.1524/zkri.2013.1607.
- 35) Pirochom, J., Wannarit, N., Boonmak, J., Chainok, K., Pakawatchai, C., Youngme, S. (2014) *Inorg. Chem. Commun.* **44**, 111–113.
- 36) MasPOCH, D., Ruiz-Molina, D., Wurst, K., Domingo, N., Cavallini, M., Biscarini, F., Tejada, J., Rovira, C. & Veciana, J. A nanoporous molecular magnet with reversible solvent-induced mechanical and magnetic properties. *Nat. Mater.* **2**, 190-195.
- 37) Edgar, M., Mitchell, R., Slawin, A. M. Z., Lightfoot, P. & Wright, P. A. (2001). *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 23, 5168-5175.

## 8. Annexes du chapitre 3

**Annexe 1 : Vérification de la nature et de la pureté de l'échantillon du potassium tris(oxalato)chromate(III) ( $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ) synthétisé dans ce travail et utilisé comme réactif.**

Une mesure de diffraction des rayons X sur poudre a été faite sur un grand volume de poudre du composé synthétisé. Le spectre de poudre enregistré est donné par la figure ci- dessous.

**Intensité**



### **Stratégie et résultat de l'indexation du diagramme de poudre de ce composé**

L'indexation de ce spectre a été faite à l'aide du programme TREOR implémenté dans le logiciel STOE. La démarche qui a été mise en œuvre est la suivante :

1. Recherche des positions des différents pics du spectre expérimental
2. Soustraction du fond continu de ce spectre

3. Détermination d'un spectre simulé à partir des positions des différents pics enregistrés et en utilisant la fonction Pseudo-Voigt élémentaire
4. Mise à l'échelle des deux diagrammes (expérimental et simulé)
5. Ajustement du diffractogramme expérimental par le diffractogramme simulé avec la méthode des moindres carrés en utilisant les paramètres de maille de  $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  obtenus à la Cambridge Structural Database (CSD).

### Résultats de l'indexation du spectre de ce composé

N	2Th[obs]	h	k	l	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	8.942	0	2	0	8.945	-0.0029	10.9	9.8808	9.8777
2	12.672	0	2	1	12.675	-0.0027	19.3	6.9798	6.9783
3	12.842	1	1	0	12.841	0.0017	33.3	6.8877	6.8886
4	13.345	-1	1	1	13.340	0.0053	47.7	6.6294	6.6320
5	16.174	0	3	1	16.173	0.0012	2.7	5.4757	5.4761
6	17.726	1	1	1	17.721	0.0051	9.5	4.9996	5.0010
7	17.960	0	4	0	17.946	0.0140	45.3	4.9350	4.9388
		0	0	2	17.978	-0.0185			4.9300
8	18.073	1	3	0	18.072	0.0012	3.7	4.9042	4.9046
9	18.433	-1	3	1	18.433	-0.0001	14.2	4.8094	4.8093
10	18.793	-1	1	2	18.803	-0.0097	12.3	4.7180	4.7156
11	20.106	0	4	1	20.092	0.0139	32.4	4.4128	4.4158
		0	2	2	20.114	-0.0080			4.4111
12	21.847	1	3	1	21.840	0.0067	8.0	4.0650	4.0662
13	22.737	-1	3	2	22.734	0.0031	4.7	3.9077	3.9083
14	24.199	2	0	0	24.199	0.0004	8.1	3.6749	3.6750
15	24.657	1	0	2	24.669	-0.0114	15.9	3.6077	3.6060
16	24.740	-2	2	1	24.738	0.0015	99.1	3.5958	3.5960
17	25.086	1	1	2	25.083	0.0035	53.7	3.5469	3.5474
18	25.511	0	4	2	25.508	0.0028	7.7	3.4888	3.4892
19	25.838	-1	5	1	25.837	0.0012	29.9	3.4454	3.4456
		2	2	0	25.846	-0.0087			3.4443
20	26.296	1	2	2	26.289	0.0070	6.5	3.3865	3.3874
21	26.383	-1	1	3	26.384	-0.0013	16.8	3.3754	3.3753
22	26.865	-2	2	2	26.865	-0.0001	14.5	3.3160	3.3160
23	27.059	0	6	0	27.060	-0.0009	93.4	3.2927	3.2926
24	27.538	-1	2	3	27.537	0.0009	2.0	3.2364	3.2365
25	27.775	2	3	0	27.778	-0.0024	1.4	3.2093	3.2091
26	28.193	1	3	2	28.192	0.0010	52.5	3.1627	3.1629
27	28.562	0	6	1	28.559	0.0032	80.5	3.1227	3.1230
28	29.113	-1	5	2	29.114	-0.0004	27.0	3.0648	3.0648
29	29.353	-2	4	1	29.339	0.0139	27.9	3.0404	3.0418
		-1	3	3	29.366	-0.0131			3.0390
30	29.840	2	2	1	29.855	-0.0147	42.3	2.9918	2.9904
31	30.295	2	4	0	30.291	0.0048	6.0	2.9478	2.9483
32	31.169	-2	4	2	31.175	-0.0063	51.5	2.8672	2.8666
33	31.625	-2	2	3	31.624	0.0017	17.3	2.8269	2.8270
34	32.688	0	6	2	32.679	0.0084	22.0	2.7374	2.7381
		0	4	3	32.702	-0.0148			2.7362
35	32.983	0	7	1	32.987	-0.0038	7.4	2.7135	2.7132
36	33.250	-2	3	3	33.248	0.0016	2.9	2.6924	2.6925
		2	5	0	33.268	-0.0188			2.6909
37	33.443	1	1	3	33.444	-0.0002	20.2	2.6772	2.6772
38	33.618	1	5	2	33.621	-0.0026	14.8	2.6637	2.6635

39	33.823	2	4	1	33.819	0.0040	27.3	2.6481	2.6484
40	34.002	1	7	0	34.000	0.0022	9.4	2.6345	2.6346
41	34.384	1	2	3	34.380	0.0036	1.9	2.6061	2.6064
42	34.630	-1	5	3	34.628	0.0020	25.9	2.5881	2.5883
43	34.854	-1	1	4	34.853	0.0008	1.0	2.5720	2.5721
44	34.983	2	1	2	34.983	0.0007	4.8	2.5628	2.5629
45	35.139	-3	1	1	35.140	-0.0010	6.4	2.5518	2.5517
46	35.423	-2	4	3	35.411	0.0124	3.0	2.5320	2.5329
		-3	0	2	35.426	-0.0027			2.5318
47	35.724	-3	1	2	35.725	-0.0011	22.6	2.5114	2.5113
48	35.872	2	2	2	35.884	-0.0124	4.9	2.5014	2.5005
49	36.232	1	7	1	36.235	-0.0038	4.4	2.4773	2.4771
50	36.349	0	8	0	36.352	-0.0025	40.7	2.4696	2.4694
51	36.620	-3	2	2	36.611	0.0096	20.3	2.4519	2.4525
		2	6	0	36.615	0.0056			2.4523
52	36.803	-1	7	2	36.805	-0.0022	15.4	2.4402	2.4400
53	36.931	1	6	2	36.939	-0.0089	21.1	2.4320	2.4315
		3	1	0	36.941	-0.0110			2.4313
54	37.220	-1	3	4	37.222	-0.0028	11.9	2.4138	2.4136
55	38.045	-2	5	3	38.033	0.0117	12.1	2.3633	2.3640
		-3	3	2	38.047	-0.0025			2.3632
56	38.143	-2	2	4	38.137	0.0051	5.7	2.3575	2.3578
57	38.429	1	8	0	38.425	0.0042	2.0	2.3406	2.3408
58	38.598	-3	1	3	38.602	-0.0046	10.1	2.3307	2.3305
		-1	8	1	38.606	-0.0085			2.3302
59	39.209	-1	4	4	39.194	0.0147	10.4	2.2958	2.2966
		3	3	0	39.202	0.0069			2.2962
60	39.318	2	4	2	39.311	0.0064	7.1	2.2897	2.2901
61	40.864	3	1	1	40.857	0.0065	4.9	2.2066	2.2069
		0	4	4	40.884	-0.0198			2.2055
62	41.043	-2	6	3	41.044	-0.0010	10.4	2.1974	2.1973
63	41.414	-2	4	4	41.406	0.0075	100.0	2.1785	2.1789
		-1	7	3	41.420	-0.0067			2.1782
64	42.366	-3	5	2	42.367	-0.0009	21.1	2.1318	2.1317
		1	1	4	42.375	-0.0095			2.1313
65	42.955	3	3	1	42.944	0.0104	33.4	2.1039	2.1044
		1	9	0	42.968	-0.0133			2.1032

Average delta(2Theta) = 0.004

Maximum delta(2Theta) = 0.015 ( peak 30 ) = 3.6 \* average

Figure of Merit F(30) = 113.7 ( 0.004, 62 )

Le facteur de Smith et Snyder sur la 30<sup>ème</sup> réflexion ( $F_N=113,7$ ) est élevé et la valeur moyenne (faible : 0,004) des différences entre les valeurs calculées (cal) et expérimentales (obs) de 2théta, témoignent de la pureté de cet échantillon.

## Annexe 2 : Stratégie de mesure des différentes phases du composé Catena- {Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O}

### 1. Cas de la phase initiale (mesure à 100 K)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	2θ/°	ω/°	φ/°	χ/°	Pas de mesure (pdm)/°	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	ω	35,038	0,00	-106,64	146,99	52,77	0,50	211	15,00
2	ω	35,038	0,00	-102,72	-84,73	45,83	0,50	203	15,00
3	ω	35,038	0,00	-97,90	-15,29	35,83	0,50	192	15,00
4	ω	35,038	0,00	-101,50	68,26	43,07	0,50	201	15,00
5	ω	35,038	0,00	-1,74	-222,50	-53,59	0,50	218	15,00
6	ω	35,038	0,00	0,42	-124,41	-47,12	0,50	206	15,00

### 2. Cas de la phase initiale (mesure à 298 K)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	2θ/°	ω/°	φ/°	χ/°	Pas de mesure (pdm)/°	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	φ	39,963	11,75	3,48	-161,50	-23,00	0,50	391	30,00
2	φ	39,963	11,75	3,25	-251,50	23,00	0,50	721	30,00
3	φ	39,963	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	720	30,00
4	φ	39,963	10,00	0,00	0,00	70,00	0,50	360	30,00

### 3. Cas de la phase déshydratée (373 K)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	2θ/°	ω/°	φ/°	χ/°	Pas de mesure (pdm)/°	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	ω	49,519	-23,63	-145,00	80,00	57,56	1,00	131	40,00
2	ω	49,519	-23,73	-35,00	-267,81	-55,00	1,00	80	40,00
3	ω	49,519	-23,63	-145,00	-180,00	57,56	1,00	131	40,00
4	ω	49,519	-23,63	-145,00	-85,00	57,56	1,00	131	40,00
5	ω	49,519	-23,63	-145,00	-150,00	57,56	1,00	131	40,00
6	ω	49,519	-23,63	-145,00	145,00	57,56	1,00	131	40,00
7	ω	49,519	-23,63	-145,00	-50,00	57,56	1,00	131	40,00
8	ω	49,519	-23,63	-145,00	0,00	57,56	1,00	131	40,00
9	ω	49,519	-23,63	-145,00	90,00	57,56	1,00	131	40,00
10	ω	49,519	-23,63	-145,00	180,00	57,56	1,00	131	40,00
11	ω	49,519	-23,63	-145,00	270,00	57,56	1,00	131	40,00

### 4. Cas de la phase partiellement déshydratée (298 K)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	2θ/°	ω/°	φ/°	χ/°	Pas de mesure (pdm)/°	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	φ	49,736	10,00	20,00	0,00	0,00	1,00	360	30,00

### 5. Cas de la phase réhydratée (298 K)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\varphi/^\circ$	$\chi/^\circ$	Pas de mesure (pdm) $^\circ$	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	$\varphi$	49,565	12,14	14,77	243,14	23,00	1,00	315	40,00
2	$\varphi$	49,565	12,14	-2,86	-163,14	23,00	1,00	260	40,00

### Annexe 3

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé Catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  à 100 K. Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

#### Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé

1. Localisation des positions des ions chrome(III) et du cobalt(III) avec les méthodes directes à l'aide du Logiciel SIR92 implémenté dans Wingx.
2. Localisation progressive des atomes de carbone, azote et oxygène par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97 implémenté dans Wingx.
3. Ajout par calculs des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de la molécule de la 2-picolylamine
4. Affinement des facteurs d'agitation thermique de tous les atomes
5. Localisation par Fourier différence des deux atomes d'hydrogène du groupement amino de chaque molécule de la 2-picolylamine et des atomes d'hydrogène des molécules d'eau.
6. Ajout des contraintes sur les distances Ow-H ( $0,96 \pm 0,02$ ) Å et sur l'angle H-O1w-H ( $d_{\text{(H-H)}} = 1,52 \pm 0,04$ ) Å soit, H-O1w-H  $\approx 100^\circ$
7. Attribution des paramètres de déplacement isotrope des atomes d'hydrogène selon les critères suivants :  $U_{iso}^H = 1,2U_{eq}^C$  ;  $U_{iso}^H = 1,2U_{eq}^N$  ;  $U_{iso}^{Hw} = 1,5U_{eq}^{Ow}$  .
8. Elimination des réflexions 0 15 6 ; 0 8 0 ; 9 0 3 ; -1 6 7 mal mesurées car cachées par le beamstop

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Co	2219(1)	2112(1)	4175(1)	12(1)
Cr	2004(1)	1486(1)	8962(1)	12(1)
O(3)	1515(1)	928(1)	9987(1)	17(1)
O(11)	4997(1)	1193(1)	8963(1)	21(1)
O(6)	2680(1)	2088(1)	8073(1)	15(1)
O(12)	4235(1)	2294(1)	7681(1)	21(1)
O(2)	1507(1)	737(1)	7995(1)	18(1)
O(4)	2299(1)	2239(1)	9974(1)	20(1)
O(1)	650(1)	1920(1)	8559(1)	18(1)
O(5)	3397(1)	1034(1)	9264(1)	17(1)
N(4)	1545(1)	2790(1)	3206(1)	14(1)
N(5)	2873(1)	2997(1)	4758(1)	14(1)
O(10)	2141(1)	2449(1)	11484(1)	43(1)
O(7)	-875(1)	1649(1)	7712(1)	24(1)
O(8)	56(1)	429(1)	7004(1)	36(1)
N(1)	2968(1)	1426(1)	5112(1)	14(1)
N(6)	3404(1)	1973(1)	3525(1)	16(1)
N(3)	1496(1)	1276(1)	3511(1)	16(1)
N(2)	1051(1)	2172(1)	4838(1)	15(1)
O(9)	1370(1)	1003(1)	11529(1)	29(1)
C(12)	2050(1)	3529(1)	3266(1)	15(1)
C(1)	3653(1)	1971(1)	8130(1)	14(1)
C(11)	2747(1)	3609(1)	4204(1)	15(1)
C(14)	3166(2)	557(1)	6406(1)	21(1)
C(7)	3471(1)	3035(1)	5630(1)	19(1)
C(2)	4079(1)	1349(1)	8843(1)	15(1)
C(17)	3955(1)	1310(1)	5007(1)	17(1)
C(19)	972(2)	2607(1)	5596(1)	20(1)
C(10)	3254(2)	4266(1)	4486(1)	20(1)
C(22)	-585(2)	1639(1)	4948(2)	26(1)
C(3)	2048(1)	2050(1)	10777(1)	22(1)
C(6)	41(1)	1516(1)	7981(1)	17(1)
C(24)	399(1)	1276(1)	3631(2)	23(1)

---

C(9)	3892(2)	4296(1)	5362(1)	23(1)
C(16)	4580(1)	821(1)	5596(1)	21(1)
C(18)	4316(1)	1757(1)	4235(1)	18(1)
C(13)	2581(1)	1053(1)	5800(1)	17(1)
C(15)	4184(2)	440(1)	6299(1)	23(1)
C(8)	3985(2)	3674(1)	5945(1)	23(1)
C(4)	1603(1)	1260(1)	10795(1)	19(1)
C(21)	-655(2)	2072(1)	5732(1)	27(1)
C(23)	279(1)	1700(1)	4510(1)	18(1)
C(5)	550(2)	824(1)	7611(1)	20(1)
C(20)	127(2)	2565(1)	6059(1)	25(1)
O(1W)	3487(1)	-642(1)	8600(1)	37(1)
O(2W)	4346(1)	281(1)	10969(1)	26(1)
O(5W)	1887(1)	3851(1)	9972(1)	30(1)
O(6W)	2190(3)	3655(1)	8131(2)	79(1)
O(4W)	2879(1)	4749(1)	11410(1)	26(1)
O(3W)	3605(1)	520(1)	2730(1)	27(1)

---

**Annexe 4 : Valeurs des distances et angles dans les polyèdres de coordination de l'ion chrome(III) et de l'ion cobalt(III) dans le composé Catena -{Co(amp)<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O} à 100 K.**

<b>Co-N(1)</b>	1,9601(2)	<b>Cr-O(1)</b>	1,9483(2)
<b>Co-N(2)</b>	1,9339(2)	<b>Cr-O(2)</b>	1,9607(2)
<b>Co-N(3)</b>	1,9425(2)	<b>Cr-O(3)</b>	1,9619(2)
<b>Co-N(4)</b>	1,9451(2)	<b>Cr-O(4)</b>	1,9678(2)
<b>Co-N(5)</b>	1,9358(2)	<b>Cr-O(5)</b>	1,9820(2)
<b>Co-N(6)</b>	1,9574(2)	<b>Cr-O(6)</b>	1,9934(2)
<b>N(2)-Co-N(5)</b>	94,62(6)	<b>O(1)-Cr-O(2)</b>	83,44(6)
<b>N(2)-Co-N(3)</b>	84,99(6)	<b>O(1)-Cr-O(3)</b>	91,56(6)
<b>N(5)-Co-N(3)</b>	175,20(6)	<b>O(2)-Cr-O(3)</b>	92,95(6)
<b>N(2)-Co-N(4)</b>	89,96(6)	<b>O(1)-Cr-O(4)</b>	90,06(6)
<b>N(5)-Co-N(4)</b>	84,48(6)	<b>O(2)-Cr-O(4)</b>	171,77(6)
<b>N(3)-Co-N(4)</b>	90,73(6)	<b>O(3)-Cr-O(4)</b>	82,16(6)
<b>N(2)-Co-N(6)</b>	175,80(6)	<b>O(1)-Cr-O(6)</b>	94,59(5)
<b>N(5)-Co-N(6)</b>	88,40(6)	<b>O(2)-Cr-O(6)</b>	93,81(5)
<b>N(3)-Co-N(6)</b>	92,24(6)	<b>O(3)-Cr-O(6)</b>	171,34(6)
<b>N(4)-Co-N(6)</b>	93,23(6)	<b>O(4)-Cr-O(6)</b>	91,72(5)
<b>N(2)-Co-N(1)</b>	93,42(6)	<b>O(1)-Cr-O(5)</b>	175,45(5)
<b>N(5)-Co-N(1)</b>	95,17(6)	<b>O(2)-Cr-O(5)</b>	93,42(6)
<b>N(3)-Co-N(1)</b>	89,64(6)	<b>O(3)-Cr-O(5)</b>	91,90(5)
<b>N(4)-Co-N(1)</b>	176,61(6)	<b>O(4)-Cr-O(5)</b>	93,35(6)
<b>N(6)-Co-N(1)</b>	83,39(6)	<b>O(6)-Cr-O(5)</b>	82,31(5)

**Annexe 5 : Nomenclature des interactions hydrogène entre les molécules d'eau du cluster et celles qui se forment entre ce dernier et les ions  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  dans un feuillet de l'architecture du composé Catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ .**

Motifs	Atomes accepteurs et donneurs impliqués dans le motif
$R_{10}^9(24)$	$\text{O}2\text{w}^{\text{ii}}, \text{O}1\text{w}^{\text{vi}}, \text{O}6\text{w}, \text{O}5\text{w}, \text{O}4\text{w}, \text{O}3\text{w}^{\text{vi}}, \text{O}2\text{w}^{\text{xi}}, \text{O}1\text{w}^{\text{ix}}, \text{O}6\text{w}^{\text{x}}, \text{O}5\text{w}^{\text{x}}, \text{O}4\text{w}^{\text{x}}, \text{O}3\text{w}^{\text{ix}}$
$R_3^4(12)$	$\text{O}1\text{w}, \text{O}5, \text{O}2\text{w}, \text{O}1\text{w}^{\text{xii}}, \text{O}5^{\text{xii}}, \text{O}2\text{w}^{\text{xii}}$

**Annexe 6**

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé Catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  à 298 K. Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé**

La structure de ce composé a été résolue et affinée à partir de celle qui a été obtenue à 100 K.

La procédure que nous avons mise en œuvre est la suivante :

1. Affinement des coordonnées de tous les atomes lourds (atomes excepté les atomes d'hydrogène) à partir des coordonnées des atomes dans de la structure obtenue à 100 K
2. Affinement de l'agitation thermique de tous ces atomes

Les étapes 3 à 7 sont identiques à celles de la détermination structurale faite à l'annexe 3.

Enfin, les réflexions 6 0 0, 0 3 1, -2 1 1, 1 5 0 mal mesurées car cachées par le beamstop ont été éliminées.

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Co	2287(1)	2173(1)	4151(1)	27(1)
Cr	2056(1)	1502(1)	8940(1)	29(1)
O(3)	1591(1)	978(1)	9998(1)	43(1)
O(11)	5024(1)	1206(1)	8934(1)	51(1)
O(6)	2711(1)	2077(1)	8026(1)	37(1)
O(12)	4251(1)	2284(1)	7637(1)	52(1)
O(2)	1611(1)	711(1)	8029(1)	43(1)
O(4)	2307(1)	2286(1)	9905(1)	47(1)
O(1)	681(1)	1875(1)	8481(1)	44(1)
O(5)	3459(1)	1091(1)	9287(1)	39(1)
N(4)	1591(1)	2838(1)	3172(1)	32(1)
N(5)	2944(1)	3051(1)	4724(1)	32(1)
O(10)	2111(2)	2546(2)	11381(2)	93(1)
O(7)	-814(1)	1538(1)	7653(1)	65(1)
O(8)	185(2)	317(1)	7094(2)	103(1)
N(1)	3054(1)	1496(1)	5084(1)	33(1)
N(6)	3453(1)	2036(1)	3485(1)	37(1)
N(3)	1549(2)	1348(1)	3503(1)	39(1)
N(2)	1142(1)	2233(1)	4835(1)	34(1)
O(9)	1445(2)	1098(1)	11527(1)	73(1)
C(12)	2094(2)	3565(1)	3228(2)	35(1)
C(1)	3681(2)	1971(1)	8092(1)	34(1)
C(11)	2790(2)	3653(1)	4168(1)	33(1)
C(14)	3273(2)	622(1)	6352(2)	51(1)
C(7)	3554(2)	3098(1)	5596(2)	43(1)
C(2)	4120(2)	1374(1)	8829(1)	34(1)
C(17)	4028(2)	1373(1)	4960(2)	38(1)
C(19)	1080(2)	2665(1)	5590(2)	48(1)
C(10)	3273(2)	4306(1)	4456(2)	47(1)
C(22)	-476(2)	1723(2)	4970(2)	63(1)
C(3)	2052(2)	2121(2)	10708(2)	51(1)
C(6)	103(2)	1438(1)	7941(2)	43(1)
C(24)	478(2)	1338(2)	3645(2)	59(1)

C(9)	3910(2)	4345(1)	5334(2)	54(1)
C(16)	4648(2)	880(1)	5528(2)	53(1)
C(18)	4368(2)	1820(1)	4189(2)	45(1)
C(13)	2691(2)	1122(1)	5774(2)	40(1)
C(15)	4265(2)	498(1)	6230(2)	58(1)
C(8)	4039(2)	3738(1)	5915(2)	52(1)
C(4)	1662(2)	1335(1)	10775(2)	46(1)
C(21)	-526(2)	2157(2)	5745(2)	69(1)
C(23)	373(2)	1769(1)	4519(2)	42(1)
C(5)	652(2)	755(1)	7643(2)	51(1)
C(20)	254(2)	2631(2)	6058(2)	64(1)
O(1W)	3338(2)	-589(1)	8526(2)	101(1)
O(2W)	4398(2)	287(1)	10984(1)	72(1)
O(5W)	2013(2)	3909(1)	10007(2)	84(1)
O(6W)	2096(5)	3625(2)	8155(3)	195(3)
O(4W)	2915(2)	4822(1)	11453(2)	73(1)
O(3W)	3627(2)	571(1)	2720(2)	72(1)

---

## Annexe 7

**Photographie des phases hydratées et déshydratées du complexe Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ .** Les trois dernières images de cette photographie montrent le changement de coloration lorsque la phase déshydratée est exposée à l'air ambiant.



Composé initial



Composé déshydraté



Composé exposé à l'air ambiant pendant 30 min après la déshydratation



Composé exposé à l'air ambiant pendant 60 min après la déshydratation



Composé exposé à l'air ambiant pendant 90 min après la déshydratation

## Annexe 8

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure de la phase déshydratée du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3.6H_2O\}$ .** Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé**

La résolution et l'affinement de la structure de ce composé a été faite suivant la même procédure que celle de l'annexe 3. Mais les positions de tous les atomes d'hydrogène dans cette structure ont été calculées.

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Co	674(1)	2327(1)	4056(1)	34(1)
Cr	124(1)	1751(1)	8672(1)	44(1)
O(5)	1718(3)	2019(3)	8608(3)	55(1)
O(1)	-1493(3)	1475(2)	8443(2)	46(1)
O(6)	-143(3)	2707(3)	7781(2)	50(1)
O(7)	-2778(4)	769(3)	7429(3)	71(1)
N(4)	-209(4)	3086(3)	3150(3)	45(1)
O(8)	-995(3)	116(3)	6605(3)	61(1)
N(3)	-141(4)	1388(3)	3411(3)	45(1)
N(6)	1799(4)	2214(3)	3224(3)	44(1)
O(2)	140(3)	915(3)	7636(2)	52(1)
O(3)	562(3)	983(3)	9761(3)	62(1)
O(4)	-77(3)	2515(3)	9734(3)	59(1)
O(11)	2712(4)	2790(3)	7740(3)	76(1)
N(2)	-527(4)	2313(3)	4834(3)	38(1)
N(5)	1376(4)	3349(3)	4644(3)	38(1)
O(10)	-8(4)	2524(4)	11343(3)	103(2)
O(12)	770(4)	3806(3)	7330(4)	85(2)
N(1)	1660(4)	1585(3)	4916(3)	38(1)
O(9)	922(4)	978(4)	11403(3)	103(2)
C(17)	2528(5)	1281(4)	4542(4)	42(1)
C(5)	-823(5)	614(4)	7280(4)	45(2)
C(12)	-17(5)	3955(4)	3418(5)	66(2)
C(19)	-787(5)	2922(4)	5433(3)	44(2)
C(22)	-2072(5)	1535(4)	5207(4)	56(2)
C(18)	2561(5)	1509(4)	3505(4)	46(2)
C(11)	951(5)	4058(4)	4219(4)	46(2)
C(15)	3217(6)	568(4)	6021(5)	62(2)
C(14)	2340(6)	883(4)	6400(4)	56(2)
C(16)	3319(5)	770(4)	5081(4)	59(2)
C(23)	-1170(5)	1628(4)	4718(4)	46(2)
C(10)	1387(6)	4819(4)	4506(5)	62(2)
C(6)	-1810(5)	954(4)	7737(4)	44(2)
C(7)	2260(5)	3399(4)	5385(4)	51(2)

C(24)	-835(5)	992(4)	4051(5)	64(2)
C(9)	2277(6)	4866(4)	5249(5)	70(2)
C(20)	-1688(5)	2851(5)	5904(4)	57(2)
C(13)	1570(5)	1381(4)	5842(4)	46(2)
C(3)	116(5)	2179(5)	10575(4)	64(2)
C(1)	748(6)	3109(4)	7680(4)	51(2)
C(2)	1830(5)	2619(5)	8025(4)	53(2)
C(21)	-2327(5)	2157(5)	5807(4)	58(2)
C(8)	2719(6)	4147(5)	5698(4)	65(2)
C(4)	574(5)	1306(5)	10606(5)	65(2)

## Annexe 9

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure de la phase partiellement déshydratée du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  . Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

### Stratégie de résolution et d'affinement de la structure

La structure de ce composé a été résolue et affinée à partir de celle de la phase complètement déshydratée. La procédure que nous avons mise en œuvre est la suivante :

1. Affinement des coordonnées de tous les atomes lourds à partir de celles des atomes de la structure de la phase complètement déshydratée.
2. Localisation de l'atome d'oxygène (Ow) de la molécule d'eau résiduelle par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97
3. Affinement du taux d'occupation de site de l'atome Ow
4. Affinement de l'agitation thermique de tous les atomes en bloquant le taux d'occupation de site à la valeur maximale obtenue à l'étape précédente
5. Localisation par Fourier différence des deux atomes d'hydrogène du groupement amino des atomes N3 et N4 des molécules de la 2-picolylamine.
6. Ajout par calcul des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de chaque molécule de la 2-picolylamine et ceux du groupement amino de l'atome N1.

7. Attribution du paramètre de déplacement isotrope :  $U_{iso}^H = 1.2U_{eq}^N$  à tous les atomes d'hydrogène
8. Elimination des réflexions 0 2 0 ; 1 1 0 ; 1 0 1 ; 0 1 1, -1 1 1

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Co	620(1)	2337(1)	3999(1)	37(1)
Cr	137(1)	1717(1)	8638(1)	44(1)
O(5)	1704(5)	1975(4)	8527(4)	49(2)
O(1)	-1471(5)	1470(4)	8457(4)	45(2)
O(6)	-150(6)	2662(4)	7749(4)	47(2)
O(7)	-2816(6)	793(4)	7472(5)	63(2)
N(4)	-263(8)	3108(5)	3109(5)	41(2)
O(8)	-1101(5)	84(4)	6616(5)	56(2)
N(3)	-144(7)	1399(5)	3305(6)	42(2)
N(6)	1777(5)	2254(4)	3200(4)	42(3)
O(2)	89(6)	881(4)	7595(4)	50(2)
O(3)	602(5)	939(4)	9720(5)	56(2)
O(4)	-15(5)	2477(4)	9724(5)	57(2)
O(11)	2686(7)	2763(4)	7647(5)	65(2)
N(2)	-598(6)	2283(6)	4751(5)	36(2)
N(5)	1307(7)	3346(5)	4619(6)	34(2)
O(10)	50(6)	2473(5)	11335(5)	88(3)
O(12)	742(6)	3749(5)	7218(5)	78(2)
N(1)	1579(6)	1606(4)	4867(6)	35(2)
O(9)	968(6)	902(5)	11367(6)	95(3)
C(17)	2487(10)	1342(6)	4520(7)	37(2)
C(5)	-892(10)	589(6)	7255(7)	43(3)
C(12)	-155(9)	3958(6)	3454(7)	65(3)
C(19)	-857(9)	2864(6)	5384(7)	44(3)
C(22)	-2153(9)	1476(7)	5093(8)	55(3)
C(18)	2564(7)	1566(5)	3486(7)	43(3)
C(11)	858(8)	4041(8)	4226(7)	41(3)
C(15)	3181(10)	637(6)	6014(9)	57(3)

C(14)	2271(11)	915(6)	6378(7)	53(3)
C(16)	3295(8)	864(6)	5051(9)	55(3)
C(23)	-1258(10)	1600(7)	4613(7)	44(3)
C(10)	1278(11)	4813(7)	4482(8)	59(3)
C(6)	-1833(10)	958(6)	7770(7)	46(3)
C(7)	2225(9)	3399(7)	5328(8)	50(3)
C(24)	-887(8)	978(6)	3887(8)	59(3)
C(9)	2212(12)	4858(7)	5198(9)	63(3)
C(20)	-1728(11)	2774(7)	5861(7)	54(3)
C(13)	1471(9)	1381(6)	5799(8)	51(3)
C(3)	167(9)	2132(9)	10572(10)	66(3)
C(1)	724(10)	3064(8)	7590(7)	49(3)
C(2)	1829(11)	2596(7)	7952(8)	52(3)
C(21)	-2382(9)	2081(9)	5727(8)	63(4)
C(8)	2672(9)	4140(9)	5626(7)	59(3)
C(4)	602(8)	1256(9)	10580(9)	63(3)
O(1W)	5497(13)	-221(10)	6725(11)	113(6)

## Annexe 10

**Variation avec le temps de la masse du cristal déshydraté et exposé à l'air ambiant :  
tableau des mesures**

Temps/min	masse échantillon (mg)	Masse d'eau réabsorbée (mg)	Pourcentage de gain %
0	45,7	0	0
1	46	0,3	4
2	46,1	0,4	5,333333333
3	46,4	0,7	9,333333333
4	46,5	0,8	10,66666667
5	46,6	0,9	12
6	46,8	1,1	14,66666667
7	46,9	1,2	16
8	47	1,3	17,33333333
9	47,3	1,6	21,33333333
10	47,4	1,7	22,66666667
11	47,5	1,8	24
12	47,8	2,1	28
13	47,8	2,1	28
14	47,9	2,2	29,33333333

---

15	48,1	2,4	32
16	48,3	2,6	34,66666667
17	48,4	2,7	36
18	48,5	2,8	37,33333333
19	48,5	2,8	37,33333333
20	48,7	3	40
21	48,9	3,2	42,66666667
22	49,1	3,4	45,33333333
23	49,1	3,4	45,33333333
24	49,2	3,5	46,66666667
25	49,3	3,6	48
26	49,4	3,7	49,33333333
27	49,4	3,7	49,33333333
28	49,5	3,8	50,66666667
29	49,6	3,9	52
30	49,7	4	53,33333333
31	49,8	4,1	54,66666667
32	49,9	4,2	56
33	50	4,3	57,33333333
34	50	4,3	57,33333333
35	50,1	4,4	58,66666667
36	50,1	4,4	58,66666667
37	50,2	4,5	60
38	50,3	4,6	61,33333333
39	50,3	4,6	61,33333333
40	50,4	4,7	62,66666667
41	50,5	4,8	64
42	50,6	4,9	65,33333333
43	50,7	5	66,66666667
44	50,7	5	66,66666667
45	50,8	5,1	68
46	50,9	5,2	69,33333333
47	51	5,3	70,66666667
48	51	5,3	70,66666667
49	51,1	5,4	72
50	51,1	5,4	72
51	51,2	5,5	73,33333333
52	51,3	5,6	74,66666667
53	51,3	5,6	74,66666667
54	51,3	5,6	74,66666667
55	51,4	5,7	76
56	51,5	5,8	77,33333333
57	51,5	5,8	77,33333333
58	51,7	6	80

---

---

59	51,7	6	80
60	51,7	6	80
61	51,7	6	80
62	51,7	6	80
63	51,8	6,1	81,33333333
64	51,8	6,1	81,33333333
65	51,9	6,2	82,66666667
66	51,9	6,2	82,66666667
67	51,9	6,2	82,66666667
68	52	6,3	84
69	52	6,3	84
70	52,1	6,4	85,33333333
71	52,1	6,4	85,33333333
72	52,2	6,5	86,66666667
73	52,2	6,5	86,66666667
74	52,3	6,6	88
75	52,3	6,6	88
76	52,3	6,6	88
77	52,3	6,6	88
78	52,4	6,7	89,33333333
79	52,4	6,7	89,33333333
80	52,4	6,7	89,33333333
81	52,4	6,7	89,33333333
82	52,5	6,8	90,66666667
83	52,5	6,8	90,66666667
84	52,6	6,9	92
85	52,6	6,9	92
86	52,6	6,9	92
87	52,7	7	93,33333333
88	52,7	7	93,33333333
89	52,7	7	93,33333333
90	52,7	7	93,33333333
91	52,7	7	93,33333333
92	52,7	7	93,33333333
93	52,8	7,1	94,66666667
94	52,7	7	93,33333333
98	52,9	7,2	96
111	53	7,3	97,33333333
125	53	7,3	97,33333333

---

98 % d'eau réabsorbée au bout de 2 heures de temps.

**Annexe 11 :**

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure de la phase réhydratée du composé Catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$ . Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure**

1. Localisation des positions des ions chrome(III) et du cobalt(III) avec les méthodes directes à l'aide du Logiciel SIR92 implémenté dans Wingx.
2. Localisation progressive des atomes de carbone, azote et oxygène par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97 implémenté dans Wingx.
3. Ajout par calcul de tous les atomes d'hydrogène de la molécule de la 2-picolylamine
4. Affinement de l'agitation thermique anisotrope des ions Chrome (III) et Cobalt(III)
5. Affinement de l'agitation thermique isotrope de tous les autres atomes

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $(\text{Å}^2 \times 10^3)$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Co	2297(5)	2167(4)	4159(4)	68(3)
Cr	2082(6)	1506(4)	8948(5)	89(4)
O(3)	1590(20)	964(15)	9990(20)	95(11)
O(11)	5000(30)	1197(15)	8930(20)	96(11)
O(6)	2710(20)	2073(12)	8023(17)	59(9)
O(12)	4240(30)	2274(15)	7640(20)	90(11)
O(2)	1650(30)	713(16)	8000(20)	109(13)
O(4)	2320(20)	2306(14)	9900(20)	84(10)
O(1)	650(30)	1891(17)	8440(20)	104(12)
O(5)	3480(20)	1075(14)	9260(20)	73(10)
N(4)	1560(30)	2831(16)	3180(20)	77(12)
N(5)	2800(30)	3050(20)	4620(30)	72(12)

---

O(10)	2110(30)	2550(19)	11420(30)	126(14)
O(7)	-790(30)	1534(16)	7700(20)	113(13)
O(8)	220(30)	320(20)	7070(30)	145(14)
N(1)	2990(30)	1491(17)	5110(30)	74(12)
N(6)	3370(30)	2020(16)	3520(20)	68(11)
N(3)	1520(30)	1364(17)	3490(30)	103(15)
N(2)	1130(30)	2189(18)	4810(20)	61(11)
O(9)	1490(30)	1110(17)	11560(30)	120(13)
C(12)	2090(30)	3560(20)	3200(30)	71(15)
C(1)	3720(50)	1970(30)	8070(40)	76(17)
C(11)	2770(30)	3650(30)	4220(30)	53(14)
C(14)	3200(40)	570(30)	6350(40)	105(18)
C(7)	3470(40)	3060(30)	5550(30)	90(17)
C(2)	4100(50)	1400(30)	8810(30)	76(17)
C(17)	3970(40)	1340(20)	4950(30)	80(16)
C(19)	1040(40)	2710(30)	5570(30)	97(18)
C(10)	3250(40)	4330(30)	4460(30)	97(17)
C(22)	-480(40)	1690(30)	5050(40)	110(20)
C(3)	2020(40)	2150(30)	10700(50)	109(19)
C(6)	170(50)	1400(30)	7870(40)	110(20)
C(24)	540(40)	1340(20)	3690(30)	98(18)
C(9)	3950(40)	4390(30)	5440(40)	115(19)
C(16)	4660(40)	870(20)	5580(30)	80(16)
C(18)	4420(30)	1800(20)	4160(30)	79(16)
C(13)	2710(30)	1150(20)	5780(30)	66(15)
C(15)	4230(40)	490(20)	6200(30)	83(16)
C(8)	4030(30)	3660(20)	5880(30)	79(16)
C(4)	1700(50)	1470(40)	10830(50)	140(20)
C(21)	-450(40)	2190(30)	5720(40)	100(18)
C(23)	350(50)	1770(20)	4580(30)	81(17)
C(5)	750(50)	780(30)	7680(40)	110(20)
C(20)	210(40)	2680(30)	6040(40)	105(19)
O(1W)	3400(30)	-574(19)	8540(30)	153(15)
O(2W)	4390(20)	270(13)	10970(20)	91(10)
O(3W)	2040(30)	3893(16)	10020(20)	131(13)
O(4W)	2190(40)	3680(30)	8080(40)	230(20)
O(5W)	2910(20)	4800(15)	11480(20)	106(11)
O(6W)	3640(20)	577(15)	2720(20)	109(12)

---

**Annexe 12**

Les mesures de spectroscopie UV-visible des trois phases de l'échantillon de Catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3.6\text{H}_2\text{O}\}$  ont été effectuées dans l'intervalle 190 to 900 nm pendant 15 minutes avec un pas de 0,5 nm . Ces mesures ont été faites au laboratoire CRM<sup>2</sup> en mode réflexion sur le spectrophotomètre « CARY 4000 » avec une sphère d'intégration. Les spectres mesurés ont été convertis en Pseudo-absorbance à l'aide de l'équation :

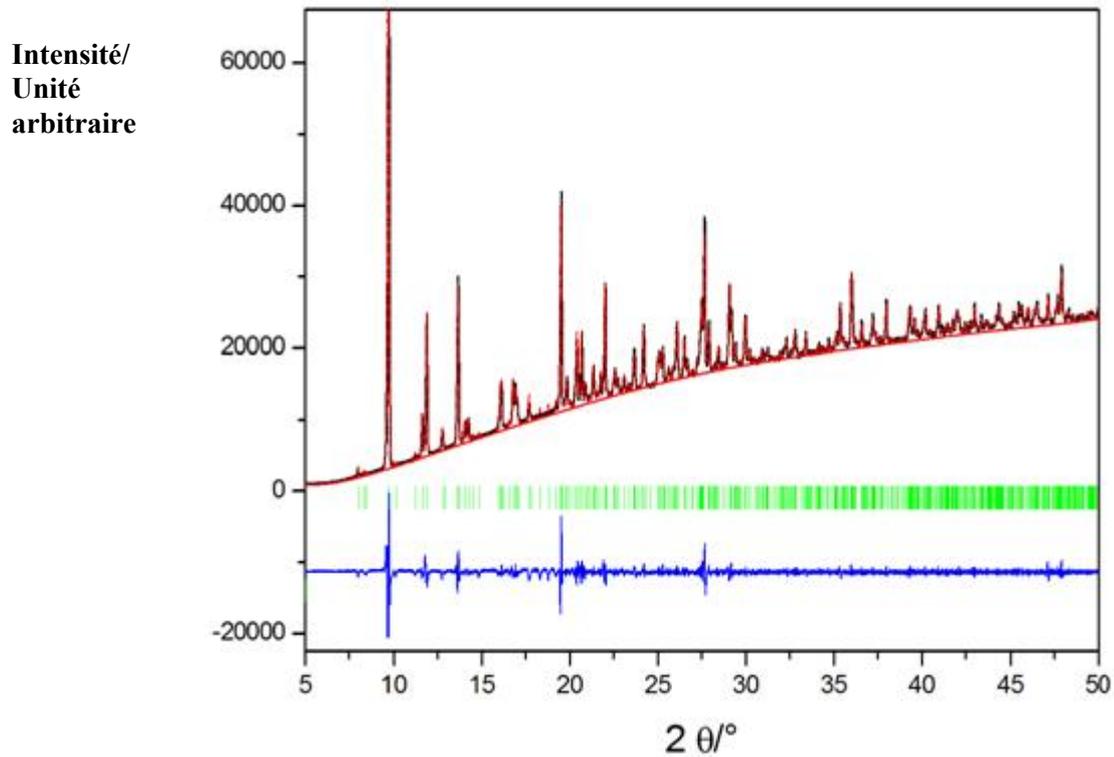
$$A = \log (1/R), A = \text{Pseudo-absorbance et } R = \text{Reflectance}$$

L'échantillon a été écrasé dans un mortier afin que les mesures soient faites sur la poudre fine de chaque phase. Le spectre de la phase déshydratée a été collecté après avoir chauffé l'échantillon à 100 °C pendant 1h de temps dans le four Herrmann Moritz type MF4 tandis que l'analyse sur la phase réhydratée a été faite après avoir exposé à l'air libre pendant 3 heures cet échantillon chauffé.

**Annexe 13**

Résultats de l'extraction Le Bail des spectres de diffraction des rayons X sur poudre des phases hydratée, réhydratée et déshydratée du composé Catena- $\{\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3.6\text{H}_2\text{O}\}$ .

## Cas de la phase hydratée (initiale)

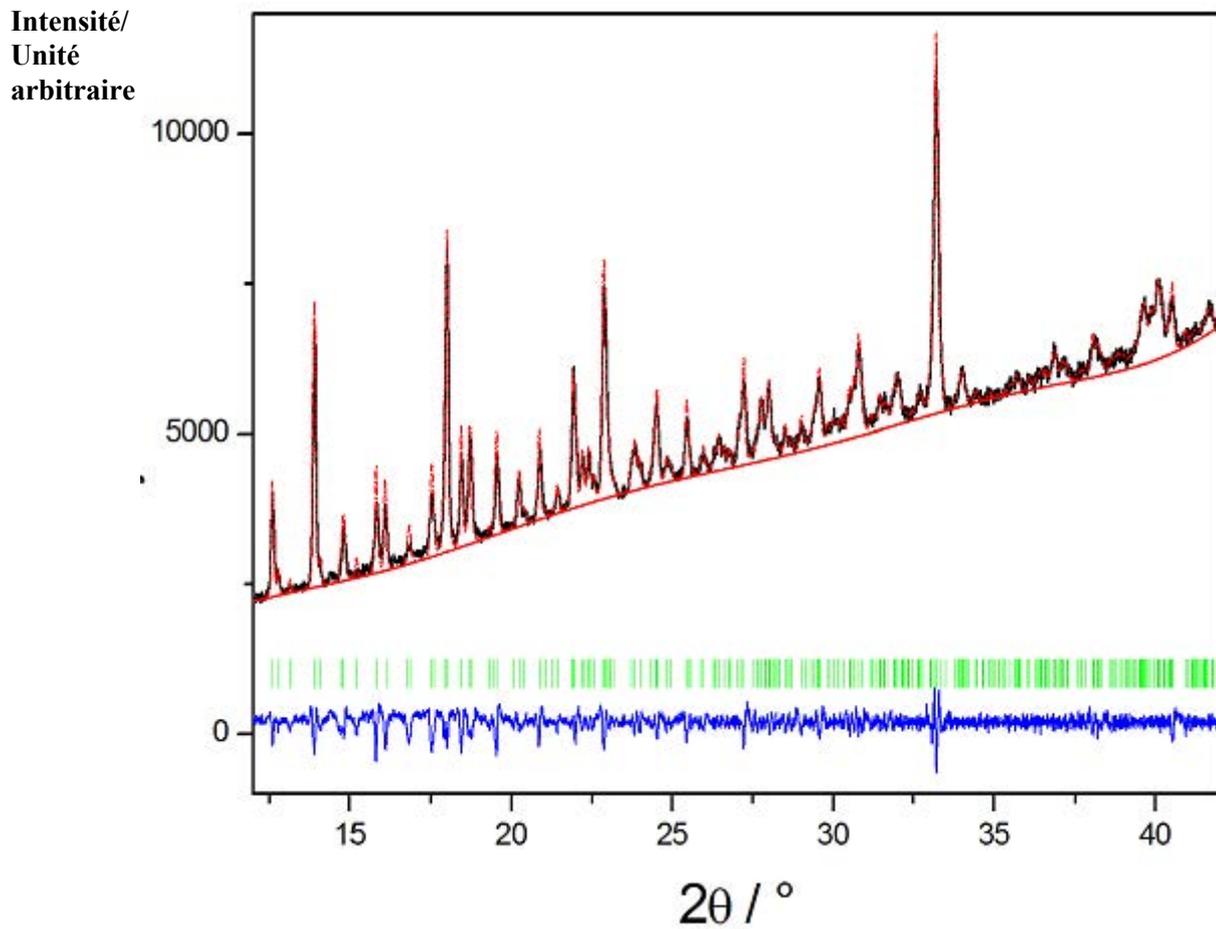


	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>β</b>	<b>V</b>
<b>Value</b>	13,173897	18,193558	14,082485	100,044	3323,560
<b>Sigma</b>	0,000409	0,000402	0,000557	0,003	0,179

$$R_p = 0,0157$$

$$W_p = 0,0316$$

## Cas de la phase déshydratée

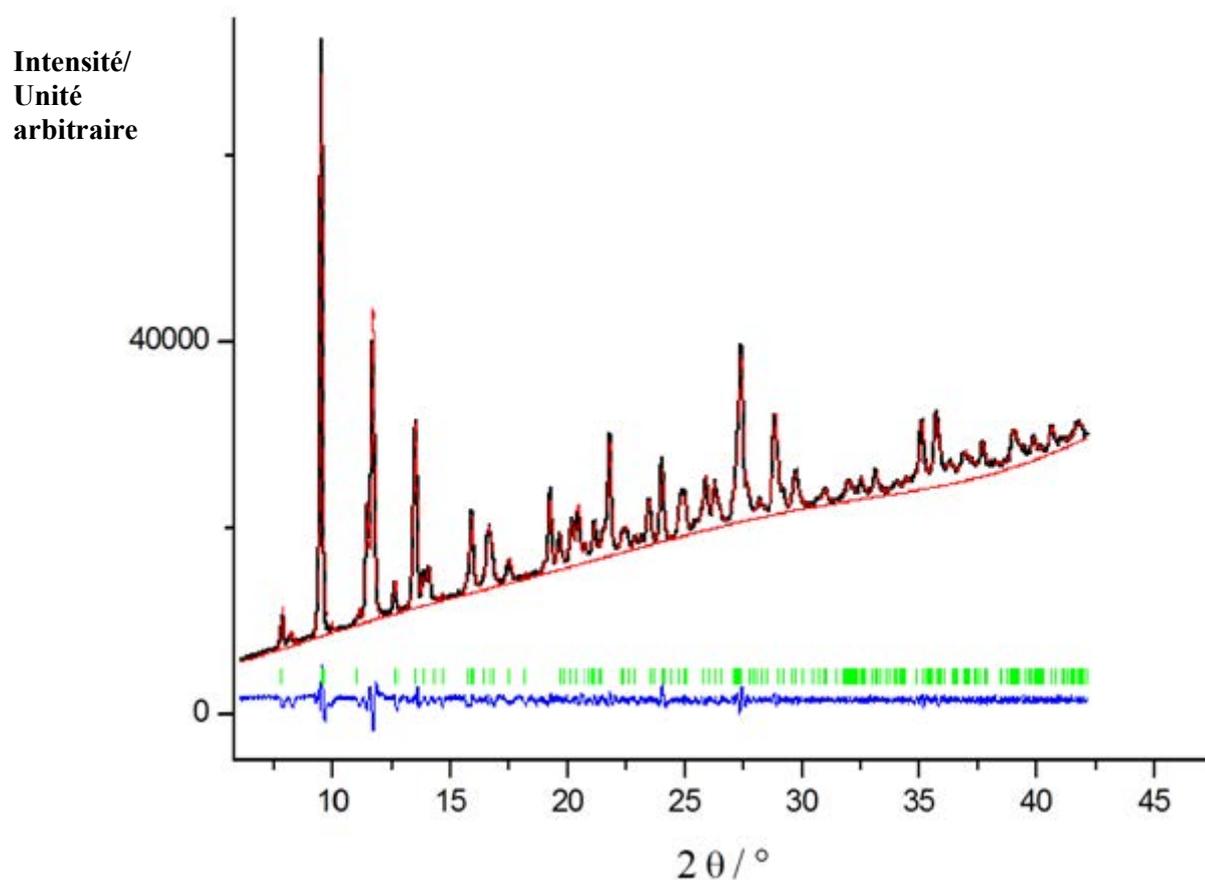


	a	b	c	$\beta$	V
Value	12,013986	16,109999	13,897895	99,714	2651,306
Sigma	0,000429	0,000608	0,000802	0,004	0,213

$$R_p = 0,0243$$

$$W_p = 0,0419$$

## Cas de la phase réhydratée



	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>β</b>	<b>V</b>
<b>Value</b>	<b>13,208640</b>	<b>18,254375</b>	<b>14,063961</b>	<b>100,384</b>	<b>3335,495</b>
<b>Sigma</b>	<b>0,000770</b>	<b>0,000752</b>	<b>0,000583</b>	<b>0,006</b>	<b>0,322</b>

$$R_p = 0,0120$$

$$W_p = 0,0193$$

Chapitre 4

**Solides supramoléculaires à pores  
monodimensionnels flexibles :  
synthèse et étude structurale  
dynamique**

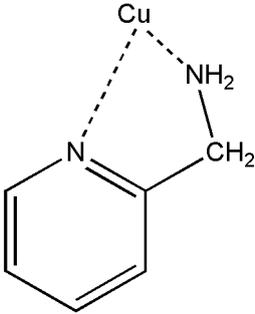
## 1. Introduction

Les composés présentés dans ce chapitre sont iso-structuraux et sont constitués des ions complexes  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  ou  $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  et de molécules d'eau. Ils présentent une transition de phase réversible entre la température ambiante (298 K) et 100 K. A 298 K, leur architecture est bidimensionnelle et héberge entre ses canaux monodimensionnels des clusters d'eau hexamériques centrosymétriques deux à deux symétriques. Ces derniers ont une conformation « book-open » (livre ouvert) prédite par les calculs théoriques dans la littérature. Au cours de la déshydratation de ces composés, leur maille se contracte et les phases déshydratées sont stables sous conditions ambiantes mais nous n'avons pas été en mesure de déterminer la structure du complexe totalement déshydraté comme ce fut le cas pour le complexe au cobalt (chapitre III). Ces composés déshydratés régénèrent les composés initiaux lorsqu'ils sont au contact de l'eau. La description structurale des phases hydratées (298 K) et partiellement déshydratées est faite à partir des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et l'étude de leur déshydratation et régénération est faite par des mesures de diffraction des rayons X sur poudre. Ces mesures sont complétées par une analyse thermogravimétrique (ATG).

## 2. Bibliographie

L'ion cuivre (II) est un ion métallique capable d'adopter différentes coordinations du fait de sa configuration électronique. Un examen de la Cambridge Structural Database (CSD)<sup>1</sup> avec les critères du tableau IV.1 indique l'existence de 13 composés (Septembre 2014) dans la littérature. Parmi ces derniers, cinq composés sont constitués d'une entité uniquement formée de la 2-picolyamine, du cuivre et du chlore. Leurs codes de référence sont les suivants : DEYZAF, SITBUS, GEVMEZ, NOJMUU et RUNZAC. Dans les deux premiers composés (DEYZAF et SITBUS), le cuivre et la 2-picolyamine sont dans les proportions 1:3 et le cuivre est en coordination octaédrique. Par contre, dans les trois derniers (GEVMEZ, NOJMUU et RUNZAC), le cuivre et la 2-picolyamine sont dans les proportions 1:2. La coordination du cuivre est plan-carrée (cas de  $[\text{Cu}(\text{amp})_2]\text{Cl}_2$ , GEVMEZ), octaédrique (cas de  $[\text{Cu}(\text{amp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ , NOJMUU) ou pyramidale (cas de  $[\text{Cu}(\text{amp})_2\text{Cl}]\text{Cl}$ , RUNZAC).

Tableau IV. 1 : Critères de recherche utilisés à la CSD<sup>1</sup>

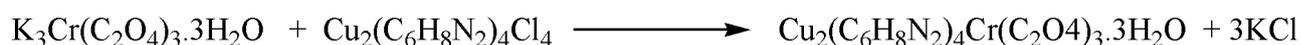
Diagramme	Critères
	<input type="checkbox"/> Filtre des coordonnées 3D
	<input type="checkbox"/> Facteur R
	<input type="checkbox"/> Pas déformé
	<input type="checkbox"/> Pas d'erreur
	<input type="checkbox"/> Non polymérique
	<input type="checkbox"/> Pas d'ions
	<input type="checkbox"/> Pas de poudre
	<input checked="" type="checkbox"/> Uniquement organométalliques

### 3. Synthèse et diffraction des rayons X sur monocristal

#### 3.1. Synthèse des composés catena- $\{Cu_2(amp)_4ClM(ox)_3 \cdot 3H_2O\}$ (M = Cr, Fe)

Le potassium tris-oxalatochromate(III) trihydrate ( $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ) synthétisé suivant la procédure expérimentale donnée au chapitre 3 et l'ammonium tris-oxalatoferate ( $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ) ont été utilisés pour la synthèse des deux composés. Le protocole que nous avons mis en oeuvre est celui qui a permis d'obtenir le composé catena- $\{Co(amp)_3Cr(ox)_3 \cdot 6H_2O\}$  étudié au précédent chapitre à la seule différence que le sel  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  a été substitué par le composé  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ .

Ainsi nous avons dissout dans 10 mL d'eau 0,28 g (1,64 mmol) de  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  et nous avons ajouté à la solution obtenue, 0,5 mL (4,94 mmol) de 2-picolyamine. La solution a été agitée pendant 15 minutes à 60 °C avant d'être ajoutée à une solution de  $K_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$  obtenue en dissolvant 0,76 g du composé (1,64 mmol) dans 10 mL d'eau à 60 °C. Le mélange a été agité pendant 30 minutes à cette température puis filtré et concentré par évaporation lente du solvant à l'air ambiant. Il s'est formé du filtrat 4 jours après, 0,76 g (rendement : 56,57 %) de cristaux bleus de forme prismatique. Une tentative de synthèse en mélangeant le  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  et 2-picolyamine dans les proportions 1/2 a donné des cristaux identiques à ceux de la réaction précédente. L'équation de la réaction de synthèse de catena- $\{Cu_2(amp)_4ClCr(ox)_3 \cdot 3H_2O\}$ (I) est donc la suivante :



En suivant le même protocole de synthèse et en utilisant l'ammonium tris-oxalatoferate ( $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), des cristaux semblables (60,10 %) ont été obtenus. Les mesures de diffraction des rayons X sur les monocristaux de ces composés ont été faites pour déterminer leur structure.

### 3.2. Analyse structurale à 298 K des phases hydratées des deux composés

Trois mesures de diffraction des rayons X sur monocristal de chaque composé ont été effectuées: la première à basse température (100 K), la deuxième à la température ambiante (298 K) et la troisième sur un composé partiellement déshydraté. Lors de la descente en température le composé a subi des transitions de phase qui n'ont pas pu être analysées dans le cadre de ce travail.

Nous présenterons donc à la suite de ce chapitre les résultats obtenus pour les deux autres mesures. Pour ces dernières, comme pour le composé catena- $\{\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$  (chapitre 3), le logiciel APEX 2<sup>2</sup> de Bruker a été utilisé pour indexer et intégrer les images de diffraction et les logiciels SIR<sup>3</sup> et SHELX<sup>4</sup> ont été utilisés pour respectivement résoudre et affiner la structure.

#### 3.2.1. Complexe du cuivre et du chrome : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)

##### 3.2.1.1. Collection et traitement des images de diffraction

Cette mesure a été faite sur le diffractomètre Nonius Kappa Apex avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène et la stratégie que nous avons mise en œuvre est donnée à l'annexe 1(1) de ce chapitre. 1766 images de diffraction ont été collectées. L'indexation et l'intégration de ces images a permis d'enregistrer 67238 réflexions à la résolution de  $0,66\text{\AA}^{-1}$  ( $2\theta = 56^\circ$ ) soit 5066 réflexions indépendantes pour une complétude de 100 % et une redondance de 13,046. Les facteurs de consistance interne obtenus ( $R_{\text{int}} = 4,82\%$  et  $R_w = 2,11\%$ ) témoignent de la bonne qualité du traitement effectué. Les paramètres de maille issus de ce traitement sont présentés dans le tableau VI.2 de ce chapitre. Toutes les réflexions collectées sont en accord avec une maille C centrée ( $hkl : h+k = 2n$ ) mais 1148 (1,7 %) d'entre elles semblent à première vue être en désaccord avec la présence du miroir c perpendiculaire à l'axe 2 (suivant **b**). Ces réflexions sont très faibles ( $< 1,5$  coup/s) et uniquement 4 parmi elles présentent un rapport  $I/\sigma \geq 4$ . La liste de ces dernières est donnée dans le tableau IV.3. Sur la base de ces deux

paramètres, ces réflexions litigieuses ne peuvent empêcher le choix du groupe d'espace  $C2/c$  pour la structure du composé (I). Leur suppression avec celles (39) qui s'écartent grandement de la moyenne des réflexions équivalentes a permis d'enregistrer 66051 réflexions dont 5064 sont indépendantes.

**Tableau IV. 2 :** Paramètres structuraux et d'affinement des composés  
 $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClM}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  (M = Cr, Fe)

	$\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
<b>Données du cristal</b>		
Formule chimique,	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClCu}_2\text{CrN}_8\text{O}_{18}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{ClCu}_2\text{FeN}_8\text{O}_{18}$
$M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	1015,23	1019,08
Système cristallin, Groupe d'espace, Z, Z'	Monoclinique; C2/c; 4; ½	Monoclinique; C2/c; 4; ½
Température (K)	298(2)	298(2)
$a; b; c$ (Å);	17,5980(5) ; 18,3030(5); 13,8200(4)	17,6250 (7); 18,3910 (7); 13,8780 (6)
$\beta^\circ, V$ (Å <sup>3</sup> )	113,6710(10); 4076,9(2)	114,032(2) <sup>o</sup> ; 4108,5(3)
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,22 × 0,17 × 0,12	0,19 × 0,14 × 0,11
<b>Collection des données</b>		
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan
$T_{\min}; T_{\max}; \mu$ ( Mo K alpha, mm <sup>-1</sup> )	0,7912; 0,8690; 1,44	0,7607; 0,8504; 1,52
Nombre de reflexions:		
Total/indépendantes/Indépendantes avec $[I > 2\sigma(I)]$	66051; 5064; 3899	37606; 7393; 5658
$R_{\text{int}}, (\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,048; 0,667	0,046; 0,772
<b>Affinement</b>		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR2(F^2); S$	0,036; 0,111; 1,06	0,039; 0,113; 1,05
Nombre de reflexions/ Par/ restraints	5057/294/ 7	7393/296/6
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par claculs et Fourier différence	Obtenues par claculs et Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,59 ; -0,63	0,78; -0,58

**Tableau IV. 3 :** Liste des réflexions qui sont en désaccord avec la présence du miroir c dans le structure du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I)

<b>Réflexions</b>				
<b>h k l mesurées</b>	<b>2 0 7</b>	<b>4 0 9</b>	<b>8 0 9</b>	<b>-14 0 11</b>
<b>I<sub>obs</sub></b>	0,89	1,41	1,24	1,39
<b><math>\sigma_{(I)}</math></b>	0,21	0,27	0,30	0,27
<b>I/<math>\sigma_{(I)}</math></b>	4,23	5,22	4,13	5,14

### 3.2.1.2. Résolution et affinement de la structure

La procédure que nous avons utilisée pour résoudre et affiner la structure de ce composé est résumée à l'annexe 2 de ce chapitre. Les facteurs d'accord obtenus ( $R = 3,95\%$ ,  $wR2 = 11,2\%$ ,  $\text{GoF} = 1,06$ ) et les valeurs faibles de la densité électronique résiduelle (comprises entre  $0,59$  et  $-0,63 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ) témoignent de la bonne qualité de cet affinement et de l'exactitude du groupe d'espace. L'unité asymétrique du composé est constituée de quatre entités : trois molécules d'eau, l'ion chlorure, et les ions complexes  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ . Des trois molécules d'eau présentes dans l'unité asymétrique de ce composé, seuls les atomes d'hydrogène de deux d'entre elles ont été localisés par carte de Fourier différence. En dehors des atomes de chrome et de chlore qui se trouvent en position spéciale dans la maille, les autres atomes sont en position générale. Leurs coordonnées et leurs déplacements isotropes équivalents sont également résumés à l'annexe 2 de ce chapitre. Les valeurs de ces déplacements isotropes sont conformes aux attentes et montrent qu'il n'y a pas de désordre dans la structure de ce composé.

## 3.2.2. Complexe du cuivre et du fer : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)

### 3.2.2.1. Collection et traitement des images de diffraction

Cette mesure a été faite sur le diffractomètre Nonius Kappa Apex et la stratégie que nous avons mise en œuvre est donnée à l'annexe 1(2) de ce chapitre. 1737 images de diffraction ont été collectées. L'indexation et l'intégration de ces images a permis d'enregistrer 38279 réflexions à la résolution de  $0,77 \text{\AA}^{-1}$  ( $2\theta = 66,56^\circ$ ) soit 7393 réflexions indépendantes. Les paramètres de maille obtenus à l'issue de ce traitement sont également présentés dans le

tableau VI.2. Toutes ces réflexions sont également en accord avec la maille centrée C ( $hkl : h+k = 2n$ ) mais 648 (1,7 %) parmi elles sont en désaccord avec la présence du miroir c perpendiculaire à l'axe 2 (suivant **b**) mais leur intensité est très faible (0,5 coup/s). d'où le choix du groupe d'espace C2/c pour la maille de ce composé. Ce choix a été confirmé par la résolution et l'affinement de la structure dans ce groupe d'espace. La suppression des réflexions litigieuses a permis d'enregistrer 37606 réflexions dont 7393 sont indépendantes. Les facteurs d'accord statistiques obtenus ( $R_{\text{int}} : 4,59 \%$ ) et ( $R_w : 3,12 \%$ ) témoignent de la bonne qualité du traitement effectué.

### 3.2.2.2. Résolution et affinement de la structure

La procédure que nous avons utilisée pour résoudre et affiner la structure de ce composé est résumée à l'annexe 3 du chapitre. Les facteurs d'accord obtenus ( $R = 3,92 \%$ ,  $wR2 = 11,32 \%$ ,  $\text{GoF} = 1,04$ ) et les valeurs faibles de la densité électronique résiduelle (comprises entre -0,55 et 0,77  $\text{e} \text{ \AA}^{-3}$ ) caractérisent la qualité de cet affinement. Ce composé est iso-structural à son homologue au tris-oxalatochromate(III). Les coordonnées de tous les atomes et leur déplacement isotrope équivalent sont regroupés à l'annexe 3 de ce chapitre.

## 3.3. Diffraction des rayons X par les cristaux partiellement déshydratés

### 3.3.1. Analyse Thermogravimétrique des composés $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClM}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$

( $M = \text{Cr}, \text{Fe}$ ) et déshydratation partielle d'un monocrystal des deux

composés

Afin de connaître la température à laquelle les deux composés se déshydratent, nous avons effectué une analyse ATG de ces derniers sous air dans l'intervalle de température  $25 \text{ }^\circ\text{C} - 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 3.3.1.1. Protocole expérimental de l'analyse et courbes obtenues

Cette analyse a été également faite à l'aide de l'appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC 1 au Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) de l'Université de

Lorraine. La masse d'échantillon utilisée était de 10,7070 mg et 9,7731 mg pour les composés au tris(oxalato)chromate(III) et tris(oxalato)ferrate (III) respectivement. Le chauffage a été effectué pendant toute l'analyse à la vitesse de 5°/min. Les figure IV.1 et IV.2 présentent les courbes obtenues.

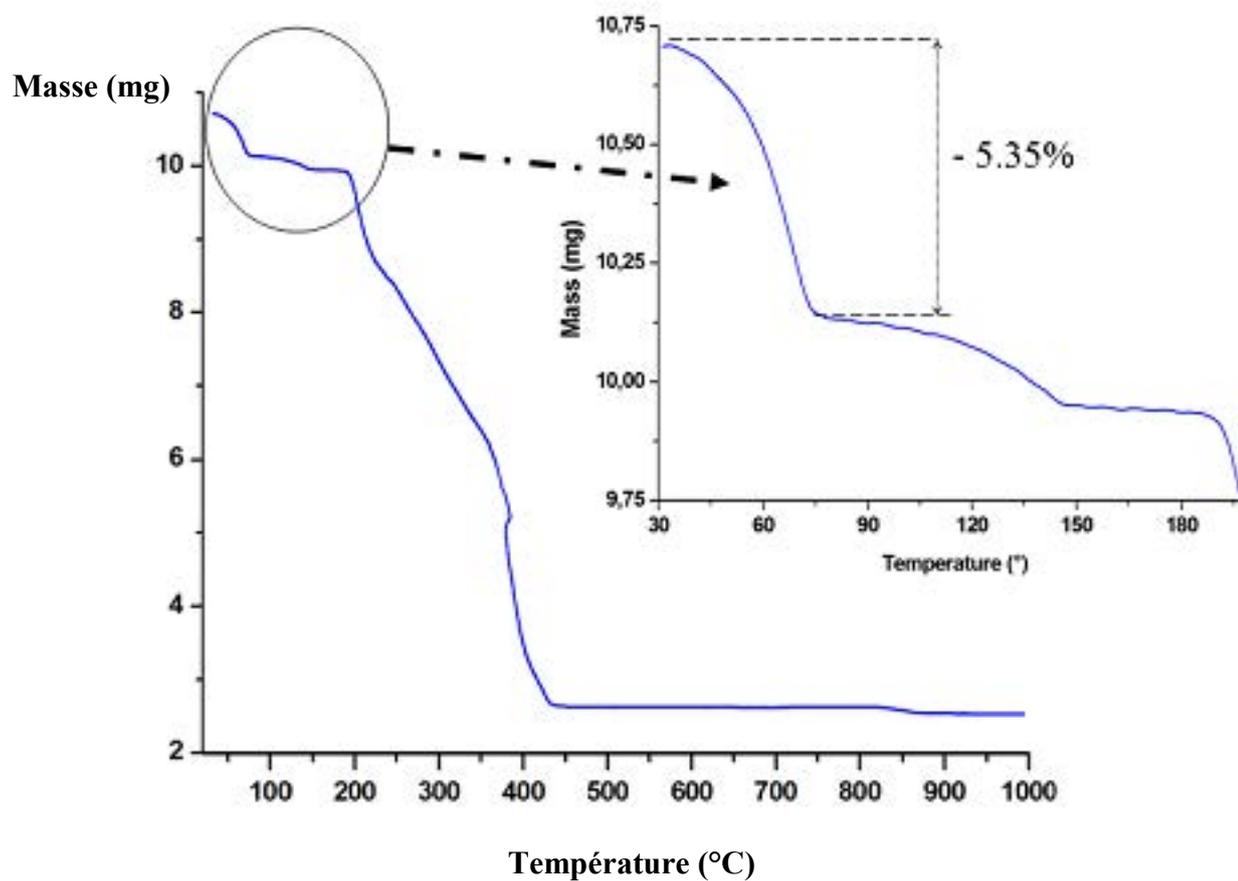


Figure IV. 1: Diagramme de l'analyse ATG du complexe au cuivre et chrome

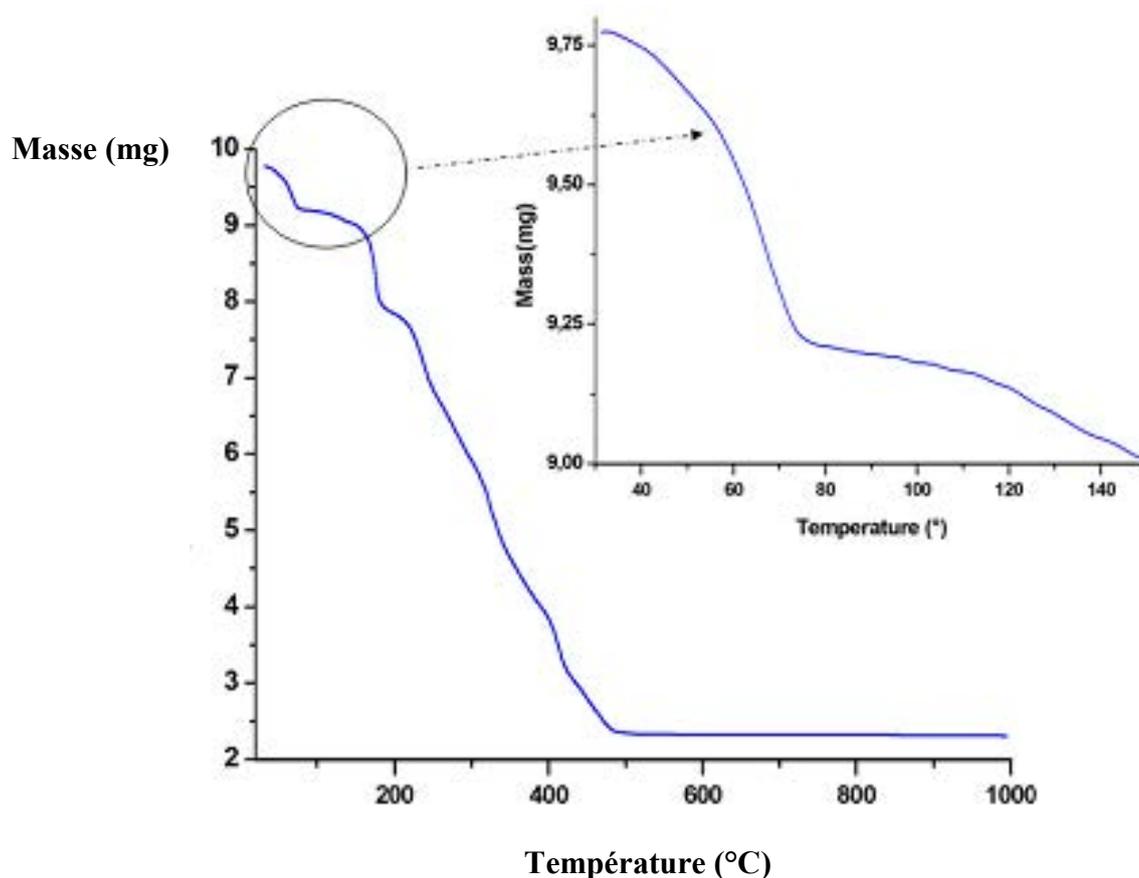


Figure IV. 2 : Diagramme de l'analyse ATG des complexes de cuivre et fer

### 3.3.1.2. Résultat de l'analyse ATG

Le tableau IV.4 donne une comparaison entre les pourcentages théoriques et expérimentaux des pertes de masse d'eau dans les deux composés.

Tableau IV. 4 : comparaison des pourcentages théoriques et expérimentaux de perte d'eau dans les composés  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClM}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  M= (Fe , Cr)

	Composé de cuivre et chrome (composé I)	Composé de cuivre et fer (composé II)
% théorique (3 molécules d'eau)	5,319	5,299
% expérimental	5,35	5,75

Cette analyse confirme la présence de 3 molécules d'eau dans chacun des composés et montre que ces derniers se déshydratent autour de 68 °C (341 K). Après déshydratation, les deux composés restent stables et ne se décomposent qu'à 190 °C (463 K, composé I) et 140 °C (413 K, composé II).

La déshydratation partielle des deux composés a été faite à l'aide du dispositif présenté dans le précédent chapitre<sup>5</sup>. La procédure expérimentale était également identique à celle du composé  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (présenté au chapitre 3) mais les températures utilisées ont été différentes. La montée de température s'est faite de la température ambiante à 45 °C pendant 1h puis le palier à cette température a duré 1 heure.

### **3.3.2. Diffraction des rayons X sur monocristal du complexe partiellement déshydraté à base de chrome**

#### **3.3.2.1. Mesure et traitement des images de diffraction**

Cette mesure a été faite sur le diffractomètre D8 venture à température ambiante. La stratégie que nous avons utilisée pour collecter les images de diffraction est donnée à l'annexe 1(3) de ce chapitre. 1350 images de diffraction ont été enregistrées pendant environ 12h. A l'issue du traitement, un total de 144620 réflexions ont été retenues à la résolution de  $0,71 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta = 60,07^\circ$ ) avec 10741 réflexions indépendantes. Les paramètres de maille de ce composé (présentés dans le tableau VI.5) sont différents de ceux du composé hydraté. Si le système monoclinique est conservé en revanche, les réflexions enregistrées sont en désaccord avec la maille C centrée ( $h + k = 2n$  pour les réflexions  $h k l$ ) mais indiquent la conservation de l'axe hélicoïdal  $2_1$  suivant  $\mathbf{b}$  ( $0 k 0$  avec  $k = 2n$ ) et du miroir  $n$  qui lui est perpendiculaire. L'examen des 144620 réflexions enregistrées permet de constater que 94 (0,06 %) d'entre elles sont en désaccord avec la présence de l'axe hélicoïdal et 1895 (1,31 %) le sont pour le miroir  $n$ . Mais du fait que l'intensité de ses réflexions est très faible ( $> 0,26$  coups/s), le choix du groupe d'espace  $P2_1/n$  est justifié. Les rapports de consistance interne entre ces réflexions après moyennation sont de 5,3 % ( $R_{\text{int}}$ ) et 2,88 % ( $R_w$ ). Ces faibles valeurs indiquent la bonne qualité du traitement effectué.

**Tableau IV. 5:** Paramètres structuraux et d'affinement des composés  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{M}(\text{ox})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (M = Cr, Fe)

	<b>{Cu<sub>2</sub>(amp)<sub>4</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O}</b>	<b>{Cu<sub>2</sub>(amp)<sub>4</sub>ClFe(ox)<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O}</b>
<b>Données du cristal</b>		
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> ClCrCu <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>13</sub> , 927,17	C <sub>30</sub> H <sub>32</sub> ClCu <sub>2</sub> FeN <sub>8</sub> O <sub>13</sub> , 931,02
Système cristallin, Groupe d'espace, Z,	Monoclinique, P2 <sub>1</sub> /n, 4	Monoclinique, P2 <sub>1</sub> /n, 4
Température (K)	298(2)	298(2)
$a; b; c$ (Å); $\beta^\circ; V$ (Å <sup>3</sup> )	13,578 (5); 16,601 (5); 17,568 (5) 111,514 (5); 3684 (2)	13,6700 (11); 16,4806 (13); 17,5565 (13) 111,948 (2); 3668,6 (5)
Type de radiation	Mo $K\alpha$	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,22 × 0,15 × 0,11	0,18 × 0,13 × 0,10
<b>Collection des données</b>		
Correction d'absorption	Multi-scan	Multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}, \mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,722, 0,845, 1,58	0,7511, 0,8494, 1,687
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec $[I > 2\sigma(I)]$	66051/5064/ 3899	52363/ 5278/ 3333
$R_{\text{int}}; (\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,053; 0,704	0,058; 0,556
<b>Affinement</b>		
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR2(F^2); S$	0,070; 0,153; 1,06	0,046; 0,112; 1,11
Nombre de réflexions/ Par/ restraints	10741/ 520/ 6	5278/514/1
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par claculs et Fourier différence	Obtenues par claculs et Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,06; -0,70	0,39; -0,53

### 3.3.2.2.Résolution et affinement de la structure

La procédure mise sur pied pour résoudre et affiner la structure de ce composé est présentée à l'annexe 4 de ce chapitre. Les facteurs d'accord ( $R = 6,9\%$ ,  $wR2 = 15,0\%$ ,  $\text{GoF} = 1,06$ ) et les valeurs de densité résiduelle obtenues (comprises entre 1,06 et -0,7 e Å<sup>-3</sup>) indiquent la fiabilité de la structure obtenue et confirment le choix du groupe d'espace P2<sub>1</sub>/n. Les densités

électroniques résiduelles les plus élevées se trouvent autour des ions métalliques notamment l'ion cuivre II. Ceci pourrait être lié à l'anharmonicité de l'agitation thermique de cet ion. Par rapport au composé totalement hydraté, la perte de symétrie a pour conséquence que les atomes de chrome et de chlore, initialement en position spéciale sont en position générale dans la maille. L'unité asymétrique du composé contient donc en plus de la molécule d'eau résiduelle, les deux ions complexes et l'ion chlorure. Les atomes d'hydrogène de cette molécule d'eau n'ont pas été localisés. Les coordonnées et les déplacements isotropes des atomes dans la maille sont donnés à l'annexe 4 du chapitre. Les valeurs de ces déplacements isotropes sont conformes aux attentes. En effet, elles sont du même ordre de grandeur que celles du composé initial (voir annexes 4 et 2).

### **3.3.3. Diffraction des rayons X sur monocristal du complexe partiellement déshydraté à base de fer**

La mesure du monocristal partiellement déshydraté de ce composé a été faite sur le diffractomètre Nonius Kappa Apex à température ambiante. La stratégie de collecte des images de diffraction que nous avons utilisée est donnée à l'annexe 1(4) de ce chapitre. Le traitement des images collectées a permis d'enregistrer 53909 réflexions à la résolution de  $0,55 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta = 46,55^\circ$ ) avec 5278 réflexions indépendantes. Aucune réflexion présentant un rapport  $I/\sigma \geq 3$  n'est en désaccord avec le groupe d'espace  $P2_1/n$  du composé. Les paramètres de maille sont très proches de ceux de son homologue au chrome (voir tableau VI.5). Les rapports statistiques obtenus à l'issue de l'indexation, intégration et moyennage des données sont assez faibles ( $R_{\text{int}} = 5,7 \%$  et  $R_w = 5,31 \%$ ) et indiquent la bonne qualité du traitement effectué. La procédure mise sur pied pour résoudre et affiner la structure de ce composé est donnée à l'annexe 5. La structure obtenue est très proche de celle au chrome. Les facteurs d'accord obtenus sont plus faibles ( $R1 = 5,89 \%$ ,  $wR2 = 8,95$  et  $s = 1,11$ ) et les valeurs des densités électroniques résiduelles sont comprises entre 0,39 et -0,53 les plus important étant proches du cuivre. Les coordonnées des atomes et les déplacements isotropes équivalents sont également regroupés à l'annexe 5 du chapitre.

## 4. Description des structures des composés $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClM}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ M = (Cr, Fe)

Dans ce paragraphe nous décrivons les structures des complexes hydratés à partir des résultats de l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal présentés ci-dessus.

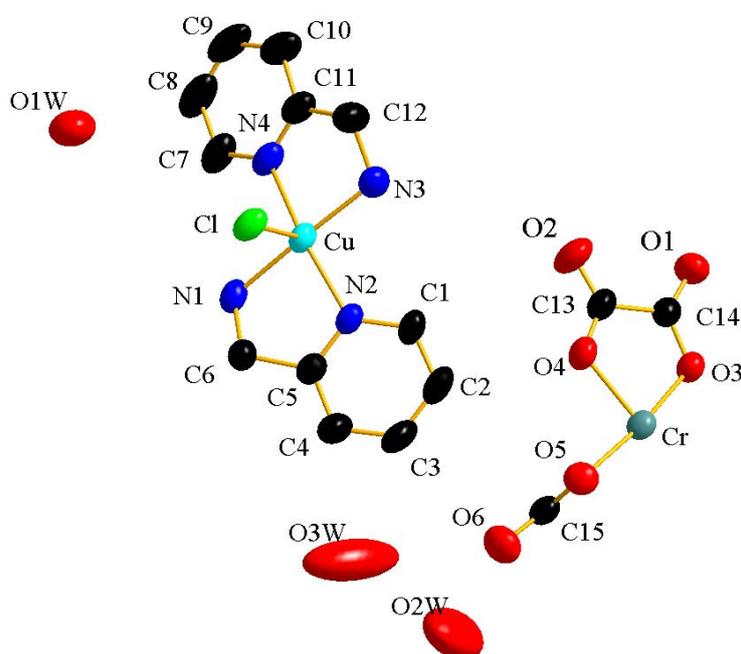
### 4.1. Description de la structure du complexe de chrome et cuivre :

#### $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)

##### 4.1.1. Polyèdres de coordination du cuivre et du chrome

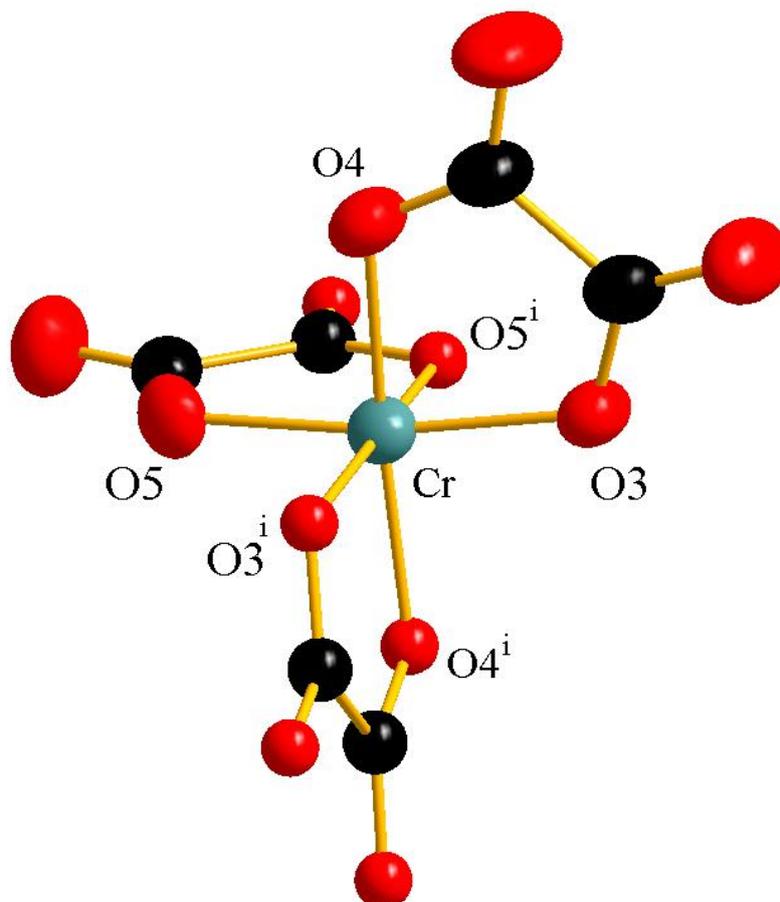
##### 4.1.1.1. Polyèdre de coordination du chrome

Ce composé cristallise dans le groupe d'espace  $C2/c$  (N° 15) et son unité asymétrique est constituée de trois molécules d'eau, d'un ion chlorure et de la moitié des ions complexes  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  (voir figure IV.3).



**Figure IV. 3 :** Diagramme ORTEP de l'unité asymétrique du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour les raisons de clarté de l'image.

L'ion chrome est situé sur l'axe 2 à la 4<sup>e</sup> position de Wyckoff ( $0, y, \frac{1}{4}$ ) et il est lié à trois atomes d'oxygène indépendants (O3, O5 et O4) du ligand oxalate. Ces atomes et leurs équivalents par symétrie ( $O3^i$ ,  $O5^i$ ,  $O4^i$ ) (code de symétrie:  $i: 2-x, y, \frac{3}{2} -z$ ) forment un pseudo-octaèdre autour de l'ion chrome (III). En considérant le plan contenant les atomes O5,  $O5^i$ , O3,  $O3^i$  comme plan équatorial de l'octaèdre, l'ion chrome est localisé sur ce plan et les atomes O4 et  $O4^i$  sont localisés sur le plan apical (voir figure IV.4).



**Figure IV. 4 :** Polyèdre de coordination du chrome dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'angle dièdre entre le plan équatorial et le plan apical vaut  $87,101^\circ$  et la valeur moyenne de la longueur de liaison  $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$  ( $1,974 \pm 0,008$ ) Å (voir tableau IV.6) est en accord avec la valeur moyenne observée dans la CSD<sup>1</sup> pour les complexes  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  ( $1,983 \pm 0,014$  Å). Les longueurs des liaisons C-O et C-C sont aussi en accord avec la délocalisation des électrons autour des atomes d'oxygène de l'oxalate lié à l'ion chrome par suite de la liaison de coordination.

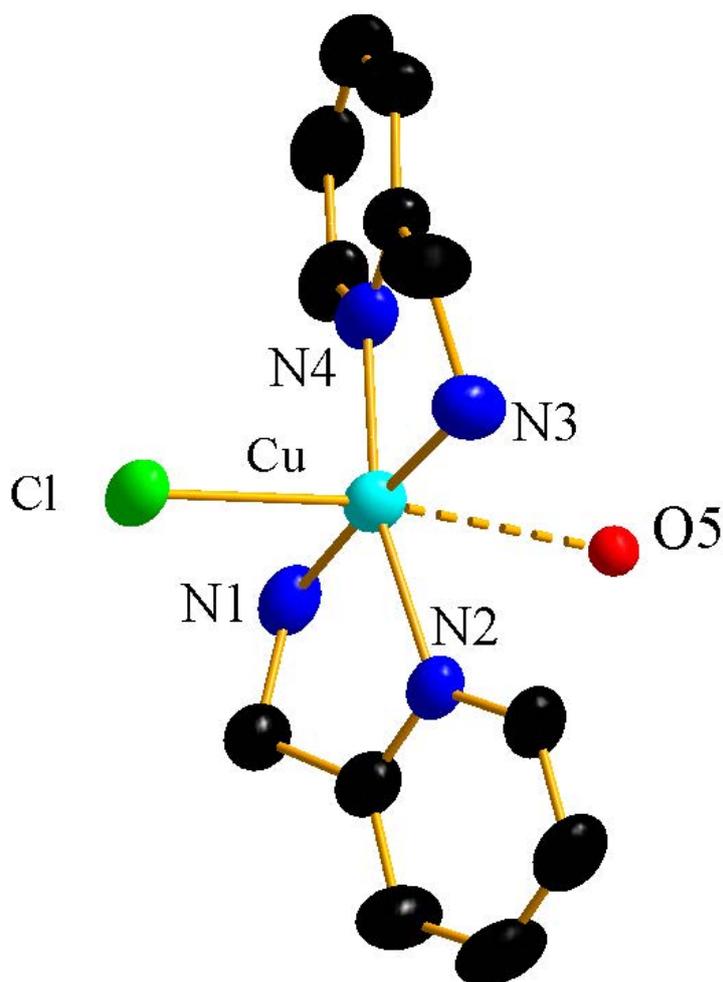
**Tableau IV. 6 :** Valeurs des longueurs de liaison et angles dans les polyèdres de coordination du chrome et du cuivre dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (298 K).

<b>Cu-N(3)</b>	1,986(3) Å	<b>Cr-O(3)</b>	1,966(2) Å
<b>Cu-N(4)</b>	2,009(2) Å	<b>Cr-O(4)</b>	1,976(2) Å
<b>Cu-N(1)</b>	2,001(3) Å	<b>Cr-O(5)</b>	1,979(2) Å
<b>Cu-N(2)</b>	2,017(2) Å	<b>Cu - - - -Cu</b>	5,3939(2) Å
<b>Cu-Cl</b>	2,7002(3) Å	<b>Cu - - - -Cr</b>	4,6256(1) Å
<b>N(3)-Cu-N(1)</b>	176,87(11)°	<b>O(3)<sup>i</sup>-Cr-O(3)</b>	93,14(13)°
<b>N(3)-Cu-N(4)</b>	82,50(11)°	<b>O(3)-Cr-O(4)</b>	82,20(8)°
<b>N(1)-Cu-N(4)</b>	98,41(11)°	<b>O(3)-Cr-O(4)<sup>i</sup></b>	92,49(9)°
<b>N(3)-Cu-N(2)</b>	96,14(10)°	<b>O(3)<sup>i</sup>-Cr-O(4)</b>	92,49(9)°
<b>N(1)-Cu-N(2)</b>	82,12(10)°	<b>O(4)<sup>i</sup>-Cr-O(4)</b>	172,31(13)°
<b>N(4)-Cu-N(2)</b>	163,36(9)°	<b>O(3)-Cr-O(5)<sup>i</sup></b>	92,49(8)°
<b>N(3)-Cu-Cl</b>	91,75(9)°	<b>O(4)-Cr-O(5)<sup>i</sup></b>	94,30(9)°
<b>N(1)-Cu-Cl</b>	91,11(7)°	<b>O(3)<sup>i</sup>-Cr-O(5)</b>	92,49(8)°
<b>N(4)-Cu-Cl</b>	97,11(7)°	<b>O(3)-Cr-O(5)</b>	171,71(9)°
<b>N(2)-Cu-Cl</b>	99,51(6)°	<b>O(4)<sup>i</sup>-Cr-O(5)</b>	94,30(9)°
<b>Cu-Cl-Cu<sup>ii</sup></b>	174,39(5)°	<b>O(4)-Cr-O(5)</b>	91,48(9)°
		<b>O(5)<sup>i</sup>-Cr-O(5)</b>	82,59(12)°

i)  $-x+2, y, -z+3/2$  ii)  $-x+1, y, -z+3/2$

#### 4.1.1.2. Polyèdre de coordination de l'ion cuivre

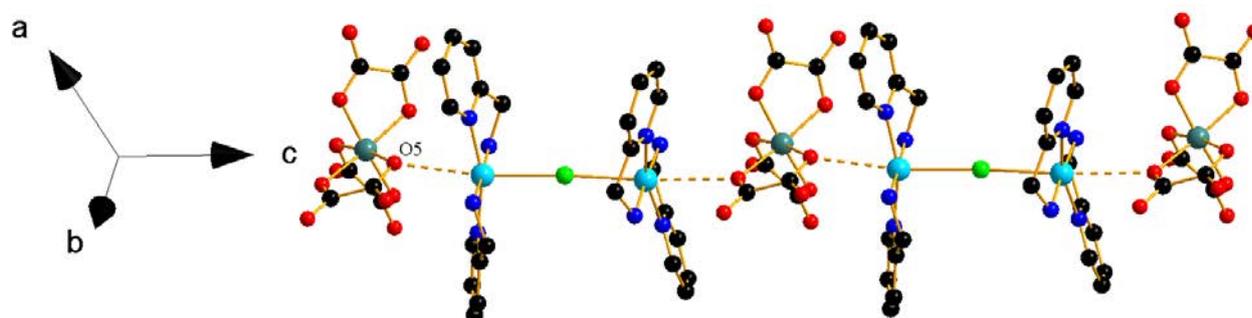
Dans l'unité cationique l'ion cuivre est lié à quatre atomes d'azote (N1, N2, N3 et N4) et un ion chlorure localisé sur la position 4e de Wyckoff (0,  $y + \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ) (voir figure IV.5).



**Figure IV. 5 :** Polyèdre de coordination de l'ion cuivre II dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (I)

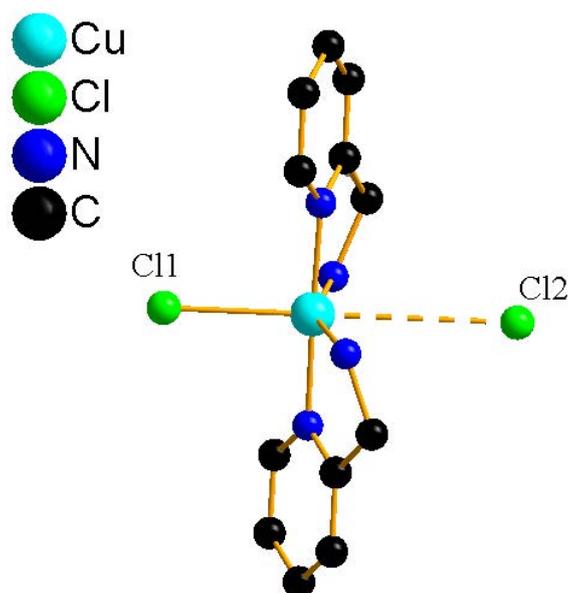
La longueur de la liaison Cu-Cl ( $2,7002(3)$  Å) et la longueur moyenne des liaisons Cu-N ( $2,003(3)$  Å) sont en accord avec les valeurs moyennes observées à la CSD ( $(2,365 \pm 0,5)$  Å et  $(2,022 \pm 0,100)$  Å respectivement). Le polyèdre autour du cuivre est donc une pyramide à base carrée légèrement déformée avec les atomes d'azote dans le plan de base et l'ion chlorure en position apicale. Ces atomes d'azote se trouvent en dehors de ce plan moyen à  $0,1194(1)$  Å (N1) ;  $0,1218(1)$  Å (N2),  $0,1220(1)$  Å (N3) et  $0,1194$  Å (N4). L'ion cuivre est situé à  $0,1700$  Å de ce dernier dans la direction de l'ion chlorure et sa position dévie de la normale au plan moyen de  $1,291(1)^\circ$ . Cette dernière valeur est différente de la valeur observée dans le composé  $\text{Cu}(\text{amp})_2\text{Cl}_2$  ( $0^\circ$ ) tout comme les valeurs des angles N-Cu-N autour de l'ion cuivre<sup>6</sup>. Cette différence peut être due à l'interaction électrostatique ( $(3,0097(1)$  Å)

qui s'établit entre l'atome d'oxygène O5 (du complexe anionique) et l'ion cuivre comme le montre la figure IV.6.



**Figure IV. 6 :** Schéma présentant l'interaction électrostatique de l'atome d'oxygène O5 et l'ion cuivre dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour la clarté de l'image.

En dépit du fait que cette distance ( $3,0097(1) \text{ \AA}$ ) soit légèrement plus longue que la somme des rayons de van der Waals du cuivre et de l'oxygène ( $2,92 \text{ \AA}$ ), certains auteurs considèrent l'interaction entre ces deux éléments à des distances comprises entre  $2,5$  et  $3,0 \text{ \AA}$  comme une longue distance de coordination<sup>7-9</sup>. A ce titre, la coordination autour de chaque ion cuivre peut alors être considérée comme un octaèdre déformé avec un effet Jahn Teller prononcé. Ce caractère est également visible dans le composé  $\text{Cu}(\text{amp})_2\text{Cl}_2$  ( voir figure IV.7) pour lequel le deuxième ion chlorure ( Cl2) est situé à  $3,5559(2) \text{ \AA}$ .



**Figure IV. 7 :** Polyèdre de coordination du cuivre dans le composé  $\text{Cu}(\text{amp})_2\text{Cl}_2$ <sup>6</sup>. Les atomes d'hydrogène ont été omis pour la clarté de l'image.

Tout se passe donc comme si l'anion trisoxalatochromate (III) ( $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ ) avait substitué l'ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) dans le composé  $\text{Cu}(\text{amp})_2\text{Cl}_2$ . La diminution de la distance (3,5559(2) Å) à (3,0097(1) Å) étant liée à la valeur plus élevée de la différence d'électronégativité qui existe entre l'ion cuivre et l'atome d'oxygène puisque à l'échelle de Pauling, les électronégativités de l'ion chlorure et l'atome d'oxygène sont respectivement de 3,16 et 3,44<sup>10</sup>.

#### 4.1.2. Architecture du composé du complexe $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)

L'ion chlorure présent dans (I) établit un pont entre les deux ions cuivre avec un angle Cu-Cl-Cu de 174,65(3)° et forme ainsi un dimère cationique ponté  $\{[\text{Cu}_2(\text{amp})_2\text{Cl}]^{3+}\}$  qui interagit avec l'anion  $[\text{Cr}(\text{ox})]^{3-}$  par l'intermédiaire d'une interaction électrostatique entre l'ion cuivre (II) et l'atome d'oxygène O5 et forme ainsi une chaîne hétérométallique en forme de zigzag dirigée suivant l'axe **c** comme le montre la figure IV.6 ci-dessus.

Dans cette chaîne, les distances Cu - - - Cu et Cu - - - Cr sont respectivement de 5,3939(2) Å et 4,6256(1) Å et l'angle Cr-O- - - Cu est 135,004(1)°. Deux liaisons hydrogène participent à la formation de cette chaîne. Il s'agit des liaisons N1 - - - O3 (3,130(3) Å) et N3 - - - O6 (2,928(1) Å) (voir tableau VI.7) formées entre les atomes d'hydrogène de la molécule 2-picolyamine (amp) et les atomes d'oxygène de l'oxalate.

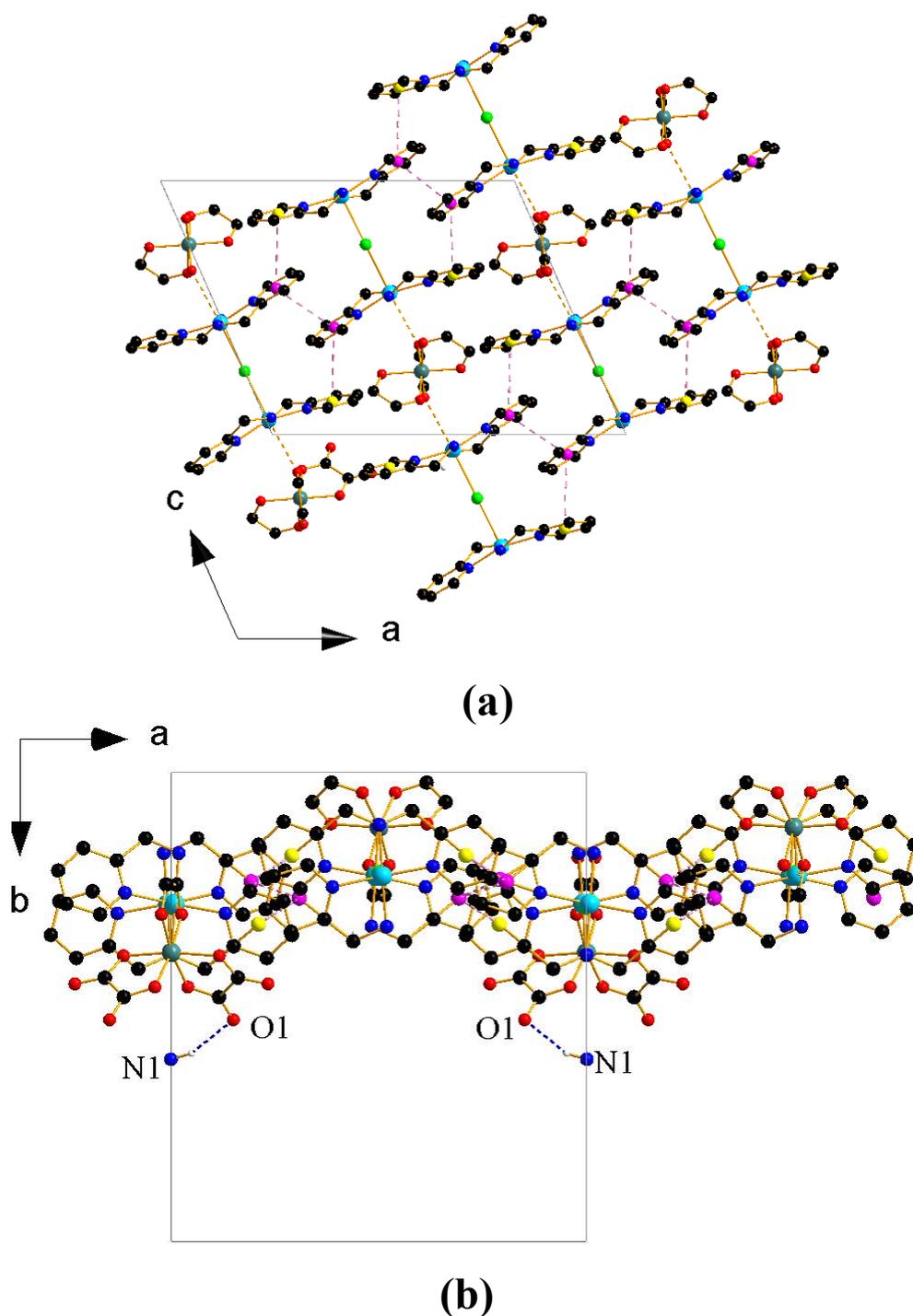
**Tableau IV. 7 :** Liaisons hydrogène entre les deux unités ioniques de (I) suivant la direction **c**

D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	<(DHA) °
N(1)-H(1A)...O(1)#5	0,89(2)	2,23(5)	3,079(3)	158(10)
N(1)-H(1B)...O(3)#6	0,90(2)	2,36(7)	3,130(3)	143(10)
N(3)-H(3A)...O(6)#4	0,89(2)	2,21(8)	2,928(4)	137(9)

Code de symétrie :

#4  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$  ; #5  $x-1/2, y-1/2, z$  ; #6  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$  #7  $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

L'empilement de ces chaînes s'effectue dans le plan **ac** (voir figure IV.8 (a) ) via les séquences de trois interactions  $\pi - - - \pi$  entre quatre noyaux aromatiques du ligand (amp) conduisant à la formation des feuillettes ondulées dans le plan **ac** comme le montre la Figure IV.8 (b).

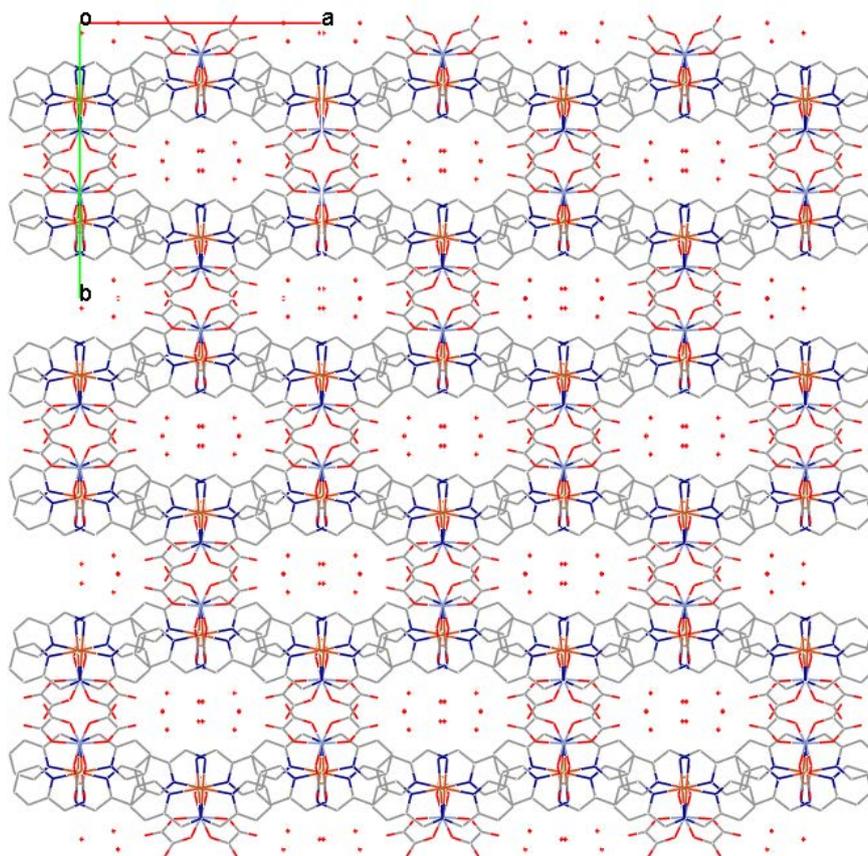


**Figure IV. 8 :** Empilement des chaînes hétérométalliques dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  à travers les interactions  $\pi - \pi$  entre les molécules du ligand amp. Vues suivant les plans **ac** (a) et **ab** (b)

Les quatre noyaux aromatiques impliqués dans chaque séquence d'interactions  $\pi - \pi$  sont deux à deux symétriquement équivalents et sont représentés par les centroides rose pour le cycle  $\text{N}2\text{C}1\text{C}2\text{C}3\text{C}4\text{C}5$  et jaune pour  $\text{N}4\text{C}7\text{C}8\text{C}9\text{C}10\text{C}11$ . Leurs conformations parallèles décalées favorisent la formation de ces séquences de trois interactions  $\pi - \pi$  consécutives

en forme de chaîne en zigzag suivant l'axe **c**. C'est spécialement le cas du noyau aromatique N2C1C2C3C4C5 (centroïde rose) qui établit deux interactions consécutives : l'une avec son équivalent symétrique (angle dièdre de 0°) et l'autre, avec le noyau aromatique N4C7C8C9C10C11 pour un angle dièdre de 22,19°. Les distances de ces deux interactions sont respectivement de 3,5443(1) Å et 3,8429(1) Å. Ce type d'arrangement supramoléculaire a été observé dans plusieurs composés métallo-organiques hétérocycliques <sup>11-14</sup>.

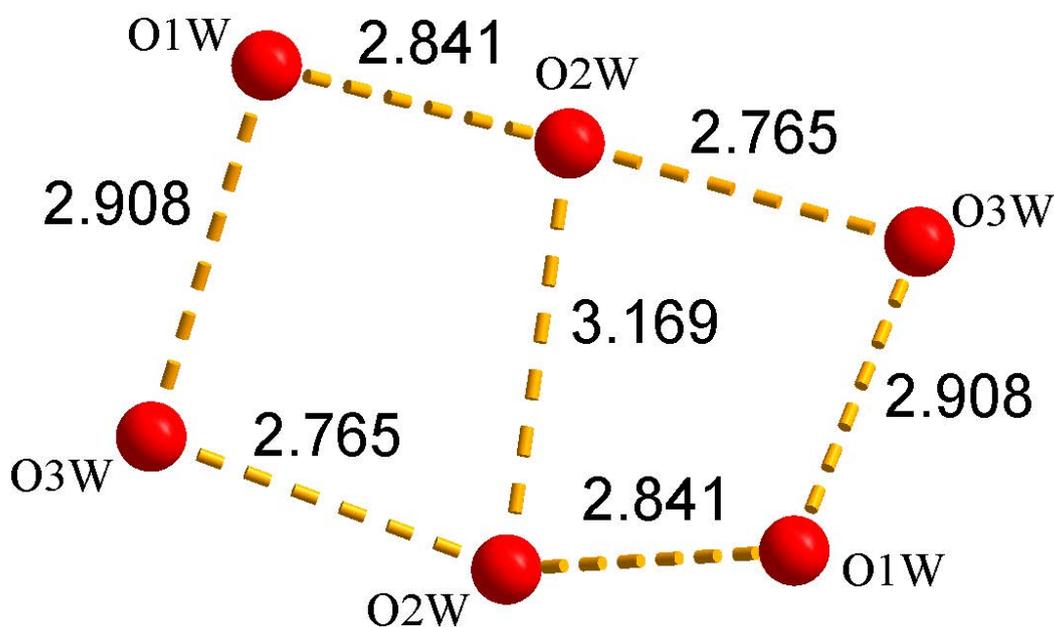
Ces feuillets ondulés sont connectés suivant l'axe **b** par la liaison hydrogène : (N1 - - - O1(3,079) Å) comme le montre la figure IV. 8 (b) et il en résulte une architecture qui présente les larges canaux monodimensionnels dans la direction **c** (voir figure IV.9). Chaque pore est rempli de douze molécules d'eau. Le calcul du vide potentiel de cette architecture à l'aide du logiciel Platon <sup>15</sup> indique 16,20 % de la maille élémentaire (soit 662,4 sur 4076,9 Å<sup>3</sup>).



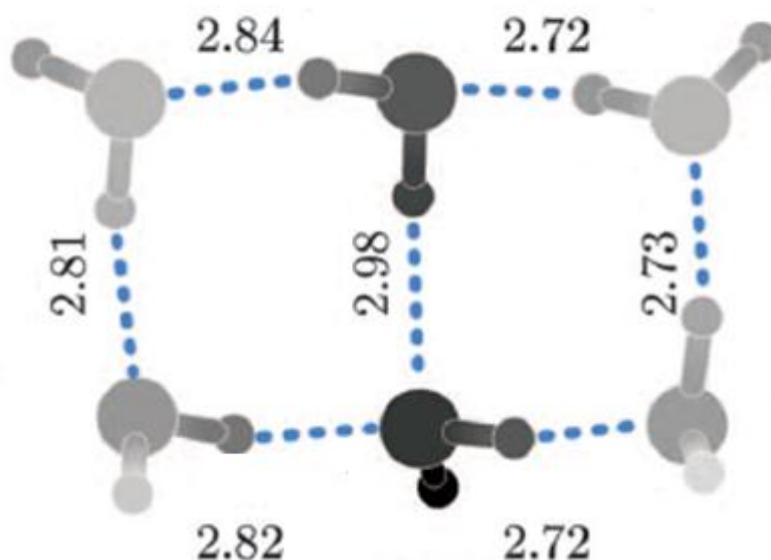
**Figure IV. 9 :** Diagramme présentant une vue suivant la direction [001] de l'architecture tridimensionnelle du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Code de couleur : rouge : oxygène, marron : Carbone, bleu : azote, gris : chrome, orange : cuivre

### 4.1.3. Analyse du Cluster d'eau dans le composé

Les molécules d'eau présentes dans chaque canal de l'architecture de ce composé forment des clusters hexamériques centrosymétriques et deux à deux symétriques. Ils sont constitués des trois molécules d'eau de l'unité asymétrique (voir figure IV.10) qui s'assemblent autour des axes 2 qui occupent les positions  $(0, y, \frac{1}{4})$  et  $(0, \bar{y}, \frac{3}{4})$  de la maille. Suivant la nomenclature d'Infantes et Motherwell<sup>16</sup>, ces clusters sont nommés  $R6$ . Les distances Ow - -Ow et angles dans ce cluster sont respectivement égaux à 2,838 Å et 100,82°. Les valeurs des distances Ow — Ow dans ce dernier sont proches de celles de la conformation « book-open » (voir figure IV.11) du cluster à six molécules d'eau d'après les études théoriques dans la littérature<sup>17</sup>. Cette conformation est la plus stable des clusters hexamériques à haute température ( $T > 150$  K) et permet la transition entre les conformations cage et prisme, toutes présentes à 0 K<sup>18</sup>.



**Figure IV. 10 :** Représentation de l'un des clusters hexamériques d'eau formés dans les canaux de l'architecture du composé I.



**Figure IV. 11** : Représentation de la conformation « book-Shape » du cluster d'eau hexamérique. Les valeurs indiquées sont les distances Ow ---Ow obtenues par des calculs théoriques<sup>17</sup>.

Le cluster hexamérique formé dans ce composé est lié à la charpente moléculaire qui l'héberge par quatre interactions hydrogène : une avec l'unité cationique (N3 - -O1w) et trois avec l'unité anionique (O1w---O2, O3w - - O1et O3w - - O2) (voir tableau IV.8).

Par analogie aux calculs théoriques, chaque molécule d'eau forme deux liaisons hydrogène impliquant une de ses paires libre d'électron et un des deux atomes d'hydrogène.

**Tableau IV. 8** : Caractéristiques des liaisons hydrogène formées dans le cluster R6 et celles qui les lient à la charpente moléculaire

D-H...A	d(D-H) Å	d(H...A) Å	d(D...A) Å	<(DHA) °
O(1W)-H(2W)...O(2W)#3	0,96(2)	2,05(9)	2,841(7)	138(11)
O(3W)-H(5W)...O(2W)	0,95(2)	2,39(17)	2,765(11)	103(12)
O(3W)-H(6W)...O(2)#6	1,00(2)	2,38(13)	3,093(9)	128(12)
O(3W)-H(6W)...O(1)#6	1,00(2)	2,25(7)	3,172(8)	153(13)
O(1W)-H(1W)...O(2)#4	0,96(2)	2,19(11)	2,828(5)	122(10)
N(3)-H(3B)...O(1W)#7	0,90(2)	2,25(7)	3,044(5)	147(11)

#1 -x+2,y,-z+3/2 #2 -x+1,y,-z+3/2 #3 x-1,-y,z-1/2, #4 x-1/2,-y+1/2,z-1/2 #5 x-1/2,y-1/2,z  
#6 -x+3/2,-y+1/2,-z+1 #7 x+1/2,-y+1/2,z+1/2

## 4.2. Description de la structure du composé $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II)

### 4.2.1. Polyèdre de coordination du cuivre et du fer

Le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est isostructural à son homologue au chrome,  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La longueur moyenne de liaison Fe-O (2,010(1) Å) est en accord avec la valeur moyenne observée dans l'ion  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  à la CSD (2,040 ± 0,003) Å. La sphère de coordination autour de l'ion Fer(III) est pseudo-octaédrique avec un angle dièdre de 88,782 ° entre le plan équatorial (O3, O3<sup>i</sup>, O5, O5<sup>i</sup>) et apical (O4, Fe, O4<sup>i</sup>) (code de symétrie: i: 2-x, y, 3/2 -z). La coordination du cuivre est également pyramidale avec l'ion chlorure qui dévie de 0,158° de la normale au plan moyen entre les atomes d'azote et la valeur moyenne des longueurs des liaisons Cu-N vaut 1,999(1) Å. Le tableau IV. 9 donne les distances et angles autour des deux ions métalliques. Dans ce composé, les deux entités ioniques sont connectées par une faible liaison de coordination Cu- -O (2,9794(1) Å) donc la force d'interaction est du même ordre que celle observée dans la structure de son homologue au chrome.

**Tableau IV. 9 :** Valeurs des liaisons et angles dans les polyèdre de coordination du chrome et du cuivre dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Fe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<b>Cu-N(3)</b>	1,9824(19)Å	<b>Fe-O(3)</b>	2,0011(14)Å
<b>Cu-N(4)</b>	2,0053(16)	<b>Fe-O(4)</b>	2,0137(15)Å
<b>Cu-N(1)</b>	1,9983(18)Å	<b>Fe-O(5)</b>	2,0152(15)Å
<b>Cu-N(2)</b>	2,0143(15) Å	<b>Cu - - - Cu</b>	5,4475(2) Å
<b>Cu-Cl</b>	2,7267(3) Å	<b>Cu - - - Fe</b>	4,6420(2) Å
<b>N(3)-Cu-N(1)</b>	177,67(8)°	<b>O(3)#1-Fe-O(3)</b>	98,54(9)°
<b>N(3)-Cu-N(4)</b>	82,61(7)°	<b>O(3)- Fe -O(4)</b>	80,31(6)°
<b>N(1)-Cu-N(4)</b>	98,50(7)°	<b>O(3)- Fe -O(4)#1</b>	91,47(6)°
<b>N(3)-Cu-N(2)</b>	96,31(7)°	<b>O(3)#1- Fe -O(4)</b>	91,47(6)°
<b>N(1)-Cu-N(2)</b>	82,05(7)°	<b>O(4)#1- Fe -O(4)</b>	167,45(10)°
<b>N(4)-Cu-N(2)</b>	163,76(6)°	<b>O(3)- Fe -O(5)#1</b>	91,41(6)°
<b>N(3)-Cu-Cl</b>	91,50(6)°	<b>O(4)- Fe -O(5)#1</b>	99,45(7)°
<b>N(1)-Cu-Cl</b>	90,41(5)°	<b>O(3)#1- Fe -O(5)</b>	91,41(6)°
<b>N(4)-Cu-Cl</b>	96,75(4)°	<b>O(3)- Fe -O(5)</b>	166,34(6)°
<b>N(2)-Cu-Cl</b>	99,47(4)°	<b>O(4)#1 Fe -O(5)</b>	99,45(7)°
<b>Cu-Cl-Cu#2</b>	174,65(3)°	<b>O(4)- Fe -O(5)</b>	90,15(6) °
		<b>O(5)#1- Fe -O(5)</b>	80,46(8)°

#1 -x+1,y,-z+1/2 #2 -x+1,y,-z+3/2

#### 4.2.2. Architecture du composé au cuivre et fer

La légère différence de la force d'interaction entre les deux ions complexes dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  n'influence pas son empilement en comparaison à celui de son homologue au chrome. Dans les chaînes hétérométalliques formées dans la direction **c**, en dehors de l'angle **Cu- -O5-Fe** (135,809 (1) °), les distances **Cu - - -Cu** (5,4475(2) Å), **Cu - - -Fe** (4,6420(2) Å) sont légèrement plus longues. Les chaînes sont également assemblées par les séquences de trois interactions  $\pi - - - \pi$  consécutives. Les deux interactions différentes parmi ces dernières sont formées entre les groupements aromatiques distants de 3,5501 (1) Å et 3,8281(2) Å et il en résulte une architecture 2D montrant des larges cavités remplies également de douze molécules d'eau qui forment deux clusters  $R\bar{6}$  symétriques.

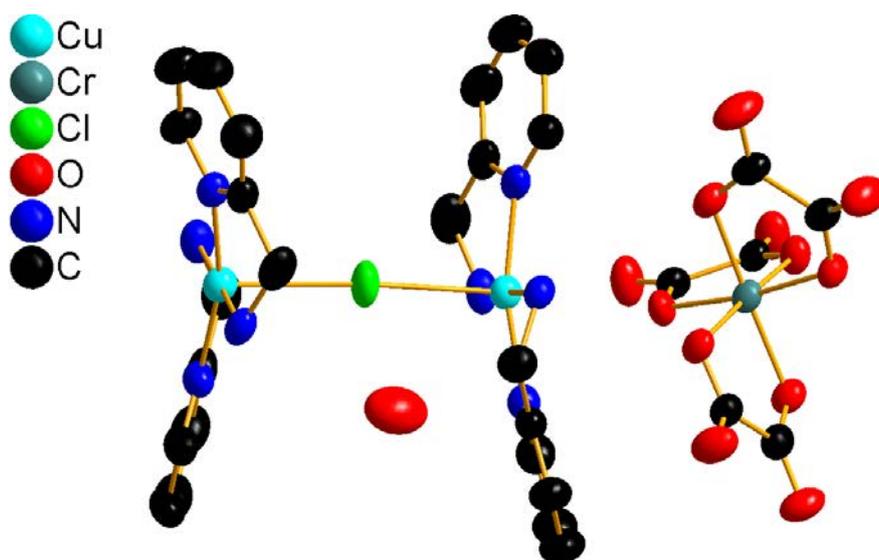
## 5. Etude du comportement des complexes à la déshydratation

Comme nous n'avons pas pu déterminer la structure des phases totalement déshydratées des composés étudiés dans ce chapitre, nous décrivons dans ce paragraphe la structure de la phase monohydratée obtenue par analyse de diffraction des rayons X sur monocristal. Puis, à l'aide de l'analyse de diffraction des rayons X sur poudre, nous ferons une étude du comportement de ces composés à la déshydratation et la réhydratation, sur la base des variations des paramètres de maille.

### 5.1. Description structurale du composé I partiellement déshydraté

#### 5.1.1. Polyèdre de coordination du cuivre et du chrome dans le composé déshydraté

Le composé partiellement déshydraté  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  cristallise dans une maille monoclinique groupe spatial  $P2_1/n$  (N° 14) sous –groupe de  $C2/c$  (N° 15) dans lequel cristallise le composé hydraté à 298 K. Du fait que les ions chlorure et chrome ne sont plus en position spéciale dans la maille, l'unité asymétrique de ce composé partiellement déshydraté est constituée des deux ions complexes  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  et d'une molécule d'eau résiduelle. La figure IV.12 donne une vue ORTEP de l'unité asymétrique de ce composé.



**Figure IV. 12 :** Unité asymétrique de la phase partiellement déshydratée du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Les atomes d'hydrogène n'ont pas été représentés pour les raisons de clarté de l'image.

Dans ce composé partiellement déshydraté, le polyèdre de coordination de l'ion cuivre a légèrement varié tandis que celui de l'ion chrome est resté stable. En effet, les distances des liaisons Cr-O sont du même ordre que dans le composé initial (voir tableau IV.10) et la moyenne de ces distances vaut 1,973 (3) Å. Cette moyenne est très proche de celle (1,976(2) Å) observée dans le composé hydraté. De même, l'angle dièdre entre le plan équatorial et les atomes en position apicale autour de l'ion chrome(III) vaut 86,27 (1) ° également très proche de 87,101 (1) °, valeur dans le composé initial.

Autour des deux ions cuivre, les moyennes des distances Cu(1)-N (2,008 (4)) Å et Cu(2)-N (2,010 (1)) sont identiques à la longueur Cu-N (2,003(3) Å) observée dans le composé totalement hydraté. Les liaisons Cu1-Cl (2,619(1) Å) et Cu2-Cl (2,651 (1)) Å sont par contre beaucoup plus courtes (2,7002(3) Å dans le composé hydraté). Les deux interactions Cu1- - - -O (2,897(1) Å) et Cu2 - - - -O (3,032(1) Å) diminuent également lors de la déshydratation (3,0097(1) Å dans le composé initial). Les deux ions cuivre se trouvent à 0,14 Å (Cu2) et 0,172 Å (Cu1) du plan moyen constitué des atomes d'azote qui forment la base carrée de la géométrie pyramidale de leur sphère de coordination. L'ion chlorure qui établit un pont entre les deux ions cuivre et qui constitue le sommet des pyramides autour de ces derniers, est dévié de la normale au plan moyen de base de la pyramide, de 3,434(1) ° (Cu1) et 2,6175° (Cu2), valeurs différentes de celle obtenue dans le composé initial : 1,291(1) °.

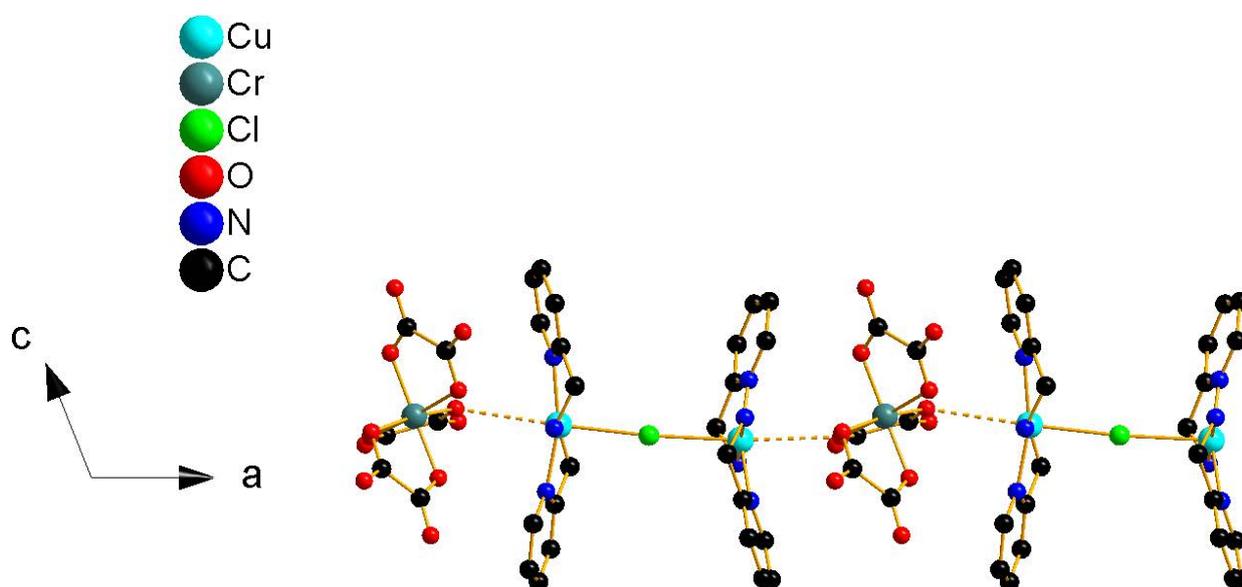
**Tableau IV. 10** : Valeurs des liaisons et angles dans les polyèdres de coordination du chrome et du cuivre dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

<b>Cu(1)-N(1)</b>	1,992(4)Å	<b>Cu(2)-N(5)</b>	2,024(4) Å
<b>Cu(1)-N(3)</b>	1,995(4)Å	<b>Cr-O(3)</b>	1,964(3) Å
<b>Cu(1)-N(2)</b>	2,013(4)Å	<b>Cr-O(11)</b>	1,968(3) Å
<b>Cu(1)-N(4)</b>	2,025(4)Å	<b>Cr-O(4)</b>	1,970(3) Å
<b>Cu(1)-Cl</b>	2,6194(15)Å	<b>Cr-O(12)</b>	1,970(3) Å
<b>Cl-Cu(2)#2</b>	2,6510(16) Å	<b>Cr-O(8)</b>	1,978(3) Å
<b>Cu(2)-N(8)</b>	1,994(4) Å	<b>Cr-O(7)</b>	1,988(3) Å
<b>Cu(2)-N(6)</b>	2,004(4) Å	<b>Cu- - -Cu</b>	5,264(1) Å
<b>Cu(2)-N(7)</b>	2,018(4) Å	<b>Cu- - -Cr</b>	4,334(1) Å
<b>N(1)-Cu(1)-N(3)</b>	174,93(16)°	<b>N(6)-Cu(2)-Cl#1</b>	91,65(13)°
<b>N(1)-Cu(1)-N(2)</b>	82,07(19)°	<b>N(7)-Cu(2)-Cl#1</b>	99,11(11)°
<b>N(3)-Cu(1)-N(2)</b>	96,85(17)°	<b>N(5)-Cu(2)-Cl#1</b>	95,61(11)°
<b>N(1)-Cu(1)-N(4)</b>	98,27(18)°	<b>O(3)-Cr-O(11)</b>	89,99(13)°
<b>N(3)-Cu(1)-N(4)</b>	81,52(15)°	<b>O(3)-Cr-O(4)</b>	82,25(13)°
<b>N(2)-Cu(1)-N(4)</b>	165,37(15)°	<b>O(11)-Cr-O(4)</b>	168,81(14)°
<b>N(1)-Cu(1)-Cl</b>	92,64(12)°	<b>O(3)-Cr-O(12)</b>	90,40(13)
<b>N(3)-Cu(1)-Cl</b>	92,37(11)°	<b>O(11)-Cr-O(12)</b>	82,26(12)
<b>N(2)-Cu(1)-Cl</b>	93,95(11)°	<b>O(4)-Cr-O(12)</b>	89,71(13)
<b>N(4)-Cu(1)-Cl</b>	100,64(11)°	<b>O(3)-Cr-O(8)</b>	172,17(13)°
<b>N(8)-Cu(2)-N(6)</b>	178,64(18)°	<b>O(11)-Cr-O(8)</b>	96,19(13)°
<b>N(8)-Cu(2)-N(7)</b>	81,68(16)°	<b>O(4)-Cr-O(8)</b>	92,26(14)°
<b>N(6)-Cu(2)-N(7)</b>	97,58(17)°	<b>O(12)-Cr-O(8)</b>	95,17(13)°
<b>N(8)-Cu(2)-N(5)</b>	99,64(18)°	<b>O(3)-Cr-O(7)</b>	92,64(13)°
<b>N(6)-Cu(2)-N(5)</b>	80,78(19)°	<b>O(11)-Cr-O(7)</b>	93,49(13)°
<b>N(7)-Cu(2)-N(5)</b>	165,24(15)°	<b>O(4)-Cr-O(7)</b>	94,91(14)°
<b>N(8)-Cu(2)-Cl#1</b>	89,60(13)°	<b>O(12)-Cr-O(7)</b>	174,77(14)°
<b>Cu(1)-Cl-Cu(2)#2</b>	174,45(6)	<b>O(8)-Cr-O(7)</b>	82,22(13)

#1 x-1,y,z #2 x+1,y,z

### 5.1.2. Architecture des composés I partiellement déshydraté –diminution de la taille des pores

Tout comme dans le composé hydratée (298 K), l'interaction entre les ions cuivre et les atomes d'oxygène (O8 et O3 dans ce cas) connectent les deux ions complexes et l'ensemble forme une chaîne en zigzag dirigée suivant l'axe **a** (voir figure IV.13). Quatre liaisons hydrogène contribuent à la formation de cette chaîne. Il s'agit des liaisons N6 - - -O5 (2,916(6) Å ; N8 - - -O3 (2,963(5) Å ; N3 - - -O12 (3,023 (5) Å et N1 - - -O6 (2,913(5) Å. Ces interactions sont plus fortes que celles qui étaient présentes dans le composé hydraté (mesuré à 298 K).



**Figure IV. 13 :** Schéma présentant une chaîne hétérométallique en zigzag constituée des ions complexes  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ .

Dans cette chaîne, les distances Cu - - -Cu, Cu - - - Cr et l'angle Cr-O- - -Cu sont légèrement plus courtes ; elles valent respectivement 5,264(1), 4,417(1) et  $128,45^\circ$ . Il en résulte une diminution du paramètre **a** (paramètre **c** du composé initial)

Ces chaînes s'empilent dans le plan **ac** via une interaction hydrogène (N6 - - -O9 (3,197(6) Å), une séquence de deux interactions  $\pi$  - - -  $\pi$  entre trois noyaux aromatiques du ligand (amp) et il en résulte des feuillets ondulés dans le plan **ac** (voir figure IV.15a).

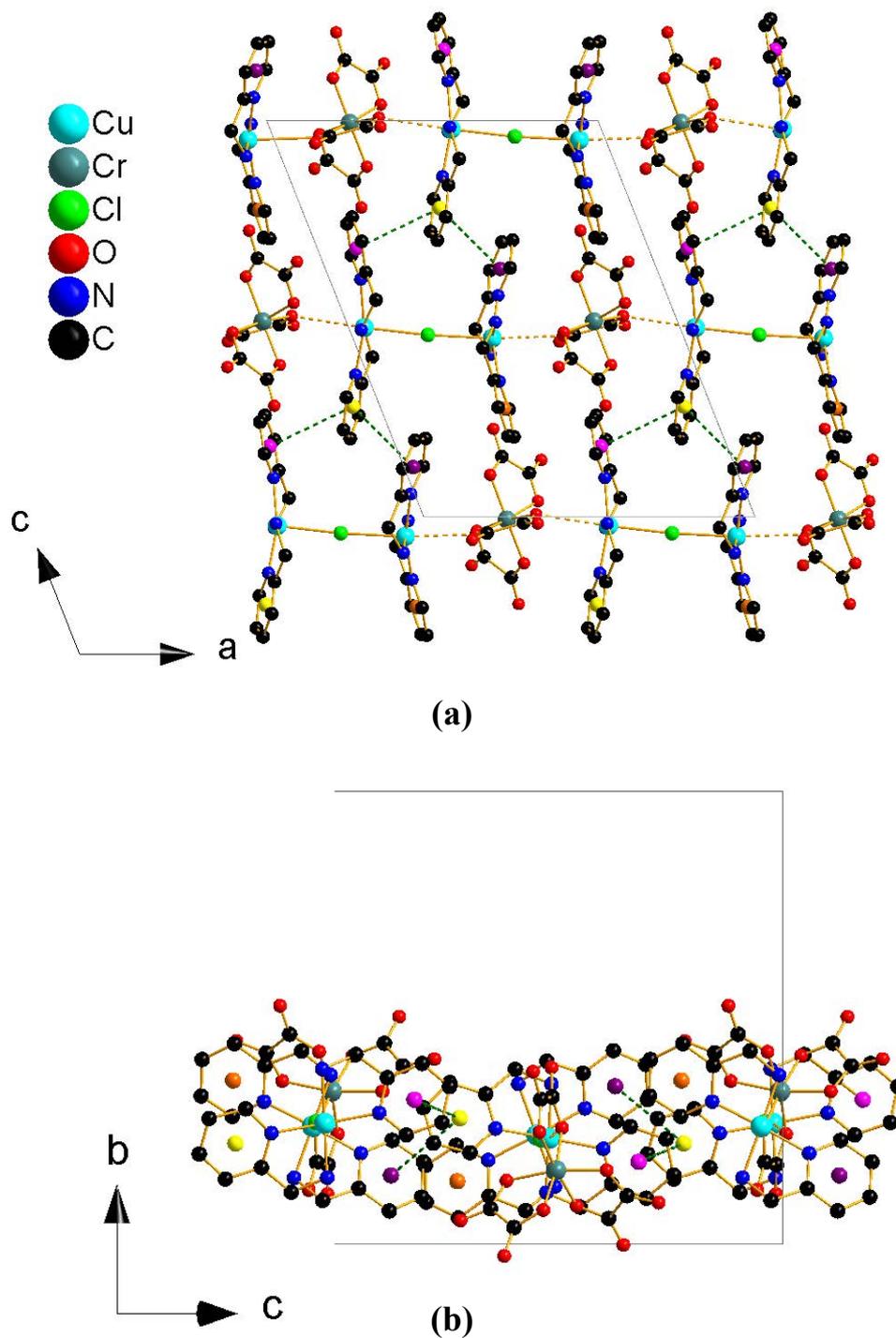
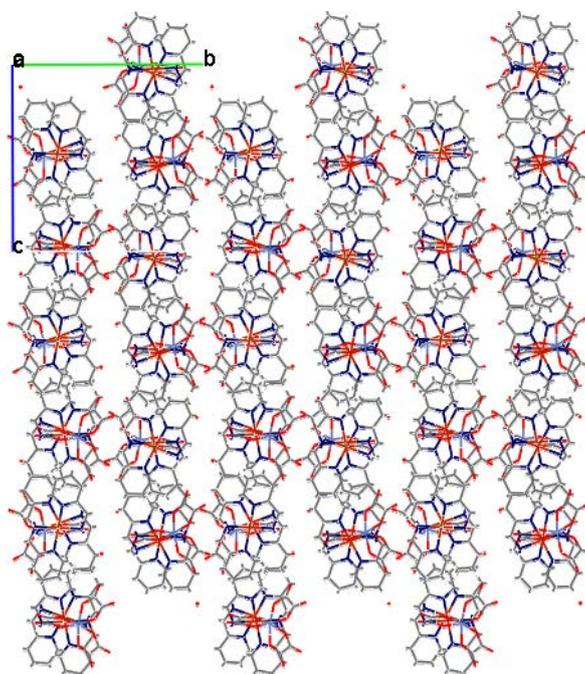


Figure IV. 14 : Feuillet ondulée de l'architecture du composé I déshydraté : Vue suivant les plans ac (a) et bc (b)

Les interactions  $\pi - \pi$  dans ce composé déshydraté sont plus faibles que celle observées dans le composé initial. Les distances entre les centroïdes des groupements aromatiques N4C25C26C27C28C29 (rose) et N2 C19C20C21C22C23 (jaune) puis N2 C19C20C21C22C23 (jaune) et N5C7C8C9C10C11 (violet) sont respectivement 3,850(1) Å et 4,096(1) Å. Les angles dièdres entre ces derniers sont respectivement de 20,60° et 8,04. Par

ailleurs, les angles dièdres entre ces groupements aromatiques sont différents de ceux du composé hydraté, ce qui conduit à une diminution de la courbure de ces feuillets comme le montre la figure IV.14b et par conséquent une diminution de 1,702 Å du paramètre **b**.

Ces feuillets sont connectés suivant l'axe **b** par deux liaisons hydrogène (N8 - - O1 (3,012 Å ; N3 - - O10 (2,97(3) Å plus fortes que celles du composé hydraté et l'ensemble forme une architecture tridimensionnelle (voir figure IV.15) présentant de petits canaux dont certains sont occupés par la molécule d'eau O1w. Les canaux non occupés représentent 28,9 Å<sup>3</sup> de la maille du composé : volume calculé avec le logiciel Platon.



**Figure IV. 15:** Vue « Wireframe » de l'architecture tridimensionnelle du composé I partiellement déshydraté

## 5.2. Description structurale du composé II partiellement déshydraté

### 5.2.1. Polyèdre de coordination du cuivre et du fer

De même dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , tout comme son homologue au chrome, les polyèdres de coordination des deux ions cuivre ont été modifiés tandis que celui des ions Fer(III) reste identique (voir tableau IV.11). En effet, la distance moyenne des liaisons Fe-O (2,001(4) Å et la valeur de l'angle dièdre (87,73(1) °) entre le plan équatorial et le plan apical du pseudo-octaèdre autour de l'ion Fer (III) sont identiques aux valeurs trouvées dans la structure du complexe hydraté à 298 K (2,010(1) Å) et 87,782° respectivement).

Par contre autour des ions cuivre, la liaison Cu-Cl, (2,7267(1) Å) du composé initial (298 K) se renforce légèrement dans le composé déshydraté : sa longueur devient 2,644(2) (Cu1-Cl) et 2,669(1) Å (Cu-Cl2). Les distances Cu-N sont identiques mais l'un des polyèdres est plus déformé. En effet dans ce composé l'ion chlorure dévie de 4,066 ° (Cu1) et 1,549 ° (Cu2) de la normale au plan moyen des atomes d'azote tandis que dans le composé initial une déviation de 1,158° est observée. L'interaction électrostatique entre l'ion cuivre et l'atome d'oxygène de l'oxalate est plus faible. Initialement distant de 2,9794(1) Å dans le composé hydraté, l'ion cuivre et l'atome d'oxygène des deux ions complexes ont une distance de 3,0212(2) (Cu1- - - O3) et 2,9135(2) Å (Cu2- - - O4) dans le composé déshydraté.

**Tableau IV. 11 :** Valeurs des liaisons et angles dans les polyèdres de coordination du fer et du cuivre dans le composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

<b>Cu(1)-N(5)</b>	1,967(6)	<b>Cu(2)-Cl</b>	2,6697(17)
<b>Cu(1)-N(6)</b>	1,988(5)	<b>Fe-O(7)</b>	1,995(4)
<b>Cu(1)-N(8)</b>	1,989(6)	<b>Fe-O(12)</b>	1,997(4)
<b>Cu(1)-N(7)</b>	2,022(5)	<b>Fe-O(3)</b>	1,999(4)
<b>Cu(1)-Cl</b>	2,6445(17)	<b>Fe-O(8)</b>	1,999(4)
<b>Cu(2)-N(3)</b>	1,987(6)	<b>Fe-O(11)</b>	2,001(4)
<b>Cu(2)-N(1)</b>	1,998(6)	<b>Fe-O(4)</b>	2,011(4)
<b>Cu(2)-N(2)</b>	2,006(6)	<b>Fe-O(7)</b>	1,995(4)
<b>Cu(2)-N(4)</b>	2,007(5)	<b>Cu- - -Cu</b>	5,3071(4) Å
		<b>Cu- - -Fe</b>	4,3659(3) Å
<b>N(3)-Cu(2)-N(1)</b>	178,5(2)	<b>N(6)-Cu(1)-Cl</b>	91,96(16)
<b>N(3)-Cu(2)-N(2)</b>	99,9(3)	<b>N(8)-Cu(1)-Cl</b>	92,08(16)
<b>N(1)-Cu(2)-N(2)</b>	80,8(3)	<b>N(7)-Cu(1)-Cl</b>	101,12(15)
<b>N(3)-Cu(2)-N(4)</b>	81,4(2)	<b>O(7)-Fe-O(12)</b>	162,1(2)
<b>N(1)-Cu(2)-N(4)</b>	97,5(2)	<b>O(7)-Fe-O(3)</b>	91,71(18)
<b>N(2)-Cu(2)-N(4)</b>	165,9(2)	<b>O(12)-Fe-O(3)</b>	102,02(18)
<b>N(3)-Cu(2)-Cl</b>	89,67(16)	<b>O(7)-Fe-O(8)</b>	79,68(18)
<b>N(1)-Cu(2)-Cl</b>	91,61(18)	<b>O(12)-Fe-O(8)</b>	88,62(18)
<b>N(2)-Cu(2)-Cl</b>	95,47(15)	<b>O(3)-Fe-O(8)</b>	166,60(17)
<b>N(4)-Cu(2)-Cl</b>	98,61(14)	<b>O(7)-Fe-O(11)</b>	87,69(17)
<b>N(5)-Cu(1)-N(6)</b>	83,5(2)	<b>O(12)-Fe-O(11)</b>	80,11(18)
<b>N(5)-Cu(1)-N(8)</b>	96,9(2)	<b>O(3)-Fe-O(11)</b>	93,76(18)
<b>N(6)-Cu(1)-N(8)</b>	175,9(2)	<b>O(8)-Fe-O(11)</b>	96,11(17)
<b>N(5)-Cu(1)-N(7)</b>	165,4(2)	<b>O(7)-Fe-O(4)</b>	100,93(17)
<b>N(6)-Cu(1)-N(7)</b>	98,2(2)	<b>O(12)-Fe-O(4)</b>	92,69(18)
<b>N(8)-Cu(1)-N(7)</b>	80,5(2)	<b>O(3)-Fe-O(4)</b>	80,46(17)
<b>N(5)-Cu(1)-Cl</b>	93,26(15)	<b>O(8)-Fe-O(4)</b>	91,03(17)
<b>Cu(1)-Cl-Cu(2)</b>	174,11(8)	<b>O(11)-Fe-O(4)</b>	169,70(17)

### 5.2.2. Architecture du composé II partiellement déshydraté

L'architecture du composé II déshydraté est identique à celle de son homologue au chrome. L'interaction entre les deux unités ioniques  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  et  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  s'établit via la faible liaison de coordination Cu1- -O3 (3,021 Å) et Cu2- -O4 ( 2,913 Å ). Les chaînes hétérométalliques s'empilent dans le plan *ac* suivant deux séquences d'interaction  $\pi$  - - - -  $\pi$  qui se forment entre les groupements aromatiques distants de 3,844 Å (N7C13C14C15C16 C17/N5C8C9C10C11) et 3,986 Å (N2C19C20C21C22C23/ N5C8C9C10C11). Les angles dièdres entre les plans de ces groupements aromatiques sont du même ordre que celui du chrome : 7,274° et 20,214° respectivement. Il s'ensuit que l'ondulation des couches n'est pas aussi prononcée que dans le composé hydraté, les pores sont plus petits et quelques uns parmi eux contiennent la molécule d'eau restante.

## 6. Etude du comportement de l'architecture de ces composés à la réhydratation : analyse par diffraction sur poudre

Comme nous n'avons pas obtenu de monocristaux totalement déshydratés nous avons effectué des mesures de diffraction des rayons X sur poudre du complexe au chrome pour étudier leur comportement après déshydratation et leur aptitude à réabsorber les molécules d'eau. Il n'a pas été effectué de mesures sur le complexe du fer puisque les résultats précédents montrent un comportement identique des deux composés. Nous avons à cet effet effectué les mesures en deux étapes. A la première étape, la phase initiale du composé a été mesurée dans le but de confirmer la pureté de l'échantillon. A la deuxième étape, nous avons effectué les mesures à température ambiante sur les phases hydratée, déshydratée et réhydratée. Pour toutes ces mesures, le diffractomètre PANalytical X'Pert PRO, Cu  $K\alpha_1$ , muni d'un monochromateur au Germanium (111) et des fentes variables a été utilisé.

### 6.1. Diffraction des rayons X sur poudre du composé au chrome à température ambiante

Quelques grammes du composé ont été écrasés dans un mortier en porcelaine afin d'obtenir une fine poudre de l'échantillon. Nous avons ensuite introduit cette poudre dans un porte échantillon circulaire en Aluminium et l'avons nivelée à la hauteur du porte échantillon en évitant de créer une orientation préférentielle des grains. Une collecte rapide de 90 min a été ensuite enregistrée dans un domaine angulaire  $2\theta$  allant de 23 à 50° avec un pas de 0,016°. La figure IV.16 présente le diagramme obtenu.

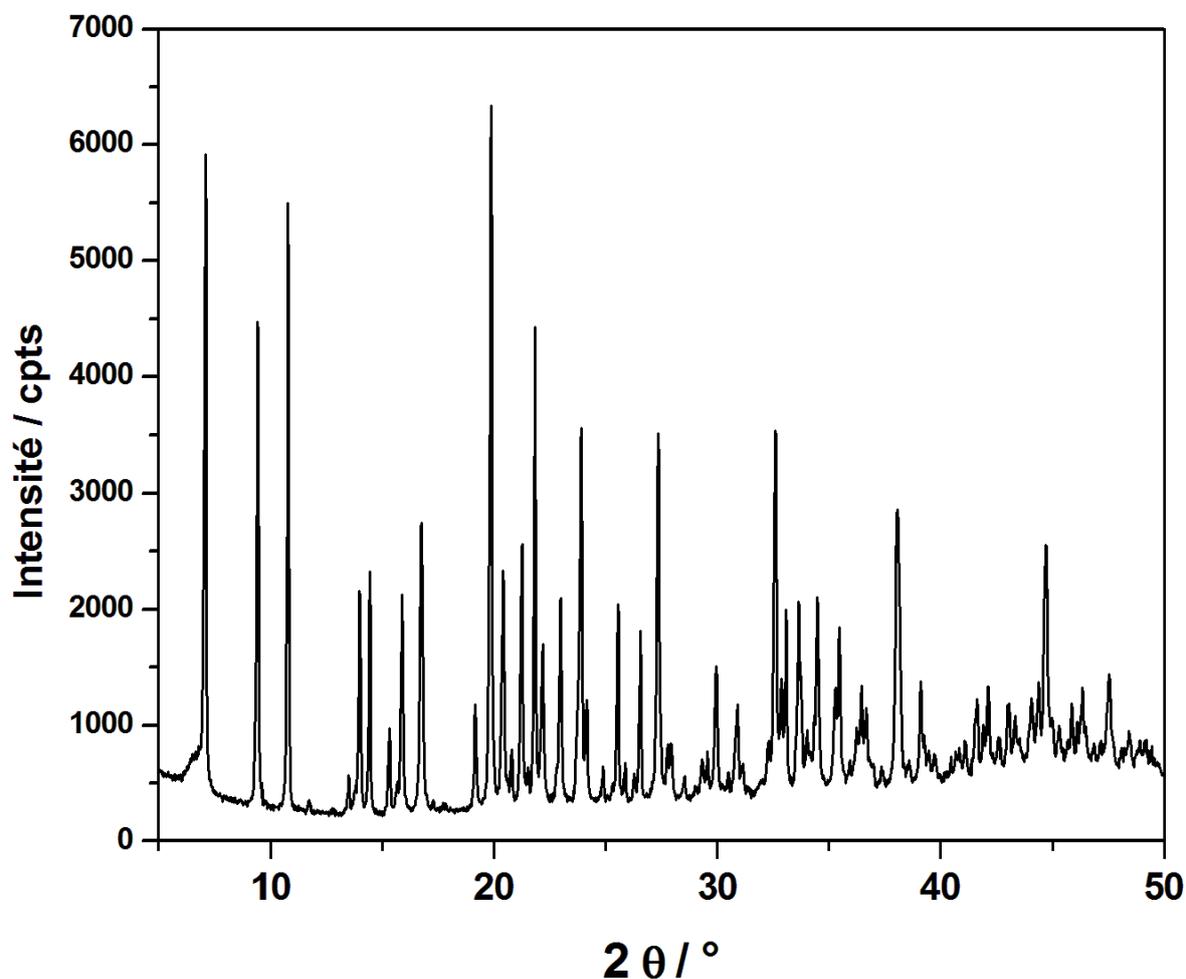


Figure IV. 16 : Diagramme de diffraction de poudre du composé  $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  à 298 K.

Ce diagramme de diffraction s'indexe très bien dans le groupe d'espace  $C2/c$  et un affinement Le Bail a permis d'obtenir les paramètres de maille présentés dans le tableau VI.12. La procédure d'affinement mise en œuvre et les données de l'indexation sont résumées à l'annexe 6 de ce chapitre.

Tableau IV. 12 : Paramètres de maille du composé  $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  à 298 K

Mesure	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
Analyse sur monocristal	17,5980(5)	18,3030(5)	13,8200(4)	113,6710(10)	4076,9(2)
Analyse sur poudre	17,598(3)	18,323(3)	13,827(1)	113,64(1)	4084

La comparaison des valeurs présentées dans le tableau IV.12 montre que la différence maximale concerne le paramètre **b**. Mais lorsqu'on prend en compte les valeurs de l'écart – type sur la valeur de chaque paramètre, l'on constate que ces derniers sont identiques. Ceci confirme donc que cet échantillon de poudre est constitué de cristallites identiques au monocristal étudié plus haut par diffraction sur monocristal: l'échantillon est donc pur.

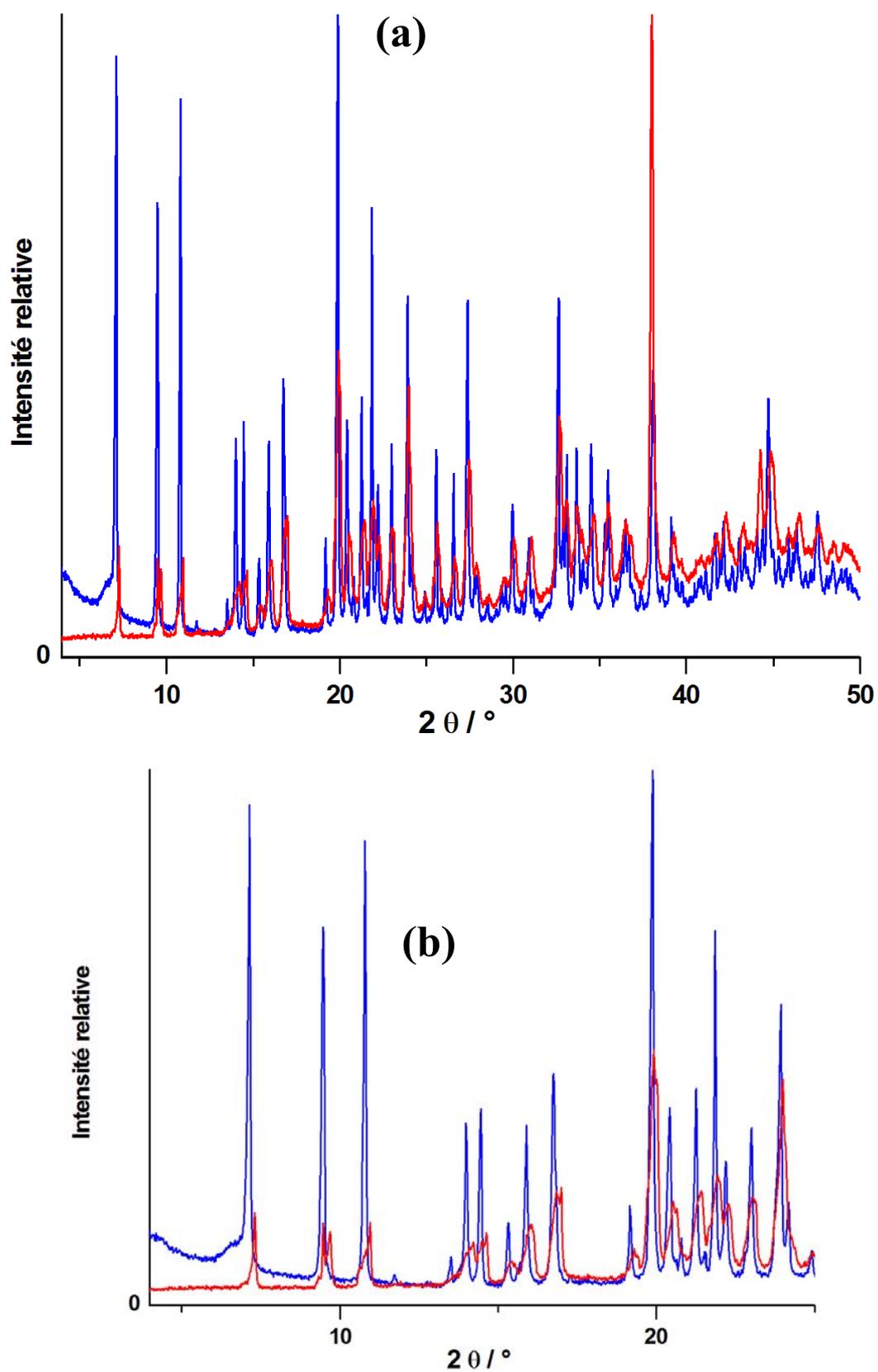
## **6.2. Diffraction des rayons X sur poudre du composé I déshydraté**

### **6.2.1. Préparation de l'échantillon et procédure expérimentale**

La déshydratation de l'échantillon a été faite par chauffage. Ainsi, l'échantillon de la précédente expérience a été chauffé dans le four Herrmann Moritz type MF4 du Laboratoire CRM2 Selon la procédure suivante :

- Chauffage de la température ambiante à 100 °C pendant 60 min puis,
- Chauffage à 100 °C pendant 15 min

Compte tenu du fait que le chauffage a été effectué à une température plus élevée que la température de déshydratation de ce composé (68°C, observée à l'analyse ATG), il est certain que l'échantillon a été complètement déshydraté. Cet échantillon a été mesuré pendant 90 min suivant la stratégie de collecte utilisée pour la précédente expérience. Le diagramme obtenu est présenté à la figure. IV.17.



**Figure IV. 17 :** (a) Diagramme de diffraction de rayons X sur poudre des phase initiale et déshydratée du composé  $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ . (b) Présentation du diagramme dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $4^\circ$  à  $25^\circ$ . Code de couleur : bleu composé initial, rouge : composé déshydraté.

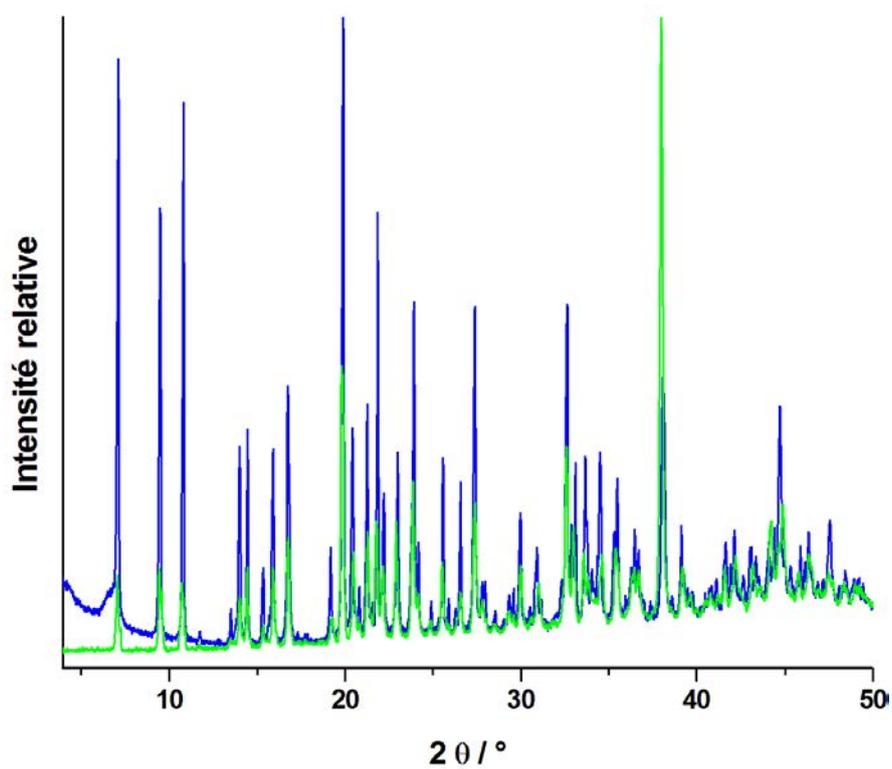
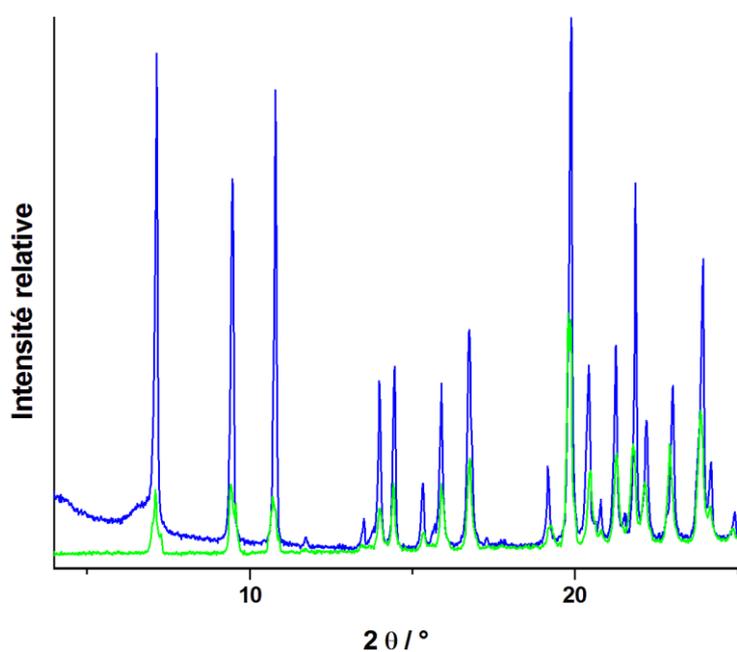
### **6.2.2. Comparaison des spectres de diffraction de rayons X sur poudre des phases initiale et déshydraté du composé $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Ce diffractogramme indique que le composé reste cristallisé après déshydratation au four et présente des pics larges possédant plusieurs maxima différents des pics de diffraction des phases monohydraté (diffractogramme calculé) et complètement hydraté (voir figure IV.17(a) et (b)). Ceci indique la présence de plusieurs phases à degré d'hydratation différent dans l'échantillon et montre que pendant la mesure l'échantillon a réabsorbé quelques molécules d'eau de l'air ambiant mais ne s'est pas complètement réhydraté.

## **6.3. Diffraction des rayons X sur poudre de la phase réhydratée du composé I**

### **6.3.1. Préparation de l'échantillon et procédure expérimentale**

La mesure de la phase déshydratée de  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (expérience précédente) après 18 heures d'exposition à l'air (humidité relative 40 % environ) donne un diffractogramme identique à celui de la figure IV.17 (voir annexe 7). Ceci montre que la phase déshydratée de ce composé ne peut réabsorber facilement les molécules d'eau de l'air ambiant comme celle du composé Catena- $\text{Co}(\text{amp})_3\text{Cr}(\text{ox})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , présenté au chapitre 3. Afin de vérifier la capacité de cette phase à modifier son architecture en présence d'adsorbat, nous avons déposé à l'aide d'une spatule, deux gouttes d'eau sur l'échantillon et une heure après, nous avons effectué une mesure de diffraction des rayons X avec la stratégie utilisée dans les précédentes mesures. La figure IV.18 donne la représentation du diagramme obtenu.

**(a)****(b)**

**Figure IV. 18 :** (a) Diagramme de diffraction de poudre des phase initiale et réhydratée du composé  $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ . (b) présentation du diagramme dans l'intervalle  $2\theta$  allant de  $4^\circ$  à  $25^\circ$ . Code de couleur : bleu composé initial, vert : composé réhydraté.

### 6.3.2. Comparaison des spectres de diffraction de rayons X sur poudre des phases initiale et réhydratée

La figure IV.18 montre une superposition des pics des diagrammes des composés hydratés et réhydratés. La comparaison de ces derniers indique que l'ajout de l'eau a régénéré le composé initial. L'indexation du spectre du composé réhydraté (voir procédure en annexe 8) donne des paramètres de mailles indiqués dans le tableau IV.13. Bien que ces paramètres soient moins précis par rapport à ceux du composé initial, ils sont tout de même du même ordre de grandeur. La différence de volume des deux mailles est peu significative et l'on peut conclure que le composé s'est réhydraté en présence de l'eau.

**Tableau IV. 13 :** Paramètres de maille de la phase réhydratée du composé  $\{\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$

Mesure	a (Å)	b (Å)	c(Å)	$\beta$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
<b>Composé initial (298k)</b>	17,598(3)	18,323(3)	13,827(1)	113,64(1)	4084
<b>Composé réhydraté (298 K)</b>	17,571(9)	18,216(9)	13,825(6)	113,23(5)	4066

Une mesure faite après 18 h donne un spectre identique au spectre de la figure IV.18. Ceci indique que le composé réhydraté est stable à la température ambiante.

## 7. Conclusion

Les architectures formées de l'association des anions tris(oxalato)chromate ( $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  et tris(oxalato) ferrate ( $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$ ) aux metallo-tecton à base de cuivre, picolylamine et chlorure ont été étudiées dans ce chapitre. Il en ressort que les metallo-tectons cationiques adoptent une géométrie pyramidale à base carrée que le mélange  $\text{CuCl}_2/2$ -picolylamine soit effectué dans les proportions 1/3 ou 1/2. La coordination des ions cuivre(II) est pyramidale à base carrée; les atomes d'azote constituant la base et l'ion chlorure le sommet de la pyramide. Cet ion chlorure effectue un pont entre les deux cuivre(II) et le groupement cationique formé  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]$  possède une charge +3. Ce cation forme avec les anions ( $[\text{Fe}(\text{ox})_3]^{3-}$  ou ( $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ ) des chaînes via une interaction électrostatique entre un atome d'oxygène de l'oxalate et l'ion cuivre. Cette interaction peut être considérée comme une liaison de coordination faible entre les deux éléments d'après certains auteurs. Ces chaînes s'empilent dans un plan via des séquences de trois interactions entre les groupements aromatiques des ligands amp et forment des feuillets ondulés. Ces derniers sont connectés suivant l'axe b par une interaction hydrogène et l'architecture obtenue possède de grands canaux monodimensionnels qui contiennent douze molécules d'eau. Ces molécules d'eau forment deux clusters R6 centrosymétriques deux à deux symétriques dont la forme est celle prédite par les études théoriques dans la littérature. La déshydratation de ces architectures se fait autour de 341 K. Il n'a pas été possible de résoudre la structure du composé complètement déshydraté mais à partir de la structure d'un composé partiellement déshydraté, il a été constaté qu'au cours du processus de déshydratation, il y a réduction de symétrie de  $C2/c$  à  $P2_1/n$ , le degré d'ondulation des feuillets de ces architectures diminue et entraîne la fermeture des pores. Le composé complètement déshydraté reste cristallisé, est stable à l'air ambiant et est capable de réabsorber les molécules d'eau pour régénérer le composé initial. A basse température, ces complexes présenteraient deux transitions de phase à 273 K et 213 K donc nous nous projetons d'élucider.

## 8. Référence Bibliographiques

- 1) Allen, F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- 2) Bruker (2007). APEX 2. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 3) Altomare, A., Cascarano, G., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Burla, M. C. Polidori, G. Camalli, M. (1994). SIR92 - A program for automatic solution of crystal structures by direct methods. *J. Appl. Cryst.* **27**, 435.
- 4) Sheldrick, G. M. (2008). A short history of *SHELX*. *Acta Cryst.* **A64**, 112-122.
- 5) Porcher, F. (1998). Cristallographie très haute résolution et propriétés électrostatiques de monocristaux de zéolithes A et X déshydratés. Thèse PhD. Université de Lorraine (France).
- 6) Barquín, M., Garmendia, M. J. G., L. Larrínaga, Pinilla, E., Torres, M. R. (2009). Acetato, formato and chloride copper(II) complexes with 2-(aminomethyl) pyridine: Synthesis, crystal structure, magnetic properties and EPR results. *Inorganica Chimica Acta* **362**, 2334–2340.
- 7) Hathaway, B. J. (1987). In *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., ed., Pergamon: Oxford, 1987, ch. 53.
- 8) Mukhopadhyay, U., Bernal, I. (2004). Polymorphism in dinuclear Cu(II) compounds –polymorphism caused by different degrees of hydration: the structures of [Cu(HL)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (I), [Cu(HL)]<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (II), [Cu(HL)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (III), [Cu(HL)]<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (IV) and [Cu(HL)]<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (V) (HL<sub>2</sub>[(3-aminopropyl)-di-(2-hydroxypropyl)]amine anion). Counterion control of the crystallization pathway. Part 11. *Inorganica Chimica Acta* **357**, 1360–1368.
- 9) Barszcz, B. Glowiak, T. Jezierski, J. (1999). Crystal and molecular structures of eight-coordinate (CuNO<sub>2</sub>) and six-coordinate (CuNO<sub>2</sub>) Cu(II) complexes with 4-methyl-5-imidazole-4-carboxaldehyde or 1-benzyl-2-hydroxymethylimidazole, respectively Spectroscopic and potentiometric studies. *Polyhedron* **18**, 3713–3721.
- 10) Margaret, E. W., Charlotte, L. S., Kenneth R. P., Alexander, J. N. (2007). Effects of Reaction Gel Dehydration on the Synthesis of Cu (NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>VOF<sub>4</sub> and [Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>VOF<sub>4</sub>][Cu(NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)VOF<sub>4</sub>].H<sub>2</sub>O. *Crystal Growth & Design*, **7(5)**, 956-961.

- 11) Vicente, R., Escuer, A., Ferretjans, J., Stoeckli-Evans, H., Solans, X., Font-Bardía, M. (1997) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 167–171.
- 12) Pauling, L. (1932). The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 3570–3582.
- 13) Martín, A., Belío, Ú., Fuertes, S., Sicilia, V. (2013). Luminescent Pt–Ag Clusters Based on Neutral Benzoquinolate Cyclometalated Platinum Complexes. 10.1002/ejic.201201528.
- 14) Egli, M., Tereshko, V., Mushudov, G. N., Sanishvili, R., Liu, X., Lewis, F. D. (2003). Face-to-Face and Edge – to - Face  $\pi$  -  $\pi$  Interactions in a Synthetic DNA Hairpin with a Stilbenediether Linker. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 10842-10849.
- 15) Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst.* **D65**, 148-155.
- 16) Infantes, L. & Motherwell, S. (2002). Water clusters in organic molecular crystals *CrystEngComm*, **4**, 454 – 461.
- 17) Pérez, C., Muckle, M. T., Zaleski, D. P., Seifert, N. A., Temelso, B., Shields, G. C., Kisiel, Z., Pate, B. H. (2012). Structures of Cage, Prism, and Book Isomers of Water Hexamer from Broadband Rotational Spectroscopy. *Science*, **336**, 897-901.
- 18) Wang, Y., Babin, V., Bowman, J. M., Paesani, F. (2012). The Water Hexamer: Cage, Prism, or Both. Full Dimensional Quantum Simulations Say Both. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11116–11119.

## 9. Annexes du chapitre 4

**Annexes 1** : Stratégies de collecte des images de diffraction des analyses de diffraction sur monocristal des phases initiales et partiellement déshydratées des composés  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{M}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (M=Cr,Fe)

### 1. Analyse du complexe du cuivre et du chrome : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I)

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\varphi/^\circ$	$\chi/^\circ$	Pas de mesure (pdm) $^\circ$	Nom bre d' image s	Temps/ pdm (s)
1	$\omega$	49,635	30,91	-29,85	-192,17	3,16	1,00	152	20
2	$\omega$	49,635	31,20	-52,79	-161,22	52,08	1,00	96	20
3	$\omega$	49,635	31,20	17,62	-244,85	-45,58	1,00	127	20
4	$\omega$	49,635	-31,20	-36,30	58,71	18,03	1,00	40	20
5	$\omega$	49,635	31,20	36,30	88,40	76,66	1,00	77	20
6	$\omega$	49,635	31,20	10,18	-198,19	-28,64	1,00	126	20
7	$\omega$	49,635	31,20	1,32	-98,22	-17,50	1,00	130	20
8	$\omega$	49,635	31,20	1,28	30,99	-7,90	1,00	126	20
9	$\omega$	49,635	-31,20	-51,65	57,28	-29,46	1,00	93	20
10	$\omega$	49,635	-31,20	-42,03	143,64	-61,78	1,00	101	20
11	$\omega$	49,635	-31,20	-40,78	-15,55	-75,16	1,00	77	20
12	$\omega$	49,635	-30,04	-120,8	172,13	-5,28	1,00	152	20
13	$\omega$	49,635	31,20	-49,20	-54,57	45,33	1,00	94	20
14	$\omega$	49,635	31,20	15,11	-8,72	-38,31	1,00	126	20
15	$\omega$	49,635	-31,20	-40,77	38,22	-75,55	1,00	77	20
16	$\omega$	49,635	31,20	-49,69	-110,3	46,58	1,00	94	20
17	$\omega$	49,635	-31,20	-41,16	-113,3	-71,74	1,00	78	20

### 2. Analyse du complexe du cuivre et du fer : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\varphi/^\circ$	$\chi/^\circ$	Pas de mesure (pdm) $^\circ$	Nom bre d' image s	Temps/ pdm (s)
1	$\omega$	49,605	-32,23	-41,96	-71,93	-76,78	0,50	157	10,00
2	$\varphi$	49,605	32,13	17,13	-201,13	23,00	0,50	720	10,00
3	$\omega$	49,605	32,23	-37,17	54,51	80,30	0,50	158	10,00
4	$\varphi$	49,605	-18,47	-38,83	-105,53	23,00	0,50	510	10,00
5	$\omega$	49,605	32,23	-50,75	1,59	48,06	0,50	192	10,00

### 3. Analyse du complexe du cuivre et chrome partiellement déshydraté : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I)

Runs	Axe Rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\varphi/^\circ$	$\chi/^\circ$	Pas de mesure (pdm) $^\circ$	Nom bre d' image s	Temps/pdm (s)
1	$\omega$	39,985	10,75	9,72	144,00	-44,75	1,00	106	20
2	$\varphi$	39,985	10,75	2,48	-83,50	-23,00	1,00	183	20
3	$\omega$	39,985	10,75	9,72	0,00	-44,75	1,00	106	20
4	$\varphi$	39,985	10,75	$275,0_3$	4,50	23,00	1,00	191	20
5	$\varphi$	39,985	10,75	$275,0_3$	20,00	23,00	1,00	191	20
6	$\varphi$	39,985	10,75	$275,0_3$	60,00	23,00	1,00	191	20
7	$\varphi$	39,985	10,75	$275,0_3$	90,00	23,00	1,00	191	20
8	$\varphi$	39,985	10,75	$275,0_3$	120,00	23,00	1,00	191	20

### 4. Analyse du complexe du cuivre et fer partiellement déshydraté : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\varphi/^\circ$	$\kappa/^\circ$	Pas de mesure (pdm) $^\circ$	Nom bre d' image s	Temps/pdm (s)
1	$\varphi$	49,692	10,00	0,00	0,00	0,00	1,00	360	30,00
2	$\omega$	49,692	17,31	-9,29	-160,30	-22,92	1,00	129	30,00
3	$\omega$	49,692	17,31	1,57	69,40	-39,14	1,00	126	30,00
4	$\omega$	49,692	17,31	1,98	149,71	-40,08	1,00	126	30,00

## Annexe 2 : Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du complexe au cuivre et chrome : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I). Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille

### Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé

1. Localisation des positions des ions chrome(III) et du cuivre(II) avec les méthodes directes à l'aide du Logiciel SIR92 implémenté dans Wingx.
2. Localisation progressive des atomes de carbone, azote et oxygène par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97 implémenté dans Wingx.

3. Ajout par calculs des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de la molécule de la 2-picolylamine
  4. localisation des deux atomes d'hydrogène du groupement amino de chaque molécule du ligand 2-picolylamine par Fourier différence
  5. Ajout des contraintes sur les distances N-H ( $0.96 \pm 0.02$ ) Å (cas des atomes N1 et N3)
  6. Ajout des contraintes sur les distances O<sub>w</sub>-H ( $0.96 \pm 0.02$ ) Å (cas des atomes O1<sub>w</sub> et O2<sub>w</sub>) puis sur l'angle H-O1<sub>w</sub>-H ( $d_{(H-H)} = 1.52 \pm 0.04$ ) Å soit, H-O1<sub>w</sub>-H  $\approx 100^\circ$
  7. Elimination des réflexions 1 1 0 et -1 1 1 mal mesurées car cachées par le beamstop
- A la fin de cet affinement, les densités résiduelles les plus importantes sont à 0.34 Å de O2<sub>w</sub> ( $0.59 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) et à 0,44 Å de H5<sub>w</sub> ( $-0.63 \text{ Å}^{-3}$ ).

Un total de 296 paramètres a été affiné et les facteurs d'accord R1, wR2 et GoF sont respectivement égaux à 3,95 %, 11,20 % et 1.065.

#### Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $(\text{Å}^2 \times 10^3)$ ) des atomes dans la maille

	x	y	z	U(eq)
Cu	5081(1)	2202(1)	5592(1)	42(1)
Cr	10000	3835(1)	7500	41(1)
Cl	5000	2130(1)	7500	49(1)
O(5)	10242(1)	3022(1)	8526(2)	49(1)
C(8)	2469(2)	2204(3)	3633(3)	72(1)
O(3)	9603(1)	4573(1)	6374(2)	48(1)
O(6)	10204(2)	1812(1)	8572(2)	70(1)
N(1)	5011(1)	1114(1)	5453(2)	45(1)
C(10)	2878(2)	3392(3)	4305(3)	71(1)
O(1)	8511(2)	5272(1)	5501(2)	69(1)
N(2)	6301(1)	2000(1)	6030(2)	41(1)
O(4)	8847(1)	3907(1)	7388(2)	53(1)
N(3)	5181(2)	3284(2)	5675(2)	54(1)
O(2)	7675(2)	4505(2)	6517(3)	93(1)
C(11)	3686(2)	3128(2)	4822(2)	55(1)
N(4)	3880(1)	2437(2)	4745(2)	48(1)
C(5)	6499(2)	1298(2)	6265(2)	47(1)
C(14)	8853(2)	4788(2)	6131(2)	47(1)
C(1)	6897(2)	2471(2)	6066(2)	51(1)
C(6)	5801(2)	813(2)	6224(3)	50(1)

C(15)	10128(2)	2388(2)	8099(2)	45(1)
C(13)	8397(2)	4372(2)	6714(3)	53(1)
C(7)	3280(2)	1976(2)	4145(2)	60(1)
C(12)	4378(2)	3598(2)	5549(3)	68(1)
C(4)	7295(2)	1047(2)	6539(3)	68(1)
C(2)	7699(2)	2256(2)	6334(3)	64(1)
C(9)	2270(2)	2913(3)	3723(3)	76(1)
C(3)	7903(2)	1537(2)	6579(4)	75(1)
O(1W)	1396(2)	664(2)	2247(3)	106(1)
O(3W)	8420(5)	-6(5)	5757(7)	254(5)
O(2W)	10076(4)	356(3)	6396(8)	259(4)

### Annexe 3 : Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du complexe au cuivre et au fer : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II). Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille

#### Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé

Nous avons résolu et affiné la structure de ce composé en suivant les mêmes étapes que celles de l'affinement de son homologue au chrome. Mais après la 4<sup>ème</sup> étape, nous avons :

1. Ajouter les contraintes sur les distances Ow-H ( $0,96 \pm 0,02$ ) Å (cas de Ow1 et Ow2).
2. Eliminer du modèle construit les réflexions 0 2 0, 1 1 0, 2 0 0, -2 4 1 mal mesurées.

A la fin de cet affinement, les densités résiduelles les plus importantes sont à 0,71 Å de Cu ( $0,77e \text{ \AA}^{-3}$ ) et à 0,43 Å de O2w ( $-0,58 \text{ \AA}^{-3}$ ).

Un total de 296 paramètres a été affiné et les facteurs d'accord R1, wR2 et GoF sont respectivement égaux à 3,92 %, 11,32 % et 1,05.

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Cu	5082(1)	2191(1)	5582(1)	38(1)
Fe	5000	1140(1)	2500	40(1)
Cl	5000	2122(1)	7500	45(1)
O(5)	4821(1)	1976(1)	1493(1)	47(1)
O(3)	5433(1)	430(1)	3694(1)	45(1)
O(4)	6169(1)	1020(1)	2611(1)	54(1)
N(2)	6303(1)	1998(1)	6031(1)	37(1)
O(6)	4823(1)	3180(1)	1441(1)	68(1)
N(1)	5025(1)	1107(1)	5472(1)	40(1)
O(2)	7354(1)	449(2)	3545(2)	93(1)
O(1)	6519(1)	-275(1)	4573(2)	69(1)
N(3)	5169(1)	3266(1)	5661(2)	47(1)
N(4)	3877(1)	2410(1)	4735(1)	41(1)
C(3)	7917(1)	1550(2)	6606(2)	69(1)
C(6)	5819(1)	819(1)	6256(2)	46(1)
C(5)	6510(1)	1306(1)	6288(2)	42(1)
C(1)	6893(1)	2467(1)	6056(2)	47(1)
C(11)	3676(1)	3098(1)	4809(2)	47(1)
C(14)	6176(1)	201(1)	3935(2)	45(1)
C(4)	7314(1)	1060(1)	6583(2)	61(1)
C(15)	4899(1)	2604(1)	1905(2)	42(1)
C(13)	6627(1)	584(1)	3323(2)	52(1)
C(10)	2860(1)	3351(2)	4291(2)	61(1)
C(7)	3283(1)	1947(2)	4133(2)	52(1)
C(12)	4364(1)	3571(1)	5529(2)	58(1)
C(2)	7704(1)	2260(2)	6342(2)	59(1)
C(9)	2258(1)	2870(2)	3705(2)	65(1)
C(8)	2464(1)	2165(2)	3618(2)	63(1)
O(2W)	5049(3)	4637(2)	1277(4)	179(2)
O(3W)	8413(2)	-51(3)	5845(3)	168(2)
O(1W)	6371(2)	4347(2)	7176(3)	98(1)

**Annexe 4 : Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du complexe au cuivre et chrome partiellement déshydraté:  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

**Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé**

Les mêmes étapes que celles de l'affinement du composé hydraté ont été mises en œuvre pour résoudre et affiner la structure de ce composé. Mais après la 4<sup>ème</sup> étape, nous avons ajouté des contraintes sur les distances N-H ( $0,96 \pm 0,02$ ) Å des atomes N1, N3 et N6

A la fin de cet affinement, les densités résiduelles les plus importantes sont à  $0,98$  Å de N1 ( $1,06 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ ) et à  $0,74$  Å de Cu2 ( $-0,70 \text{ Å}^{-3}$ ). Un total de 520 paramètres a été affiné et les facteurs d'accord R1, wR2 et GoF sont respectivement égaux à 4,6 %, 11,2 % et 1,11.

**Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ( $(\text{Å}^2 \times 10^3)$ ) des atomes dans la maille**

	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	10469(1)	2336(1)	4781(1)	38(1)
Cu(2)	4204(1)	2402(1)	4512(1)	41(1)
Cr	7476(1)	1628(1)	4938(1)	35(1)
Cl	12296(1)	2312(1)	4594(1)	54(1)
O(11)	7505(3)	1628(2)	6067(2)	41(1)
O(3)	6431(2)	753(2)	4656(2)	38(1)
O(5)	6187(3)	3805(2)	4425(2)	56(1)
O(12)	8631(2)	844(2)	5400(2)	39(1)
O(7)	6362(2)	2472(2)	4569(2)	41(1)
O(8)	8419(2)	2569(2)	5072(2)	40(1)
O(4)	7467(3)	1399(2)	3835(2)	46(1)
O(10)	9225(3)	-19(2)	6441(2)	58(1)
O(9)	8151(3)	914(2)	7224(2)	56(1)
O(6)	8358(3)	3896(2)	4839(3)	58(1)
N(5)	4884(3)	2996(3)	5585(2)	47(1)
O(2)	6816(4)	518(3)	2809(2)	70(1)
N(8)	4486(3)	1270(3)	4912(3)	44(1)
O(1)	5862(3)	-262(2)	3783(2)	63(1)
N(7)	3894(3)	1854(2)	3424(2)	40(1)
N(6)	3946(3)	3537(2)	4098(3)	50(1)
N(4)	10934(3)	2104(2)	5994(2)	42(1)

---

N(2)	9637(3)	2550(3)	3589(2)	48(1)
N(3)	10350(3)	1137(2)	4723(2)	38(1)
N(1)	10456(3)	3534(2)	4835(3)	49(1)
C(5)	8075(4)	1065(3)	6524(3)	42(1)
C(4)	7934(4)	3248(3)	4852(3)	39(1)
C(3)	6712(3)	3195(3)	4597(3)	38(1)
C(2)	6912(4)	779(3)	3479(3)	43(1)
C(11)	4568(4)	3774(3)	5539(4)	54(1)
C(18)	3803(4)	741(3)	4263(3)	52(1)
C(6)	8707(4)	567(3)	6111(3)	39(1)
C(13)	3858(4)	2180(3)	2718(3)	52(1)
O(1W)	12001(5)	4587(3)	6161(3)	100(2)
C(17)	3750(4)	1058(3)	3447(3)	43(1)
C(12)	3799(5)	4038(3)	4735(4)	59(1)
C(30)	11147(4)	816(3)	5476(3)	46(1)
C(1)	6339(4)	368(3)	4000(3)	40(1)
C(28)	11418(4)	1015(4)	6952(3)	57(1)
C(29)	11173(3)	1328(3)	6175(3)	42(1)
C(23)	9716(4)	3313(3)	3370(3)	53(1)
C(16)	3553(5)	576(3)	2767(4)	59(1)
C(24)	10355(5)	3856(3)	4035(4)	65(2)
C(19)	9094(4)	2017(4)	3019(3)	56(1)
C(22)	9248(5)	3564(5)	2567(4)	73(2)
C(9)	5647(6)	3964(5)	6938(4)	80(2)
C(21)	8713(5)	3011(5)	1982(4)	78(2)
C(25)	10942(4)	2592(3)	6599(3)	55(1)
C(8)	5988(5)	3187(5)	6984(4)	74(2)
C(27)	11419(5)	1524(5)	7564(4)	72(2)
C(20)	8619(4)	2227(5)	2203(3)	68(2)
C(14)	3675(5)	1731(4)	2024(3)	65(2)
C(26)	11185(5)	2318(4)	7395(4)	69(2)
C(10)	4937(5)	4269(4)	6220(4)	71(2)
C(15)	3509(5)	926(4)	2045(4)	68(2)
C(7)	5584(4)	2711(4)	6284(3)	55(1)

---

**Annexe 5 : Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du complexe au cuivre et fer partiellement déshydraté:  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClFe}(\text{ox})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  . Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents des atomes dans la maille.**

### Stratégie de résolution et d'affinement de la structure du composé

1. Localisation des positions des ions fer(III) et du cuivre(II) avec les méthodes directes à l'aide du Logiciel SIR92 implémenté dans Wingx.
2. Localisation progressive des atomes de carbone, azote et oxygène par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97 implémenté dans Wingx.
3. Ajout par calculs des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de la molécule de la 2-picolylamine
4. Ajout par calculs des atomes d'hydrogène du groupement amino de l'atome d'azote N6 de la molécule de la 2-picolylamine
5. Localisation par Fourier différence des deux atomes d'hydrogène du groupement amino des autres atomes d'azote (N1, N3 et N8) de molécule du ligand 2-picolylamine

A la fin de cet affinement, les densités résiduelles les plus importantes sont à 0,89 Å de Cu2 (0,39 e Å<sup>-3</sup>) et à 0,91 Å de Cu1 (-0,53 Å<sup>-3</sup>).

Un total de 514 paramètres a été affiné et les facteurs d'accord R1, wR2 et GoF sont respectivement égaux à 4,6 %, 11,2 % et 1,1.

### Coordonnées et paramètres de déplacements isotropes équivalents ((Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>)) des atomes dans la maille

	x	y	z	U(eq)
Cu(2)	791(1)	7612(1)	480(1)	48(1)
Cu(1)	4536(1)	7669(1)	221(1)	48(1)
Fe	2522(1)	6599(1)	5059(1)	44(1)
Cl	2710(1)	7690(1)	417(1)	59(1)
O(3)	1595(3)	7558(3)	4981(2)	50(1)
O(1W)	-3012(5)	4597(4)	1155(4)	119(2)
O(1)	1641(4)	8899(3)	5179(3)	71(1)
O(2)	3785(4)	8828(3)	5523(3)	66(1)
O(4)	3617(3)	7481(3)	5379(2)	47(1)
O(12)	2511(4)	6530(3)	3920(3)	57(1)
O(10)	1796(4)	5861(3)	2739(3)	69(1)

---

O(11)	1309(3)	5838(3)	4557(2)	48(1)
O(9)	697(4)	4960(3)	3521(3)	68(1)
O(7)	2502(4)	6294(3)	6153(3)	56(1)
O(5)	3219(5)	5447(3)	7208(3)	86(2)
O(6)	4206(4)	4712(3)	6253(3)	76(2)
O(8)	3641(3)	5745(3)	5397(3)	47(1)
N(3)	540(4)	8760(4)	112(3)	50(2)
N(4)	1118(4)	8137(3)	1579(3)	46(1)
N(1)	1020(5)	6462(4)	868(4)	61(2)
N(2)	114(4)	7047(4)	-603(3)	53(2)
N(6)	4543(4)	6464(3)	182(4)	63(2)
C(12)	4652(6)	6160(5)	990(5)	80(3)
N(5)	5352(4)	7500(4)	1398(4)	56(2)
N(7)	4065(4)	7884(4)	-998(3)	51(1)
C(30)	1241(5)	9275(4)	783(4)	57(2)
C(29)	1289(5)	8940(4)	1583(4)	46(2)
C(25)	1146(5)	7798(4)	2283(5)	60(2)
C(26)	1348(6)	8235(6)	2988(4)	72(2)
C(27)	1516(6)	9044(6)	2987(5)	77(2)
C(28)	1497(5)	9403(4)	2278(5)	62(2)
C(24)	1146(6)	5969(4)	215(5)	72(2)
C(23)	390(6)	6256(5)	-582(5)	63(2)
C(19)	-591(5)	7361(5)	-1304(5)	65(2)
C(20)	-1015(6)	6906(7)	-2019(5)	91(3)
C(21)	-693(8)	6107(8)	-1985(7)	101(4)
C(22)	7(8)	5787(6)	-1268(7)	92(3)
C(11)	5295(5)	6721(5)	1646(5)	62(2)
C(7)	5904(5)	8039(5)	1963(4)	60(2)
C(8)	6399(6)	7848(7)	2806(5)	86(3)
C(9)	6299(7)	7053(7)	3021(5)	86(3)
C(10)	5759(7)	6494(6)	2439(6)	89(3)
N(8)	4618(4)	8875(3)	238(3)	45(2)
C(18)	3827(5)	9187(4)	-514(4)	52(2)
C(17)	3811(5)	8660(4)	-1199(4)	49(2)
C(13)	4059(5)	7363(5)	-1592(5)	68(2)
C(14)	3808(6)	7619(6)	-2396(5)	81(3)
C(15)	3560(7)	8414(7)	-2576(5)	95(3)
C(16)	3560(6)	8954(5)	-1993(5)	76(2)

C(1)	2055(5)	8244(5)	5162(4)	47(2)
C(2)	3268(5)	8202(5)	5372(4)	44(2)
C(6)	1889(6)	6008(4)	3455(5)	52(2)
C(5)	1236(5)	5555(4)	3862(5)	51(2)
C(3)	3105(6)	5722(5)	6524(4)	53(2)
C(4)	3712(5)	5356(5)	6037(4)	51(2)

### Annexe 6 : Stratégie et résultat de l'indexation du diagramme de poudre du complexe au cuivre et chrome : $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

#### Stratégie et résultat de l'indexation du diagramme de poudre de ce composé

Cette indexation a été faite à l'aide du programme TREOR implémenté dans le logiciel STOE. La démarche qui a été mise en œuvre est la même que celle de l'annexe 1 du chapitre 3 mais les paramètres de maille utilisés dans ce cas sont ceux du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenu de l'analyse sur monocristal.

#### Résultats de l'indexation du spectre de ce composé

N	2Th [obs]	h	k	l	2Th [calc]	obs-calc	Int.	d [obs]	d [calc]
1	7.297	1	1	0	7.298	-0.0007	83.7	12.1042	12.1031
2	9.644	0	2	0	9.646	-0.0024	70.5	9.1637	9.1614
3	10.969	2	0	0	10.968	0.0012	77.8	8.0594	8.0603
4	11.910	0	2	1	11.912	-0.0022	1.7	7.4246	7.4233
5	13.684	-1	1	2	13.679	0.0056	4.6	6.4657	6.4683
6	14.173	-2	2	1	14.182	-0.0091	31.0	6.2439	6.2400
7	14.628	2	2	0	14.626	0.0016	35.1	6.0509	6.0515
8	15.504	1	3	0	15.502	0.0018	12.4	5.7108	5.7114
9	15.858	-3	1	1	15.855	0.0034	2.7	5.5839	5.5851
10	16.075	-1	3	1	16.078	-0.0025	29.9	5.5090	5.5082
11	16.948	-2	2	2	16.931	0.0171	40.0	5.2273	5.2325
12	19.364	0	4	0	19.362	0.0017	14.4	4.5803	4.5807
		-1	3	2	19.377	-0.0131			4.5773
13	20.057	-1	1	3	20.063	-0.0058	100.0	4.4234	4.4222
14	20.600	0	4	1	20.602	-0.0021	31.9	4.3081	4.3077
15	20.984	-3	3	1	20.984	-0.0007	6.8	4.2302	4.2300
16	21.440	-3	1	3	21.447	-0.0068	36.2	4.1411	4.1398
17	21.721	-2	2	3	21.721	0.0005	3.7	4.0882	4.0883
18	22.032	-2	4	1	22.012	0.0197	62.4	4.0313	4.0348
		3	3	0	22.015	0.0171			4.0344
		4	0	0	22.038	-0.0062			4.0301
19	22.373	1	3	2	22.375	-0.0022	21.7	3.9705	3.9701
20	23.174	2	2	2	23.167	0.0072	27.1	3.8350	3.8362
		0	2	3	23.177	-0.0028			3.8346
21	24.109	4	2	0	24.105	0.0032	47.5	3.6885	3.6890
22	24.353	-1	3	3	24.351	0.0024	13.2	3.6520	3.6523
23	25.083	3	3	1	25.082	0.0013	4.7	3.5474	3.5476
24	25.751	-2	0	4	25.752	-0.0008	28.5	3.4568	3.4567

25	26.072	-5	1	1	26.076	-0.0042	4.8	3.4151	3.4145
26	26.492	1	5	1	26.491	0.0013	3.7	3.3618	3.3620
27	26.753	-3	1	4	26.752	0.0009	20.2	3.3296	3.3297
28	27.555	-2	4	3	27.553	0.0020	51.0	3.2344	3.2347
		-2	2	4	27.558	-0.0023			3.2342
29	27.981	-4	0	4	27.971	0.0094	6.3	3.1862	3.1873
		1	3	3	27.986	-0.0048			3.1857
30	28.153	0	0	4	28.157	-0.0042	7.6	3.1671	3.1666
		-4	4	1	28.160	-0.0073			3.1663
31	28.719	-3	5	1	28.703	0.0165	2.9	3.1059	3.1077
		2	4	2	28.724	-0.0047			3.1054
		0	4	3	28.732	-0.0129			3.1046

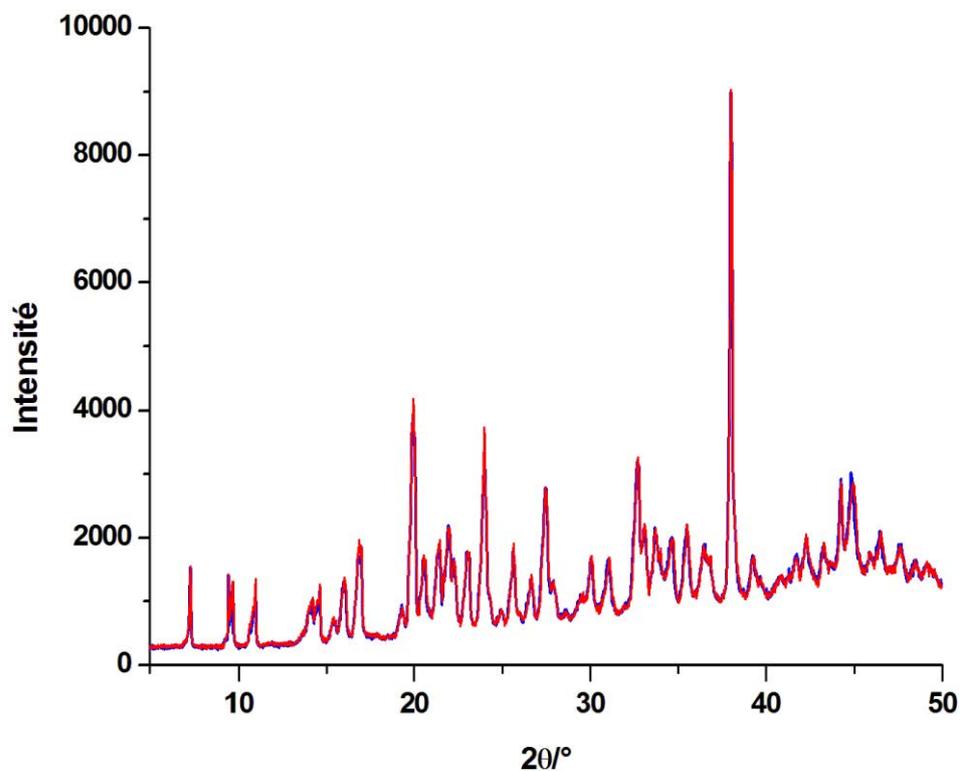
Average delta(2Theta) = 0.003

Maximum delta(2Theta) = 0.017 ( peak 11 ) = 5.0 \* average

Figure of Merit F(30) = 134.3 ( 0.003, 66 )

Le facteur de Smith et Snyder sur la 30<sup>ème</sup> réflexion ( $F_N=134,3$ ) est supérieure à 10 et la valeur moyenne des différences de valeurs observées et calculées de  $2\theta$  (0,003) est faible. Les paramètres de maille obtenus sont donc exacts.

#### Annexe 7: Diagramme de diffraction sur poudre du composé $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ déshydraté : stabilité à l'air ambiant.



Superposition parfaite des digrammes de diffraction de poudre de l'échantillon du composé  $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3$  après chauffage (bleu) et après exposition de ce dernier à l'air ambiant pendant 18h (rouge).

### Annexe 8: Stratégie et résultat de l'indexation du diagramme de poudre du complexe au cuivre et chrome réhydraté: $\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{ClCr}(\text{ox})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (I).

#### Stratégie et résultat de l'indexation du diagramme de poudre de ce composé

La stratégie que nous avons utilisée est identique à celle de l'annexe 1 du chapitre 3.

#### Résultats de l'indexation du spectre de ce composé

N	2Th[obs]	h	k	l	2Th[calc]	obs-calc	Int.	d[obs]	d[calc]
1	7.316	1	1	0	7.310	0.0054	27.9	12.0738	12.0827
2	9.694	0	2	0	9.703	-0.0091	34.0	9.1163	9.1078
3	10.951	2	0	0	10.951	0.0003	30.5	8.0728	8.0730
4	13.716	-1	1	2	13.690	0.0254	3.5	6.4511	6.4630
5	14.233	-2	2	1	14.243	-0.0096	23.7	6.2176	6.2134
6	14.649	2	2	0	14.651	-0.0019	33.5	6.0421	6.0413
7	15.576	1	3	0	15.579	-0.0031	9.8	5.6844	5.6833
8	16.150	-1	3	1	16.164	-0.0140	34.9	5.4839	5.4791
9	17.001	-2	2	2	16.995	0.0061	49.3	5.2112	5.2130
		0	2	2	17.004	-0.0032			5.2102
10	19.482	-1	3	2	19.442	0.0399	12.7	4.5527	4.5619
		0	4	0	19.477	0.0053			4.5539
11	20.019	-1	1	3	20.051	-0.0321	92.8	4.4319	4.4249
12	20.104		---	not indexed	---		100.0	4.4134	
13	20.715	0	4	1	20.703	0.0120	40.5	4.2844	4.2868
14	21.516	-3	1	3	21.509	0.0065	50.2	4.1267	4.1280
15	22.008	4	0	0	22.003	0.0052	55.5	4.0356	4.0365
16	22.379	-3	3	2	22.359	0.0193	34.6	3.9695	3.9729
		1	3	2	22.374	0.0050			3.9704
		2	4	0	22.397	-0.0182			3.9664
17	23.148	0	2	3	23.144	0.0036	52.3	3.8394	3.8400
18	24.091	4	2	0	24.097	-0.0057	73.0	3.6912	3.6903
19	24.393	-1	3	3	24.387	0.0063	15.7	3.6461	3.6470
20	25.073	1	5	0	25.037	0.0354	6.7	3.5488	3.5538
		3	3	1	25.069	0.0033			3.5493
21	25.771	-2	0	4	25.755	0.0166	33.7	3.4542	3.4564
22	26.790	-3	1	4	26.801	-0.0101	16.5	3.3250	3.3238
		-1	1	4	26.813	-0.0222			3.3223
23	27.624	-2	4	3	27.653	-0.0290	58.7	3.2266	3.2233
		-1	5	2	27.656	-0.0322			3.2229
24	28.061	5	1	0	28.040	0.0205	12.2	3.1774	3.1796
		-4	0	4	28.049	0.0119			3.1787
		0	0	4	28.072	-0.0112			3.1761
25	29.614	3	5	0	29.586	0.0278	7.5	3.0142	3.0169
		-5	3	1	29.602	0.0112			3.0153
26	30.245	-3	3	4	30.235	0.0106	29.1	2.9526	2.9536
		0	6	1	30.244	0.0018			2.9528
		-1	3	4	30.246	-0.0002			2.9526
27	30.846	-4	4	3	30.847	-0.0013	3.9	2.8965	2.8964
28	31.260	-2	6	1	31.261	-0.0007	21.7	2.8590	2.8590

29	32.838	-3	1	5	32.849	-0.0108	83.1	2.7251	2.7243
30	33.232	2	6	1	33.222	0.0103	46.0	2.6938	2.6946
		6	0	0	33.267	-0.0350			2.6910
31	33.810	2	4	3	33.797	0.0128	27.7	2.6490	2.6500
		-1	1	5	33.811	-0.0008			2.6489
32	34.102	-6	0	4	34.104	-0.0019	42.8	2.6270	2.6268
		-5	3	4	34.142	-0.0398			2.6240
33	34.849	-4	2	5	34.883	-0.0331	28.2	2.5724	2.5700
34	35.686	-5	5	1	35.684	0.0021	34.1	2.5140	2.5141
35	36.619	-7	1	3	36.579	0.0398	23.2	2.4520	2.4546
		-1	3	5	36.653	-0.0345			2.4498
36	36.976	-5	5	3	36.959	0.0174	22.3	2.4292	2.4303
		-6	4	1	36.972	0.0039			2.4294

Average delta(2Theta) = 0.010

Maximum delta(2Theta) = 0.035 ( peak 35 ) = 3.6 \* average

Figure of Merit F(30) = 30.7 (0.009, 113)

Le facteur de Smith et Snyder sur la 30<sup>ème</sup> réflexion ( $F_N = 30,7$ ) est supérieure à 10 et la valeur moyenne des différences de valeurs observées et calculées de  $2\theta$  (0,010) est faible, d'où les résultats sont fiables.

**Chapitre 5**

**Synthèse et étude structurale par  
diffraction des rayons X sur  
monocristal du composé  
KCr(amp)(ox)<sub>2</sub>**

## 1. Introduction

Dans les précédents chapitres, nous avons étudié les architectures résultantes de l'association de l'anion tris-oxalatochromate(III)  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  aux cations tris-(2-aminométhylpyridine)cobalt (III)  $[\text{Co}(\text{amp})_3]^{3+}$  (chapitre 3) et bis-(2-aminométhylpyridine)cuivre (II)  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  (chapitre 4). A la suite des résultats obtenus, nous voulions étudier l'architecture qui résulterait de l'association de cet anion au cation tris-(2-aminométhylpyridine)Manganèse (II)  $[\text{Mn}(\text{amp})_3]^{2+}$ . La démarche de synthèse utilisée pour les deux premiers composés n'a cependant pas abouti dans ce dernier cas. En lieu et place d'un composé où les deux ions complexes sont connectés par des interactions faibles comme les composés des précédents chapitres, il s'est plutôt formé un polymère de coordination nouveau : le poly[[2-(aminométhyl)pyridine]di- $\mu$ 6-oxalato-chromium(III) potassium(I)  $(\text{KCr}(\text{amp})(\text{ox})_2)$  dont l'architecture est tridimensionnelle. Cette dernière est formée de feuillets constitués de chaînes chirales hélicoïdales de chrome et de potassium pontées par l'oxalate. Ces feuillets s'empilent de manière à superposer les chaînes de chiralité opposées et génèrent dans le plan (101) de grosses cages octanucléaires qui sont obstruées par les molécules de 2-picolylamine. Les distances métal –métal observées dans cette architecture sont plus courtes que celles observées dans les composés de la même famille. Ceci serait favorisée par les interactions faibles (liaisons hydrogène et interaction  $\pi$ - $\pi$ ) présentes dans ce composé. La description structurale de ce dernier a fait l'objet d'un article paru à *Acta Cryst. Section C*<sup>1</sup>. Ce dernier est affiché dans la suite de ce chapitre après son résumé.

## 2. Synthèse

Le composé  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  préalablement synthétisé a été utilisé suivant le démarche identique à celle qui a permis d'obtenir les deux premiers composés. Nous avons alors dissout dans 10 mL d'eau 0,64g (3,23 mmol) de  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et nous avons ajouté à la solution obtenue, 1 mL (9,7 mmol) de la 2-picolylamine. La solution a été agitée pendant 15 minutes à 60 °C avant d'être ajoutée à une solution du composé  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  obtenue en dissolvant 1,57 g (3,2 mmol) dans 10 mL d'eau à 60 °C. La solution obtenue a été agitée pendant 30 minutes à 60 °C puis filtrée. Un résidu marron et rose a été obtenu et le filtrat rouge sombre recueilli a été concentré par évaporation lente du solvant à l'air ambiant. Il s'est formé de ce filtrat 3 jours après, 0,19 g de cristaux roses de forme prismatique. Une synthèse

faite en l'absence du sel du sel  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a abouti au même résultat. La caractérisation structurale de ces cristaux a été faite par diffraction des rayons X sur monocristal.

### 3. Diffraction des rayons X sur monocristal du composé $\text{KCr}(\text{amp})(\text{ox})_2$

#### 3.1. Mesure et traitement des images de diffraction

Les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal de ce composé ont été effectuées à 100 K sur un monocristal de dimensions  $0,15 \times 0,13 \times 0,11 \text{mm}^3$  à l'aide du diffractomètre D8 Venture. La stratégie que nous avons mise en œuvre pour collecter les images de diffraction est donnée à l'annexe 1 de ce chapitre. 835 images de diffraction ont été collectées et leur traitement a été effectué avec le logiciel CrysAlis<sup>2</sup>. De ces images, 36987 réflexions ont été enregistrées à la résolution de  $0,649 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces réflexions respectent toutes la condition d'existence du mode de réseau C mais plusieurs d'entre elles sont en désaccord avec la présence du miroir translatore  $c$  perpendiculaire à l'axe 2. Cependant ces dernières ont des intensités faibles et présentent toutes un rapport  $I/\sigma \leq 3$ . Le rejet de toutes ces réflexions litigieuses a permis d'enregistrer un fichier de 34973 réflexions pour lesquelles 2946 sont indépendantes dont 2509 ont une intensité supérieure ou égale à deux fois l'erreur de mesure. Les valeurs faibles des coefficients de consistance interne  $R_{\text{int}} = 3,8 \%$  et  $R_w = 1,75 \%$  témoignent de la bonne qualité du traitement effectué. Le composé poly[[2-(aminométhyl)pyridine]di- $\mu_6$ -oxalato- chromium(III) potassium(I) cristallise donc dans le système cristallin monoclinique (groupe d'espace  $C2/c$  (N° 15)). Aucune symétrie additionnelle n'a été obtenue après vérification avec le logiciel Platon<sup>3</sup>. Ses paramètres de maille sont donnés dans le tableau V.1.

**Tableau V. 1** : Paramètres structuraux et d'affinement du composé  $\text{KCr(amp)(ox)}_2$ .

<b>KCr(amp)(ox)<sub>2</sub></b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{CrKN}_2\text{O}_8 / 375,28$
Système cristallin, Groupe d'espace, $Z$	Monoclinique, $C2/c$ , 8
Température (K)	100
$a; b; c$ (Å); $\beta$ (°); $V$ (Å <sup>3</sup> )	16,1492 (9); 14,8618 (9); 13,1617 (11); 125,860 (2); 2560,1 (3)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal (mm)	$0,15 \times 0,13 \times 0,11$
<b>Collection des données</b>	
Diffractomètre	D8 Venture Photon, Bruker AXS diffractometer
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}; T_{\max}; \mu$ (mm <sup>-1</sup> )	0,812; 1; 1,26
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	34973/ 2946/ 2509
$R_{\text{int}}, /(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,038 / 0,649
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR2(F^2); S$	0,034; 0,091; 1,03
Nombre de réflexions/Par/restraints	2946/205/3
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,05; -0,58

### 3.2. Résolution et affinement de la structure du composé

La procédure que nous avons utilisée pour résoudre et affiner la structure de ce composé est résumée à l'annexe 2 de ce chapitre. Les valeurs faibles des facteurs d'accord obtenus ( $R = 3,4 \%$ ,  $wR2 = 9,1 \%$ ,  $\text{GoF} = 1,03$ ) témoignent de la bonne qualité de cet affinement. Les valeurs de densité électronique résiduelle sont comprises entre 1,05 et -0,58 e.Å<sup>3</sup>. Les deux densités électroniques les plus intenses parmi ces dernières sont  $q_1 = 1,05$  e.Å<sup>3</sup> proche du potassium (0,823Å) et  $q_2 = 0,60$  e.Å<sup>3</sup> proche du chrome (0,954 e.Å<sup>3</sup>). Ces densités électroniques non résolues pourraient être dues à l'anisotropie du nuage électronique autour de ces ions métalliques notamment autour de l'ion potassium qui présente un creux de -0,58 e.Å<sup>3</sup> à 0,58 Å de sa position ou à l'anharmonicité de leur agitation thermique.

Tous les atomes se trouvent en position générale dans la maille et possèdent un taux d'occupation de 100 %. Leurs coordonnées et leurs paramètres de déplacement isotrope équivalents sont présentés à l'annexe 3 de ce chapitre. L'unité asymétrique du composé est constituée des éléments de sa formule chimique : l'ion potassium, l'ion chrome(III), deux molécules d'oxalate et une molécule de la 2-picolylamine (voir figure 1 de l'article). Les ellipsoïdes de tous les atomes sont conformes aux attentes; ceci justifie qu'il n'y a pas de désordre dans la structure.

#### 4. Description structurale

Les cations Cr(III) dans le composé poly[[2-(aminométhyl)pyridine]di- $\mu$ 6-oxalato-chromium(III) potassium(I), adoptent une géométrie pseudo-octaédrique avec trois atomes d'oxygène (O1, O5 et O7) et un atome d'azote (N2) dans le plan équatorial ; un atome d'oxygène (O3) et un atome d'azote (N1) dans le plan axial (voir figure 1). Les deux plans forment un angle dièdre de 86,50 (8) °. Dans cette coordination, les distances moyennes des liaisons Cr-O (1,964 (2) Å) et Cr—N (2,061 (2) Å) (voir Table 2), sont en accord avec les distances moyennes des liaisons Cr<sup>III</sup>—O (1,968 (2) Å) et Cr<sup>III</sup>—N (2,068 (2) Å) observées dans la Cambridge Structural Database (CSD; Allen, 2002). Par ailleurs, les liaisons C—O sont légèrement plus longues lorsque l'atome d'oxygène est lié au chrome en comparaison aux liaisons pour lesquelles l'atome d'oxygène est libre. Dans le premier cas, la valeur moyenne de ces liaisons est de 1,295 (2) Å tandis qu'elle est de 1,218 (2) Å dans le deuxième. Ce phénomène est bien connu dans la littérature et s'explique par le fait que la liaison C—O de l'oxalate s'affaiblit quand l'oxygène établit une liaison de coordination.

Les trois ligands autour de l'ion chrome forment donc une coordination bidentate. Les deux ligands oxalate adoptent une conformation cis avec un angle dièdre de 84,8 (2) ° tandis que le plan de coordination de la 2-picolylamine (N2—C10—C9—N1) établit avec celui des molécules d'oxalate des angles dièdres de 89,51 (18) ° (cas de O1/O2/C1/C2/O3/O4) et 83,91 (17) ° (O5/O6/C3/C4/O7/O8) (voir figure 1).

L'ion potassium est entouré par les huit atomes d'oxygène des ligands oxalates dont deux lui sont liés de façon bidentate et quatre de façon monodentate (voir figure 2). Cette coordination est observée dans d'autres composés du système [KM<sup>III</sup>L(ox)<sub>n</sub>] (n = 1 ou 2) contrairement à K<sub>3</sub>[M(ox)<sub>3</sub>].3H<sub>2</sub>O (M = Cr, Fe et Al; Junk et al., 2005), où les ions potassium sont entourés de 12 atomes d'oxygène. La distance K—O varie de 2,6514 (17) à 2,9938 (17) Å pour sept atomes d'oxygène et la huitième est égale à 3,2576 (19) Å (K1—O4<sup>v</sup>, voir Table 2). La valeur moyenne pour ces sept distances (2,817 (2) Å) est en accord avec la distance moyenne K—O

de la CSD [2,840 (2) Å]. La huitième distance est plus longue et comparable à celle observée dans les autres composés du système métal alcalin-oxalate-métal de transition : par exemple, 3,02 (3) Å dans  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpym})$  (bpym est 2,2-bipyrimidine; Bérézovsky et al., 1999), 3,194 (2) Å dans  $\text{K}_2\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (M = Co et Fe; Hurthouse et al., 2004), 3,054 (3) Å (Jian & Jian, 2010) dans  $[\text{Cu}(\text{ox})_2\text{K}_2(\mu_3\text{-H}_2\text{O})_2]_n$  et 3,331 (3) Å dans  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{ox})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Junk et al., 2005).

Dans cet environnement de l'ion potassium, chaque entité anionique  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{amp})]^-$  interagit avec cinq ions potassium et deux parmi eux sont très proches l'un de l'autre [ $\text{K1}^{\text{---}}\text{K1}^{\text{iv}} = 3,3815$  (11) Å]. Ces derniers forment un bipolyèdre symétrique qui partagent deux côtés symétriques (constitués des atomes  $\text{O4}^{\text{ii}}$ ,  $\text{O4}^{\text{v}}$ ,  $\text{O6}^{\text{ii}}$  et  $\text{O6}^{\text{iv}}$ ) (voir figure 2). L'empilement du composé est proche de celui du composé  $[\text{NaCr}(\text{ox})_2(\text{pyim})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [pyim est 2-(pyridin-2-yl)imidazole; Lei et al., 2006].

L'architecture est faite de chaînes hélicoïdales et chirales du complexe de chrome et de potassium pontés par l'oxalate et liés par le bipolyèdre symétrique générant des feuilletts dont les chaînes hélicoïdales ont des orientations droite (P) et gauche (M). Ces feuilletts se forment dans le plan **ab** par l'intermédiaire des liaisons K-O4, K-O2, K-O6 et K-O8 (voir figure 3) et se superposent par l'intermédiaire des liaisons K-O7 et K-O3 (voir figure 4) de manière à former des couches en position éclipsée les unes par rapport aux autres (voir figure 4). Les liaisons hydrogène formées par les atomes d'hydrogène de la 2-picolyamine et les atomes d'oxygène de l'oxalate contribuent à la stabilisation de cette architecture (voir Tableau 3). Celle-ci forme de grosses cages octanucleaires  $\text{Cr}_4\text{K}_4$  occupées par les molécules de la 2-picolyamine regroupées en paires dans chaque feuillet. Dans chaque paire, les deux molécules forment un dimère via les interactions  $\pi - - \pi$  entre leurs cycles aromatiques (distance centroïde –centroïde : 3,796 (2) Å) avec un angle dièdre de  $16,9^\circ$  entre leurs plans moyens.

La plus courte distance  $\text{Cr1} - - \text{Cr1}^{\text{viii}}$  (5,5933 (9) Å) dans le composé est plus courte que celle généralement observée dans la famille  $\text{K-M}^{\text{III}}\text{-oxalate}$ . Quelques exemples de ces composés sont :  $\text{K}_3\text{Cr}(\text{ox})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (6,975 Å; Taylor, 1978),  $[\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$  (6,501 Å ; Bélombé et al., 2006),  $[\text{K}(\text{DMSO})\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{DMSO})_2]_n$  (DMSO : diméthyle sulfoxyde; 7,855 Å; Ohrstrom et al., 2000),  $[\text{Cr}(\text{S,S-eddp})(\text{ox})]^-$  (S,S-eddp : l'ion S,S-ethylenediamine-N,N0-di-2-propionate; 6,721 Å ; Glodjivic et al., 2008) et  $\text{K}(\text{H}_2\text{O})\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{bpym})$  (bpym est 2,2'-bipyrimidine; 6,974 Å ; Bérézovsky et al., 1999). Une telle distance peut avoir pour origine la présence des liaisons hydrogène ( $\text{N2} - - \text{O1}$  ;  $\text{N2} - - \text{O2}$ ) et des interactions  $\pi - - \pi$  entre les

groupement aromatiques des molécules de la 2-picolylamine, qui rapprochent deux unités anioniques  $[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{amp})]^-$  (voir figure 5).

Ce nouveau composé hétéroleptique  $[\text{KCr}(\text{ox})_2(\text{amp})]$ , appartient à la famille de composés  $[\text{MCr}(\text{ox})_2(\text{AA})]$  (AA est le ligand de type diimine et M est un cation monovalent ou divalent) et pourra être sera utilisé pour le design de nouveaux complexes hétérométallique.

## Article

## metal-organic compounds

Acta Crystallographica Section C

Structural Chemistry

ISSN 2053-2296

## A new heteroleptic oxalate-based compound: poly[[2-(aminomethyl)pyridine]di- $\mu_6$ -oxalato-chromium(III)-potassium(I)]

Patrice Kenfack Tsohnang,<sup>a,b</sup> Emmanuel Wenger,<sup>b</sup> Siméon Ponou,<sup>c</sup> Slimane Dahaoui,<sup>b</sup> John Lambi Ngolui<sup>a,c</sup> and Claude Lecomte<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Physico-Chemistry of Mineral Materials Laboratory, Faculty of Sciences, University of Yaoundé I, PO Box 812, Yaoundé, Cameroon, <sup>b</sup>CRM2 UMR-CNRS 7036, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine, BP 70239, Boulevard des Aiguillettes 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France, and <sup>c</sup>Department Higher Teacher's Training College, University of Yaoundé I, PO Box 47, Yaoundé, Cameroon  
Correspondence e-mail: claude.lecomte@crm2.uhp-nancy.fr

Received 2 August 2013

Accepted 11 November 2013

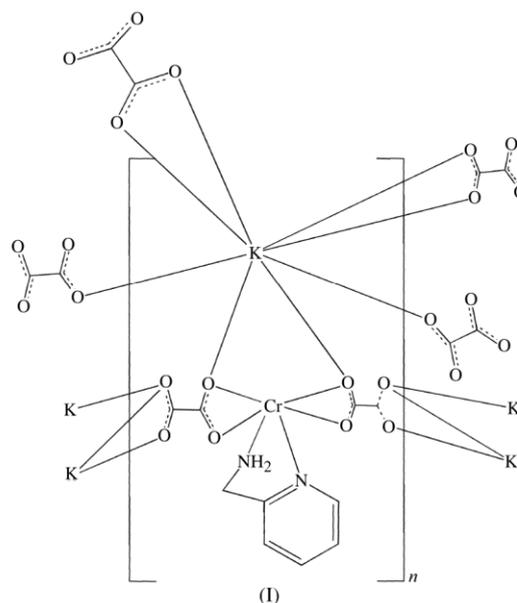
The title compound,  $[\text{KCr}(\text{C}_2\text{O}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)]_n$ , was obtained from aqueous solution and analyzed with single-crystal X-ray diffraction at 100 K. It crystallizes in the monoclinic space group  $C2/c$  and displays a three-dimensional polymeric architecture built up by bimetallic oxalate-bridged  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-K}$  helical chains linked through centrosymmetric  $\text{K}_2\text{O}_2$  units to yield a sheet-like alternating  $P/M$  arrangement which looks like that of the previously described two-dimensional  $[\text{NaCr}(\text{ox})_2(\text{pyim})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [pyim is 2-(pyridin-2-yl)imidazole; Lei *et al.* (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 486–488]. The  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ions in each helix have the same chirality. The infinite neutral sheets are eclipsed with respect to each other and are held together by a hydrogen-bonding network involving 2-(aminomethyl)pyridine H atoms and oxalate O atoms. Each sheet gives rise to channels of  $\text{Cr}_4\text{K}_4$  octanuclear rings and each resultant hole is occupied by a pair of 2-(aminomethyl)pyridine ligands with partial overlap. The shortest  $\text{Cr}\cdots\text{Cr}$  distance [5.593 (4) Å] is shorter than usually observed in the  $\text{K-M}^{\text{III}}\text{-oxalate}$  family.

**Keywords:** crystal structure; bimetallic oxalate-bridged compound; helical chains; heteroleptic oxalate compound; coordination polymer; 2-(aminomethyl)pyridine.

### 1. Introduction

The use of coordination compounds as units for building polymetallic assemblies is a developing strategy in supramolecular chemistry and crystal engineering for the design of structures with potential properties (Hee *et al.*, 2003; Coronado & Palomares, 2005; Lacroix *et al.*, 2001). Among these coordination compounds and in the stepwise synthesis

approach, the  $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$  unit (ox is oxalate) has been widely used as a building block and numerous oxalate-bridged homo/heterometallic assemblies with interesting properties have been reported. Many studies are devoted to the substitution of one or two oxalate anions in this system by a neutral or ionic ligand ( $L$ ) to give new building blocks which have a significant effect on the overall structure of the supramolecular compound. In light of this, some studies have been carried out with  $L = N,N'$ -bis(salicylidene)ethylenediaminate ( $\text{salen}^{2-}$ ; Ohba *et al.*, 1993), acetylacetonate ( $\text{acac}^-$ ; Sanada *et al.*, 1998), 2,2'-bipyridine ( $\text{bpy}$ ; Muñoz *et al.*, 1998), 1,10-phenanthroline ( $\text{phen}$ ; Vallejo *et al.*, 2010), 2,2'-bipyrimidine ( $\text{bpym}$ ; De Munno *et al.*, 1999; Marinescu *et al.*, 2002), 2,2'-dipyridylamine ( $\text{dpa}$ ; Lescouëzec *et al.*, 2001; Vivas *et al.*, 2004) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine ( $\text{dmppy}$ ; Viciano-Chumillas *et al.*, 2010). The introduction of these organic ligands containing N-donor atoms into the metal-oxalate system not only



prevents the formation of highly insoluble oxalate species but also influences the nuclearity and the topology of the metal centres and stabilizes their solid-state structure (Marinescu *et al.*, 2004). Noncovalent interactions, such as  $\pi\text{-}\pi$  and hydrogen bonds, may adjust the dimensionality and lead to new topologies and desired functions of these supramolecular assemblies. In this article, we report on a new heteroleptic oxalate-based compound, namely poly[2-(aminomethyl)pyridine]di- $\mu_6$ -oxalato-chromium(III),  $[\text{KCr}(\text{ox})_2(\text{amp})]$  [where amp is 2-(aminomethyl)pyridine and ox is oxalate], (I). The structure is built up by bimetallic oxalate-bridged  $\text{Cr}^{\text{III}}\text{-K}$  helical chains linked through centrosymmetric  $\text{K}_2\text{O}_2$  units to yield a sheet-like alternating  $P/M$  arrangement which looks like that of the previously described two-dimensional  $[\text{NaCr}(\text{ox})_2(\text{pyim})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [pyim is 2-(pyridin-2-yl)imidazole; Lei *et al.*, 2006].

## metal-organic compounds

**Table 1**  
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[KCr(C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> )]
<i>M<sub>r</sub></i>	375.28
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>C2/c</i>
Temperature (K)	100
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	16.1492 (9), 14.8618 (9), 13.1617 (11)
$\beta$ (°)	125.860 (2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2560.1 (3)
<i>Z</i>	8
Radiation type	Mo <i>K</i> $\alpha$
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.27
Crystal size (mm)	0.15 × 0.13 × 0.11
Data collection	
Diffractometer	Bruker D8 Venture Photon diffractometer
Absorption correction	Multi-scan ( <i>CrysAlis PRO</i> ; Agilent, 2011)
<i>T<sub>min</sub></i> , <i>T<sub>max</sub></i>	0.812, 1
No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflections	34973, 2946, 2509
<i>R<sub>int</sub></i>	0.038
( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0.649
Refinement	
<i>R</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2 $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> ], <i>S</i>	0.034, 0.091, 1.03
No. of reflections	2946
No. of parameters	205
No. of restraints	3
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.05, -0.58

Computer programs: *APEX2* (Bruker, 2013), *CrysAlis PRO* (Agilent, 2011), *SHELXS97* (Sheldrick, 2008), *SHELXL97* (Sheldrick, 2008), *DIAMOND for Windows* (Brandenburg, 2004), *Mercury for Windows* (Macrae et al., 2006), *enCIFer* (CCDC, 2003), and *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED* (Oxford Diffraction, 2009).

**2. Experimental**

K<sub>3</sub>Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (0.157 g, 0.32 mmol) was prepared as reported in the literature (Bailar & Jones, 1939), by dissolving stoichiometric amounts in water (10 ml) at 333 K and then adding 2-(aminomethyl)pyridine (0.1 ml, 0.97 mmol) to the solution 15 min later. The mixture was then stirred for 45 min. The brown mass which formed was filtered off and the filtrate was concentrated. After one week, pink crystals of suitable size for diffraction analysis were obtained from this solution by filtration and washed with ethanol and acetone.

**2.1. Refinement**

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The two amino H atoms of

**Table 2**  
Selected bond lengths (Å).

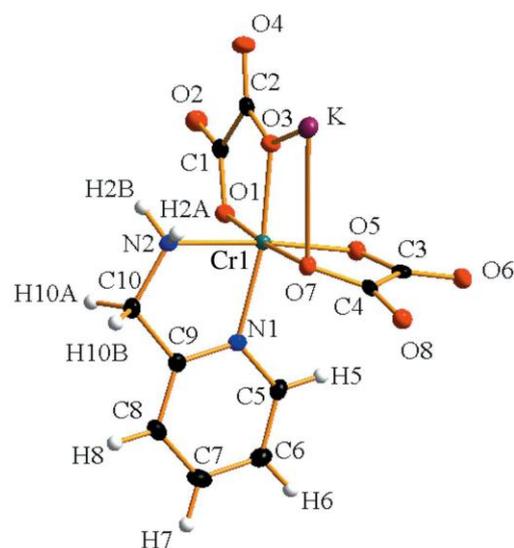
O8—K1	2.6514 (17)	K1—K1 <sup>iv</sup>	3.3815 (11)
C3—K1	3.512 (2)	K1—C2 <sup>ii</sup>	3.501 (2)
C2—K1 <sup>i</sup>	3.501 (2)	Cr1—O7	1.9557 (16)
C4—K1	3.440 (2)	Cr1—O1	1.9614 (16)
K1—O4 <sup>ii</sup>	2.7287 (18)	Cr1—O5	1.9681 (16)
K1—O3 <sup>iii</sup>	2.7783 (17)	Cr1—O3	1.9700 (16)
K1—O6	2.8567 (18)	Cr1—N1	2.0581 (19)
K1—O2 <sup>v</sup>	2.8803 (18)	Cr1—N2	2.0644 (19)
K1—O7 <sup>iii</sup>	2.9938 (17)	Cr1—K1 <sup>iii</sup>	3.8121 (6)
K1—O4 <sup>v</sup>	3.2576 (19)		

Symmetry codes: (i)  $x - \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ ; (ii)  $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$ ; (iii)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; (iv)  $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$ ; (v)  $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ .

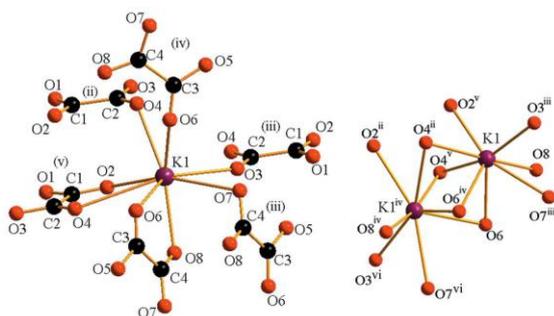
the amp group were located in difference Fourier maps and refined with distance restraints of N—H = 1.00 (2) Å and H···H = 1.52 (4) Å, and with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(N)$ . All other H atoms were placed in calculated positions and included as riding atoms, with C—H = 0.95 Å for aromatic H atoms and 0.99 Å otherwise, and with  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C)$ . The highest electron-density peak and the deepest hole in the final difference Fourier map are 0.82 and 0.59 Å from the K<sup>+</sup> cation, respectively.

**3. Results and discussion**

The Cr<sup>III</sup> cations in [KCr(ox)<sub>2</sub>(amp)], (I) (Fig. 1), adopt a distorted octahedral geometry (Table 2) involving three O (O1, O5 and O7) and one N (N2) atom in the equatorial plane, and one O (O3) and one N atom (N1) in apical positions. The dihedral angle between the two planes is 86.50 (8)°. The mean values [1.964 (2) Å for Cr—O and 2.061 (2) Å for Cr—N] of the different bonds involved are in agreement with the mean value in the Cambridge Structural Database (CSD; Allen, 2002) [1.968 (2) Å for Cr<sup>III</sup>—O and 2.068 (2) Å for Cr<sup>III</sup>—N]. The coordinated C—O bonds are, as expected, slightly elongated [1.295 (2) Å] compared to the non-interacting bonds [1.218 (2) Å]. This is common in the literature as the oxalate C—O bond is weakened when it forms a coordination bond with a metal atom. The two oxalate ligands are planar and adopt a *cis* conformation, with a dihedral angle of 84.8 (2)° between the planes. The N2—C10—C9—N1 boat-like conformation of the amp molecule is also planar and forms with the oxalate anions dihedral angles of 89.51 (18)° (O1/O2/C1/C2/O3/O4) and 83.91 (17)° (O5/O6/C3/C4/O7/O8).

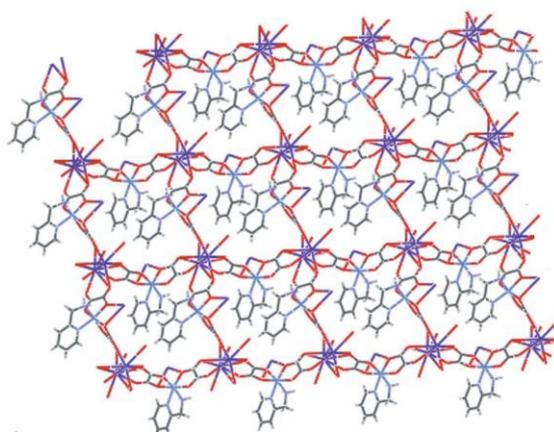
**Figure 1**  
A view of the asymmetric unit of [KCr(ox)<sub>2</sub>(amp)]. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

## metal-organic compounds

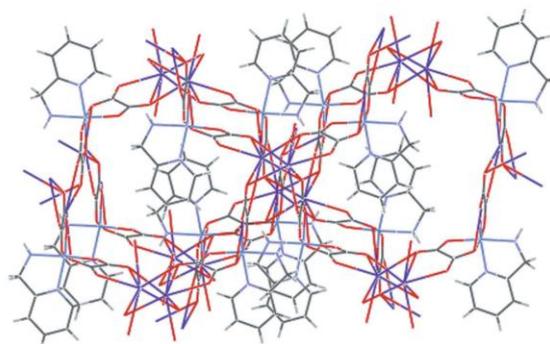


**Figure 2**  
The coordination environment of a single  $K^+$  cation (left) and the coordination environment of two neighboring  $K^+$  cations (right) in  $[KCr(ox)_2(amp)]$ , showing the atom-labelling scheme. [Symmetry codes: (ii)  $x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$ ; (iii)  $-x + 1, -y, -z + 1$ ; (iv)  $-x + 1, y, -z + \frac{1}{2}$ ; (v)  $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ ; (vi)  $x, -y, z - \frac{1}{2}$ .]

The  $K^+$  ion is surrounded by eight O atoms from two bidentate oxalate and four monodentate oxalate ligands (Fig. 2). This coordination is observed in many compounds of the  $[KM^{III}L(ox)_n]$  ( $n = 1$  or 2) system contrary to  $K_3[M(ox)_3] \cdot 3H_2O$  ( $M = Cr, Fe$  and  $Al$ ; Junk *et al.*, 2005), where the potassium ions are surrounded by 12 atoms. The K—O distances range from 2.6514 (17) to 2.9938 (17) Å for seven O atoms and one is 3.2576 (19) Å ( $K1-O4^v$ ; see Table 2 for symmetry code). The mean value of 2.817 (2) Å calculated for these seven distances is in line with the mean K—O distance in the CSD [2.840 (2) Å]. The longer one is comparable to that observed in other compounds in the alkali-oxalate-transition metal system, *e.g.* 3.02 (3) Å in  $K(H_2O)Cr(C_2O_4)_2(bpym)$  (*bpym* is 2,2'-bipyrimidine; Bérézovsky *et al.*, 1999), 3.194 (2) Å in  $K_2M(C_2O_4)_2$  ( $M = Co$  and  $Fe$ ; Hurthouse *et al.*, 2004), 3.054 (3) Å (Jian & Jian, 2010) in  $[Cu(ox)_2K_2(\mu_3-H_2O)_2]_n$  and 3.331 (3) Å in  $K_3Fe(ox) \cdot 3H_2O$  (Junk *et al.*, 2005).

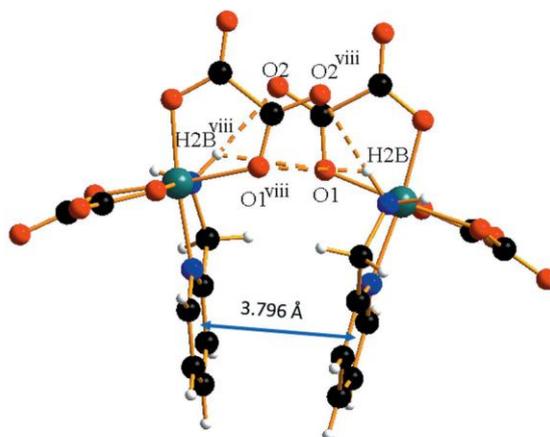


**Figure 3**  
Perspective drawing of a fragment of the two-dimensional sheet-like polymer. The  $Cr_4K_4$  octanuclear rings are occupied by a pair of amp ligands.



**Figure 4**  
The packing of  $[KCr(ox)_2(amp)]$ , showing infinite neutral sheets eclipsed by each other.

Within this potassium-ion environment, each anionic  $[Cr(ox)_2(amp)]^-$  species interacts with five  $K^+$  ions, with two  $K^+$  ions being close to each other [ $K1 \cdots K1^{iv} = 3.3815$  (11) Å]. They thus form a bipolyhedron sharing two symmetrical edges (made by  $O4^{ii}, O4^v, O6^{ii}$  and  $O6^{iv}$ ) (Fig. 2). The packing of the compound is similar to that of  $[NaCr(ox)_2(pyim)(H_2O)] \cdot 2H_2O$  [*pyim* is 2-(pyridin-2-yl)imidazole; Lei *et al.*, 2006]. It is made up by bimetallic oxalate-bridged  $Cr^{III}$ -K helical chains, which are linked through centrosymmetric  $K_2O_2$  units to yield a sheet-like alternating *P/M* arrangement (Fig. 3). The  $Cr^{III}$  ions in each helix have the same chirality. The infinite neutral sheets are eclipsed with respect to each other and are held together by K—O bonds (Fig. 4). The hydrogen-bonding network involving amp H atoms and oxalate O atoms also contributes to the stabilization of the structure (Table 3). Each sheet gives rise to channels of  $Cr_4K_4$  octanuclear rings and each resultant hole is occupied by a pair of amp ligands with partial overlapping favoured by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions



**Figure 5**  
A view of the  $[Cr(amp)(ox)_2]_2$  dimer formed in the packing of  $[KCr(ox)_2(amp)]$ , showing hydrogen bonds as dashed lines and  $\pi$ - $\pi$  [3.796 (2) Å] stacking interactions. [Symmetry code: (viii)  $-x, y, -z + \frac{1}{2}$ .]

**Table 3**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
N2–H2A···O5 <sup>vii</sup>	0.94 (2)	2.29 (2)	2.988 (3)	130 (2)
N2–H2A···O6 <sup>viii</sup>	0.94 (2)	2.56 (2)	3.499 (3)	175 (2)
N2–H2B···O2 <sup>viii</sup>	0.93 (2)	2.14 (2)	3.070 (3)	175 (2)
N2–H2B···O1 <sup>viii</sup>	0.93 (2)	2.52 (2)	3.157 (3)	125 (2)
C8–H8···O8 <sup>ix</sup>	0.95	2.53	3.319 (3)	140
C7–H7···O7 <sup>ix</sup>	0.95	2.54	3.232 (3)	130
C6–H6···O3 <sup>x</sup>	0.95	2.59	3.386 (3)	142

Symmetry codes: (vii)  $x, -y, z + \frac{1}{2}$ ; (viii)  $-x, y, -z + \frac{1}{2}$ ; (ix)  $-x + \frac{1}{2}, -y - \frac{1}{2}, -z + 1$ ; (x)  $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$ .

[centroid–centroid distance = 3.796 (2) Å]; the dihedral angle between the two overlapped amp ligands is 16.9°.

The shortest Cr1···Cr1<sup>viii</sup> distance [5.5933 (9) Å] is shorter than usually observed in the K–M<sup>III</sup>–oxalate family. Some examples are K<sub>3</sub>Cr(ox)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (6.975 Å; Taylor, 1978), [KCr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)] (6.501 Å; Bélombé *et al.*, 2006), [K(DMSO)Cr(ox)<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (DMSO is dimethyl sulfoxide; 7.855 Å; Ohrstrom *et al.*, 2000), [Cr(S,S-eddp)(ox)]<sup>−</sup> (S,S-eddp is the *S,S*-ethylenediamine-*N,N'*-di-2-propionate ion; 6.721 Å; Glodjivic *et al.*, 2008) and K(H<sub>2</sub>O)Cr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(bpym) (bpym is 2,2'-bipyrimidine; 6.974 Å; Bérézovsky *et al.*, 1999). Such a small distance is also favoured by N2···O1 and N2···O2 hydrogen bonds, and  $\pi$ – $\pi$  stacking interactions, which make up together the two [Cr(ox)<sub>2</sub>(amp)]<sup>−</sup> anionic units (Fig. 5).

The new title heterometallic compound [KCr(ox)<sub>2</sub>(amp)], belonging to the group of [MCr(ox)<sub>2</sub>(AA)] (AA is a dimine-type ligand and *M* is a monovalent or divalent cation) will be further used to design a new variety of heterometallic complexes.

The authors thank the IUCr for the initiative to promote crystallography in Africa and the 'Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC)' of the French Embassy in Cameroon for financial support. The 'Service Commun de Diffraction X of Université de Lorraine is thanked for providing access to crystallographic facilities.

Supplementary data for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: QS3032). Services for accessing these data are described at the back of the journal.

## References

- Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* **B58**, 380–388.
- Bailar, J. C. & Jones, E. M. (1939). *Inorg. Synth.* **1**, 35–38.
- Bélombé, M., Nenwa, J., Fokwa, B. P. & Dronskowski, R. (2006). *Acta Cryst.* **E62**, m1400–m1402.
- Bérézovsky, F., Amen, A. H., Smail, T., Jean, S. P. & Philippe, M. (1999). *Inorg. Chim. Acta*, **284**, 8–13.
- Brandenburg, B. (2004). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2013). *APEX2*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- CCDC (2003). *enCIFer*. Cambridge Crystallographic Data Center, Union Road, Cambridge, England.
- Coronado, E. & Palomares, E. (2005). *J. Mater. Chem.* **35**, 3593–3597.
- De Munno, G., Armentano, D., Julve, M., Lloret, F., Lescouëzec, R. & Faus, J. (1999). *Inorg. Chem.* **38**, 2234–2237.
- Glodjivic, V. V., Heinemann, F. W. & Trifunovic, S. R. (2008). *J. Chem. Crystallogr.* **38**, 883–889.
- Hee, K. C., Jaheon, K., Olaf, D. F., O'Keeffe, M. & Yagui, O. M. (2003). *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3907–3909.
- Hurthouse, M. B., Light, M. E. & Price, D. J. (2004). *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 472–475.
- Jian, W. & Jian, Q. L. (2010). *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* **40**, 237–240.
- Junk, C. P. (2005). *J. Coord. Chem.* **58**, 355–361.
- Lacroix, P. G., Malfant, I., Benard, S., Yu, P., Riviere, E. & Nakatani, K. (2001). *Chem. Mater.* **13**, 441–449.
- Lei, Z., Yuan-Yuan, G., Feng, P. & Miao, D. (2006). *Inorg. Chem. Commun.* **9**, 486–488.
- Lescouëzec, R., Marinescu, G., Muñoz, M. C., Luneau, D., Andruh, M., Lloret, F., Faus, J., Julve, M., Mata, J. A., Llusar, R. & Cano, J. (2001). *New J. Chem.* **25**, 1224–1235.
- Macrae, C. F., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Shields, G. P., Taylor, R., Towler, M. & van de Streek, J. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 453–457.
- Marinescu, G., Lescouëzec, R., Armentano, D., De Munno, G., Andruh, M., Uriel, S., Llusar, R., Lloret, F. & Julve, M. (2002). *Inorg. Chim. Acta*, **336**, 46–54.
- Marinescu, G., Visinescu, D., Cucos, A., Andruh, M., Journaux, Y., Kravtsov, V., Simonov, Y. A. & Lipkowski, J. (2004). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 2914–2922.
- Muñoz, M. C., Julve, M., Lloret, F., Faus, J. & Andruh, M. (1998). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3125–3131.
- Ohba, M., Tamaki, H., Matsumoto, N. & Okawa, H. (1993). *Inorg. Chem.* **32**, 5385–5390.
- Ohrstrom, L. & Svensson, G. (2000). *Inorg. Chim. Acta*, **305**, 157–162.
- Oxford Diffraction (2009). *CrysAlis CCD* and *CrysAlis RED*. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England.
- Sanada, T., Suzuki, T., Yoshida, T. & Kaizaki, S. (1998). *Inorg. Chem.* **37**, 4712–4717.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Taylor, D. (1978). *Aust. J. Chem.* **31**, 1455–1462.
- Vallejo, I., Castro, J., Cañadillas-Delgado, L., Ruiz-Pérez, C., Ferrando-Soria, J., Ruiz-García, R., Cano, J., Lloret, F. & Julve, M. (2010). *Dalton Trans.* **39**, 2350–2358.
- Viciano-Chumillas, M., Marino, N., Sorribes, I., Vicent, C., Lloret, F. & Julve, M. (2010). *CrystEngComm*, **12**, 122–133.
- Vivas, C. Y., Delgado, F. S., Ruiz-Pérez, C. & Julve, M. (2004). *CrystEngComm*, **6**, 11–18.

## 5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit un nouveau composé obtenu au cours de la synthèse d'un composé supramoléculaire contenant les ions tris-(2-aminométhylpyridine)Manganèse (II) et tris-oxalatochrome (III). Ce nouveau composé est un polymère de coordination formé des ions chrome et potassium, d'une molécule 2-picolylamine et de deux molécules d'oxalate. Ces deux ligands participent à l'empilement de ce composé tout comme les liaisons de coordination K-O et l'architecture du composé est tridimensionnelle. Ce composé peut servir de précurseur de synthèse de nouvelles architectures hétérométalliques.

## 6. Références bibliographiques

1. Kenfack ,T. P., Wenger, E., Ponou, S., Dahaoui, S., Lambi, N. J. Lecomte, C. (2014). A new heteroleptic oxalate-based compound : poly[[2-(aminométhy)pyridine] di- $\mu_6$ -oxalato-chromium(III)potassium(I)]. *Acta Cryst. C70*, 12-15.
2. Oxford Diffraction (2006). CrysAlis CCD, CrysAlis RED . Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, England.
3. Spek, A. L. (2009). Structure validation in chemical crystallography. *Acta Cryst. D65*, 148-155.
4. Sheldrick, G. M. (2008). A short history of *SHELX*. *Acta Cryst. A64*, 112-122.

## 7. Annexes du chapitre 5

### 1) Annexe 1 : Stratégie de collecte des image de diffraction du composé $\text{KCr(amp)(ox)}_2$

Runs	Axe rotatif	Distance du détecteur (mm)	$2\theta/^\circ$	$\omega/^\circ$	$\phi/^\circ$	$\chi/^\circ$	Pas de mesure (pdm) <sup>o</sup>	Nombre d'images	Temps /pdm (s)
1	$\omega$	35,046	-19,22	-117,11	-11,16	35,75	1,00	96	5
2	$\omega$	35,046	-19,22	-21,39	-160,06	-56,97	1,00	111	5
3	$\omega$	35,046	-19,22	-115,41	175,46	32,57	1,00	95	5
4	$\omega$	35,046	-19,03	-21,78	3,95	-58,70	1,00	113	5
5	$\omega$	35,046	-19,22	-27,59	66,53	-81,13	1,00	33	5
6	$\omega$	35,046	-19,22	-114,53	106,01	30,56	1,00	95	5
7	$\omega$	35,046	-19,22	-127,36	-149,71	55,92	1,00	111	5
8	$\omega$	35,046	-19,22	-22,33	37,45	-60,25	1,00	98	5
9	$\omega$	35,046	-19,22	-25,79	24,21	-70,31	1,00	46	5
10	$\omega$	35,046	-19,22	-27,04	41,33	-74,06	1,00	37	5

### Annexe 2 : Procédure de résolution et d'affinement du composé $\text{KCr(amp)(ox)}_2$ .

La résolution et l'affinement de la structure du composé a été selon la démarche suivante :

1. Localisation de la position du chrome avec la méthode de l'atome lourd à l'aide du programme SHELXS-97<sup>4</sup>
2. Localisation progressive des atomes de carbone, azote et oxygène par examen des cartes de Fourier différence au cours de l'affinement de la structure par la méthode des moindres carrés basée sur les intensités des réflexions à l'aide du logiciel SHELXS-97
3. Ajout par calculs des atomes d'hydrogène des cycles aromatiques de la molécule de la 2-picolylamine
4. localisation des deux atomes d'hydrogène du groupement amino de ce ligand
5. Ajout des contraintes sur les distances N-H ( $1,00 \pm 0,02$ ) Å et l'angle H-N-H ( $d_{(H-H)} = 1,52 \pm 0,04$ ) Å soit, H-N-H  $\approx 100^\circ$

A la fin de cet affinement, les densités résiduelles les plus importantes se trouvent à coté des métaux : à 0,823 Å de K ( $1,05 \text{ e.}\text{Å}^3$ ) et à 0,954 Å de Cr ( $0,60 \text{ e.}\text{Å}^3$ ). Le creux le plus important ( $0,58 \text{ e.}\text{Å}^3$ ) se trouve à 0,58 Å de K.

Un total de 205 paramètres a été affiné et les facteurs d'accord R, wR2 et GoF sont respectivement égaux à 3,4%, 9,1 % et 1,03.

**Annexe 3 :** Coordonnées et déplacement isotrope équivalent des atomes dans la maille du composé  $\text{KCr(amp)(ox)}_2$  ( $\times 10^4$ ).

atomes	x	y	z	U(eq)
O(8)	4812(1)	-1012(1)	5033(2)	17(1)
C(9)	1347(2)	-1590(2)	3975(2)	14(1)
C(3)	3516(2)	-383(2)	2989(2)	14(1)
C(2)	1506(2)	1804(2)	2854(2)	16(1)
C(1)	552(2)	1241(2)	1862(2)	16(1)
C(5)	1717(2)	-1949(2)	2562(2)	16(1)
C(10)	1241(2)	-868(2)	4695(2)	16(1)
C(8)	1143(2)	-2484(2)	4050(2)	17(1)
C(7)	1225(2)	-3123(2)	3342(2)	19(1)
C(4)	4010(2)	-597(2)	4397(2)	13(1)
C(6)	1514(2)	-2845(2)	2589(2)	19(1)
K	5801(1)	-1524(1)	4084(1)	19(1)
Cr	2060(1)	6(1)	3417(1)	11(1)
O(7)	3472(1)	-305(1)	4772(1)	14(1)
O(1)	695(1)	386(1)	1997(2)	15(1)
O(5)	2579(1)	-107(1)	2393(2)	15(1)
O(3)	2300(1)	1313(1)	3638(2)	16(1)
O(6)	3989(1)	-473(1)	2544(2)	18(1)
O(4)	1470(1)	2620(1)	2855(2)	23(1)
N(1)	1639(1)	-1323(1)	3252(2)	13(1)
O(2)	-251(1)	1613(1)	1056(2)	21(1)
N(2)	1676(2)	-4(1)	4662(2)	14(1)

# **Conclusion générale**

Cette thèse a été effectuée dans le cadre de la promotion de la cristallographie en Afrique et plus particulièrement pour une contribution à la mise sur pied d'un centre de diffraction en Afrique centrale. L'objectif du travail effectué était de synthétiser quelques architectures moléculaires par association des métallos-tectons via des interactions faibles (liaisons hydrogène, interactions électrostatiques, interactions  $\pi$  - - -  $\pi$ ), d'étudier leur architecture et leur comportement à la déshydratation et réhydratation via les mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et poudre complétées par des Analyses thermogravimétriques et UV-Visible.

Nous avons à cet effet utilisé les anions tris(oxalato)chromate(III) et tris(oxalato)ferrate(III)  $\{[M(C_2O_4)_3]^{3-}, M = Cr, Fe\}$  et les cations à base de la 2-picolylamine et métaux de transitions ( $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ). En plus des capacités de ces ligands à transmettre les interactions magnétiques entre les centres métalliques, les anions tris (oxalato)chromate (III) et tris (oxalato)ferrate(III) sont accepteurs de liaisons hydrogène tandis que les cations complexes de la 2-picolylamine en sont donneurs. De plus, ces derniers sont capables d'effectuer des interactions  $\pi$  - - -  $\pi$  grâce au groupement aromatique des molécules de 2-picolylamine qu'ils contiennent.

L'utilisation des ions  $Co^{2+}$  génère des cations tris (2-aminométhylpyridine) cobalt(III) dans lesquels les ions cobalt(III) résultant de l'oxydation des ions cobalt (II) par l'oxygène de l'air, ont une coordination pseudo-octaédrique. L'association de ces cations complexes aux anions tris (oxalato)chromate(III) génère des chaînes chirales bimétalliques dans lesquelles ces unités ioniques sont liées entre elles par des interactions hydrogène. Ces chaînes se connectent via d'autres liaisons hydrogène de manière à ce que deux chaînes consécutives soient de chiralité différente. Ceci engendre des feuillets de degré d'ondulation faible dans le plan **ac** qui sont connectés dans la direction **b** par deux liaisons hydrogène faibles et symétriques. L'architecture obtenue présente des canaux qui contiennent chacun douze molécules d'eau, pour un vide potentiel de 22 % soit  $733,5 \text{ \AA}^3$  de la maille élémentaire du composé. La structure de ce dernier reste stable entre la basse température (100 K) et la température de déshydratation (autour de 350 K). Les molécules d'eau contenues dans les cavités de ce composé forment un cluster R12 donc la conformation chaise et les caractéristiques n'étaient pas encore rapportées dans la littérature. Ces derniers sont constitués de trois types de molécules différentes deux à deux symétriques. Le premier type est composé de molécule d'eau qui met à contribution ses deux paires libres, le second, une seule paire libre et le troisième, celles qui ne font intervenir aucune paire libre dans la conception de ces clusters.

Les interactions hydrogène entre ces derniers et la cage moléculaire qui les contient sont très nombreuses mais faibles par rapport à celles qui se forment entre les molécules d'eau du cluster. Ces interactions avec la cage moléculaire se font d'avantage avec les anions tris (oxalato) chromate(III) et se forment entre deux feuilletts consécutifs de l'architecture. Après déshydratation, la maille de ce composé supramoléculaire se contracte de 22 % suivant le plan **ab**. Le composé change de couleur de brun à vert et il est non poreux. Bien qu'il s'établisse entre les feuilletts une interaction hydrogène plus forte que celle qui existait dans le composé hydraté, la phase déshydratée de ce composé n'est pas stable à l'air ambiant. Elle est capable en effet, de réabsorber rapidement les molécules d'eau de l'air pour régénérer la phase initiale et plusieurs cycles de déshydratation-réhydratation de ce composé peuvent être effectués sans altération grave de la cristallinité de ce dernier. L'origine de cette variation de coloration est la modification pendant les processus de déshydratation-réhydratation de la densité électronique dans la coordination de l'ion chrome (III). Un tel composé pourrait servir à la commutation et à la fabrication des détecteurs d'humidité.

L'utilisation des ions  $\text{Cu}^{2+}$  génère les cations dimériques  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  dans lesquels chaque ion chlorure établit un pont entre deux ions  $\text{Cu}^{2+}$ . Ces derniers ont donc une coordination pyramidale à base carrée avec les atomes d'azote dans le plan basal et l'ion chlorure dans le plan axial. L'association de ces ions aux anions tris (oxalato) métallates de chrome ou de fer génère des chaînes hétérométalliques où les cations  $[\text{Cu}_2(\text{amp})_4\text{Cl}]^{3+}$  sont connectées aux anions  $\{[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}, \text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}\}$  par deux interactions hydrogène et une interaction électrostatique entre l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et l'atome d'oxygène de l'oxalate. Cette interaction est assez forte et plusieurs auteurs la considèrent comme une liaison de coordination faible. Ces chaînes bimétalliques s'empilent via trois séquences d'interaction  $\pi - - - \pi$  également de telle manière à ce que deux chaînes consécutives soient de chiralité différente et il en résulte dans le plan **ac**, la formation de feuilletts à degré d'ondulation plus élevé que celui observé dans l'architecture formée avec l'ion cobalt (paragraphe précédent). Ces feuilletts sont connectés suivant l'axe **b** par deux interactions hydrogène identiques et ceci génère deux architectures isostructurales à base de chrome ou de fer qui possèdent de grands canaux monodimensionnels occupés également par des molécules d'eau. Le vide potentiel de ces architectures est de  $662\text{\AA}^3$  soit 16,20 % de la maille élémentaire des deux composés isostructuraux. Les molécules d'eau de ces cavités forment des clusters  $R6$  centrosymétriques, deux à deux symétriques dont la conformation et les caractéristiques sont proches de celles des clusters hexamériques prédites par les calculs théoriques dans la littérature. La structure

de ce composé présente des transitions de phases entre la température ambiante et la basse température (100 K) mais la structure à cette température n'a pas pu être résolue. La déshydratation de ces deux architectures isostructurales se fait autour de 341 K et pendant le processus, une transition de C2/c à P2<sub>1</sub>/n (groupe d'espace du composé partiellement déshydraté) est enregistrée. Par ailleurs, les interactions dans les chaînes se renforcent, les interactions  $\pi - - - \pi$  s'affaiblissent et changent d'orientation. Ceci est à l'origine de la diminution de la concavité/degré d'ondulation des feuillets et entraîne une diminution drastique voire une perte de la porosité de ces composés. La structure des phases complètement déshydratées n'ont pas pu être résolues. Ces phases déshydratées sont plus stables à l'air ambiant que celle du composé au cobalt (précédent chapitre), mais sont capables de réabsorber les molécules d'eau lorsqu'elles sont en contact avec ces dernières.

L'utilisation des ions  $Mn^{2+}$  ne génère pas une architecture escomptée. La synthèse faite en utilisant cet ion engendre plutôt un nouveau polymère de coordination, composé hétéroleptique à base de chrome d'oxalate et de 2-picolylamine :  $KCr(ox)_2(amp)$ . Le chrome dans ce composé est dans une coordination pseudo-octaédrique et forme l'anion complexe  $[Cr(ox)_2(amp)]^-$  qui interagit par des liaisons K-O avec cinq ions  $K^+$  via huit atomes d'oxygène des molécules d'oxalate. Il s'ensuit la formation de chaînes hélicoïdales chirales de chrome et potassium pontés par l'oxalate et liées par le bipolyèdre symétrique des ions potassium. Ceci engendre la formation des feuillets hélicoïdaux à orientation droite ou gauche qui se superposent de manière à former des couches en position éclipsées les unes par rapports aux autres. Plusieurs liaisons hydrogène et une interaction  $\pi - - - \pi$  participent à la stabilisation de cette architecture. Ils sont à l'origine de la courte distance  $Cr^{3+} - - - - Cr^{3+}$  observée dans ce composé. L'architecture de ce dernier présente de grosses cages octanucléaires  $Cr_4K_4$  occupées par les molécules de la 2-picolylamine qui forme des dimères connectés par des interactions  $\pi - - - \pi$ . Ce composé est un nouveau composé hétéroleptique dans la famille de composé  $[MCr(ox)(AA)]$  (AA : ligand diimine et M un monocation) et peut être utilisé pour le design de nouveaux composés hétérométalliques.

Les composés au cobalt et cuivre présentent des architectures ouvertes et leurs pores ont la spécificité d'être flexibles ce qui est un bon atout pour l'adsorption sélective/séparation des gaz. Par ailleurs, les deux architectures présentent des potentialités d'avoir des propriétés additionnelles : les propriétés optiques pour le complexe au cobalt et les propriétés magnétiques pour les trois composés supramoléculaire notamment les complexes au cuivre.

Ceci indique que la voie de l'élaboration des composés présentant des architectures ouvertes à partir des complexes de coordination préfabriqués est prometteuse pour la conception de composés multifonctionnels avec coopérativité ou non des propriétés. Les perspectives qui découlent de ce travail et qui constituent les objectifs de mes futurs travaux (déjà en cours) peuvent être résumées en deux groupes :

Le premier groupe est lié aux études basées sur les connaissances cristallographiques expérimentales et théoriques pour lesquels j'ai déjà une compétence. Ces perspectives sont les suivants :

- La résolution de la phase complètement déshydratée des complexes au cuivre et chrome (ou fer) afin de savoir si ces derniers sont non poreux ou s'ils présentent de très petits pores.
- La résolution des structures des composés au cuivre à basse température afin d'élucider l'origine de la transition de phase dans ces composés et établir les effets sur les propriétés de ces derniers.
- L'étude de densité électronique de deux composés pour contribuer à la compréhension de l'origine de la flexibilité dans les matériaux poreux bidimensionnels.

Le deuxième groupe est lié aux études que je mènerai en collaboration avec des laboratoires spécialisés dans les mesures de sorption de gaz et les mesures magnétiques. Les perspectives pour cette voie sont les suivants :

- Le test et les études cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'absorption des petites molécules ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{SO}_2$ , etc.) par ces composés supramoléculaires poreux afin d'étudier leur capacité d'adsorption et leur sélectivité.
- La mesure des propriétés magnétiques des composés au cuivre. Ces derniers présentent en effet de très bonnes dispositions pour être des aimants moléculaires à chaînes monodimensionnelles de Cu – Fe et de Cu – Cr.

# **Annexes**

---

## 1. Liste des publications

### 1.1. Articles

1. **Kenfack ,T. P.**, Wenger, E., Ponou, S., Dahaoui, S., Lambi, N. J. Lecomte, C. (2014). A new heteroleptic oxalate-based compound : poly[[2-(aminométhy)pyridine] di - $\mu_6$  – oxalato –chromium(III)potassium(I)]. *Acta Cryst. C70*, 12-15.
2. **Kenfack ,T. P.**, Wenger, E., Biache, C., Lambi, N. J, Ponou, S., Dahaoui, S., Lecomte, C. (2014) Two-dimensionally stacked heterometallic layers hosting a discrete chair dodecameric ring of water clusters: synthesis and structural study. *Acta Cryst. B70*, 900-902.
3. **Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Lambi, N. J, Lecomte, C. Weak covalent Cu- -O bond as synthons in polymeric assembly of copper (II)- 2-picolyamine complex cations and tris(oxalate) metallate anions. *Polyhedron* (in preparation)
4. **Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Durand, P., Lambi, N. J, S., Dahaoui, S., Lecomte, C. Reversible structural changes of a Self-assembled complex cations and anions compound on exposure to water: dynamic structural study during the process (in preparation).

### 1.2. Communication orale

**Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Ponou, S., Lambi, N. J., Dahaoui, S., Durand, P. Lecomte, C. Synthesis and structural analysis of a new 2D soft porous crystal:  $\text{Co(amp)}_3\text{Cr(ox)}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Meeting annuel 2014 de l'Association Américaine de Cristallographie (ACA). Albuquerque, New Mexico, USA, 24-28 Mai 2014.

### 1.3. Communication par affiche

1. **Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Dahaoui, S., Lambi, N. J., Durand, P., Ponou, S., Lecomte, C. Propriétés poreuse dans un nouveau composé supramoléculaire hétérométallique flexible. 23<sup>ème</sup> congrès de l'Union International de la Cristallographie (UICr), Montréal, Québec, Canada. 5-12 Août 2014.
2. **Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Ponou, S., Lambi, N. J., Lecomte, C. Adsorption rapide et réversible des molécules d'eau dans un composé supramoléculaire : Etude structurale par

---

diffraction des rayons X sur monocristal et poudre pendant le processus. 7<sup>ème</sup> édition des journées de Chimie Analytique. Dschang – Cameroun, 8-12 Avril 2013.

**3. Kenfack, T. P.**, Wenger, E., Ponou, S., Lambi, N. J., Lecomte, C. Etude structurale de deux nouveaux composés supramoléculaires à base d'oxalate et de 2-picolylamine. Congrès de l'Association Française de Cristallographie (AFC). Bordeaux, France, 2-6 juillet 2013.

---

## 2. Autres composés analysés pendant cette thèse

Ces composés ont été analysés à la demande de leur concepteur et pour une expertise de leur caractérisation structurale.

### 2.1. Nanotube moléculaire pseudo-carré avec désordre dynamique sur deux des sommets

Ce composé est celui du Professeur Jean Ngouné, enseignant - chercheur de l'Université de Dschang (Cameroun)

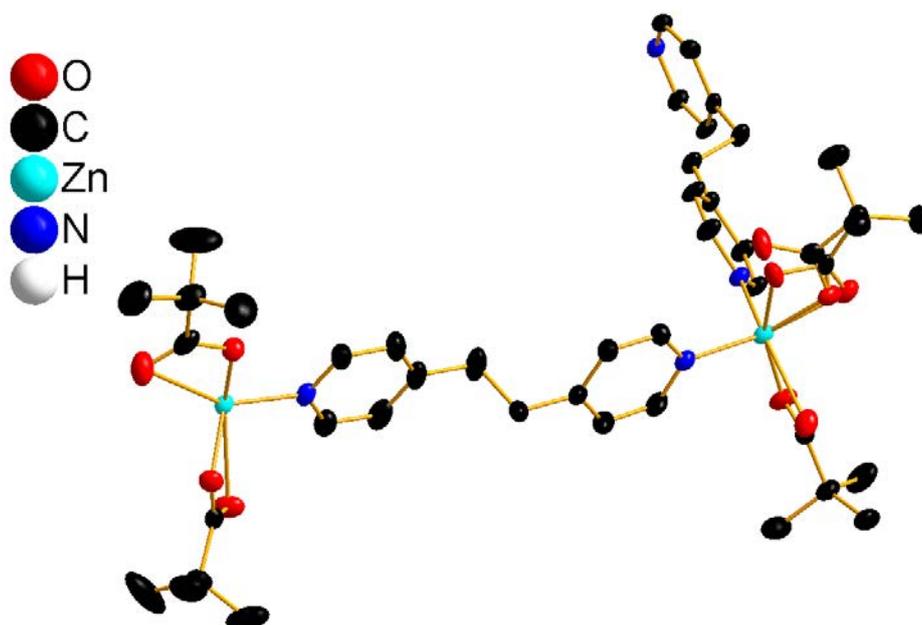
#### a) Paramètres structuraux et d'affinement de la structure

---

Nanotube moléculaire -carré	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	C <sub>42</sub> H <sub>56</sub> N <sub>5</sub> O <sub>8</sub> Zn <sub>2</sub> , 889,66
Système cristallin, Groupe d'espace, $Z$	Monoclinique, $P2_1/c$ , 4
Température (K)	100
$a$ ; $b$ ; $c$ (Å); $\beta$ (°)	14,773 (5); 16,162 (5); 19,697 (5); 93,774 (5);
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4693 (2)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,18 × 0,16 × 0,13
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}$ ; $T_{\max}$ ; (mm <sup>-1</sup> ),	0,57899/ 1,00000/1,07
Nombre de réflexions:	
Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	49367/ 4467/2989
$R_{\text{int}}$ ; (sin $\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )	0,053/ 0,625
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]/ wR2(F^2)/ S$	0,036/ 0,094/ 1,05
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	9591/ 604
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}$ ; $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,90; -0,41

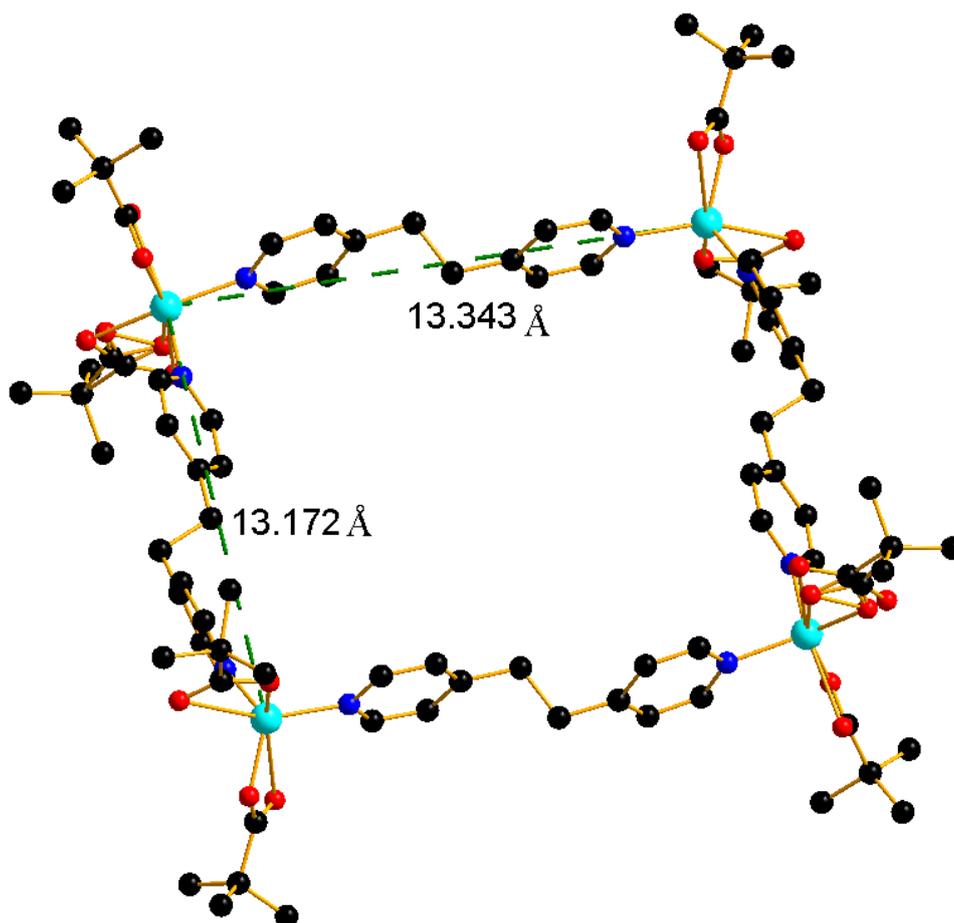
---

## b) Unité Asymétrique du composé



L'unité asymétrique de ce composé présente deux ions zinc coordonnés de manière monodentate par deux molécules de bipyridine éthane et de manière bidentate par deux ions pivalate ( $\text{CH}_3)_3\text{COO}^-$ ). Ces ions  $\text{Zn}^{2+}$  ont donc une coordinence 6 et la molécule complète (voir ci-dessous) forme un nanotube pseudo-carré qui ne contient pas les molécules de solvant comme c'est généralement le cas pour ce type de composé. Ces nanotubes sont connectés les uns aux autres sur les sommets par deux interactions hydrogène faibles de type C-H...O pour les distances D...A de 2,382 Å et 2,562 Å. La plus faible interaction ne serait pas suffisante pour empêcher le désordre dynamique (59,5 % et 40,5 %) de l'un de ces groupements pivalate. Ce composé présente un vide réel de 5,3 % soit 250,4 Å<sup>3</sup> sur 4693,0 Å<sup>3</sup>.

c) Molécule complète



## 2.2. Cas d'une molécule chirale

Cette molécule appartient au Dr. Yves Mbiangué enseignant-chercheur de l'Université de Maroua (Cameroun)

---

**a) Paramètres structuraux et d'affinement de la structure**

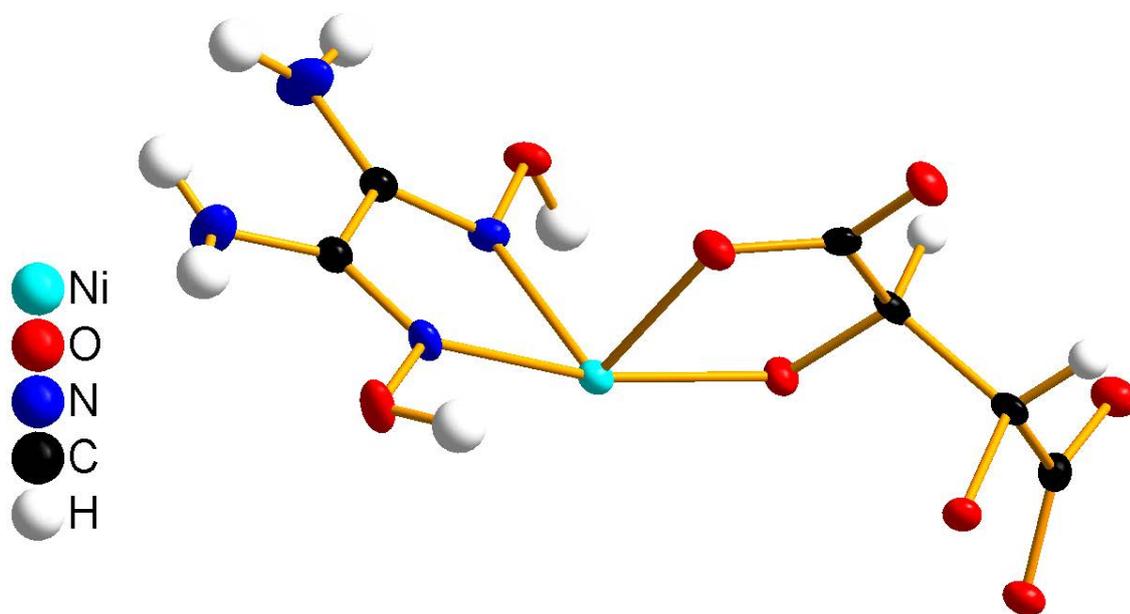
---

<b>Ni(H<sub>2</sub>Oxado)(tartrate)</b>	
<b>Données du cristal</b>	
Formule chimique, $M_r$ (g.mol <sup>-1</sup> )	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> NiO <sub>9,50</sub> , 349,90
Système cristallin, Groupe d'espace, $Z$	Orthorhombique, $P 2_1 2_1 2$ , 4
Température (K)	100
$a; b; c$ (Å), $V$ (Å <sup>3</sup> )	21,7955 (12); 11,3841 (5); 5,1622 (3) 1280,86 (12)
Type de radiation	Mo $K\alpha$
Taille du cristal(mm)	0,23 × 0,20 × 0,17
<b>Collection des données</b>	
Correction d'absorption	Multi-scan
$T_{\min}, T_{\max}, \mu$ (mm <sup>-1</sup> ),	0,56263; 1; 1,57
Nombre de réflexions: Total/indépendantes/Indépendantes avec [ $I > 2\sigma(I)$ ]	12663/ 2945/ 2689
$R_{\text{int}}; (\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,063; 0,650
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]; wR2(F^2); S$	0,040; 0,102; 1,06
Nombre de réflexions/Par/ Nombre de restreintes	2945/ 222/7
Positions des atomes d'hydrogène	Obtenues par Calculs ou par Fourier différence
$\Delta\rho_{\text{max}}; \Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,83; -0,86
Absolute structure	$x = -0,042 \pm 0,02$

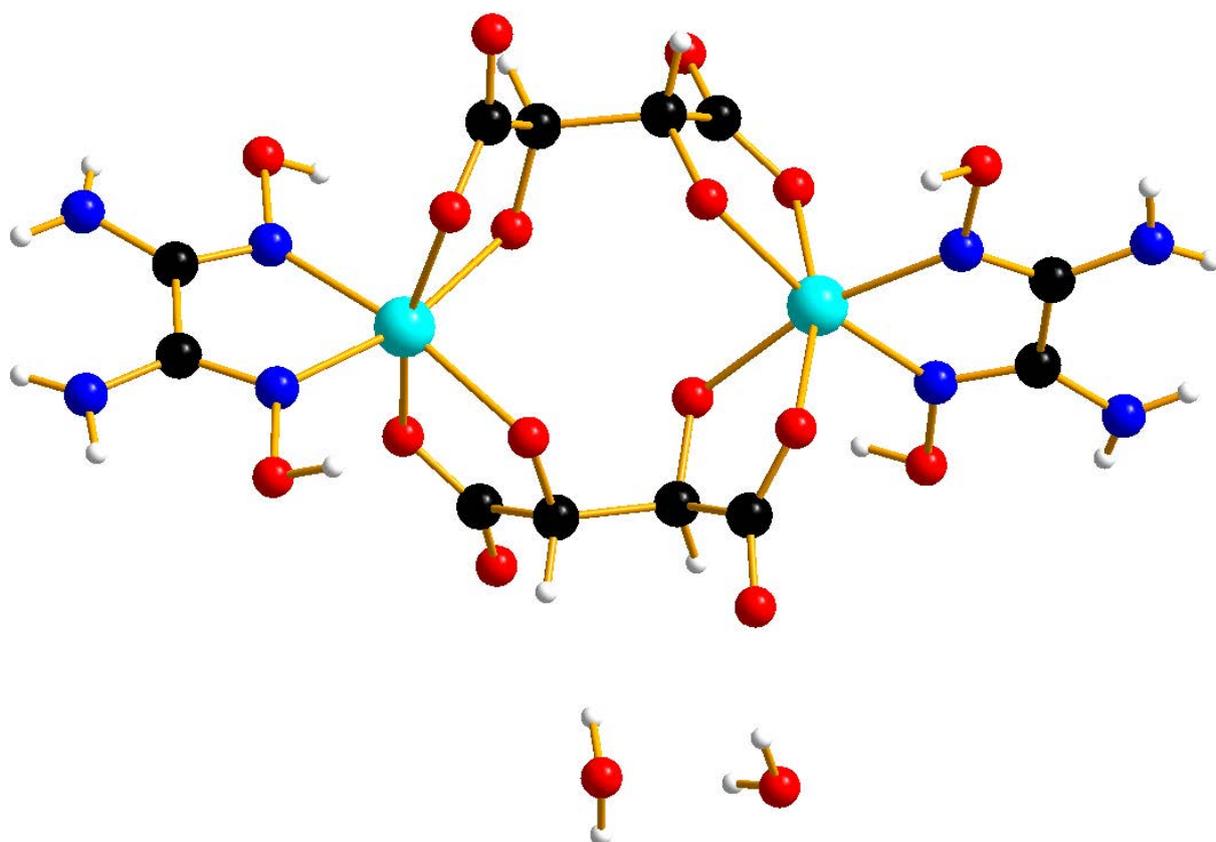
---

---

**b) Unité Asymétrique du composé**



**c) Molécule complète**



---

### **2.3. Autres structures des chercheurs des universités camerounaises et une université nigérienne en cours de résolution**

- a.** Trois composés polymères de coordination dans une collaboration avec le groupe du Professeur Jean NGOUNE, Université de Dschang (Cameroun)
- b.** Six porphyrines nanoporeuses dans une collaboration avec le groupe du Professeur Gabriel O. EGHAREVBA de l'Université Obafemi Awolowo University Ile-Ife (Nigéria).