



**HAL**  
open science

# Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition : de la synthèse à l'architecture cristalline

Mamoudou Diallo

► **To cite this version:**

Mamoudou Diallo. Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition : de la synthèse à l'architecture cristalline. Chimie. Université de Lorraine; Université Assane Seck (Ziguinchor, Sénégal), 2020. Français. NNT : 2020LORR0010 . tel-02863301

**HAL Id: tel-02863301**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02863301>**

Submitted on 10 Jun 2020

**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>



**Ecole Doctorale C2MP**  
**(Chimie Mécanique Matériaux Physique)**



**Ecole Doctorale ED-STI**  
**(Sciences, Technologies et Ingénierie)**

## **Thèse de doctorat en cotutelle**

*Présentée publiquement pour l'obtention du titre de*

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE ET DE L'UNIVERSITE ASSANE  
SECK DE ZIGUINCHOR**

**Mention : « Chimie des matériaux »**

par Mamoudou DIALLO

**Matériaux moléculaires à base de lanthanides et de métaux de transition :  
De la synthèse à l'architecture cristalline**

*Soutenue le 07 Février 2020*

### **Membres du jury :**

|                             |   |
|-----------------------------|---|
| M. Aliou BARRY              | Professeur, Université de Nouakchott, Mauritanie / Président        |
| Mme Florence PORCHER        | Directeur de Recherche, CEA Paris-Saclay, France / Rapporteur       |
| M. Abodou Jules TENON       | Professeur, UFHB de Cocody ; Abidjan, Côte d'Ivoire / Rapporteur    |
| M. Mayoro DIOP              | Maître de Conférences, UCAD, Dakar, Sénégal / Rapporteur            |
| M. Patrice KENFACK TSOBNANG | Chargé de Cours, Université de Dschang, Cameroun / Examineur        |
| M. Nicolas CLAISER          | Maître de Conférences, Université de Lorraine, France / Examineur   |
| M. Mohamed SOUHASSOU        | Professeur, Université de Lorraine, France, Co-Directeur            |
| M. Magatte CAMARA           | Maître de Conférences, UAS, Ziguinchor, Sénégal, Directeur de Thèse |

*“Ceux qui cherchent des coquillages  
trouveront des coquillages. Ceux qui les  
ouvrent trouveront des perles.”*

**Al-Ghazali**

*“Research is what I’m doing when I don’t  
know what I’m doing”*

**Wernher von Braun**



## ***Remerciements***

Dans l'un de ses articles, Peter Müller a écrit que la formation du cristallographe est similaire à celle d'un chevalier Jedi, où les connaissances pratiques passent de la bouche du maître à l'oreille de l'apprenti et ne s'apprend pas facilement dans un manuel scolaire. J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Claude LECOMTE, Professeur émérite à l'Université de Lorraine pour avoir été mon Maître Jedi depuis 2015 lors de la première école de cristallographie au Sénégal. Je te remercie pour ta disponibilité, ton aide, ton soutien, tes conseils et de m'avoir permis à participer à de nombreux OpenLabs, conférences et formations en cristallographie.

Je tiens à adresser un profond remerciement au Professeur Magatte CAMARA, mon directeur de thèse à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour toute la confiance qu'il a pu m'accorder pendant maintenant plusieurs années, depuis l'aube de mes premiers jours en licence jusqu'au crépuscule de cette thèse doctorale. Je remercie également mon directeur de thèse à l'Université de Lorraine, Professeur Mohamed SOUHASSOU, qui avec Monsieur Magatte CAMARA m'ont confié ce sujet de recherche et ont dirigé le travail. Je vous remercie pour m'avoir transmis votre savoir scientifique. J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Nicolas CLAISER, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, qui a co-dirigé ce travail avec mes deux directeurs de thèse, pour son encadrement, sa constante disponibilité, les discussions scientifiques et les explications concernant la diffraction des rayons-X. Ce fut un grand plaisir de travailler avec toi.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Aliou Hamady BARRY, Professeur à l'Université de Nouakchott, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Que Madame Florence PORCHER, Directeur de recherche au Centre CEA de Paris-Saclay, Monsieur Abodou Jules TENON, Professeur à l'Université Félix Houphouët Boigny de Cocody, Abidjan et Monsieur Mayoro DIOP, Professeur assimilé à Université Cheikh Anta Diop de Dakar, reçoivent l'expression de ma reconnaissance pour leur travail de rapporteur et l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer au jury de thèse.

Je souhaite remercier le Professeur Diouma KOBOR directeur du laboratoire LCPM de l'université Assane Seck de Ziguinchor de m'avoir accepté au laboratoire et le Professeur Dominik SCHANEIL directeur du laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine de m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition le plateau technique du Service Commun de Diffraction X pour la caractérisation structurale de mes échantillons.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Abdoulaye GASSAMA, Professeur à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, Monsieur Chérif BALDE, Directeur de l'Ecole doctorale ED-STI et Mbaye Diagne MBAYE Maître de conférences à l'Université Assane Seck de Ziguinchor, pour m'avoir enseigné les bases de la chimie. J'adresse également mes vifs remerciements à Monsieur Slimane DAHAOUI, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, à Monsieur Anthony LINDEN, Professeur au département de chimie de l'Université de Zürich, Suisse, à Monsieur Gervais CHAPUIS, Professeur à l'Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse et à Monsieur Massimo NESPOLO, Professeur à l'Université de Lorraine, qui ont beaucoup contribué à ma formation en cristallographie.

Je tiens aussi à remercier Madame Alessia BACCHI, ex-Présidente de l'Union Européenne de Cristallographie, Monsieur El-eulmi BENDEIF, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, Monsieur Michael WOERLE, Chef de groupe Cristallochimie à l'ETH de Zürich, Suisse, Monsieur Emmanuel WENGER, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, pour m'avoir appris les finesses des logiciels cristallographiques et de m'avoir fait bénéficier de leur grande expérience dans la détermination structurale.

J'ai été très sensible à l'accueil chaleureux et la disponibilité que m'ont témoigné Mesdames Awa Bah CAMARA, Anne CLAUSE, Valérie RICHALET et Christine MAY ainsi qu'aux Messieurs Pierrick DURRANT, Abdelatif DOUDOUH, Maxime DEUTSCH, Benoît GUILLOT, Bruno ROCK, Christian IORDACHE pour leur assistances et disponibilités. Je remercie tous mes camarades de laboratoires LCPM et CRM2, Ibrahima GOUDIABY, Insa BADIANE, Zakaria BOUHIDEL, Maza SOUMEYA, Hassan KHODER, Albert Manga BADIANE, Saïbatou YAGUE, Penda Seydi DEME, Charlotte SECK, Rahul SHUKLA, Ariste Bolivard VOUFACK, Théo LEDUC, Saber GUEDDIDA, Yury KIBALIN, Ngara DIOUF, Rokhyatou SECK, Mamadou Aliou DIALLO, Fowan Daniel PEPIN, Marie Rose MENDY, Mame Seni SYLLA, Armel DIATTA, Omar SAMBOU, Malamine MANSALY et Filippo MORINI, pour m'avoir accompagné dans la joie durant toutes ces années de recherche. Enfin, je suis redevable à parents pour leur soutien moral et leur confiance indéfectible dans mes choix, sans oublier mes frères et sœurs qui m'ont encouragé et accompagné tout au long de ces années.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de la Coopération française (Service Culturel d'Action et de Coopération de l'ambassade de France à Dakar), qui m'a permis, grâce à une bourse d'aide à la recherche doctorale, de faire la navette entre Ziguinchor et Nancy durant trois ans de recherche et de me consacrer sereinement à l'élaboration de ma thèse.

# TABLE DES MATIERE

|  |     |
|--|-----|
| REMERCIEMENTS .....  | III |
| TABLE DES MATIERE .....  | V   |
| INTRODUCTION GENERALE .....  | 1   |
| Introduction .....   | 2   |
| CHAPITRE I. POLYMERES DE COORDINATION <i>4f-3d</i> : DESCRIPTION ET METHODES DE SYNTHESE.....  | 10  |
| I.    CONCEPTS FONDAMENTAUX DE LA CHIMIE DE COORDINATION .....   | 11  |
| I.1.    Métal central .....  | 11  |
| I.2.    Ligand .....   | 17  |
| I.3.    Composé de coordination .....  | 21  |
| II.    CRISTALLOGENESE .....   | 32  |
| II.1.    Introduction .....  | 32  |
| II.2.    Aspect théorique .....  | 34  |
| II.3.    Méthodes de croissance .....  | 44  |
| Références .....   | 59  |
| CHAPITRE II. METHODE EXPERIMENTALE : DIFFRACTION DES RAYONS X SUR MONOCRISTAL .....  | 73  |
| I.    COLLECTE ET TRAITEMENT DES DONNEES DE DIFFRACTION .....  | 74  |
| I.1.    Préparation de l'échantillon .....   | 74  |
| I.2.    Mesures et corrections des intensités .....  | 74  |
| II.    RESOLUTION STRUCTURALE .....  | 79  |
| II.1.    Méthode de résolution .....   | 80  |
| II.2.    Affinement de la structure .....  | 80  |
| II.3.    Présentation des résultats .....  | 82  |
| II.4.    Validation du CIF .....   | 92  |
| Références .....   | 95  |
| CHAPITRE III. COMPOSES DE COORDINATION MONONUCLEAIRES OBTENUS PAR SYNTHESE<br>HYDROTHERMALE : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES SYSTEMES [Nd(3,5-Pdc)(Oxa) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O, Dy(2,5-<br>Pdc)(Oxa) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> et Co(Nic) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ..... | 98  |
| Introduction .....   | 99  |
| III.1.    Préparation .....  | 99  |
| III.2.    Composé [Nd(3,5-Pdc)(Oxa) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O (1) .....   | 100 |
| III.3.    Composé Dy(2,5-Pdc)(Oxa) <sub>0,5</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (2) .....  | 105 |
| III.4.    Composé Co(Nic) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> .....   | 112 |
| Conclusion .....   | 125 |
| Références .....   | 126 |

|   |            |
|---|------------|
| <b>CHAPITRE IV. POLYMERES DE COORDINATION MONONUCLEAIRES OBTENUS PAR METHODE DE DIFFUSION LENTE EN MILIEU GEL : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES SYSTEMES <math>\text{Cu}(3,5\text{-Pdc})(\text{H}_2\text{O})_2</math> et <math>[\text{Cu}(3,5\text{-Pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}</math></b> .....   | <b>129</b> |
| Introduction .....  | 130        |
| IV.1. Préparation .....   | 131        |
| IV.2. Détermination et affinement structural .....  | 132        |
| IV.3. Description et comparaison structurale .....  | 132        |
| Conclusion .....  | 152        |
| Références .....  | 153        |
| <b>CHAPITRE V. POLYMERES DE COORDINATION HETERONUCLEAIRES OBTENUS PAR METHODE DE DIFFUSION LENTE EN MILIEU GEL : ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE DES SYSTEMES MIXTES <math>4f\text{-}3d</math> <math>[\text{SmCu}(3,5\text{-Pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}</math>, <math>[\text{SmCo}(3,5\text{-Pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}</math>, <math>[\text{SmCu}(3,5\text{-Pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}</math> et <math>[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-Pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}</math></b> ..... | <b>155</b> |
| Introduction .....  | 156        |
| V.1. Préparation .....  | 156        |
| V.2. Isomérisme supramoléculaire .....  | 158        |
| V.2.1. Nouvelle famille de composés isostructuraux $\text{Ln}(\text{III})\text{M}(\text{II})(3,5\text{pdc})_2(\text{oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$ .....  | 158        |
| V.2.2. Composé pseudopolymorphe $\text{Sm}(\text{III})\text{Cu}(\text{II})(3,5\text{pdc})_2(\text{oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$ .....  | 170        |
| V.3. MOFs $[\text{Dy}(\text{III})\text{Ni}(\text{II})_{0.5}(3,5\text{-Pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5(\text{H}_2\text{O})$ .....  | 183        |
| Conclusion .....  | 193        |
| Références .....  | 194        |
| <b>CONCLUSION GENERALE</b> .....  | <b>198</b> |
| Conclusion et perspectives .....  | 199        |
| <b>ANNEXE 1</b> .....   | <b>203</b> |
| Compléments sur la cristallogenèse en milieu gel agar-agar .....  | 203        |
| <b>ANNEXE 2</b> .....   | <b>216</b> |
| Paramètres structuraux du modèle des composés de coordination mononucléaires obtenus par méthode hydrothermale .....  | 216        |
| <b>ANNEXE 3</b> .....   | <b>223</b> |
| Données cristallographiques et paramètres structuraux du modèle des polymères de coordination mononucléaires à base de cations divalents obtenus par diffusion lente en milieu gel .....  | 223        |
| <b>ANNEXE 4</b> .....   | <b>234</b> |
| Données cristallographiques et paramètres structuraux du modèle des polymères de coordination hétérométallique $4f\text{-}3d$ obtenus par diffusion lente en milieu gel .....   | 234        |

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I

|  |    |
|--|----|
| Figure I-1: Tableau périodique des éléments montrant les métaux du bloc d (en bleu).....   | 12 |
| Figure I-2: Tableau périodique des éléments montrant les métaux du bloc 4f (en bleu) .....   | 14 |
| Figure I-3: L'ion hexacyanoferrate (III) ou l'ion Ferricyanure).....   | 17 |
| Figure I-4: Quelques modes de coordination possible du ligand dinicotinate.....  | 18 |
| Figure I-5: Modes de coordination possible du ligand thiocyanate.....  | 20 |
| Figure I-6: Modes de coordination adoptés par les groupements carboxylates.....  | 21 |
| Figure I-7: Extension 3D d'un composé de coordination discret via des liaisons d'hydrogène .....   | 22 |
| Figure I-8: Représentation schématique de différentes topologies de polymères de coordination formés d'ions métalliques et de ligands organiques .....   | 23 |
| Figure I-9: Les métaux moléculaires regroupés en complexe de coordination (structures discrètes) et polymère de coordination (structures étendues avec une périodicité en 1D, 2D ou 3D) .....                        | 24 |
| Figure I-10: Tentative d'hierarchie des composés de coordination) .....  | 25 |
| Figure I-11: Exemples d'assembleurs organiques : Ligands bi-ou multifonctionnels .....   | 25 |
| Figure I-12: Acide 2,3-pyridinedicarboxylique.....   | 27 |
| Figure I-13: Acide 2,4-pyridinedicarboxylique.....   | 27 |
| Figure I-14: Acide 2,5-pyridinedicarboxylique.....   | 28 |
| Figure I-15: Acide 2,6-pyridinedicarboxylique.....   | 29 |
| Figure I-16: Acide 3,4-pyridinedicarboxylique.....   | 29 |
| Figure I-17: Acide 3,5-pyridinedicarboxylique.....   | 30 |
| Figure I-18: Cristaux naturels de gypse dans les mines de Naïca dans l'Etat de Chihuahua au Mexique ( <a href="https://alchetron.com/Naica-Mine">https://alchetron.com/Naica-Mine</a> ) .....                        | 33 |
| Figure I-19: Schéma de la cristallisation par refroidissement lent .....   | 37 |
| Figure I-20: Energie d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe (r) .....   | 40 |
| Figure I-21: Schéma de la nucléation et la croissance.....   | 41 |
| Figure I-22: Cristal hypothétique avec trois vecteurs P.B.C : Tous $A [100]$ , $B [010]$ et $C [001]$ . La figure montre les faces F (100), (010) et (001) ; les faces S (110), (101) et (011) et la face K (111)... | 42 |
| Figure I-23: Unités de croissance (monomères et dimères) .....   | 43 |
| Figure I-24: Diagramme schématique des phases de l'eau montrant les zones importantes dans le procédé hydrothermal.....  | 45 |
| Figure I-25: Schéma d'un réacteur en acier inoxydable (a) et d'une chemise en téflon (b).....  | 47 |
| Figure I-26: Mécanisme de formation de la nouvelle phase dans le procédé hydro(solvo)thermal.....  | 48 |
| Figure I-27: Gels repartis en fonction de la nature des forces d'interaction .....   | 51 |
| Figure I-28: Différents types de porosité : (a) porosité d'interstices et (b) porosité de fissures .....   | 52 |
| Figure I-29: La technique des tubes à essai (a) et la technique des tubes en U (b) .....   | 55 |
| Figure I-30: Cristal en suspension dans la structure du gel.....   | 58 |

### Chapitre II

|  |    |
|--|----|
| Figure II-1: Calcul de la longueur de liaison $d_{12}$ .....   | 84 |
| Figure II-2: Calcul de l'angle de liaison $\varphi$ .....  | 85 |
| Figure II-3: Angle de torsion $\tau$ (dièdre) formé entre deux plans .....   | 86 |
| Figure II-4: Modèle tridimensionnel de l'acide aminé alanine et montrant la longueur de liaison, l'angle de liaison et l'angle de torsion..... | 86 |
| Figure II-5: Exemple de liaisons hydrogène intermoléculaires et des quatre types d'indicateurs .....   | 89 |

|   |    |
|---|----|
| Figure II-6: Les charges $\delta^+$ et $\delta^-$ associées à la structure moléculaire du benzène ..... | 89 |
| Figure II-7: Définition de la géométrie de l'interaction aromatique $\pi-\pi$ .....                     | 90 |
| Figure II-8: Illustration des trois modes d'empilement des dimères du benzène .....                     | 91 |
| Figure II-9: Définition de la géométrie de l'interaction $X-H \cdots \pi$ (aromatique) .....            | 92 |
| Figure II-10: Définition de la géométrie de l'interaction $X-H \cdots \pi$ (aromatique) .....           | 92 |
| Figure II-11: Illustration du mode d'interaction $X-H \cdots \pi$ (aromatique) .....                    | 92 |
| Figure II-12: Définition de la géométrie de l'interaction $X-H \cdots \pi$ (phényle) .....              | 93 |

### **Chapitre III**

|  |     |
|--|-----|
| Figure III-1: Représentation de l'unité asymétrique du composé (1), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury) .....   | 103 |
| Figure III-2: Environnement et polyèdre de coordination de $\text{Nd}^{3+}$ .....  | 104 |
| Figure III-3: Modes de coordination des ligands 3,5-Pdc <sup>2-</sup> et C2O4 <sup>2-</sup> .....  | 105 |
| Figure III-4: Angle dièdre entre les groupements carboxylates de 3,5-Pdc <sup>2-</sup> .....   | 105 |
| Figure III-5: Projection d'une partie de la structure sur le plan (b, c) .....   | 106 |
| Figure III-6: Représentation de l'unité asymétrique du composé (2), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury) .....   | 108 |
| Figure III-7: Environnement et polyèdre de coordination de $\text{Dy}^{3+}$ .....  | 109 |
| Figure III-8: Modes de coordination des ligands 2,5-Pdc <sup>2-</sup> et C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....   | 110 |
| Figure III-9: Angle dièdre entre les groupements carboxylates de 2,5-Pdc <sup>2-</sup> .....   | 111 |
| Figure III-10: Projection, sur le plan (010), d'une chaîne infinie [Dy <sub>2</sub> (2,5-Pdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>∞</sub> .....  | 111 |
| Figure III-11: Projection, sur le plan (a,b), d'une couche 2D construite par les ligands oxalates et 3 chaînes [Dy <sub>2</sub> (2,5-Pdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>∞</sub> .....  | 112 |
| Figure III-12: Représentation des interactions $\pi-\pi$ dans le composé (2) .....   | 113 |
| Figure III-13: Représentation de l'unité asymétrique du composé (3), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (Mercury) .....  | 114 |
| Figure III-14: Environnement et polyèdre de coordination de $\text{Co}^{2+}$ .....   | 117 |
| Figure III-15: Graphes $R_2^2(16)$ et $D$ correspondant aux interactions intermoléculaires O1w <sup>i</sup> —H1wa <sup>i</sup> ···O2 .....   | 118 |
| Figure III-16: Représentation <i>dnorm</i> de la surface Hirshfeld autour du complexe (3) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires .....   | 119 |
| Figure III-17a: Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le complexe (3) (programme CrystalExplorer) .....   | 120 |
| Figure III-17a à III-17i: Graphiques 2D représentant la contribution des contacts (b)O···H/H···O, (c)H···H, (d)C···C, (e)H···N/N···H, (f) H···C/C···H, (g) N···O/O···N, (h) C···O/O···C, (i) N···C/C···N à la surface Hirshfeld englobant le complexe (3) .....                | 121 |
| Figure III-18: Représentation <i>dnorm</i> de la surface Hirshfeld autour du complexe (3) visualisant les interactions intermoléculaires contacts (b)O···H/H···O, (c)H···H, (d)C···C, (e)H···N/N···H, (f) H···C/C···H, (g) N···O/O···N, (h) C···O/O···C, (i) N···C/C···N ..... | 122 |

### **Chapitre IV**

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV-1: Représentation de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (1), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury) ..... | 135 |
| Figure IV-2: Environnement et polyèdre de coordination de $\text{Cu}^{2+}$ dans pseudopolymorphe (1) .....   | 135 |
| Figure IV-3: Mode de coordination du ligand 3,5-pdc <sup>2-</sup> dans le pseudopolymorphe (1) .....   | 136 |
| Figure IV-4: Angle dièdre ente les groupements carboxylates (C2, C3, O1, O2) et (C2 <sup>iii</sup> , C3 <sup>iii</sup> , O1 <sup>iii</sup> , O2 <sup>iii</sup> ) .....                 | 137 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure IV-5: Projection sur le plan ( <i>a,b</i> ) d'un feuillet .....   | 138 |
| Figure IV-6: Projection sur le plan ( <i>a,c</i> ) de la structure tridimensionnelle montrant les molécules d'eau entre les feuillets.....   | 138 |
| Figure IV-7: Graphes C1,1(4) et R2,2(8) décrivant l'interaction intermoléculaire (O1w—H1wa···O2 <sup>i</sup> ) .....   | 139 |
| Figure IV-8: Graphes C1,1(8) décrivant l'interaction intermoléculaire (O1w—H1wb···O1 <sup>ii</sup> ) .....   | 139 |
| Figure IV-9: Graphe R2,2(16) décrivant l'interaction intermoléculaire (O1w—H1wb···O1 <sup>ii</sup> ).....  | 140 |
| Figure IV-10: Graphe C2,2(10) décrivant les interactions intermoléculaires (O1w—H1wa···O2 <sup>i</sup> , O1w—H1wb···O1 <sup>ii</sup> ).....  | 104 |
| Figure IV-11: Graphe R4,4(16) décrivant les interactions intermoléculaires (O1w—H1wa···O2 <sup>i</sup> , O1w—H1wb···O1 <sup>ii</sup> ).....  | 141 |
| Figure IV-12: Représentation des interactions $\pi$ - $\pi$ dans le pseudopolymorphe (1) .....   | 141 |
| Figure IV-13: Représentation de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (2), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury)..... | 142 |
| Figure IV-14: Environnement et polyèdre de coordination de Cu <sup>2+</sup> dans le pseudopolymorphe (2) ...   | 143 |
| Figure IV-15: Mode de coordination du ligand 3,5-pdc <sup>2-</sup> dans le pseudopolymorphe (2) .....  | 144 |
| Figure IV-16: Angle dièdre ente les groupements carboxylates (C7, O3, O4) et (C3, O1, O2) .....  | 144 |
| Figure IV-17: Projection sur les plans ( <i>b,c</i> ) et ( <i>a,c</i> ) d'une couche 2D du pseudopolymorphe (2).....   | 145 |
| Figure IV-18: Graphe R2,2(20) décrivant les interactions intermoléculaires O4w <sup>i</sup> —H4wa···O1 .....   | 146 |
| Figure IV-19: Graphe C1,1(6) décrivant les interactions intermoléculaires O4w <sup>ii</sup> —H4wb···O3 .....   | 146 |
| Figure IV-20: Graphs D3,3(9) décrivant les interactions intermoléculaires O4w <sup>ii</sup> —H4wb···O3 .....   | 147 |
| Figure IV-21: Graphe S1,1(6) décrivant l'interaction intramoléculaire O3w—H3wb···O3.....   | 147 |
| Figure IV-22: Graphe R4,4(12) décrivant les interactions intermoléculaires O2w—H2wa···O1w et O1w <sup>iv</sup> —H1wa···O4w .....   | 148 |
| Figure IV-23: Représentation des interactions $\pi$ - $\pi$ dans le pseudopolymorphe (2) .....   | 149 |
| Figure IV-24: Projection sur le plan ( <i>a,c</i> ) de la structure tridimensionnelle du pseudopolymorphe (2) montrant les molécules d'eau entre les différentes couches.....          | 150 |

## **ChapitreV**

|   |     |
|---|-----|
| Figure V-1: Image des monocristaux du composé (Ic) .....  | 158 |
| Figure V-2: Représentation de l'unité asymétrique du composé (Ic), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury) .....                | 161 |
| Figure V-3: Polyèdres de coordination des cations métalliques Sm <sup>3+</sup> (gauche) et Cu <sup>2+</sup> (droite) .....  | 162 |
| Figure V-4: Polyèdres de coordination des cations métalliques Sm <sup>3+</sup> et Co <sup>2+</sup> du composé (If).....   | 165 |
| Figure V-5: Représentation des différents modes de coordination des ligands <sup>-</sup> pour le composé (If) .....   | 167 |
| Figure V-6: Représentation de la chaîne di nucléaire 1D en zigzag [SmCu(3,5-pdc <sup>2-</sup> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub> ] <sub>∞</sub> .....                             | 168 |
| Figure V-7: Structure 2D du composé [Sm <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (3,5-pdc <sup>2-</sup> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>16</sub> ] <sub>∞</sub> dans le plan ( <i>b, c</i> ) ..... | 168 |
| Figure V-8: Représentation des différents types d'interactions $\pi$ - $\pi$ dans le composé (Ic) .....   | 170 |
| Figure V-9: Représentation de l'unité asymétrique du composé (IIa), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury) .....               | 173 |
| Figure V-10: Polyèdres de coordination des cations métalliques Sm <sup>3+</sup> et Cu <sup>2+</sup> .....   | 174 |
| Figure V-11: Représentation des différents modes de coordination du ligand 3,5-pdc <sup>2-</sup> et du ligand oxa <sup>2-</sup> .....   | 178 |
| Figure V-12: Angle dièdre ente les groupements carboxylates (C2, O3, O4) et (C8, O5, O6).....   | 178 |
| Figure V-13: Angle dièdre ente les groupements carboxylates (C11, O7, O8) et (C14, O9, O10).....  | 179 |
| Figure V-14: Projection sur les plans ( <i>a,c</i> ) et ( <i>b,c</i> ) d'une couche 2D .....  | 181 |
| Figure V-15: Projection de la structure sur les plans ( <i>a,b</i> ) .....  | 182 |

|   |     |
|---|-----|
| Figure V-16: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury).....                          | 187 |
| Figure V-17: Polyèdres de coordination des cations métalliques Dy <sup>3+</sup> et Ni <sup>2+</sup> .....   | 188 |
| Figure V-18: Représentations des différents modes de coordination du ligand 3,5-pdc <sup>2-</sup> et des co-ligands oxa <sup>2-</sup> .....                             | 191 |
| Figure V-19: Représentations de la chaîne mononucléaire se propageant suivant la direction <i>a</i> .....   | 191 |
| Figure V-20: (a) Projection d'une couche en forme de nids d'abeille dans le plan ( <i>a, c</i> ) et (b) projection de la même couche dans le plan ( <i>a, b</i> ) ..... | 192 |
| Figure V-21: Projection de la structure 3D dans le plan ( <i>b, c</i> ) montrant le pontage des couches 2D par le ligand de base 3,5-pdc <sup>2-</sup> .....            | 192 |

## **LISTE DES TABLEAUX**

|   |     |
|---|-----|
| Tableau I-1: Configuration électroniques des atomes de la série 3d et leurs états d'oxydation les plus courants ..... | 15  |
| Tableau II-1: Description et classification des différentes alertes .....   | 96  |
| Tableau II-2: Exemples d'alertes et de messages donnés lors d'une validation.....                                     | 97  |
| Tableau III-1: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (1).....                        | 104 |
| Tableau III-2: Distances interatomiques (Å) autour du Nd <sup>3+</sup> dans le composé (1) .....                      | 106 |
| Tableau III-3: Angles (°) autour du Nd <sup>3+</sup> du composé (1) avec leur déviation standard .....                | 106 |
| Tableau III-4: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (2).....                        | 109 |
| Tableau III-5: Distances interatomiques (Å) autour du Dy <sup>3+</sup> dans le composé (2) .....                      | 111 |
| Tableau III-6: Angles de liaison sélectionnés (°) du composé (2) avec leur déviation standard .....                   | 111 |
| Tableau III-7: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène.....  | 115 |
| Tableau III-8: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (3).....                        | 117 |
| Tableau III-9: Distances interatomiques (Å) autour du Co <sup>2+</sup> dans le composé (3) .....                      | 118 |
| Tableau III-10: Angles de liaison sélectionnés (°) du composé (3) avec leur déviation standard. ....                  | 118 |
| Tableau III-11: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le composé (3).....                     | 119 |
| Tableau III-12: Composés obtenus par la méthode hydrothermale .....   | 126 |
| Tableau IV-1: Synthèses par diffusion lente en milieu gel agar-agar .....   | 134 |
| Tableau IV-2: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements des pseudopolymorphes .....                 | 136 |
| Tableau IV-3: Distances interatomiques (Å) autour du Cu <sup>2+</sup> dans le pseudopolymorphe (1).....               | 138 |
| Tableau IV-4: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.....                                    | 138 |
| Tableau IV-5: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène .....  | 139 |
| Tableau IV-6: Distances interatomiques (Å) autour du Cu <sup>2+</sup> dans le pseudopolymorphe (2).....               | 145 |
| Tableau IV-7: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.....                                    | 145 |
| Tableau IV-8: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène .....  | 151 |
| Tableau IV-9: Comparaison des distances moyennes (Å) dans les polyèdres de coordination des deux composés .....       | 153 |
| Tableau V-1: Systèmes mixtes obtenus par diffusion lente en milieu gel.....   | 161 |
| Tableau V-2: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements de (Ic) et (If). .....                       | 163 |
| Tableau V-3: Distances interatomiques (Å) autour du Sm <sup>3+</sup> dans le composé Ic .....                         | 165 |



|  |     |
|--|-----|
| Tableau V-4: Distances interatomiques (Å) autour du Cu <sup>2+</sup> dans le composé Ic .....  | 165 |
| Tableau V-5: Angles de liaison (°) du composé Ic avec leur déviation standard. ....  | 165 |
| Tableau V-6: Angles de liaison (°) du composé Ic avec leur déviation standard .....  | 166 |
| Tableau V-7: Distances interatomiques (Å) autour du Sm <sup>3+</sup> dans le composé (If) .....  | 167 |
| Tableau V-8: Distances interatomiques (Å) autour du Co <sup>2+</sup> dans le composé (If) .....  | 167 |
| Tableau V-9: Angles de liaison sélectionnés (°) autour du Sm avec leur déviation standard pour le composé (If).....                      | 168 |
| Tableau V-10: Angles de liaison sélectionnés (°) autour du Co avec leur déviation standard pour le composé (If).....                     | 169 |
| Tableau V-11: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du composé (Ic).....                                      | 171 |
| Tableau V-12: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (IIa) .....   | 174 |
| Tableau V-13: Distances interatomiques (Å) autour du Sm <sup>3+</sup> dans le composé (IIa) .....  | 176 |
| Tableau V-14: Distances interatomiques (Å) autour du Cu <sup>2+</sup> dans le composé (IIa) .....  | 176 |
| Tableau V-15: La comparaison des distances moyennes (Å) et angles dièdres (°) dans les polyèdres de coordination des trois composés..... | 177 |
| Tableau V-16: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (IIa) .....                                     | 178 |
| Tableau V-17: Angles de liaison (°) du composé (IIa) avec leur déviation standard .....  | 179 |
| Tableau V-18: Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (IIa) .....  | 182 |
| Tableau V-19: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du MOF .....   | 187 |
| Tableau V-20: Distances interatomiques (Å) autour du Dy <sup>3+</sup> .....  | 190 |
| Tableau V-21: Distances interatomiques (Å) autour du Ni <sup>2+</sup> .....  | 190 |
| Tableau V-22: Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du MOFs.....   | 191 |
| Tableau V-23: Angles de liaison autour du Ni (°) avec leur déviation standard.....   | 191 |

## GLOSSAIRE

**Affinement.** *Processus d'ajustement systématique des paramètres numérique d'une structure (principalement les positions atomiques et les paramètres d'agitation thermique) pour faire correspondre les facteurs de structure calculés aux facteurs de structure observés autant que possible.*

**Anisotrope.** *Une propriété ou une fonction anisotrope a différentes valeurs dans différentes directions ou orientations.*

**Carte de Fourier différence.** *Une transformée de Fourier inverse dans laquelle  $|F_o|$  est remplacé par  $|F_o| - |F_c|$ , de sorte que les atomes dans la structure considérée soient supprimés dans la carte de densité électronique résultante, et les atomes qui n'ont pas été modélisés apparaissent clairement.*

**Charge flipping.** *Une méthode de résolution structurale dans l'espace dual dans laquelle les modifications dans l'espace direct sont l'inverse du signe de toute la densité électronique calculée en dessous d'une certaine valeur seuil.*

**CheckCIF.** *Un outil en ligne fournit par l'Union Internationale de Cristallographie (IUCr) pour valider un fichier CIF.*

**Co-ligand.** *Un ligand organique ou inorganique de faible masse molaire conjointement utilisé dans l'élaboration des polymères de coordination afin d'améliorer certaines de leurs propriétés physiques.*

**Complétude.** *Le nombre de réflexions mesurées dans un ensemble de données théorique exprimé en pourcentage de réflexion présent à une résolution donnée. Les réflexions manquantes peuvent affecter la qualité de la carte de densité électronique, il est nécessaire qu'elle soit la plus élevée possible. Idéalement, sa valeur pour l'ensemble des données est comprise entre 97 et 100%.*

**Conformation.** *Un mot qui s'applique généralement à une structure ou une forme tridimensionnelle d'une molécule. Les différentes conformations sont des structures qui diffèrent en raison de la rotation autour de liaisons simples.*

**Connecteur.** *Un cation métallique utilisé dans la synthèse des composés de coordination.*

**Densité (ou pourcentage) du gel.** *Un des paramètres physicochimiques du milieu gel permettant de contrôler la taille des pores. Plus un gel est dense plus les pores sont petits et vice versa.*

**Densité électronique.** *Les rayons X étant diffusés par les électrons des atomes, la densité électronique est une propriété du cristal qui se prête à un traitement mathématique. Elle représente le nombre d'électrons par unité de volume près d'un point de la maille élémentaire qui a pour coordonnées  $x, y, z$ . La densité électronique est une fonction périodique. Un énoncé mathématique de la périodicité est :  $\rho(x + p, y + q, z + r) = \rho(xyz)$  où  $p, q$  et  $r$  sont des entiers.*

**Données de diffraction.** *Un ensemble de réflexions mesurés par diffraction des rayons X. chaque réflexion (élément ou individu) de l'ensemble est caractérisé par deux variables : les indices de Miller (hkl), variables quantitatives et leurs intensités (I) associées avec leurs incertitudes  $\sigma(I)$  variables qualitatives.*

**Facteur d'accord interne ( $R_{int}$ ).** *Il indique l'accord entre les intensités équivalentes par symétrie et leur moyenne.*

**Facteur de reliabilité (ou facteur résiduel).** *Plusieurs fonctions numériques fournissant une valeur unique qui représente l'évaluation de l'accord entre le modèle structural et les données de diffraction. Ils décroissent en même temps que la structure est améliorée durant les différents cycles d'affinement.*

**Groupe d'espace chiral.** *Un groupe d'espace ne contient que des opérations du premier ordre. Parmi les 230 groupes spatiaux, 65 sont chiraux et 165 sont achiraux.*

**Indices (hkl).** *Trois entiers h, k, l, qui sont spécifiques d'une réflexion de Bragg particulière (aussi connus comme les indices de Miller) et aussi d'un ensemble de plan du réseau parallèles.*

**Isostructuraux (Isomorphe).** *Deux ou plusieurs composés ayant des paramètres de maille pratiquement similaires et cristallisant dans le même groupe d'espace mais de composition chimique différente. Donc, présentant un même empilement moléculaire et des interactions intermoléculaires comparables.*

**Isotrope.** *Une propriété ou une fonction isotrope a la même valeur dans toutes les directions et toutes les orientations.*

**Maille élémentaire.** *Une abstraction mathématique représentée par un parallélépipède limité par des points fictifs appelés nœuds. La répétition de ce parallélépipède par translation d'un nœud à un autre génère le réseau. La taille et la forme de la maille sont déterminées par la longueur de trois extrémités indépendantes et trois angles entre ces extrémités. Ces axes définis un système de coordonnées approprié au cristal et la localisation d'un point dans la maille élémentaire est spécifiée par le moyen de trois coordonnées fractionnaires x, y et z.*

**Méthodes directes.** *Un terme général englobant les méthodes pour résoudre des structures cristallines à partir des modules des facteurs de structures, en utilisant aucune autre information à part les propriétés connues des distributions des densités électroniques et de la géométrie moléculaire typique, qui imposent des restrictions et des relations entre les phases des réflexions et les indices qui leurs sont associés.*

**Méthode de l'espace dual.** *Une méthode pour résoudre des structures cristallines qui implique des transformées de Fourier et des transformées de Fourier inverse répétées avec des modifications successives de l'information disponible dans l'espace direct et l'information dans l'espace réciproque.*

**Méthodes de Patterson.** Une Méthode pour résoudre une structure cristalline en faisant correspondre en ensemble de vecteurs atomiques attendus avec la structure connue (supposée) d'un fragment moléculaire. Le fragment est mis en rotation puis translaté dans son orientation et dans sa position correcte au sein de l'unité asymétrique.

**Pondération.** Dans le calcul des cartes de Fourier et des affinements aux moindres carrés, on peut assigner une pondération aux réflexions uniques selon leur fiabilités perçue. Les pondérations sont souvent basées sur  $1/\sigma^2(F_o^2)$  ou une fonction similaire avec l'incorporation possible de termes supplémentaires dépendant de l'intensité, de l'angle de Bragg et d'autres variables.

**Pseudopolymorphisme.** Le pseudopolymorphisme est un phénomène par lequel un composé est obtenu sous des formes cristallines qui ne diffèrent que par la nature ou la stœchiométrie des molécules de solvant présentes dans la structure cristalline.

**Rapport signal sur bruit (ou troncation)  $I/\sigma$ .** On peut choisir de limiter la résolution d'un jeu de données de diffraction pour conserver un bon rapport signal sur bruit.  $I/\sigma$  dépend de la qualité du cristal et des conditions d'enregistrement, idéalement, il doit rester supérieur à 2 jusqu'à dans la dernière de résolution.

**Redondance.** Elle correspond au nombre de fois qu'une réflexion unique est a été mesurée. Augmenter la redondance des données permet d'améliorer non seulement la précision statistique des mesures mais aussi et surtout le rapport signal sur bruit en éliminant les erreurs systématiques dues aux artefacts de l'expérience.

**Réflexion.** Tache de Bragg enregistrée dans un cliché de diffraction comme nœud du réseau réciproque. Pour qu'une réflexion puisse être enregistrée, un certain nombre de condition géométriques doivent être remplies : (a) le nœud du réseau réciproque a doit d'être déplacé dans la sphère d'Ewald moins une fois, qui est satisfait en tournant le cristal autour de l'axe vertical du goniomètre « oméga scan ». (b) le nœud du réseau réciproque doit être nécessairement dans la sphère de résolution. (c) le faisceau de rayon-X diffracté doit atteindre le détecteur.

**Unité asymétrique.** Portion unique et indépendante (une fraction choisie de la maille) d'une structure cristalline. L'application des éléments de symétrie cristallographique du groupe d'espace à l'unité asymétrique génère la structure. Lors d'une résolution structurale, c'est l'unité asymétrique de la structure qui est déterminée.

## **INTRODUCTION GENERALE**

## **Introduction**

Cette cotutelle internationale de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le groupe "Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Cristallographie" (MI) du Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux (LCPM) de l'Université Assane Seck de Ziguinchor au Sénégal et le Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), UMR 7036, Institut Jean Barriol de l'Université de Lorraine, Nancy, France. Depuis sa création en 2008, le groupe (MI) déploie l'essentiel de son activité de recherche fondamentale dans le domaine des polymères de coordination à base de lanthanides et/ou de métaux de transition. En étroite collaboration avec le laboratoire CRM2 pour la partie caractérisation structurale avancée, le LCPM occupe dans ce domaine un rôle de pionnier en développant des techniques de synthèse originales (utilisation de gels, synthèses à basse température). La découverte il y a quelques années des matériaux moléculaires présentant de très fortes porosités, du magnétisme ou de la luminescence a conduit de très nombreuses équipes à travers le monde à s'intéresser à cette famille de composé. Dans ce contexte fortement concurrentiel, grâce à ses techniques particulières, notre équipe conserve sa spécificité et son originalité aux niveaux nationaux et internationaux pour la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires.

La connaissance de la structure de ces matériaux moléculaires, associée à des concepts cristallochimiques, a toujours aidé le chimiste à comprendre la formation des solides à partir d'entités chimiques données. Par voie de conséquences, cela a attisé son imagination pour construire de nouvelles combinaisons variées. Toutefois l'obtention de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* présentant une coexistence de multiples propriétés physiques est un défi lancé aux chimistes du domaine des matériaux moléculaires [1,2]. Cela, en raison de facteurs complexes qui jouent un rôle crucial dans leur élaboration et peuvent largement influencer leur auto-assemblage. Ces facteurs sont entre autres, le système de solvant utilisé, le pH de la solution, le rapport molaire des réactifs chimiques, la réaction compétitive entre les différents cations métalliques (métaux de transition et lanthanides), leurs exigences de coordination, la nature des contre-ions, la nature du ligand de base et du co-ligand etc.... Bien que la sélection des cations métalliques soit essentielle pour orienter les propriétés du matériau souhaitées, le choix judicieux du ligand de base et du co-ligand ne l'est pas moins. Ainsi, l'une des premières caractéristiques d'un ligand de base pour la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* est l'hétéro-fonctionnalité [3,4] (donneur-O et donneur-N) lui permettant de coordiner à la fois les éléments du bloc *3d* et du bloc *4f*. Les éléments de transition étant des métaux intermédiaires, ils ont généralement une grande affinité avec les atomes

étant des métaux intermédiaires, ils ont généralement une grande affinité avec les atomes d'azote alors que les lanthanides sont des acides durs et oxophiles. Comme exemples de ligands hétéro-fonctionnels on peut citer, les triazolcarbonates, les pyrazinedicarboxylates, les pyridinedicarboxylates, les imidazolecarboxylates etc... Outre l'hétéro-fonctionnalité, un ligand de base se caractérise par un certain nombre de caractéristiques telles que la flexibilité et la variabilité de ses modes de coordination, la chélation, la rigidité, la symétrie et la capacité à former des interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène, interactions aromatique  $\pi$ - $\pi$ ...). Par exemple, les pyridinecarboxylates chromophores sont incorporées comme antennes pour stimuler l'absorption optique des ions lanthanide, améliorant ainsi leur intensité de fluorescence [5] tout en conduisant à la formation de structures poreuses de haute dimensionnalité [6,7]. Par ailleurs, l'assemblage de ces matériaux à travers ces pyridinedicarboxylates ouvre une perspective quant à la conception de matériaux moléculaires aux propriétés nouvelles et aux performances accrues. D'autres types de ligands organiques, appelés généralement co-ligands, sont parfois conjointement utilisés avec le ligand de base pour la synthèse de ces matériaux moléculaires. L'oxalate et le 1,2-benzenedicarboxylate sont les plus documentés dans la littérature [8]. Ainsi, l'utilisation de l'oxalate comme coordinaat supplémentaire, permet non seulement d'assurer la stabilité des polymères de coordination mais encore d'exclure certaines molécules d'eau de la première sphère de coordination des ions lanthanides, jouant alors le rôle de ligands espaceurs dans les structures bi ou tridimensionnelles.

La méthode de synthèse la plus utilisée pour l'élaboration de ces matériaux moléculaires multifonctionnels reste encore à ce jour la méthode hydro(solvo)thermale [9–11]. Cette méthode de synthèse utilise généralement des solvants polaires tels que l'eau, les alcools, le diméthylformamide, l'acétonitrile, le tétrahydrofurane, le diéthylformamide, le chloroforme, le cyclohexane, ou le mélange de ces solvants, miscibles ou non, comme solvant de synthèse. Plusieurs co-solvants peuvent également être ajoutés à n'importe quelle étape de la synthèse pour une meilleure solubilisation des composés du mélange. Il peut s'agir d'acide monocarboxylique, tels que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide benzoïque. Un ou plusieurs additifs peuvent également être ajoutés afin de moduler le pH du mélange. Ces additifs sont choisis parmi les acides minéraux ou organiques, en particulier, le groupe comprenant : HF, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, KOH, l'éthylamine, la méthylamine, l'urée, l'EDTA, le tripropylamine, la pyridine, etc... Le mélange final est mis dans une chemise en téflon insérée dans une bombe métallique et portée dans un four à une température comprise entre 50 et 200°C

pour un temps de réaction compris entre une heure et une semaine. Cette méthode requiert donc une forte consommation d'énergie, nécessite des autoclaves coûteux, des matériels sophistiqués et, très souvent, utilise des solvants organiques, des additifs et des catalyseurs pouvant être des polluants pour l'environnement.

Ainsi, au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à une méthode de synthèse alternative, simple, économique, écologique et respectueuse de l'environnement pour l'obtention de ces matériaux moléculaires. Nous nous sommes dirigés vers la méthode de synthèse par diffusion lente en milieu gel [12,13]. La croissance cristalline par la méthode de diffusion lente en milieu gel n'est pas nouvelle mais, comparée aux autres méthodes de croissance en solution, elle a été très négligée. Un gel est un système à deux composants, semi-solide par nature et riche en liquide. Le milieu gel empêche la convection et, étant chimiquement inerte, il fournit une matrice tridimensionnelle poreuse qui permet aux réactifs de diffuser à une vitesse contrôlable. De bons cristaux peuvent être synthétisés par diffusion lente en milieux gels de différentes manières qui sont toutes des variantes de deux techniques de base extrêmement simples : la technique des tubes à essai et la technique des tubes en « U ». Dans la technique des tubes à essai, l'un des réactifs est incorporé dans le gel et l'autre réactif y est diffusé après avoir été déposé en phase liquide au-dessus du gel préalablement formé. La technique des tubes en « U » permet à deux réactifs de réagir par diffusion dans un gel essentiellement neutre. C'est donc une approche bien adaptée aux pays en voie de développement comme le Sénégal, puisque c'est une méthode à basse température ne nécessitant pas d'appareils sophistiqués. Les gels silicates (*TMOS* et *TEOS*) et les gels agar-agar sont les plus utilisés dans la synthèse des matériaux moléculaires. L'agar-agar par exemple est un biopolymère qui se présente sous forme d'une poudre blanche extraite d'algues marines. Il forme un gel par transition d'une conformation en pelote statistique en solution à haute température à une structure ordonnée et partiellement hélicoïdale après refroidissement. En dehors de ses multiples applications dans l'industrie agroalimentaire, la pharmacie, la bactériologie, l'agriculture ou la biotechnologie. Le gel agar-agar trouve également une grande utilisation dans la cristallogénèse à basse température comme milieu de croissance cristalline d'une grande variété de composés organiques, inorganiques, protéiques et de polymères de coordination [14–16]. Grâce à ses travaux sur les anneaux de Liesegang, Hatschek est connu comme étant le premier à l'utiliser comme milieu diffusif propice pour la croissance cristalline [17]. De nombreux auteurs après lui ont rapporté l'utilisation du gel agar- agar comme milieu idéal pour la croissance cristalline. Březina et Havránková ont ainsi décrit la croissance de monocristaux de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  dans le gel



agar-agar [18]. Des cristaux de chlorure de sodium, d'oxalate de baryum ( $\text{BaC}_2\text{O}_4$ ), de phosphate dicalcique hydraté ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de phosphate de calcium ont été obtenus par diffusion lente en milieu gel agar-agar [16,19–21]. Depuis quelques années, cette méthode est appliquée pour étudier la croissance cristalline de polymères de coordination [22–24]. Deux équipes de recherche sont pionnières pour son développement : l'équipe d'Olivier Guillou à l'institut national des sciences appliquées (INSA) de Rennes [25] et l'équipe de Silvia Rizzato au département de chimie de l'université de Milan [26].

L'objectif principal de cette thèse est donc de synthétiser de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* à base de pyridinedicarboxylates et de l'oxalate comme coordinat supplémentaire par diffusion lente en milieu gel agar-agar pour ensuite procéder à une étude structurale par diffraction des rayons-X sur les monocristaux ainsi produits. Ce présent mémoire, organisé en cinq chapitres, est une présentation des différents résultats obtenus dans le laboratoire chimie et physique des matériaux de l'Université Assane Seck de Ziguinchor et le laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisation (CRM2) de l'Université de Lorraine.

Dans un premier chapitre introductif, nous verrons quelques notions de base sur les composés de coordination avec une attention particulière portée sur les polymères de coordination. Ensuite, les aspects théoriques, nécessaires à la compréhension du manuscrit, sur l'élaboration de matériaux moléculaires par cristallogenèse en solution seront présentés. Finalement, nous ferons un état de l'art des synthèses par méthode hydro(solvo)thermale et par diffusion lente en milieu gel.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est dédié sur une description de la méthode expérimentale utilisée pour l'étude structurale, à savoir la diffraction des rayons-X sur monocristal.

Le troisième chapitre est quant à lui dévolu à la synthèse par méthode hydrothermale et à l'étude structurale des composés de coordination obtenus. Nous commencerons par présenter deux polymères de coordination mononucléaires à base d'ions lanthanides incluant des pyridinedicarboxylates et l'oxalate. Enfin, nous décrirons un complexe de coordination à base de  $\text{Co}^{2+}$  et du ligand nicotinate, obtenu par décarboxylation *in situ* de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique.

Le quatrième chapitre porte sur la synthèse par méthode gel de deux composés pseudopolymorphes mononucléaires à base de  $\text{Cu}^{2+}$  et du ligand pyridine-3,5-dicarboxylate. Nous verrons dans ce chapitre que non seulement il est possible d'obtenir par une méthode

simple et peu coûteuse des matériaux moléculaires déjà obtenus par méthode hydro(solvo)thermale mais encore en quoi il est possible de jouer sur certains paramètres de synthèse pour obtenir des composés pseudopolymorphes de ces mêmes matériaux moléculaires.

Le dernier chapitre de cette thèse est plus exploratoire : nous y présenterons dix nouveaux matériaux moléculaires mixte *4f-3d* issus d'une stratégie de synthèse par méthode gel inédite. Les huit premiers matériaux moléculaires appartiennent tous à une même famille de composés isostructuraux à base d'ions lanthanides et de deux éléments du bloc *3d* ( $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$ ) avec les ligands pyridine-3,5-dicarboxylate et oxalate. Les deux derniers cristaux sont respectivement un pseudopolymorphe à l'un des composés de la famille de composés isostructuraux et un polymère de coordination hétérométallique tridimensionnel *4f-3d* à charpente ouverte de type MOF. L'intérêt de ces matériaux moléculaires mixtes réside non seulement dans le fait qu'ils peuvent combiner en leurs seins deux ou plusieurs propriétés physiques recherchées dans diverses applications industrielles (magnétisme, luminescence, porosité...) mais également dans le fait qu'ils sont obtenus d'une manière simple, économique, écologique et donc bien adaptée aux réalités africaines.

## Références

- [1] J.-W. Zhang, X.-M. Kan, X.-L. Li, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « A Series of Copper-Lanthanide Heterometallic Coordination Polymers Derived from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid and in situ Generated Succinic Acid », *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, n° 7, p. 1060-1067, 2016.
- [2] J.-W. Zhang, X.-L. Li, X.-M. Kan, H. Wu, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « Syntheses, structures, and magnetic properties of two series of copper-lanthanide heterometallic coordination polymers based on pyridine-2,3-dicarboxylic acid and succinic acid », *CrystEngComm*, vol. 19, n° 4, p. 661-668, 2017.
- [3] H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y.-M. Song, Y.-J. Liu, et R.-G. Xiong, « A Novel One-Dimensional Zinc Coordination Polymer, [Zinc{(4,5-ditetrazoyl)-imidazole}{(1,10)-phenanthroline}(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 630, n° 10, p. 1367-1370, 2004.
- [4] T.-T. Luo *et al.*, « Crystal Engineering: Toward Intersecting Channels from a Neutral Network with a bcu-Type Topology », *Angewandte Chemie*, vol. 117, n° 37, p. 6217-6221, 2005.
- [5] X. Zhu *et al.*, « Syntheses, structures and photoluminescence of a series of lanthanide-organic frameworks involving in situ ligand formation », *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 182, n° 3, p. 421-427, 2009.
- [6] J. Lin *et al.*, « Isostructural lanthanide metal-organic frameworks comprised of left-handed helical chains: Synthesis, structure and luminescent properties », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 90, p. 69-72, 2018.
- [7] C.-G. Wang *et al.*, « A Series of Three-Dimensional Lanthanide-Rigid-Flexible Frameworks: Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Coordination Polymers with 2,5-Pyridine Dicarboxylic Acid and Adipic Acid », *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n° 3, p. 1525-1530, 2009.
- [8] L.-Y. Zhang, L.-P. Lu, M.-L. Zhu, et S.-S. Feng, « Self-assembly of lanthanide( III ) coordination polymers from a bifunctional 2-(pyridin-2-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate ligand with the assistance of oxalate: syntheses, structures, luminescence, and magnetic properties », *CrystEngComm*, vol. 19, n° 14, p. 1953-1964, 2017.
- [9] P. Cancino, L. Santibañez, P. Fuentealba, C. Olea, A. Vega, et E. Spodine, « Heterometallic Cu<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> polymers active in the catalytic aerobic oxidation of

- cycloalkenes under solvent-free conditions », *Dalton Transactions*, vol. 47, n° 38, p. 13360-13367, 2018.
- [10] X.-W. Liu *et al.*, « Two series of novel 3D potentially porous heterometallic Cu–Ln coordination frameworks assembled by 3,4-pyridinedicarboxylic acid with different topologies and channels: syntheses, structures, luminescence and magnetic properties », *RSC Advances*, vol. 5, n° 20, p. 15059-15068, 2015.
- [11] Y. Sun et H.-C. Zhou, « Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks », *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 16, n° 5, p. 054202, 2015.
- [12] C. Daiguebonne *et al.*, « Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism », *Crystal Growth & Design*, vol. 3, n° 6, p. 1015-1020, 2003.
- [13] Y. Luo *et al.*, « 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers », *CrystEngComm*, vol. 15, n° 10, p. 1882, 2013.
- [14] A. Moreno et M. J. Rosales-Hoz, « Crystal growth of inorganic, organic, and biological macromolecules in gels », *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 63, n° 3, p. 63-71, 2017.
- [15] M. Camara *et al.*, « Re-investigation of the  $\text{Er}^{3+}$ – $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – $\text{H}_2\text{O}$  system: from the classical ceramic precursor to a new nanoporous molecular material potential precursor », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, n° 3, p. 405-415, 2003.
- [16] P. V. Dalal, K. B. Saraf, et S. Shah, « Growth of barium oxalate crystals in agar-agar gel and their characterization », *Crystal Research and Technology*, vol. 44, n° 1, p. 36-42, 2009.
- [17] E. Hatschek, « Kolloid », vol. 8, p. 13, 1911.
- [18] B. Březina et M. Havránková, « Growth of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  single crystals in gel », *Materials Research Bulletin*, vol. 6, n° 7, p. 537-543, 1971.
- [19] C. C. Desai et J. L. Rai, « Growth of single crystals of NaCl in Gels », *Kristall und Technik*, vol. 15, n° 10, p. 1115-1121, 1980.
- [20] V. B. Suryawanshi et R. T. Chaudhari, « Growth and Characterization of Agar Gel Grown Brushite Crystals », *Indian Journal of Materials Science*, vol. 2014, p. 1-6, 2014.
- [21] N. Wada *et al.*, « Crystallization of Calcium Phosphate in Agar Hydrogels in the Presence of Polyacrylic Acid under Double Diffusion Conditions », *Crystal Growth & Design*, vol. 17, n° 2, p. 604-611, 2017.

- [22] I. Badiane *et al.*, « High Brightness and Easy Color Modulation in Lanthanide-Based Coordination Polymers with 5-Methoxyisophthalate as Ligand: Toward Emission Colors Additive Strategy », *Crystal Growth & Design*, vol. 17, n° 3, p. 1224-1234, 2017.
- [23] L. Carlucci, G. Ciani, J. M. García-Ruiz, M. Moret, D. M. Proserpio, et S. Rizzato, « Crystallization Behavior of Coordination Polymers. 1. Kinetic and Thermodynamic Features of 1,3-Bis(4-pyridyl)propane/MCl<sub>2</sub> Systems », *Crystal Growth & Design*, vol. 9, n° 12, p. 5024-5034, 2009.
- [24] C. Daiguebonne, N. Kerbellec, K. Bernot, Y. Gérault, A. Deluzet, et O. Guillou, « Synthesis, Crystal Structure, and Porosity Estimation of Hydrated Erbium Terephthalate Coordination Polymers », *Inorg. Chem.*, vol. 45, n° 14, p. 5399-5406, 2006.
- [25] Y. Luo *et al.*, « 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers », *CrystEngComm*, vol. 15, n° 10, p. 1882, 2013.
- [26] S. Rizzato, M. Moret, M. Merlini, A. Albinati, et F. Beghi, « Crystal growth in gelled solution: applications to coordination polymers », *CrystEngComm*, vol. 18, n° 14, p. 2455-2462, 2016.

**Chapitre I. Polymères de coordination *4f-3d*: description et méthodes de synthèse**

## ***I. Concepts fondamentaux de la chimie de coordination***

Ce chapitre expose les notions générales concernant les composés de coordination. Nous présenterons d'abord quelques notions de base de la chimie de coordination, avec une attention particulière portée sur les polymères de coordination. Nous verrons ensuite les techniques de synthèses utilisées pour leur élaboration en tant que matériaux cristallins.

En chimie inorganique, plus particulièrement en chimie de coordination, il existe des édifices moléculaires communément désignés sous le nom de « *composés de coordination* ». Ces édifices sont généralement formés d'un *atome central* entouré par un groupe de donneur d'électron appelé *ligands*. L'atome central est un acide de Lewis, donc un accepteur de doublet libre d'électrons des espèces chimiques environnantes en raison de ses orbitales atomiques vacantes. Le plus souvent, l'accepteur avec lequel une liaison de coordination est formée est un métal qui se trouve principalement, mais pas exclusivement, dans un état d'oxydation positif, c'est-à-dire sous forme de cation dont la structure électronique joue un rôle important dans le résultat de la réaction. Ainsi, une conception claire de la nature du métal central est essentielle pour comprendre sa réactivité et ses propriétés physiques dans les composés de coordination.

### ***I.1. Métal central***

#### ***I.1.1. Métaux de transition de la série 3d***

Les métaux de transition sont fréquemment utilisés comme métal central pour la construction de composés de coordination de diverses dimensionnalités. Ils fournissent une large gamme de propriétés accessibles, tant géométriques qu'électroniques, et comme leur chimie est bien documentée, ils peuvent être facilement utilisés comme connecteurs dans les polymères de coordination. Toutefois, il faudrait quand même rappeler que les termes métaux de transition et métaux du bloc *d* sont souvent utilisés de façon équivalente alors qu'ils ne signifient pas la même chose. Le nom de "métaux de transition" vient du fait que leurs propriétés chimiques sont transitionnelles entre celles des blocs *s* et *p* (Figure I-1). Néanmoins, la définition de l'UIPAC d'un élément de transition est : « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique *d* incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique *d* est incomplète ». Ainsi, le Zinc, le Cadmium et le Mercure font partie du bloc *d* mais ne sont pas des métaux de transition car ils n'ont pas de composés avec une sous-couche *d* incomplète.





## b) Etat d'oxydation

Précédemment, nous avons vu que l'atome central se trouve le plus souvent sous forme de cation métallique dans les composés de coordination. Ce cation qui a perdu un ou plusieurs électrons de valence pour avoir une configuration électronique plus stable, se voit attribué un nombre d'oxydation également appelé état d'oxydation. Par définition, l'état d'oxydation d'un métal est la charge laissée sur le métal central après que tous les ligands ont été retirés avec leurs doublets libres d'électrons. La plupart des métaux de transition possèdent plusieurs états d'oxydation, certains états d'oxydation étant plus fréquents que d'autres. Les états d'oxydation les plus courants de la série 3d sont donnés dans le tableau ci-dessous [1] :

|   |   |  |   |   |   |   |   |   |  |
|---|---|--|---|---|---|---|---|---|--|
| 21<br>Sc <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>0</sup> | 22<br>Ti <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>1</sup> | 23<br>V <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>3</sup> | 24<br>Cr <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>4</sup> | 25<br>Mn <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>5</sup> | 26<br>Fe <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>6</sup> | 27<br>Co <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>7</sup> | 28<br>Ni <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>8</sup> | 29<br>Cu <sup>+</sup><br>[Ar]3d <sup>10</sup> | 30<br>Zn <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>10</sup> |
|   | 22<br>Ti <sup>4+</sup><br>[Ar]3d <sup>0</sup> | 23<br>V <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>2</sup> | 24<br>Cr <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>3</sup> | 25<br>Mn <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>4</sup> | 26<br>Fe <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>5</sup> | 27<br>Co <sup>3+</sup><br>[Ar]3d <sup>6</sup> |   | 29<br>Cu <sup>2+</sup><br>[Ar]3d <sup>9</sup> |  |
|   |   | 23<br>V <sup>4+</sup><br>[Ar]3d <sup>1</sup> | 24<br>Cr <sup>4+</sup><br>[Ar]3d <sup>2</sup> | 25<br>Mn <sup>4+</sup><br>[Ar]3d <sup>3</sup> |   |   |   |   |  |
|   |   | 23<br>V <sup>5+</sup><br>[Ar]3d <sup>0</sup> |   |   |   |   |   |   |  |

## c) Propriétés

Les métaux de la série 3d et leurs ions mettent en jeu les mêmes types d'orbitales atomiques des électrons de valence 3d et 4s pour les réactions chimiques, donc en règle générale ils présentent des propriétés similaires. L'une des propriétés caractéristiques de ces éléments comme cations métalliques est leur capacité à former des composés colorés et qui comme nous l'avons vu présentent de nombreux états d'oxydation. Ces différents états d'oxydation dans leurs composés, leur permet de servir de bons catalyseurs de réactions chimiques. A cause aussi de la présence d'électrons non appariés dans les orbitales 3d, ils présentent des propriétés magnétiques très intéressantes. Ils possèdent également des propriétés pouvant être mises à profit en optique non linéaire (ONL). Il a été montré qu'en fonction de la configuration du métal, de l'état d'oxydation et de spin, les complexes des métaux de transition offrent une très grande variété de structures ONL [2].



### a) *Configuration électronique*

Tout comme les métaux de transition, les lanthanides se classent selon le remplissage progressif de leur orbitale de valence  $4f$ . Le lanthane n'ayant pas d'électron dans son orbitale  $4f$ , il présente une configuration électronique  $[Xe]5d^1 6s^2$  à l'état fondamental. Les sous-couches  $4f$  et  $5d$  ayant des niveaux d'énergie très similaire, tout juste après le lanthane l'orbitale  $4f$  devient plus stable que l'orbitale  $5d$ , les électrons commencent alors à l'occuper avant d'occuper la sous-couche  $5d$ . Ce qui conduit à une configuration électronique  $[Xe]4f^n 6s^2$  pour tous les éléments qui le suivent à l'exception du Cérium, Gadolinium et Lutécium qui placent un électron dans leur orbitale  $5d$ , une configuration plus favorable car elle conduit à des orbitales atomiques  $4f^1$  (Ce),  $4f^7$  (à moitié remplie Gd), et  $4f^{14}$  (entièrement remplie Lu).

Dans la configuration de valence de ces éléments on voit que les orbitales de valence  $4f$  sont internes et écrantées par les orbitales  $5s$ ,  $5p$ ,  $5d$  et  $6s$ . Par conséquent, elles sont protégées de l'environnement de coordination et ne contribuent pas significativement à la formation des liaisons ligand-métal central qui sont essentiellement de nature électrostatique [8].

### b) *Etat d'oxydation*

En solution aqueuse, les lanthanides sont majoritairement d'oxydation "+3", cela est lié au fait qu'au moment de la formation des ions lanthanides, les électrons sont d'abord arrachés des orbitales valence  $6s$  et  $5d$  de sorte que tous les ions  $Ln^{3+}$  ont des configurations  $[Xe]4f^n$ . Il existe cependant des exceptions, le Néodyme (Nd), le Samarium (Sm), l'Europium (Eu), le Dysprosium (Dy), le Thulium (Tm) et l'Ytterbium (Yb) qui présentent un état d'oxydation "+2", et le cérium (Ce), le Praséodyme (Pr), le Néodyme (Nd) le Dysprosium (Dy) et le Terbium (Tb) qui présentent un état d'oxydation "+4" [9].

### c) *Propriétés*

Les ions lanthanides possèdent des propriétés chimiques très similaires mais des propriétés physiques très différentes. Leur utilisation comme métal central pourrait alors conduire à des matériaux présentant des propriétés modulables simplement par un choix d'ion trivalent. Les trois propriétés les plus fréquemment recherchées dans le domaine des polymères de coordination des lanthanides sont: les propriétés optiques, les propriétés magnétiques et les propriétés catalytiques [10,11]. Ces propriétés relèvent toutes d'un même effet, l'écrantage des orbitales de valence  $4f$  par les orbitales  $5s$  et  $5p$ . Le caractère profond des niveaux d'énergie de ces électrons  $4f$  et leur quasi-insensibilité à l'égard du champ cristallin d'une part confère aux lanthanides des propriétés optiques remarquables comme la luminescence et d'autre part les

attribue des propriétés magnétiques particulières. La luminescence trouve de nombreuses applications industrielles telles que les téléviseurs en couleurs, la radiologie médicale et le magnétisme est plus utilisé dans la miniaturisation de dispositifs en audiovisuel. A cause de ce même effet d'écrantage des orbitales  $4f$ , le comportement chimique des lanthanides (la catalyse, la contraction du rayon ionique, la formation de liaison essentiellement de nature ionique, le nombre de coordination) est déterminé par les électrons de valence des orbitales  $5d$  et  $6s$  [12].

Vus toutes ces particularités des éléments du bloc  $4f$  nous ne pouvons finir cette section sans présenter quelques caractéristiques chimiques qui les différencient des métaux de transition de la série  $3d$  en tant que métal central dans les composés de coordination.

#### **d) Chimie de coordination des métaux $3d$ et $4f$**

Bien qu'ils partagent certaines propriétés en tant que métal central dans les composés de coordination, les lanthanides présentent plusieurs caractéristiques chimiques qui les différencient des métaux de transition du bloc  $3d$ . Les lanthanides ont une réactivité chimique beaucoup plus importante que celle des métaux  $3d$  car leurs potentiels de réduction et d'oxydation sont fortement négatifs. Ils ont un nombre de coordination plus élevé, généralement entre 6 et 12. Mais des nombres de coordination 2, 3 ou 4 sont aussi rencontrés pour ces cations métalliques. La diminution de leurs rayons ioniques lors du remplissage des sous-couches  $4f$  conduit à une augmentation de la contrainte stérique entre les ligands entraînant une diminution du nombre de coordination. En effet, la géométrie du polyèdre de coordination des ions lanthanides est déterminée par les facteurs d'encombrement stérique des ligands plutôt que des effets du champ cristallin. Leur valence majoritaire en solution aqueuse est "+3" alors que celle des métaux de transition  $3d$  est largement variée allant de "+1" à "+5" voir même plus. Les orbitales  $4f$  des lanthanides ne participent pas directement à la formation des liaisons de coordination comme c'est le cas des orbitales atomiques  $3d$  des métaux de transition, donc la nature des liaisons est essentiellement ionique. Etant fortement électropositifs, les lanthanides sont dits « *oxophiles* » puisqu'ils préfèrent des ligands anioniques avec des atomes donneurs forts (par exemple les atomes d'oxygène et de soufre). La dernière différence entre ces cations métalliques (non pas la moindre à mentionner) est la capacité des ions lanthanides trivalents à former des complexes ioniques "labiles" pouvant facilement subir des réactions d'échange de ligands. Pour les métaux de transition du bloc  $3d$  cette capacité varie fortement avec la configuration électronique.

Après avoir identifié l'importance des métaux de transition du bloc *3d* et du bloc *4f* comme atome central en chimie de coordination, il est maintenant intéressant de reconnaître que le cation métallique a des partenaires que l'on appelle communément des *ligands*.

## 1.2. Ligand

Le mot ligand vient du mot latin « *ligare* » qui signifie lier ou assembler. Ce terme fut proposé pour la première fois par le chimiste Allemand Alfred Stock en 1916 [13]. Un ligand est alors défini comme une molécule neutre, un ion ou un radical susceptible de fournir à un atome central une ou plusieurs paires d'électrons non liante(s) (doublets libres) pour former des composés de coordination à travers des liaisons datives ou liaisons de coordination. En chimie de coordination un ligand est considéré comme une base de Lewis vu qu'il possède au moins un doublet non liant d'électrons qu'il peut partager avec un métal central. Si nous prenons par exemple l'ion hexacyanoferrate (III)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ , les six anions  $\text{CN}^-$  attachés au cation métallique  $\text{Fe}^{3+}$  agissent comme des ligands (Figure I-3).

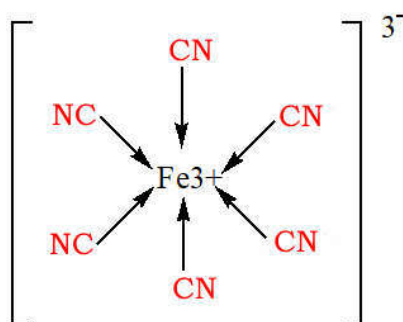


Figure I-3: L'ion hexacyanoferrate (III) ou l'ion Ferricyanure

Strictement parlant, tant qu'une molécule (ion ou radical) n'est pas liée, elle ne peut être considérée comme un ligand et pour pouvoir se lier elle lui faut au moins un doublet libre. Le concept fréquemment utilisé de " *ligands coordinés* " est vraiment incorrect, puisque le concept de " *ligand* " en lui-même inclut déjà une coordination. En d'autres termes, un ligand ne peut pas être non coordonné. Le facteur clé pour une molécule à agir comme un ligand est donc la présence d'au moins un doublet libre d'électrons sur un de ses hétéroatomes (oxygène, azote, soufre, phosphore...). L'atome porteur du doublet libre est appelé atome donneur ou site de coordination et en règle générale, les hétéroatomes dans les molécules organiques portent toujours un ou plusieurs doublets libres. Par conséquent, un ligand présentant un atome donneur avec un seul doublet libre pouvant former une liaison dative est dit monodentate et un autre

présentant plus d'un groupement donneur, chacun avec un doublet libre capable de coordonner un métal central est dit polydentate.

### ***1.2.1. Denticité***

Dans l'exemple précédant, l'ion cyanure  $^-CN$  se coordine au cation métallique  $Fe^{3+}$  par un seul atome donneur. Même si ce mode de ligand est très commun, il est possible de trouver des ligands avec suffisamment d'atomes donneurs capables de satisfaire la sphère de coordination du cation métallique. Les porphyrines sont un exemple typique de cette catégorie de ligand. La denticité est une propriété d'un ligand organique représentant son nombre d'atomes donneurs engagés dans des liaisons de coordination [14,15]. Autrement dit, elle représente les différents modes de coordination d'un ligand. Il est toutefois important de souligner que le nombre d'atomes donneurs potentiels d'un ligand n'est pas synonyme de sa denticité. Prenons par exemple le cas d'une pyridinedicarboxylate le dinicotinate, son nombre d'atomes donneurs potentiels est de cinq mais il coordine les cations métalliques soit par les deux groupements sans l'intervention de son azote pyridinique, soit par un oxygène d'un groupement carboxylate et de son azote pyridinique ou encore par un seul groupement carboxylate et son azote pyridinique (Figure I-4).

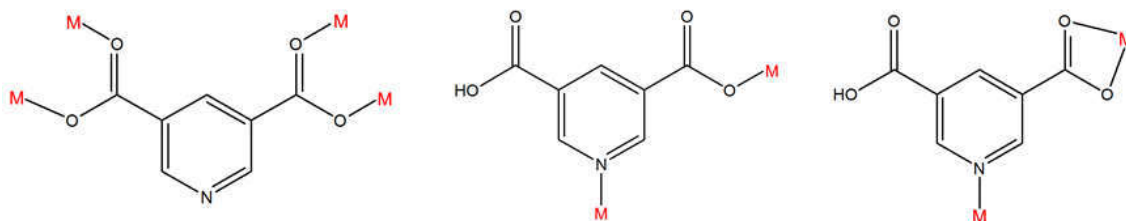


Figure I-4: Quelques modes de coordination possible du ligand dinicotinate

#### **a) Monodentate**

Un ligand est dit monodentate quand il n'engage qu'une seule liaison de coordination avec le métal central. L'ammoniac  $NH_3$  et la molécule d'eau  $H_2O$  sont bien connues pour leur caractère de ligand monodentate classique. La molécule d'eau par exemple à deux doublets libres sur l'atome d'oxygène mais n'engage qu'un seul pour se lier au métal central, tel est le cas dans la plupart des polymères de coordination où elle agit comme molécule d'eau de coordination et/ou de cristallisation. Les ions halogénures aussi, bien qu'ayant quatre doublets libres, n'engagent qu'un seul pour se coordonner. De manière générale tous les ligands  $R_3N$ ,  $R_2O$  et  $X^-$  ( $X =$  halogène) avec un, deux et quatre doublets libres respectivement ne sont rencontrés que sous forme de ligands monodentates dans les composés de coordination.

Ces types de ligands peuvent être classifiés de différentes manières et l'une d'entre elles est la suivante :

- ✚ Ligands monodentates neutres  
 $H_2O$  (aqua),  $NH_3$  (ammine),  $CO$  (carbonyle),  $C_6H_5N$  (pyridine) etc....
- ✚ Ligands monodentates positifs  
 $NO^+$  (nitrosium),  $NH_3^+-NH_2$  (hydrazinium) etc.....
- ✚ Ligands monodentates négatifs  
 $Cl^-$  (chloro),  $^-CN$  (cyano),  $OH^-$  (hydroxo),  $NO_2^-$  (nitro),  $CH_3COO^-$  (acétato) etc...

### b) *Polydentate*

Un ligand est dit polydentate quand il engage plusieurs liaisons de coordination avec les centres métalliques. Alors dépendant de son nombre d'atomes donneurs engagés, il est dit : bidentate (deux atomes donneurs), tridentate (trois atomes donneurs), tétradentate (quatre atomes donneurs) etc... Un ligand polydentate est appelé ligand *pontant* lorsqu'il engage au moins deux de ses sites de coordination avec deux centres métalliques différents. Il est *chélatant* lorsque ses deux sites de coordination sont engagés avec le même le métal central. Et enfin il est dit *ambidenté* lorsque ses deux sites de coordination engagés sont de nature différente et ne coordinent pas le même cation métallique. Il est toutefois à noter qu'un ligand polydentate peut être en même temps *pontant* et *chélatant*.

#### **1.2.2. Chélation**

L'opération qui implique la coordination d'un ligand chélatant est désignée sous le nom de chélation. C'est un terme qui dérive du concept du « *homard* » puisque cet « *animal* » utilise ses deux avant-bras « pinces » pour attraper sa proie. Le composé de coordination formé est dit *chélate* et bien que les chélates soient connus depuis la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, le premier à avoir clairement reconnu leur importance dans les composés de coordination était le chimiste Allemand Heinrich Ley [16]. La chélation est un facteur qui accroît considérablement la stabilité des composés de coordination à cause de la formation de *cycle chélate*, concept développé par le Professeur Lev Aleksandrovich Chugaev en 1906 avec sa règle des cycles (*Chugaev's rule of rings*) [17].

#### **1.2.3. Mode de coordination**

En chimie de coordination moderne, le symbole  $\eta^p$  est largement utilisé pour indiquer la denticité d'un ligand [18]. Dans ce symbole, l'exposant  $p$  désigne la denticité du ligand, alors

pour  $\eta^1$  on a un ligand monodentate,  $\eta^2$  un ligand bidentate,  $\eta^3$  un ligand tridentate et ainsi de suite. Toutefois, il est utile de rappeler ici que ces liaisons sont de type sigma ( $\sigma$ ) entre un hétéroatome et un cation métallique et que ce même symbole  $\eta^p$  utilisé en chimie organométallique ne renvoie pas à la denticité mais plutôt à l’haptocité, qui est le nombre d’atomes d’un système conjugué coordonné au métal central [19]. Si le ligand possède plusieurs hétéroatomes en son sein il est alors utile d’indiquer l’atome donneur et la denticité du ligand un bon exemple pour illustrer cette remarque est le ligand thiocyanate  $NCS^-$  connu pour ses différents modes de coordination (Figure I-5) [20]. Dans le cas où le ligand présente des fonctions chimiques pouvant former des ponts entre les cations métalliques, on introduit un nouveau symbole  $\mu$  pour spécifier les hétéroatomes du ligand favorisant le pont. Ainsi pour le ligand thiocyanate formant un pont avec son atome de soufre on écrit  $\eta^2(N,S-\mu)$ . Et si maintenant le nombre de cations métalliques coordonnés au ligand pontant est supérieur à deux alors un indice est utilisé avec  $\mu$  pour désigner le nombre de métaux (par exemple  $-\mu_3$ ).

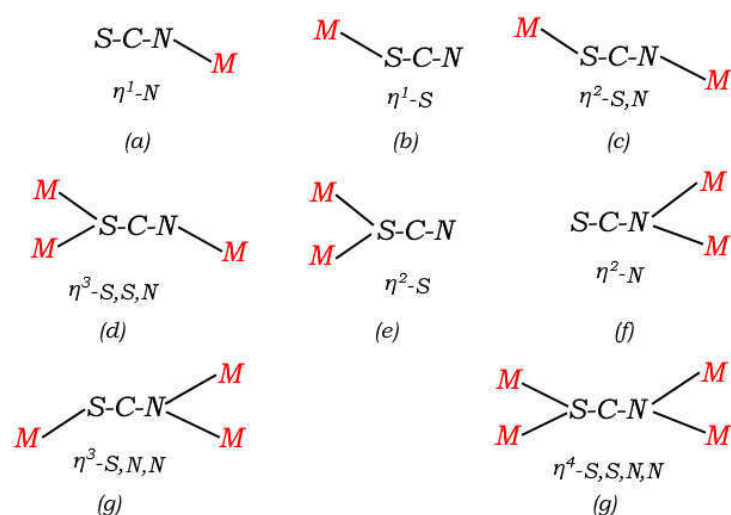


Figure I-5: Modes de coordination possible du ligand thiocyanate

Les ligands organiques généralement utilisés en chimie de coordination pour la construction de polymères de coordination présentent différentes caractéristiques (fonctionnalité, propriétés topologiques, stabilité thermique et chimique). Les ligands tels que les benzène-carboxylates, les pyridine-carboxylates et les pyrazine-carboxylates par exemple sont rigides, planaires, thermiquement et chimiquement très stables et ont des effets structuraux non négligeables (liaisons hydrogènes et interactions  $\pi$ - $\pi$ ). Outre ces caractéristiques, leurs groupements carboxylates ont une affinité à la fois aux métaux de transition de la série  $3d$  et du bloc  $4f$ , et leurs nombreux modes de coordination possible permettent d’obtenir une grande diversité



structurale. Nous nous limiterons ici aux modes de coordination des ligands carboxylates avec les cations métalliques de la série *3d* et du bloc *4f*.

Les ligands carboxylates sont bien connus pour leurs nombreux modes de coordination flexibles et versatiles dans la littérature, plus de neuf (Figure I-6) modes de coordination ont été rapportés [21]. Les plus observés avec les métaux bloc *4f* sont : le mode monodentate:  $\eta^1$ ; bidentate chélatant:  $\eta^2$ ; *syn-syn* ou *Z,Z*-type bidentate pontants:  $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)$ ; *anti-anti* ou *E,E*-type bidentate pontants:  $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)$ ; *syn-anti* ou *Z,E*-type bidentate pontants:  $(\eta^1-\eta^1-\mu_2)$  et tridentate pontant-chélatant  $(\eta^2-\eta^1-\mu_2)$ . Ces modes sont basés sur le nombre de coordination et les angles de torsion autour du le métal.

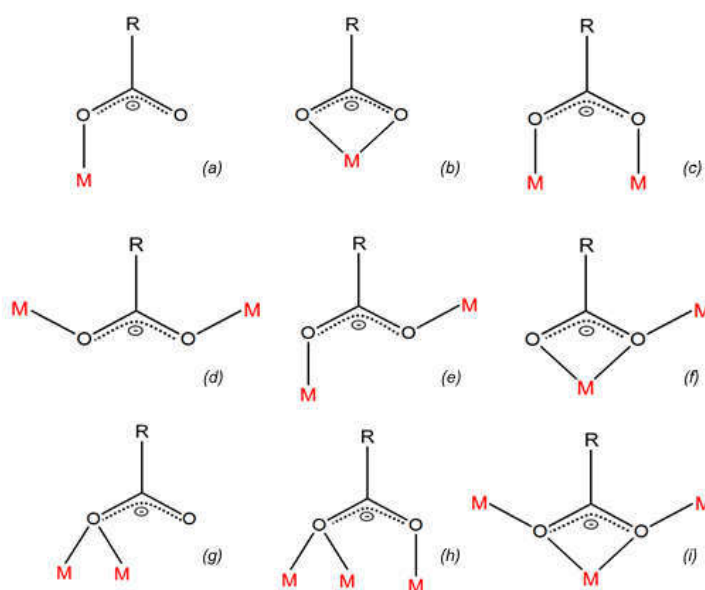


Figure I-6: Modes de coordination adoptés par les groupements carboxylates

### ***1.3. Composé de coordination***

Dans les sections précédentes nous avons introduit la notion d'atome central et de ligand. Dans cette section nous allons voir la relation et les caractéristiques qui résultent de la combinaison de ces deux entités chimiques. Les propriétés et la réactivité d'un ligand diffèrent d'une simple molécule non-coordinée. Une des conséquences directes de ces effets est un changement dans les propriétés du métal central. Cette modification de comportement par coordination d'entités moléculaires au métal central est au cœur de l'importance de la chimie de coordination.

#### ***1.3.1. Complexe de coordination***

L'association d'un métal central avec des orbitales vacantes et un groupe de molécules ou d'ions chacun apportant des paires d'électrons non liante(s), est l'exigence classique pour la

formation de «*liaisons de coordinations*», menant à un composé de coordination. Les composés de coordination se distinguent alors par le fait qu'ils n'impliquent que des liaisons de coordinations qui diffèrent des liaisons covalentes principalement par la manière dont leur formation est envisagée [22]. Donc leur principale caractéristique est que des liaisons de coordination se forment entre des acides et des bases de Lewis. Les composés de coordination autrement appelés complexes de coordination sont des «*composés discrets 0D*» [23–25] car leur extension infinie se fait par l'intermédiaire des interactions supramoléculaires tels que les liaisons hydrogènes, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , les interactions CH- $\pi$  etc...(Figure I-7) ce qui les différencie des polymères de coordination.

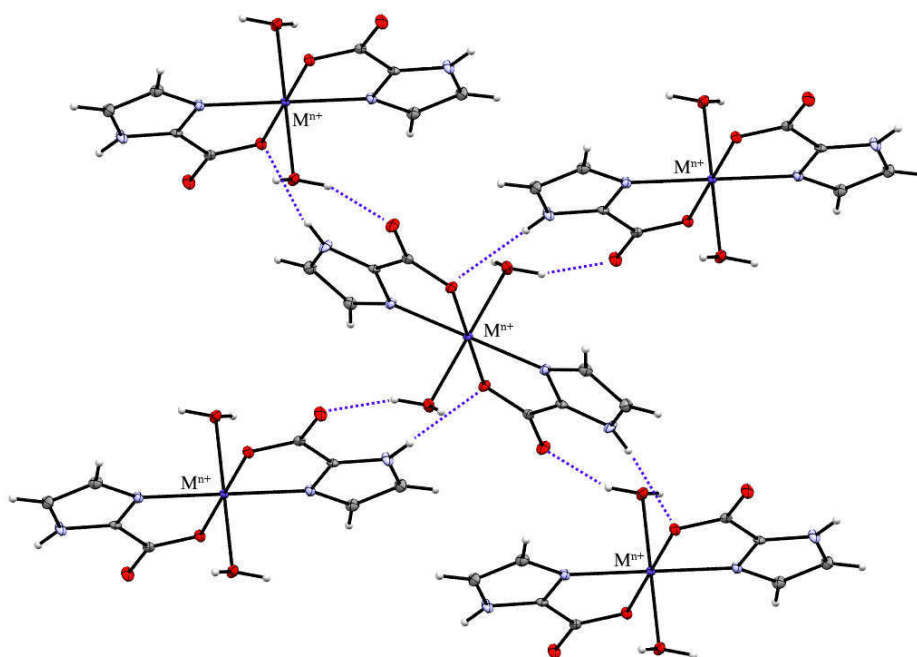


Figure I-7: Extension 3D d'un composé de coordination discret via des liaisons d'hydrogènes

### ***1.3.2. Polymère de coordination***

Les polymères de coordination constituent une nouvelle catégorie de matériaux qui ont attiré l'attention en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines, notamment le stockage et la séparation des gaz, la catalyse, le magnétisme, la luminescence [26] etc.... Bien que le terme polymères de coordination soit apparu pour la première fois dans les années 1960, on peut remonter jusqu'au bleu de Prusse, qui fut le premier polymère de coordination fabriqué par l'homme au début du 18<sup>ème</sup> siècle. Cependant, le domaine n'a commencé à prendre de l'ampleur qu'à la suite des articles précurseurs de Robson [27,28] au début des années 1990, suivis des découvertes importants de Kitagawa et ses collègues [29] et Yaghi et ses collègues

[30] qui ont démontré pour la première fois que l'approche proposée par Robson pouvait être adaptée pour faire de vastes familles de composés avec des topologies structurales spécifiques [31]. Ces édifices moléculaires sont des composés de coordination généralement constitués d'ions métalliques et d'assembleur organiques liés les-uns aux autres à travers des liaisons de coordination pour former des réseaux 1D, 2D ou 3D [23,32] (Figure I-8).

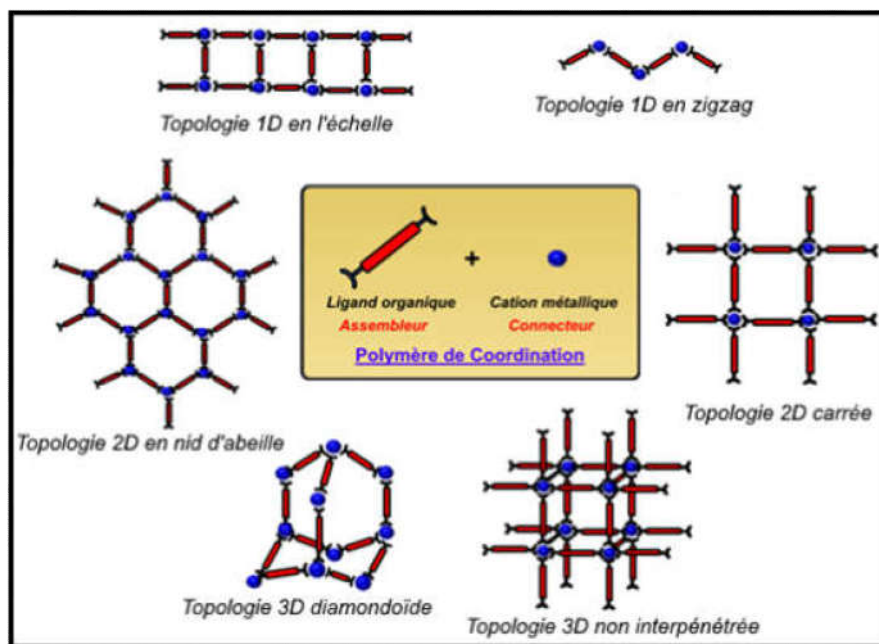


Figure I-8: Représentation schématique de différentes topologies de polymères de coordination formés d'ions métalliques et de ligands organiques.

### a) Polymère de coordination versus MOFs (Metal Organic Framework)

Le terme polymère de coordination est largement utilisé dans la littérature actuelle en chimie des matériaux bien que sa signification soit très différente de celle de la communauté de chimistes organiciens. D'après la classification de Zaworotko et ses collègues, les MOFs sont une sous-classe des polymères de coordination [33]. Sur cette base, par souci de simplicité, une structure infinie qui maintient une connectivité tridimensionnelle (3D) via des liaisons de coordination entre les cations métalliques et les assembleurs organiques à porosité permanente est définie comme un MOFs [23] (polymère de coordination à charpente ouverte). Une structure similaire infinie possédant seulement une, deux ou trois connectivités dimensionnelles est appelée polymères de coordination (PCs) (Figure I-9). En d'autres termes, une structure interconnectée par des liaisons de coordination dans une direction et des interactions supramoléculaires (telles que des liaisons hydrogènes et des interactions  $\pi$ - $\pi$ ) dans deux autres directions est un polymère de coordination unidimensionnel (1D), une structure liée par des

liaisons de coordination dans deux directions et des interactions supramoléculaires dans la troisième direction est un polymère de coordination bidimensionnel (2D), tandis que celle liée par des liaisons de coordination dans trois directions est, bien évidemment, un polymère de coordination tridimensionnel (3D). Une tentative de la hiérarchisation des composés de coordination proposée par Stuart R. Batten et ses collaborateurs [34] est montrée sur la Figure I-10.

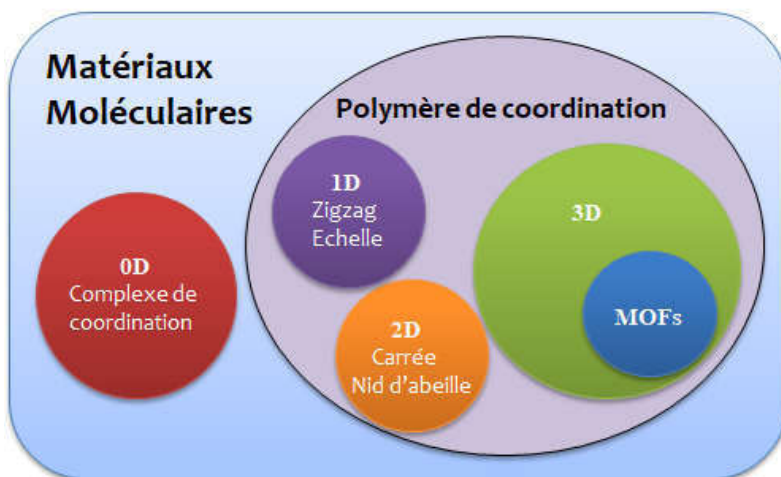


Figure I-9: Les matériaux moléculaires regroupés en complexe de coordination (structures discrètes) et polymère de coordination (structures étendues avec une périodicité en 1D, 2D ou 3D).

Un polymère de coordination se compose donc essentiellement de cations métalliques ou connecteurs et de ligands organiques ou assembleurs, bien qu'il soit souvent composé des molécules de solvants et de contre-ions [35]. Les cations métalliques, comme on l'a vu précédemment, sont habituellement des métaux de transition et/ou des lanthanides. Pour les métaux de transition, les plus utilisés sont les éléments de la première rangée (Mg, Fe, Co, Ni, Cu en plus du Zn), en raison de leur aptitude cinétique, leur disponibilité et leur stabilité. Les métaux de transition ont été très populaires dans l'assemblage de polymères de coordination, en partie en raison de la nature plus prévisible de leurs géométries de coordination. Cependant, les lanthanides ont récemment attiré une attention accrue, leur coordination plus élevée menant à des topologies intéressantes, en plus d'autres propriétés inhérentes (p. ex. luminescence). Ces différents cations métalliques sont couramment utilisés en synthèse sous forme d'halogénures, de nitrates, de sulfates, de perchlorates, d'hexafluorophosphates etc... les anions « non coordinants » étant généralement préférés.

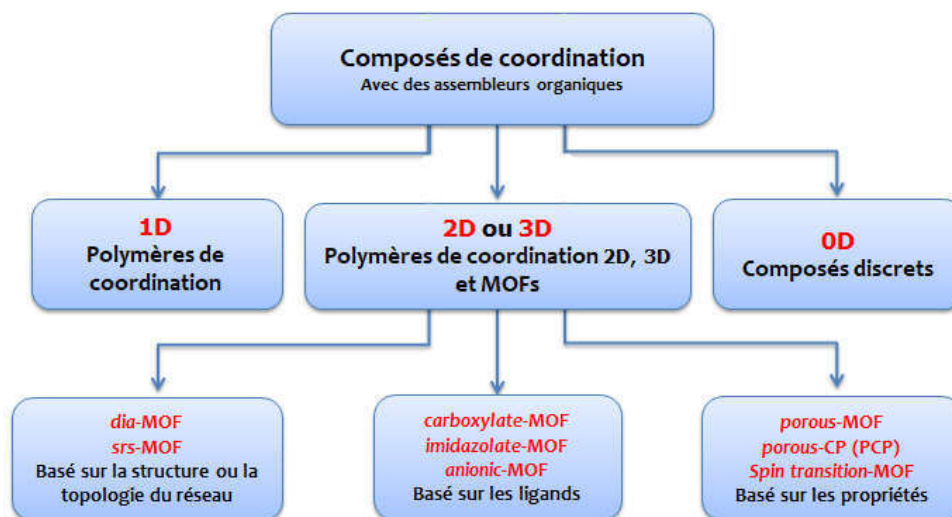


Figure I-10: Tentative d'hierarchie des composés de coordination

Bien que la nature du sel métallique choisi pour la construction des polymères de coordination soit importante, la véritable variation de ces composés provient de la variabilité infinie et de la créativité dans la conception des assembleurs organiques. Ces assembleurs ou ponts organiques complexant de cations métalliques sont généralement des ligands bi- ou polyfonctionnels repartis en deux catégories : les assembleurs organiques neutres, typiquement des systèmes azotés du type bipyridine et les assembleurs organiques anioniques de type carboxylates (Figure I-11).

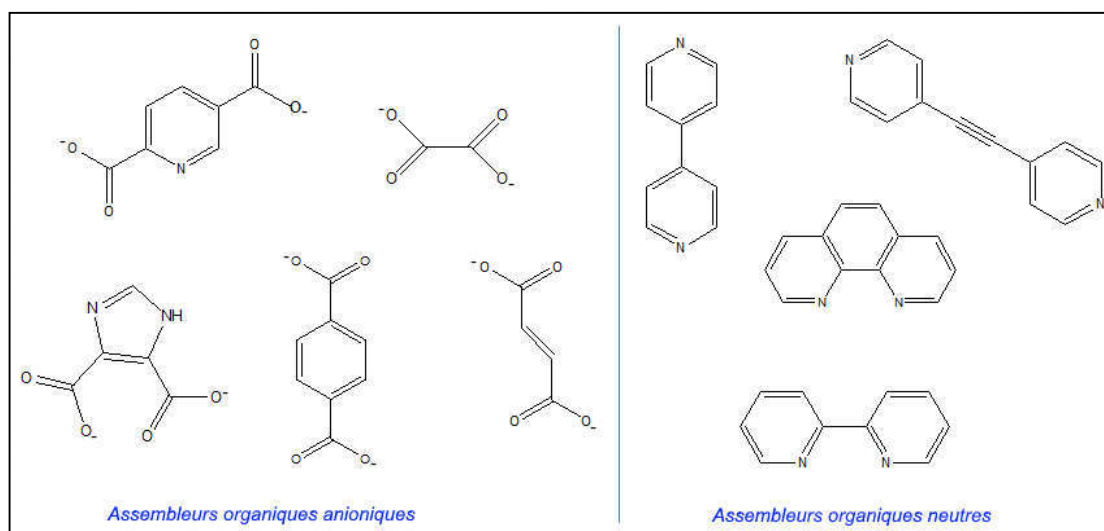


Figure I-11: Exemples d'assembleurs organiques : Ligands bi- ou multifonctionnels

Toutefois, la plupart de ces assembleurs organiques utilisés ont un certain nombre de caractéristiques communes. Généralement, un assembleur doit avoir au moins deux sites de

coordination divergents et ces sites de coordination sont habituellement des groupements fonctionnels pyridyl, imidazole, nitrile ou carboxylate (si l'on exclut le grand nombre de pseudohalogénures utilisés). Ces assembleurs peuvent aussi aller du très rigide au complètement flexible selon leurs conceptions. Dans ce qui suit il sera question de discuter de la chimie de coordination de quelques polymères de coordination de métaux de transition de série  $3d$  et des lanthanides  $4f$  avec les pyridinedicarboxylates.

### **b) Polymère de coordination à des pyridinedicarboxylates**

Dans l'élaboration des polymères de coordination, une sélection judicieuse des caractéristiques du ligand, telles que la forme, la fonctionnalité, la flexibilité, la symétrie, la longueur, et le groupement substitué est cruciale pour l'obtention du composé attendu. Les ligands hétéro-fonctionnels (c'est-à-dire des molécules organiques qui contiennent plus d'un type de groupement fonctionnel potentiel de coordination) ont des affinités différentes avec les métaux de transition et les lanthanides. Une approche typique pour construire des polymères de coordination hétérométalliques  $4f-3d$  consiste à faire réagir des ions métalliques  $3d$  et  $4f$  avec un assembleur organique possédant ces caractéristiques. Cette partie est dédiée à la discussion de la chimie de coordination des pyridinedicarboxylates utilisées pour la construction des polymères de coordination hétérométalliques.

Les ligands hétéro-fonctionnels tels que les imidazole-tétrazolates, carboxylate-tétrazolates, pyridine-tétrazolates, pyridinecarboxylates et pyridinedicarboxylates sont largement utilisés dans la chimie de coordination et la chimie supramoléculaire [36–39]. Une combinaison de différents types de donneurs dans un seul assembleur permet la formation d'une grande diversité de briques moléculaires idéales pour la construction de polymères de coordination hétérométalliques à base de lanthanides et des métaux de transition. Par ailleurs, ces ligands à haute denticité pourraient aussi permettre la saturation de la sphère de coordination des cations métalliques réduisant ainsi la coordination des molécules de solvants qui très souvent impacte négativement certaines propriétés physiques des matériaux tels que la luminescence et la stabilité thermique [40]. Avant d'entreprendre l'étude des composés synthétisés au cours de cette thèse, il nous semble important d'effectuer une bibliographie sur ces composés de coordination. A ce jour, de nombreux systèmes mixtes d'élément  $4f-3d$  ont été synthétisés, allant des complexes de coordination hétérométallique (systèmes discrets) aux polymères de coordination hétérométallique 1D, 2D voire 3D avec ces assembleurs hétéro-fonctionnels. Nous nous proposons ici de faire un résumé des différents travaux réalisés jusqu'à nos jours dans ce domaine en se focalisant sur l'aspect synthèse et caractérisation structurale.

La structure cristalline de l'acide quinoléique (acide 2,3-Pyridinedicarboxylique) a été pour la première fois résolue par Kvick et ses collaborateurs en 1974 [41]. C'est un assembleur rigide avec un effet d'encombrement stérique dû à sa substitution en position  $\alpha$ . Néanmoins, grâce à ce groupement carboxylate en position  $\alpha$  il peut facilement donner des cycles chélates favorisant la formation de composés de coordination très stables. Etant un donneur-O et donneur-N il peut servir aussi de ligand pontant avec différents modes de coordination [42].

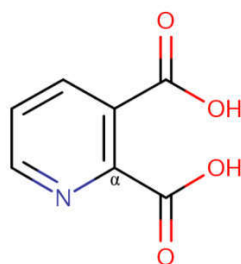


Figure I-12: Acide 2,3-Pyridinedicarboxylique

La quinolinate est très utilisé pour la construction de polymères de coordination hétérométalliques surtout avec le succinate (acide butane-1,4-dioïque) [43,44] et l'oxalate [42,45] comme co-ligand et la technique de synthèse par voie hydrothermale a été la principale méthode de cristallogénèse utilisée pour leur obtention [43,45,46].

Comme l'acide quinoléique, l'acide lutidique (acide 2,4-Pyridinedicarboxylique) peut jouer le rôle d'un ligand multidentate et un donneur mixte (donneur-O et donneur-N). Toutefois il présente moins d'encombrement stérique que son isomère de position et étant aussi  $\alpha$ -substitué il peut facilement former des cycles chélates conduisant à des composés très stables. Ce ligand pontant avec des différents modes de coordination possibles peut bien favoriser l'assemblage de structures cristallines de plus haute dimensionnalité [47].



Figure I-13: Acide 2,4-Pyridinedicarboxylique

A contrario, très peu de polymères de coordination hétérométallique *4f-3d* ont été mis au point à l'aide de cet assembleur malgré les propriétés potentielles pouvant être obtenues :

luminescence, magnétisme et porosité [48,49]. Un seul système mixte *4f-3d* utilisant un co-ligand existe à ce jour avec ce ligand dans la CSD (*Cambridge Structural Database*) [50].

L'acide isocinchoméronique (acide 2,5-Pyridinedicarboxylique) à l'image des autres pyridinedicarboxylates est un assembleur multidentate très utilisé pour l'assemblage de nouvelles architectures supramoléculaires avec différents cations métalliques via des modes de coordination flexibles et versatiles [51–53]. Comparé aux autres pyridinedicarboxylates, l'isocinchoméronate semble pouvoir se coordiner facilement aux cations métalliques pour former des structures infinies, car ses groupements carboxylates placés à 180° peuvent conduire à des charpentes ouvertes et plus stables [54].

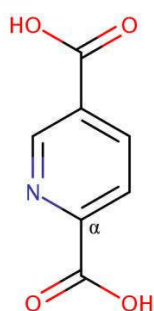


Figure I-14: Acide 2,5-Pyridinedicarboxylique

Il est aussi utilisé en tant que chromophore dans la mise au point des matériaux luminescents puisqu'il représente un bon candidat pour l'induction de l'effet d'antenne et le transfert de l'énergie absorbée vers les centres métalliques, améliorant ainsi les propriétés photoluminescentes des matériaux [55]. Malgré le bon nombre de polymères de coordination hétérométalliques avec ce ligand, seulement deux articles ont été rapportés à ce jour dans la littérature avec l'oxalate comme co-ligand et tous deux synthétisés par voie hydrothermale [45,56].

L'acide dipicolinique (acide 2,6-Pyridinedicarboxylique) est un assembleur considérablement utilisé dans la chimie de coordination et la chimie supramoléculaire [57–59]. Il est connu pour la formation de polymères de coordination très stables avec divers ions métalliques [60–63]. Sa structure cristalline a été pour la première fois résolue par Takusagawa et ses collaborateurs [64] en 1973.



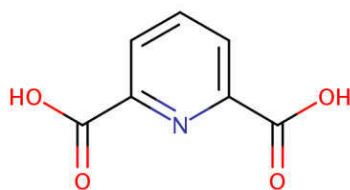


Figure I-15: Acide 2,6-Pyridinedicarboxylique

Depuis sa découverte dans un système biologique par Udo au Japon en 1936 [65], sa chimie de coordination n'a cessé d'être sujet d'investigation. L'intérêt croissant porté aux polymères de coordination construits à partir de cet assembleur est lié à sa capacité à former des matériaux multifonctionnels présentant des structures originales et des propriétés optiques, magnétiques ou catalytiques remarquables [66–69]. Le dipicolinate reste encore le ligand pyridinedicarboxylate le plus utilisé en chimie de coordination à cause de sa facilité à former des composés de coordination mixte très stables. Toutefois, il est beaucoup plus susceptible de former des entités discrètes hétérométalliques que des polymères de coordination hétérométallique [60], [70–73].

Les données cristallographiques de l'acide cinchoméronique (acide 3,4-pyridinedicarboxylique) ont pour la première fois été rapportées en 1963 par Griffiths [74] et sa structure complète a été plus tard publiée par Takusagawa et ses collaborateurs en 1973 [75]. Toutefois, il a été montré en 2007 par Braga et ses collaborateurs [76] puis en 2008 par Evans et ses collaborateurs [77] qu'il existait bien sous forme de deux polymorphes.

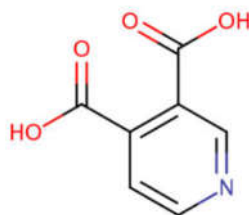


Figure I-16: Acide 2,3-Pyridinedicarboxylique

Le cinchoméronate est un ligand asymétrique et ne formant pas de cycles chélates comme ses isomères de position  $\alpha$ -substitué, cependant il possède un système conjugué d'électrons de type  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$  et plusieurs sites de coordination lui permettant d'être un bon candidat chromophore pour la construction de matériaux luminescents efficaces avec les ions lanthanides trivalents [78]. Les polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* avec cet assembleur sont rares, à ce jour seul le système mixte Ln-Cu obtenus avec le 3,4-pyridinedicarboxylate a été rapportée par le groupe de Liu en 2015 [79].

L'acide dinicotinique (acide 3,5-Pyridinedicarboxylique) est un assembleur très favorable pour l'élaboration de nouvelles architectures supramoléculaires avec les ions métalliques à travers divers mode de coordination [80–84]. Tout comme l'acide dipicolinique, sa structure cristalline a été déterminée pour la première fois par Takusagawa et ses collaborateurs en 1973 [85].

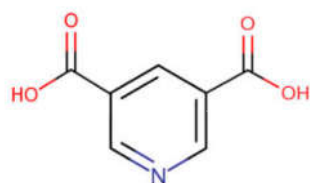


Figure I-17: Acide 3,5-Pyridinedicarboxylique

La chimie versatile de ce ligand fait de lui sans doute un candidat idéal pour la formation de matériaux multifonctionnels. Cet assembleur organique en forme de V est réputé pour sa capacité à pouvoir coordiner à la fois les lanthanides et les métaux de transition pour la construction de polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* [56], [86–90]. Avec sa nature symétrique, il conduit très souvent à la formation de structures poreuses de haute dimensionnalité [86,91]. C'est aussi un ligand à faible encombrement stérique comparé à ses isomères de position et cela lui offre une grande possibilité de former des structures cristallines à l'état solide avec d'excellentes propriétés physicochimiques [83]. Malgré toutes ces caractéristiques remarquables à ce jour uniquement le sulfate a été utilisé comme co-ligand dans l'élaboration des polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* et tous synthétisés par la méthode hydrothermale [87,88,92].

A l'issue de cette bibliographie, il apparait que :

- ✚ La quasi-totalité des polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* avec les ligands pyridinedicarboxylates sont synthétisés par les méthodes hydro(solvo)thermales.
- ✚ Les systèmes mixtes Ln-Cu sont les plus étudiés avec ces assembleurs organiques.
- ✚ Peu de polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* ont été mis au point en utilisant des co-ligands permettant de réduire les molécules de solvants rendant les cristaux plus fragiles.
- ✚ Jamais dans la littérature il n'a été rapporté une étude de pseudopolymorphe sur ces composés mixtes avec l'utilisation d'un co-ligand. Les seuls composés de coordination obtenus à partir d'un assembleur pyridinedicarboxylate et d'un co-ligand sont soit des

isomorphes de complexes de coordination hétérométalliques soit des isomorphes de polymères de coordination hétérométalliques [42,60,70], [92–94].

Il apparaît donc clairement qu'en dépit des travaux réalisés sur ces systèmes mixtes, leur étude demeure encore extrêmement prometteuse. Ainsi, l'utilisation du dinicotinate comme ligand de base et l'oxalate comme co-ligand nous est apparu très intéressant pour la mise au point de nouveaux polymères de coordination hétérométalliques. En effet, nous pensions que le caractère symétrique du dinicotinate pouvait favoriser la formation de structures stables et originales avec les lanthanides trivalents et les métaux de transition. Par ailleurs nous avons vu précédemment que de nombreux polymères de coordination avec le dinicotinate ont été rapportés, dont la plupart sont des polymères de coordination monométallique à base de lanthanides ou de métaux de transition. Contrairement à un grand nombre de polymères de coordination hétérométallique ne contenant que le dinicotinate comme ligand de base, l'étude de la conception et l'influence de co-ligand sur la structure et les propriétés de ces systèmes mixtes est encore à ce jour inexplorée.

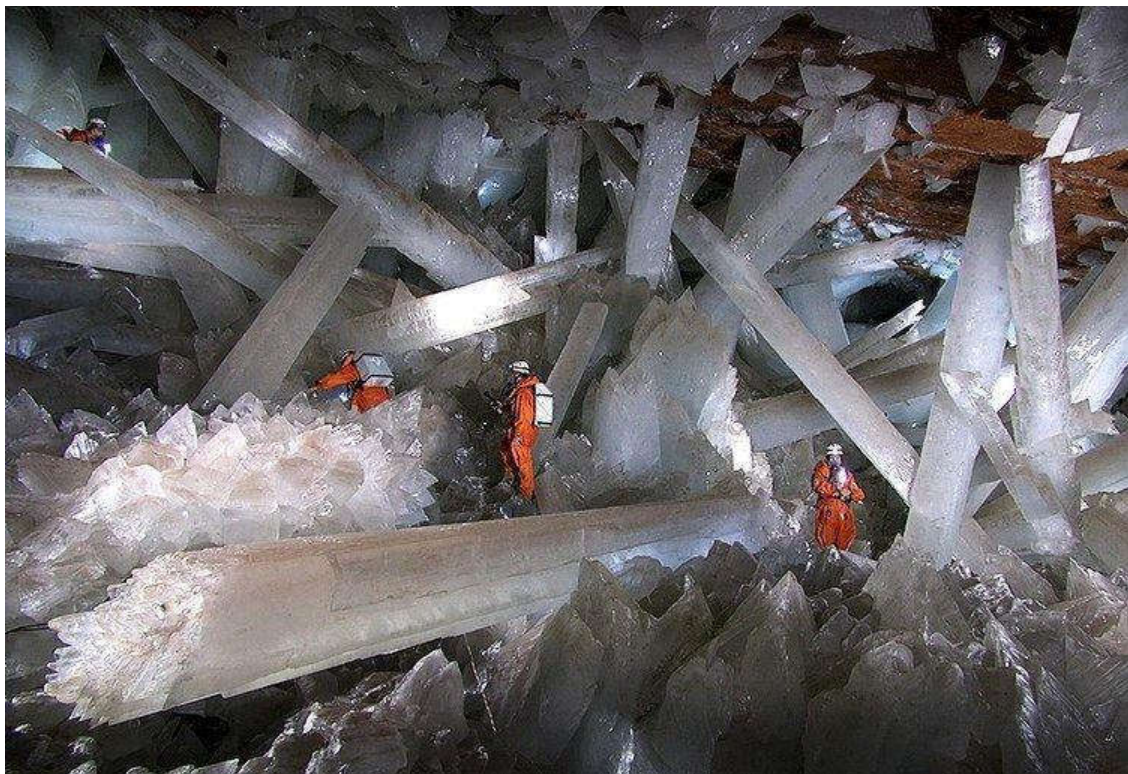
## **II. Cristallogenèse**

La synthèse, le processus d'élaboration des composés, est au cœur de la chimie. Chaque nouveau composé présente des défis non seulement dans sa synthèse et sa caractérisation, mais encore dans la prédiction de sa réactivité et de ses applications potentielles. Alors que la synthèse orientée vers la formation d'un produit organique spécifique est un aspect bien maîtrisé en chimie, les défis pour le chimiste organo-métallique sont plus complexes et la chimie de coordination de tels composés demeure encore à un stade relativement moins avancé. Néanmoins, un certain nombre de stratégies claires pour leur élaboration existent, dont nous allons présenter les différents aspects. Dans cette deuxième partie, nous allons nous intéresser à deux grandes approches de synthèses pour l'élaboration des polymères de coordination. Mais avant de se pencher en détail sur la synthèse, il est utile de donner un bref rappel sur les cristaux et la cristallogenèse en solution.

### **II.1. Introduction**

Un cristal est un matériau solide dont les atomes, les ions ou les molécules le constituant sont assemblés de manière régulière et s'étendent dans les trois dimensions de l'espace. L'étude scientifique des cristaux concernant leur formation, leur morphologie, leur structure, leurs propriétés et leur classification est appelée "cristallographie". La formation des cristaux est connue sous le nom de "Cristallogenèse ou croissance cristalline" et le processus de leur formation (cristallisation) se produit naturellement dans la croûte terrestre, au bord de la mer ou artificiellement dans un laboratoire. La nature fait pousser une variété de cristaux, tels que les flocons de neige, le sel de cuisine, les pérovskites, les grenats, le spinelle, le diamant ou encore les cristaux de gypse comme ceux que l'on trouve dans les mines de Naïca dans l'État de Chihuahua, au Mexique (Figure I-18). Les cristaux ont longtemps fasciné l'Homme à cause de leur transparence, leur couleur et de leur belle forme géométrique captivantes. Toutefois, on s'est rendu compte de leurs applications dans le domaine des sciences et technologies qu'assez récemment. Bien que l'étude systématique de la cristallogenèse n'ait commencée qu'au début du 20<sup>ième</sup> siècle avec le concept d'équilibre des phases de Gibbs basé sur des approches thermodynamiques, l'Homme a pratiqué la croissance cristalline sous forme de cristallisation de sel et de sucre depuis bien avant 1500 A.C [95]. Ainsi la cristallogenèse peut être considérée comme une activité très ancienne. Cependant, l'approche scientifique au domaine n'a débuté qu'au 17<sup>ième</sup> siècle avec Kepler et l'anatomiste Danois Nicolous Steno [96]. Depuis lors, le domaine s'est progressivement développé avec d'imminents scientifiques tels que Verneuil, Nernst, Spezia, Sauver, Pintsch, Czochralski, Volmer, Bridgman, Kossel, Stockbarger, Pfann

[97]. La cristallogénèse est un domaine interdisciplinaire, qui intéresse les Physiciens, les Chimistes, les Minéralogistes, les Biologistes, les Mathématiciens, les Cristallographes et probablement beaucoup d'autres. La structure cristalline des cristaux leur confère des propriétés physiques et chimiques remarquables qui ont aujourd'hui transformées l'industrie électronique et ont créés des conditions favorables à l'introduction de nouvelles technologies au profil de nos sociétés modernes. Cependant, les cristaux ne sont jamais parfaits principalement à cause de la présence de différentes sortes de désordres locaux. D'où l'objectif ultime de la croissance cristalline, la synthèse de monocristaux de bonne qualité afin de les caractériser et notamment comprendre leur relations structures-propriétés. L'objet de cette partie est de faire l'état d'art sur les différentes techniques de croissance cristalline de polymères de coordination, plus particulièrement la méthode de synthèse par diffusion lente en milieu gel. Une première section sera donc consacrée à un aperçu général sur l'aspect théorique de la croissance cristalline en se focalisant sur la cristallogénèse en solution. Dans la seconde, nous ferons un rappel sur la cristallogénèse par voie hydro(solvo)thermale et la méthode par voie gel. On s'intéressera essentiellement à un gel physique de biopolymère obtenu à partir d'une certaine espèce d'algues rouge et connu sous le nom de gel agar-agar.



*Figure I-18: Cristaux naturels de gypse dans les mines de Naïca dans l'Etat de Chihuahua au Mexique (<https://alchetron.com/Naica-Mine>)*

## II.2. Aspect théorique

La cristallogenèse est un processus d'obtention d'une nouvelle phase solide ordonnée (cristal) à partir d'une phase mère désordonnée solide, liquide ou gazeuse. Dépendant de la phase à partir de laquelle les cristaux sont obtenus, plusieurs techniques de cristallogenèse sont utilisées. Ces techniques sont bien documentées dans la littérature et sont réparties en quatre catégories [98–101]: la croissance en phase gazeuse, la croissance en phase fondue, la croissance en phase solide et la croissance en solution. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la technique de croissance par diffusion lente en milieu gel qui est une méthode de cristallogenèse en solution à basse température. La cristallogenèse en solution est une transition de phases définie par le passage d'une phase liquide à deux phases : l'une liquide et l'autre solide. C'est la technique de cristallisation la plus ancienne et la plus répandue. Ses avantages sont surtout le contrôle qu'elle donne sur la température de croissance, la simplicité des équipements utilisés, la taille et la qualité des cristaux obtenus. Généralement, il est possible de séparer cette méthode en fonction de la température [102]:

- Croissance en solution à basse température
  - ✚ Croissance par évaporation lente
  - ✚ Croissance par refroidissement lent
  - ✚ Croissance par diffusion lente en milieu gel
- Croissance en solution à haute température
  - ✚ Croissance par reflux
  - ✚ Croissance par voie hydrothermale
  - ✚ Croissance par voie solvothermale

### II.2.1. La théorie classique de nucléation

Gibbs a été le premier [99] à considérer que la formation d'une nouvelle phase cristalline nécessite au préalable l'apparition de petits germes (ou *clusters* en anglais) dans le volume de la phase (*vapeur*, *fondue* ou *solution*) ambiante sursaturée. Pour lui ces germes (ou *nucléi*) sont des petits complexes d'atomes, d'ions ou de molécules qui ont les mêmes propriétés que la phase mère initiale. Cette approche permettant la description de la formation de nouvelles phases en se basant sur des petites particules et connue comme la théorie classique de nucléation a été introduite par Gibbs, puis développée par d'autres chercheurs tels que Volmer, Farkas, Becker etc. Cependant, une autre théorie plus récente a été élaborée pour l'explication du phénomène de nucléation. C'est la théorie appelée la « nucléation en plusieurs étapes » ou MNT

(*multistep nucleation theory*) développée par Wolde et Frenkel pour les molécules de taille beaucoup plus importante comme les protéines [103,105,106]. Vu qu'il existe assez d'ouvrages décrivant ce phénomène, dans ce chapitre nous ne présenterons que les grandes lignes de la nucléation classique dans le cadre d'une transition de phase liquide-solide.

## **II.2.2. Solution**

### **a) Solubilité**

Par définition, une solution est un mélange homogène de deux ou de plusieurs substances; elle peut-être gazeuse, liquide ou solide et ses composants sont généralement désignés comme soluté et solvant [106]. Nous nous intéressons aux solutions dont le solvant est un liquide et le soluté un solide. Le solvant étant très souvent en quantité supérieur au soluté. La composition d'une solution est exprimée de plusieurs manières et la quantité de soluté présente dans une solution est généralement donnée en masse de soluté par unité de solvant. La solubilité est par conséquent définie comme étant la quantité de soluté qui peut être dissoute dans un solvant et est fonction de la température suivant la Loi de Van't Hoff.

$$\ln(X_0) = -\frac{\Delta H_{diss}}{k_B T} + \left[ \frac{\Delta S_{diss}}{k_B} - \ln(\gamma) \right]$$

où  $X_0$  est la limite de solubilité exprimée en fraction molaire,  $T$  la température,  $\Delta H_{diss}$  et  $\Delta S_{diss}$  l'enthalpie et l'entropie de dissolution,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $\gamma$  le coefficient d'activité du soluté. La solubilité d'un soluté dans un solvant donné a une influence considérable sur le choix de la méthode de synthèse.

### **b) Solvant**

Le choix du bon solvant pour la croissance cristalline d'un matériau donné n'est pas toujours facile. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte et quelques compromis doivent aussi être faits. Idéalement, parlant, un solvant requiert les caractéristiques suivantes :

1. Faiblement volatile
2. Non toxique
3. Non corrosif
4. Non inflammable
5. Prix abordable
6. Stable sous toutes conditions opératoires possibles
7. Soluble à 60%

## 8. Adapté au soluté

Probablement un tel solvant ne pourrait être trouvé. Très souvent, il est préférable d'avoir un solvant dans lequel le soluté est soluble de 10 à 60%. Se méfier de tous solvants dont la nature chimique est très proche de celui du soluté car cela pourrait rendre la cristallisation difficile. Par expérience, il est connu qu'aucun solvant n'est aussi généralement utilisé pour la croissance cristalline en solution que l'eau. L'eau est un solvant aux propriétés chimiques et physiques remarquables, on peut citer entre autres, sa grande constante diélectrique, sa haute stabilité, sa faible viscosité et surtout son abondance à l'état pur. Cependant, il existe aussi beaucoup d'autres liquides organiques pouvant jouer le rôle de solvant dans la croissance cristalline. Les plus importants et fréquemment utilisés sont : l'acide acétique et ses esters, les alcools faibles, l'acétone, les éthers, le benzène, le toluène, le xylène etc... Il est à noter que parfois le mélange de deux ou plusieurs solvants est plus bénéfique pour le processus de cristallisation que l'utilisation d'un seul solvant dans la synthèse. Quelques exemples de mélanges de solvants binaires communément utilisés : Eau-alcools, alcool-cétones, alcool-éthers, alcool-CCl<sub>4</sub>, alcool-CHCl<sub>3</sub>, alcool-benzène, toluène-xylène, benzène-hexane et hexane-trichloréthylène.

### *c) Additifs*

Les additifs sont des impuretés pouvant être utilisées dans la synthèse des matériaux cristallins pour un but très précis. Ce but peut être une modification de la forme du cristal, ou encore un contrôle de sa taille. Toute présence d'additifs ou d'impuretés même en petites quantités dans un milieu réactionnel peut avoir une grande influence sur la cinétique de cristallisation du composé en question. Un additif peut avoir à la fois la capacité d'affecter l'activité des molécules cristallisantes du soluté et aussi d'interférer avec le processus de croissance à travers une adsorption sur une surface en pleine croissance. Les additifs ayant une similarité structurale avec les molécules cristallisantes du soluté communément appelés « *tailor-made-additives* » en anglais offrent un moyen de modifier sélectivement la morphologie du cristal. D'autres cependant peuvent accélérer la croissance, la ralentir ou encore la supprimer complètement. Il est toutefois important de noter que l'action d'un additif peut aussi être modifiée par les conditions de croissance telle que la sursaturation ou la température. Un additif qui a le pouvoir de supprimer complètement la croissance à basse sursaturation perd parfois cette capacité à haute sursaturation [107].



### II.1.1. Sursaturation

Le processus de cristallisation en solution est principalement constitué de deux étapes essentielles : à savoir la nucléation et la croissance. Généralement tous les processus de cristallisation en solution partent d'une solution sursaturée. La sursaturation est donc la force motrice de la nucléation et de la croissance [108] et c'est sous son l'influence que de nouveaux cristaux se forment et poussent. Dans le cas d'une solution non électrolytique le degré de sursaturation ou rapport de sursaturation est défini comme :

$$\beta(t) = \frac{C(t)}{C_s(t)}$$

Où  $C(t)$  est la concentration du soluté dans la solution de la phase mère et  $C_s(t)$  la concentration à la saturation ou la solubilité. Ceci est bien illustré sur la figure I-19 pour une expérience typique de cristallisation par refroidissement lent montrant la courbe de solubilité et les différents domaines de saturation de la solution. Trois zones peuvent alors être définies : les zones sous saturée, métastable et labile. Dans la zone sous saturée ou stable, la solution est sous saturée et la concentration du soluté est inférieure à la solubilité ( $\beta < 1$ ) donc tous les cristaux sont dissous dans le solvant. Dans la zone métastable, la solution est sursaturée donc thermodynamiquement non stable, la concentration du soluté est supérieure à la solubilité ( $\beta < 1$ ), les cristaux commencent alors à apparaître lentement et pousser dans la solution mère.

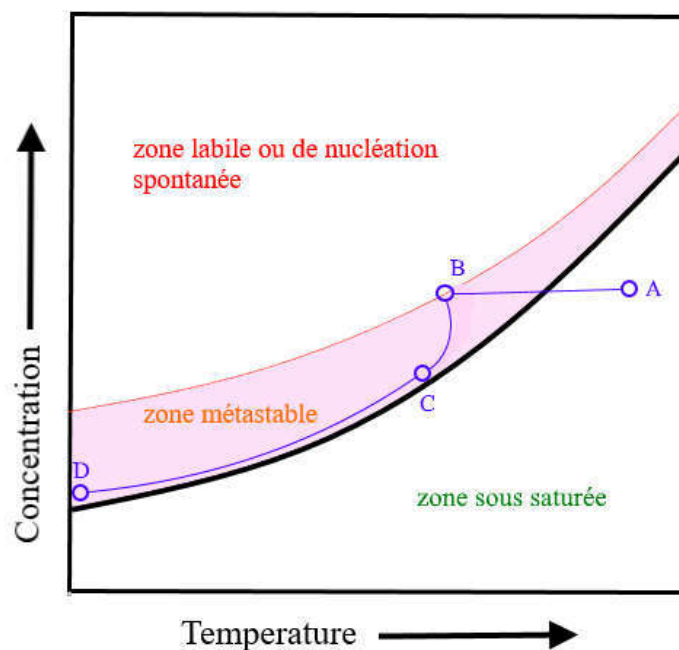


Figure I-19: Schéma de la cristallisation par refroidissement lent

Après dissolution des espèces chimiques dans un solvant, la solution doit être sursaturée pour que le phénomène de la cristallisation se produise. Une solution sursaturée est thermodynamiquement instable, la nucléation et la croissance permettent de ramener le système à l'équilibre. La sursaturation est la différence des potentiels chimiques d'une molécule en solution dans les phases mères sursaturées ( $\mu$ ) et saturées ( $\mu_s$ ) respectivement :

$$\Delta\mu = \mu - \mu_s = k_B T \ln \beta$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann  $T$  la température et  $\beta$  le rapport de sursaturation.

### ***II.2.3. Nucléation***

Il est bien connu dans le règne animal et végétal qu'avant de grandir ou de pousser il faut tout d'abord naître. Le même principe s'applique en cristallogénèse. La nucléation c'est l'étape qui donne naissance aux germes qui formeront les futurs cristaux. Dans une solution sursaturée, la phase solide se forme plus ou moins rapidement dépendamment des conditions de croissance : la température, la concentration ou le milieu de croissance (conditions physiques ou chimiques). On distingue trois types de nucléation : une nucléation primaire homogène, une nucléation primaire hétérogène, et une nucléation secondaire. La nucléation primaire est dite homogène lorsque la formation de germes dans le volume de la solution est dépourvue de cristaux de la phase à faire apparaître. Elle est dite hétérogène lorsque la formation de germes se fait sur un support étranger (parois, impuretés...). La nucléation secondaire, c'est l'apparition de germes à partir des cristaux de soluté déjà présents dans la solution.

Pour une nucléation homogène, quand la sursaturation est atteinte, les molécules des différentes espèces dissoutes peuvent diffuser aléatoirement dans le milieu réactionnel. Certains ions ou molécules (ligand/métal) qui ont une certaine affinité l'un par rapport à l'autre finissent par se rencontrer pour former des embryons de quelques molécules aussi appelés germes, ce processus est connu sous le nom de fluctuations locales de concentration [109]. Ces germes d'après la théorie classique de nucléation, sont formés par un mécanisme d'agrégation par addition d'une molécule à la fois. Selon l'affinité des ions, à un germe contenant déjà  $n$  molécules peut s'ajouter une molécule pour passer au germe  $n+1$  ou se détacher une et revenir au germe  $n-1$  [110]. A partir d'une certaine taille critique les forces intermoléculaires au sein des germes vont prévaloir au détriment des forces des particules les plus proches autour d'elles dans la solution et donc le germe devient stable, on l'appelle nucléus.

Ce processus de nucléation met en jeu une certaine énergie  $\Delta G$  appelée énergie libre d'activation de germination donnée par [95]:

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_g} \Delta\mu + 4\pi r^2 \sigma$$

$4\pi r^3/3v_g$  : le nombre de molécules dans le germe

$r$  le rayon du germe ( $m$ )

$v_g$  le volume d'une molécule ( $m^3$ )

$\Delta\mu = \mu_s - \mu_g$  ou  $\Delta\mu = k_B T \ln(S)$  est la sursaturation

$4\pi r^2$  l'aire du germe ( $m^2$ )

$\sigma$  la tension interfaciale de l'interface cristal/solution ( $J/m$ )

$$\Delta G = -\frac{4\pi r^3}{3v_g} k_B T \ln(S) + 4\pi r^2 \sigma$$

$$\Delta G = \Delta G_v - \Delta G_s$$

Ainsi la formation d'un germe dans la solution met en jeu deux énergies antagonistes. L'énergie pour la transition de phase liquide/solide ( $\Delta G_v$ ), terme volumique négatif dû à l'énergie fournie au système à travers  $\Delta\mu$  et l'énergie pour la formation de l'interface solide/liquide ( $\Delta G_s$ ), terme positif dû à l'énergie de croissance de l'interface.

On appelle germe critique, le germe dont le rayon donne l'énergie libre d'activation de germination maximale, soit pour  $\partial\Delta G / \partial r = 0$ , on obtient, ainsi, l'équation de Gibbs-Thomson-Freundlich qui donne l'expression du rayon du germe critique  $r^*$  :

$$r^* = \frac{2v_g \sigma}{k_B T \ln(S)}$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de l'énergie d'activation de germination, on obtient :

$$\Delta G^* = \frac{16\pi v_g^2 \sigma^3}{3k_B^2 T^2 (\ln S)^2}$$

Cette énergie d'activation de germination est un maximum donc le germe critique représente le nucleus à partir duquel la croissance peut avoir lieu. Si d'autres molécules du soluté continuent de s'ajouter à ce noyau ( $r > r^*$ ) alors le cristal va croître et si dans le cas contraire des molécules s'en retirent ( $r < r^*$ ) le cristal se dissout.

La vitesse de nucléation peut ainsi donc être calculée en utilisant une équation de type Arrhénius.

$$J = J_0 e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}}$$

Et si nous prenons ici  $\Delta G$  comme étant  $\Delta G^*$  alors l'équation devient :

$$J = J_0 e^{-\frac{16\pi v_g^2 \sigma^3}{3k_B T^3 (\ln S)^2}}$$

Il est clair à partir de cette équation que la vitesse de nucléation est une fonction de la sursaturation, la température et l'énergie de surface. La vitesse de nucléation augmente avec la sursaturation et la température. Cependant elle diminue avec l'augmentation de l'énergie de surface.

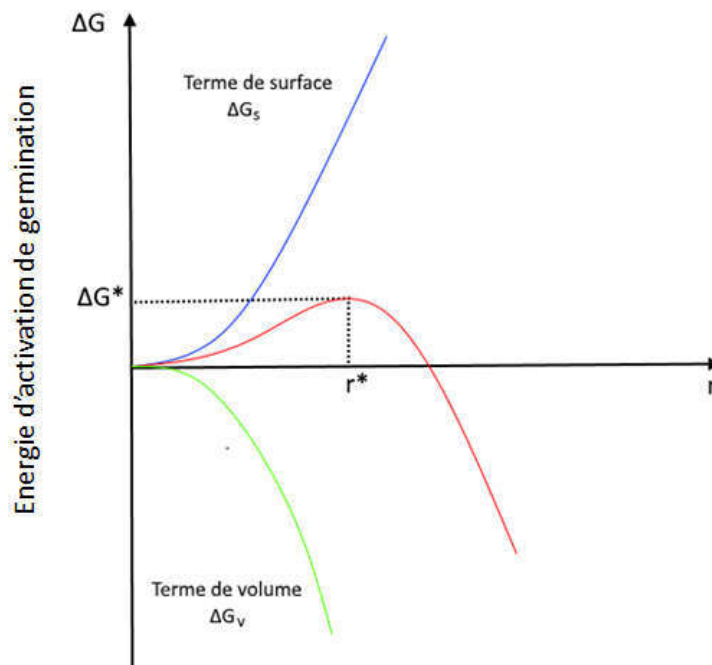


Figure I-20: Energie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe ( $r$ )

Ainsi l'énergie libre d'activation de la nucléation ou germination  $\Delta G^*$  peut-être tracée en fonction du rayon du germe  $r$  (Figure I-20).

#### **II.2.4. Croissance**

Les molécules des solutés ne s'unissent pas d'un seul coup pour passer d'un liquide à un cristal. Au contraire, des germes distribués dans le milieu réactionnel s'agglomèrent par nucléation et croissent par le processus de transport et le processus de cinétique de l'interface pour former le cristal (Figure I-21). Ces deux processus sont séquentiellement connectés et le processus le plus lent gouverne la vitesse de croissance et la morphologie du cristal. La croissance c'est donc le processus à travers lequel les noyaux atteignent une taille macroscopique pour donner un cristal.

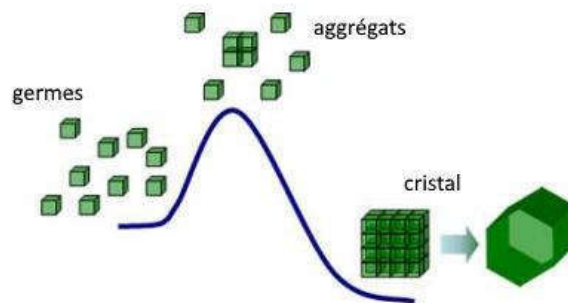


Figure I-21: Schéma de la nucléation et la croissance

La cristallisation est un processus spatialement discontinu et se produit uniquement dans certains endroits du système de cristallisation, autrement dit au niveau des interfaces. De ce fait les atomes ou les molécules doivent se déplacer de leurs positions dans la phase mère liquide jusqu'à l'interface. Ces effets sont appelés effets de transport et requièrent un processus de diffusion de la matière. Le processus de la cinétique de l'interface, quant à lui, est le mécanisme d'intégration des molécules au sein du réseau cristallin c'est-à-dire comment ces molécules, à partir de leurs positions dans la solution sont intégrées et arrangées à leurs places relativement permanentes sur la surface du cristal. Pour ce processus, il existe actuellement dans la littérature plusieurs théories décrivant ce qui se passe sur l'interface et toutes peuvent être réparties en trois catégories: la théorie macroscopique, la théorie atomique et la théorie électronique. Nous ne nous consacrerons ici qu'à la théorie atomique développée par Hartman et Perdok [111]. Cette théorie présente un modèle atomique de la structure de l'interface ou surface, avec une assomption de l'existence de certains types de forces entre les atomes. Tous les calculs utilisés dans ce model sont basés sur la mécanique classique. Plusieurs modèles atomiques ont été proposés pour cette théorie [112,113], on peut citer entre autres : le model de rugosité atomique de l'interface, le model de calcul de l'énergie libre de surface, le model de Kossel, le model de

Stranski et Kaischew, le model de Frank et la théorie des chaînes de liaison périodiques ou PBC (*Periodic Bond Chain*) de Hartman et Perdok.

D'après la théorie des chaînes de liaison périodiques [114], la croissance cristalline est un résultat de formation consécutive de liaisons fortes entre les unités de croissance (atomes, ions, ions complexes ou molécules). Une PBC est donc une chaîne non interrompue de liaisons fortes se répétant périodiquement dans le cristal. Une croissance selon un mécanisme bidimensionnel est possible s'il y a des chaînes non interrompues de liaisons fortes entre les unités de croissance dans au moins deux directions différentes dans la couche de croissance. Ceci conduit à la définition de trois sortes de faces en fonction des énergies d'interaction entre les particules cristallisantes : les faces planes (Face F, « flat ») d'au moins deux directions de liaisons fortes entre les atomes, les marches régulières (Face S, « stepped ») d'une direction de liaisons fortes entre les atomes et les faces irrégulières (Face K, « kinked ») ne contenant aucune direction de liaison fortes (Figure I-22). Les faces K se forment assez rapidement suivis des faces S et les faces F. Le faciès d'un cristal est dominé par les faces dont la vitesse de croissance est la plus lente. Les faces F seront donc plus représentées sur les cristaux. Cette théorie a été beaucoup utilisée pour la formation de la structure cristalline de composés comme le diamant, le NaCl, la blende et la wurtzite.

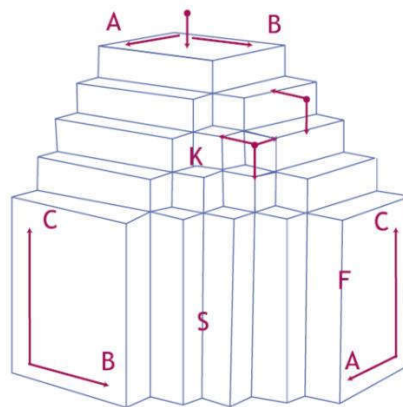


Figure I-22: Cristal hypothétique avec trois vecteurs P.B.C : Tous  $\vec{A}[100]$ ,  $\vec{B}[010]$  et  $\vec{C}[001]$ . La figure montre les faces F (100), (010) et (001) ; les faces S (110), (101) et (101), (011) ; et la face K (111).

Toutes les théories présentées jusqu'ici sont essentiellement basées sur la croissance de cristaux atomiques et ioniques, pour ce qui est de la croissance des cristaux moléculaires, une question naturelle se pose: comment est-ce que les cristaux de polymères de coordination se forment? En chimie de coordination, quand on parle de cristaux moléculaires on fait généralement référence aux cristaux dans lesquels les molécules constituantes restent individualisées et la

cohésion entre elles est assurée par des forces de Van der Waals ou par des liaisons hydrogènes (composés discrets). Et quand on dit polymères de coordination, on peut distinguer des réseaux tri, bi ou unidimensionnels. Alors pour la croissance de ces composés de coordination nous allons présenter d'abord le principe d'empilement compact (*The principle of close packing*) développé par le cristallographe Russe A.I. Kitaigorodskii vers les années 1950 pour expliquer l'empilement des cristaux moléculaires [115]. Ensuite nous allons montrer l'hypothèse proposée par Su et ses collaborateurs pour essayer de répondre à la question comment les cristaux de polymères de coordination se forment en solution [116].

Pour la croissance de matériaux cristallins de composés de coordination, les entités chimiques présentes dans la solution sont généralement: les ligands organiques, les cations métalliques, les molécules de solvant et les contre ions. Dans une solution sursaturée les cations métalliques et les ligands réagissent pour former des monomères ou dimères selon le milieu réactionnel et la nature des molécules. Ces briques moléculaires nouvellement formées sont dites unité de croissance (Figure I-23).

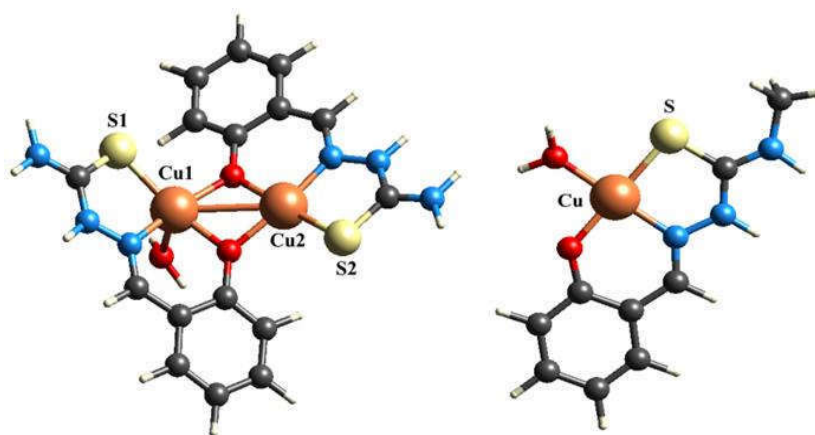


Figure I-23: Unités de croissance (monomères et dimères)

La propriété fondamentale qui régit la formation d'un cristal par les atomes, les ions ou les molécules d'après la théorie d'empilement compact c'est la symétrie [115]. Les unités de croissance (molécules organiques, monomères ou dimères) ont tendance à former un empilement cristallin de sorte à remplir les espaces le plus efficacement possible. A travers les interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogènes, les forces de Van der Waals, les interactions  $\pi$ - $\pi$  etc., ces motifs s'arrangent entre eux pour donner un empilement compact. La compacité maximale est obtenue par une symétrie locale (ordre à courte distance) et cet arrangement local est ensuite propagé par translation périodique suivant les trois axes cristallographiques (ordre à grande distance) pour engendrer le cristal.

Revenons maintenant à notre question précédente. Malgré l'intérêt croissant porté aux polymères de coordination en raison de leurs diverses applications potentielles, la compréhension de leur croissance en solution reste encore de nos jours un aspect assez complexe et fondamental. Depuis quelques années deux groupes de chercheurs ont observé que les solutions à partir desquelles les cristaux de polymères de coordination poussent contiennent parfois des anneaux de coordination bien définis, ou cages, plutôt que des polymères [117]. Des lors, l'idée de la possibilité d'un mécanisme de formation de structures étendues à partir de structures discrètes grâce à une polymérisation par ouverture de cycle (ROP *Ring opening polymerization*) a commencé à voir le jour [118–120]. C'est une forme de polymérisation en chaîne durant laquelle un monomère cyclique conduit à une unité de monomères acycliques. C'est un processus bien connu dans la fabrication des polymères organiques [121]. Dans le processus de cristallisation en solution, (Su et ses collaborateurs) il y a d'abord formation de cristaux de structure discrète qui, spontanément, polymérisent à travers une ROP et donnent finalement la structure étendue [116]. Toutefois, il est à noter que du fait de la grande variété des cations métalliques et des ligands organiques qui peuvent former des polymères de coordination, il est peu probable qu'il existe un seul mécanisme pour décrire la formation de tous ces matériaux. A cause de leur insolubilité dans les solvants et de la difficulté à déterminer leur degré de polymérisation en solution leur mécanisme de croissance reste encore énigmatique à nos jours.

En résumé, les processus de nucléation et de croissance cristalline ne sont possibles en solution que si la solution est sursaturée. Les caractéristiques (taille, morphologie, structure) du produit final sont par conséquent conditionnées par la cinétique de cristallisation elle-même définie par les processus de diffusion et d'incorporation des unités de croissance dans le réseau cristallin. Plusieurs méthodes étant utilisées pour l'élaboration des matériaux cristallins, nous allons voir dans les sections suivantes deux méthodes de synthèse très utilisées dans la cristallogénèse des polymères de coordination : la synthèse par voies hydro(solvo)thermales et la synthèse par diffusion lente en milieu gel.

## **II.3. Méthodes de croissance**

### **II.3.1. Méthode hydro(solvo)thermale**

La cristallogénèse par voie hydro(solvo)thermale est de loin la technique de synthèse la plus utilisée pour l'élaboration des polymères de coordination hétérométalliques. Elle a également



joué un rôle majeur dans le développement du domaine de la chimie du solide d'un grand nombre de classes de composés [122].

### a) Définition

La technique de synthèse par voie hydro(solvo)thermale peut être considérée comme une synthèse par réaction chimique de substances en présence d'un solvant (aqueux = hydro ou non aqueux = solvo) dans une enceinte close à une température plus élevée que la température d'ébullition du solvant et par conséquent à une pression supérieure à la pression ambiante [123,124]. Il n'est pas nécessaire que la température soit proche du point supercritique, même à quelques degrés au-dessus du point d'ébullition, la solubilité, la mobilité et la réactivité des espèces changent considérablement et favorisent des réactions qui, autrement, ne pourraient se produire (Figure I-24).

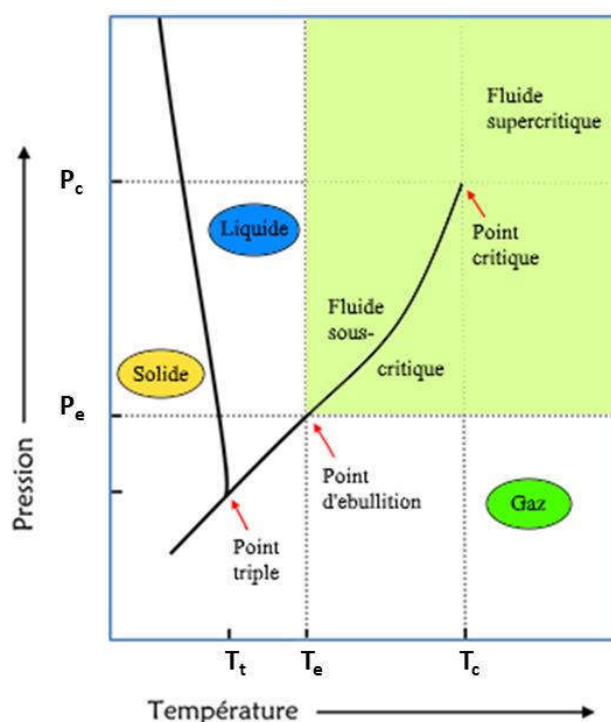


Figure I-24: Diagramme schématisé des phases de l'eau montrant les zones importantes dans le procédé hydrothermal.

Dans ces conditions relativement douces, les particules cristallisantes peuvent s'autoorganiser en blocs moléculaires intacts de différentes topologies tels que des chaînes, des anneaux, des nids d'abeilles, dont la dimensionnalité est influencée par le choix d'agents structurants appropriés tels que les cations métalliques et les assembleurs organiques.

### ***b) Procédé d'élaboration***

La méthode hydro(solvo)thermale repose le plus souvent sur le fait d'avoir un fluide à l'état supercritique. Le point critique, représente la limite au-delà de laquelle la transition entre liquide et gaz n'est plus possible. Dans ce régime, l'eau a totalement des propriétés différentes. Pouvoir solubilisant très important, viscosité ( $\epsilon$ ) faible, et produit ionique ( $K_e$ ) élevé entraînant une modification du milieu réactionnel.

La croissance cristalline par voies hydro(solvo)thermales peut se décrire en trois (3) étapes:

1. Mélange initial d'eau (ou autre solvant) + réactifs + catalyseur
2. Chauffage dans un milieu fermé (pression autogène)
3. Réaction de formation d'une nouvelle phase

L'eau est utilisée à des températures plus élevées que la température d'ébullition pour profiter de sa propriété d'agent solubilisant. A l'état sous critique ou supercritique suivant la température et la pression, sa densité ( $\rho$ ) varie largement entraînant une diminution de sa viscosité ( $\eta$ ) et sa constante diélectrique ( $\epsilon$ ). Ces facteurs contrôlent la vitesse de réaction, l'équilibre et la solubilité des oxydes métalliques [125]. L'eau peut agir comme catalyseur dans des conditions de pression et de température élevées. Cependant, dans l'eau plusieurs composés chimiques présentent une faible solubilité, même à température supercritique. Par conséquent, d'autres catalyseurs plus appropriés sont utilisés, tels que des solutions de sels, d'acides ou encore de bases ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCOOH$ ,  $NH_3$ ,  $HF$ ,  $HCl$ ,  $NH_4Cl$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CCl_4$ ,  $CH_3NH_2$ , etc.). Un autre aspect très important dans l'utilisation de certains acides comme minéralisateurs est la réduction des conditions expérimentales de température et de pression. Par exemple, les acides comme le  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HNO_3$ , abaissent la température de croissance à moins de  $300^\circ C$  [126]. Outre l'eau, le N,N-diméthylformamide (DMF) et N,N-diéthylformamide (DEF) sont deux autres solvants très utilisés dans ces procédés de synthèse. En changeant rien que le DMF par le DEF, il est possible de modifier la structure cristalline des composés finaux [127]. Toutefois, dans la majorité de ces synthèses par voies hydro(solvo)thermales, le catalyseur utilisé est très corrosif et peut attaquer le réacteur, ce qui affecte la qualité des cristaux obtenus. Par conséquent, dans la plupart de ces procédés en condition douce (à  $T < 250^\circ C$  et à  $P$  autogène) des autoclaves à base d'acier inoxydable et contenant une chemise en téflon sont utilisés [145] (Figure I-25). Pour des températures encore plus élevées d'autres matériaux à base de cuivre, d'argent, de nickel, de titane, d'or ou de

graphite sont utilisés [143]. L'utilisation d'une enceinte fermée permet de créer une pression autogène.

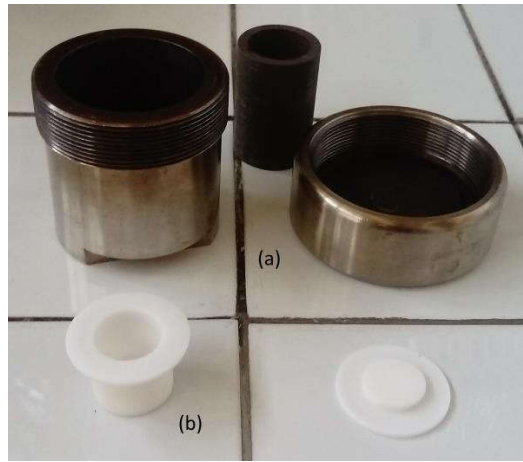


Figure I-25: Schéma d'un réacteur en acier inoxydable (a) et d'une chemise en téflon (b)

Un autre facteur pouvant modifier le milieu réactionnel est l'augmentation de la pression dans l'autoclave due à une augmentation de la température. Ces pressions dépendent du taux de remplissage et de la température. Des grandes pressions aboutissent à des propriétés différentes du milieu conduisant à une solubilité forte des différentes espèces et c'est là la clé de toutes ces réactions hydro(solvo)thermales.

Le mécanisme de formation de la nouvelle phase est basé sur deux phénomènes séquentiels : une réaction de dissolution suivie d'une réaction de ré-précipitation (Figure I-26).

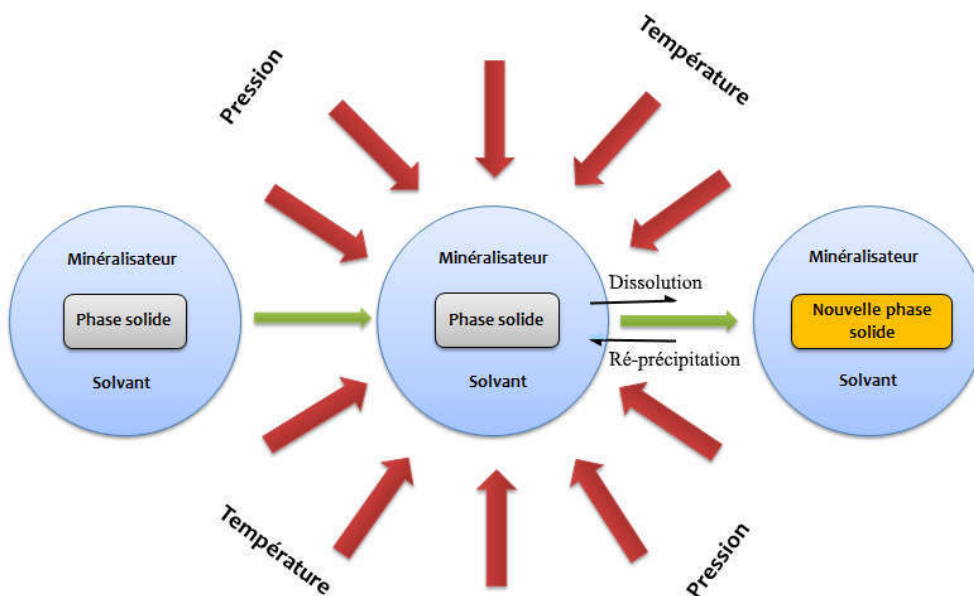


Figure I-26: Mécanisme de formation de la nouvelle phase dans le procédé hydro(solvo)thermal

En fonction des paramètres thermodynamiques ( $T$ ,  $P$ ) il est possible de moduler les propriétés physicochimiques du fluide afin notamment de modifier la réactivité et les phénomènes de dissolution et de ré-précipitation. Donc une modification de la densité ( $\rho$ ) et de la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) du solvant entraîne la variation de la vitesse de réaction et des équilibres entre nucléation et croissance. En jouant sur les paramètres thermodynamiques on peut obtenir soit des monocristaux ou une poudre microcristalline.

Toutes nos synthèses par méthode hydrothermale ont été réalisées dans le laboratoire CRM2 de l'Université de Lorraine. Elles ont été effectuées dans des réacteurs en acier inoxydable (résistance à la pression) garnis d'une chemise en Téflon assurant une résistance à l'agression des réactifs chimiques.

- ✚ Par construction, ces réacteurs ont une température maximale d'utilisation de 250°C qu'il ne faut jamais dépasser.
- ✚ Ils ont une capacité maximale d'environ 10 ml et ne doivent être remplis au maximum qu'aux  $\frac{3}{4}$  (7ml) afin d'éviter toute surpression due à la dilatation de la solution.
- ✚ Après remplissage, les réacteurs doivent être fermés hermétiquement et placés dans un four préchauffé à la température finale de la réaction ( $T < 250^\circ\text{C}$ )
- ✚ A la fin de la réaction et avant leur ouverture, les réacteurs doivent être refroidis sous un filet d'eau froid pendant 15 min.

Bien que cette méthode soit largement utilisée aujourd'hui pour l'élaboration des composés de coordination en général et de polymères de coordination hétérométallique en particulier, elle présente quelques inconvénients [123] :

- ✚ L'utilisation de hautes énergies (technique énergivore)
- ✚ Le besoin d'autoclaves coûteux
- ✚ Les questions de sécurité pendant le processus de réaction
- ✚ L'impossibilité d'observer le processus de réaction généralement ("boîte noire")
- ✚ L'utilisation de solvants toxiques

Donc tout ceci nous a poussé à chercher d'autres méthodes alternatives plus simples, économiques et écologiques pour la mise au point de polymères de coordination hétérométallique 4f-3d. Nous nous sommes alors intéressés à la méthode de synthèse par voie gel avec laquelle nous avons pu identifier un nouveau mode opératoire pour la croissance cristalline de ces composés mixtes 4f-3d.

### ***II.3.2. Méthode gel***

Les gels sont connus depuis longtemps en tant que milieux favorisant la croissance de cristaux de haute qualité. Cette méthode de synthèse est probablement aujourd'hui la technique la plus simple et la plus diversifiée comparée aux autres techniques de croissance cristalline en solution à basse température [129]. En 1896, le chimiste Allemand Robert Edward Liesegang observa pour la première fois une précipitation périodique d'un sel peu soluble dans un gel organique appelé gélatine. Ce phénomène nommé ensuite anneaux de Liesegang n'était rien d'autre qu'un processus de cristallisation en milieu gel [130]. Cette technique va ultérieurement être beaucoup utilisée dans plusieurs milieux gels pour la cristallisation de molécules organiques, inorganiques voir même de macromolécules biologiques. La méthode deviendra très populaire grâce aux travaux pionniers de Henisch, Arora, Patel, Venkateswara, Lefauchaux et Robert [131–134]. Cependant, comparée aujourd'hui aux autres méthodes de croissance en solution telle que la méthode hydro(solvo)thermale pour l'obtention de polymères de coordination cristallins, elle est devenue de moins en moins utilisée [135]. Toutefois, elle représente une technique de synthèse très prometteuse à cause de ses caractéristiques uniques :

- ✚ Le gel est un milieu chimiquement inerte et n'affecte pas la croissance des cristaux en son sein; de plus tous les cristaux sont délicatement maintenus en leur position de formation et de croissance, empêchant ainsi tout effet dû aux impacts liés aux parois du récipient.
- ✚ Le milieu gel empêche les courants de convection et permet ainsi la formation de cristaux dépourvus d'imperfections.
- ✚ Les noyaux sont individuellement distribués dans le milieu gel et tout effet d'interaction entre précipités est considérablement diminué.
- ✚ Grâce à la transparence du gel, les cristaux peuvent être pratiquement observés durant toutes les différentes étapes de croissance.
- ✚ La technique offre un grand contrôle de la diffusion des réactifs en jouant sur le pH, la densité et le vieillissement du gel, donnant ainsi la possibilité d'avoir des cristaux de différentes structures et morphologies.
- ✚ Elle est économique, écologique et très simple comparée aux autres techniques car c'est une méthode peu coûteuse sur le plan énergétique et ne nécessitant pas de matériel sophistiqué tout en permettant l'obtention de cristaux de bonne qualité.

Dépendamment de leurs préparations, leurs avantages ou leurs inconvénients, plusieurs types de gels peuvent être utilisés pour la cristallogenèse. On peut citer entre autres les gels silicates,

l'agar-agar, la gélatine, l'argile de bentonite, le gel de polyacralamide, les gels d'alginate, etc... Parmi ces gels, les plus couramment utilisés en cristallogenèse sont le gel agar-agar et les gels silicates (*TMOS* et *TEOS*) grâce à leur réseaux tridimensionnels poreux permettant la diffusion de plusieurs types d'ions et de molécules. Le gel que nous avons utilisé pour nos synthèses est le gel organique agar-agar. L'agar est un biopolymère sous forme de poudre blanche, extrait d'algues marines. Il forme un gel par transition d'une conformation en pelote statistique en solution à haute température à une structure ordonnée et partiellement hélicoïdale par refroidissement.

### a) Définition d'un gel

Bien que de nombreuses définitions aient été suggérées et attribuées aux gels dans la littérature, il est admis qu'ils sont notoirement difficiles à définir en tant que catégorie de matériau. C'est dans ce sens que Dorothy Jordan Lloyd écrivait que « un gel est beaucoup plus facile à reconnaître qu'à définir » [136,137]. Généralement ils représentent un état de la matière ayant un caractère solide dans l'ensemble, présentant certaines caractéristiques d'un liquide. Un gel simple est constitué d'une matrice solide tridimensionnelle poreuse (gélateur) entremêlé par un liquide. Cette matrice, dans le cas des gels biopolymères comme le gel agar par exemple, est constituée de macromolécules biologiques (polysaccharides) et de liquide qui est généralement de l'eau. Etant le consistant majoritaire du gel, le liquide constitue jusqu'à 99% de la masse du gel et le reste étant constitué du gélateur [138,139].

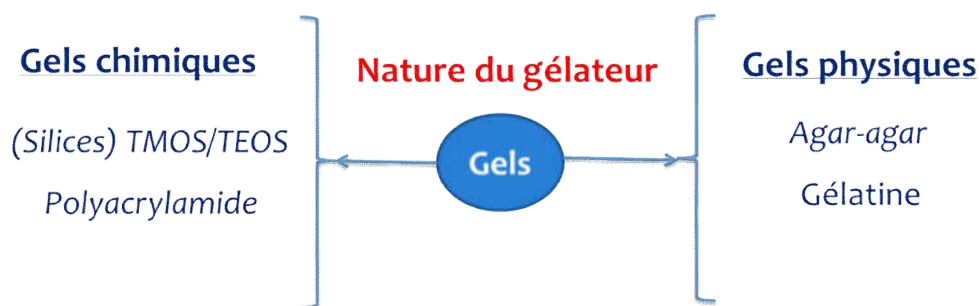


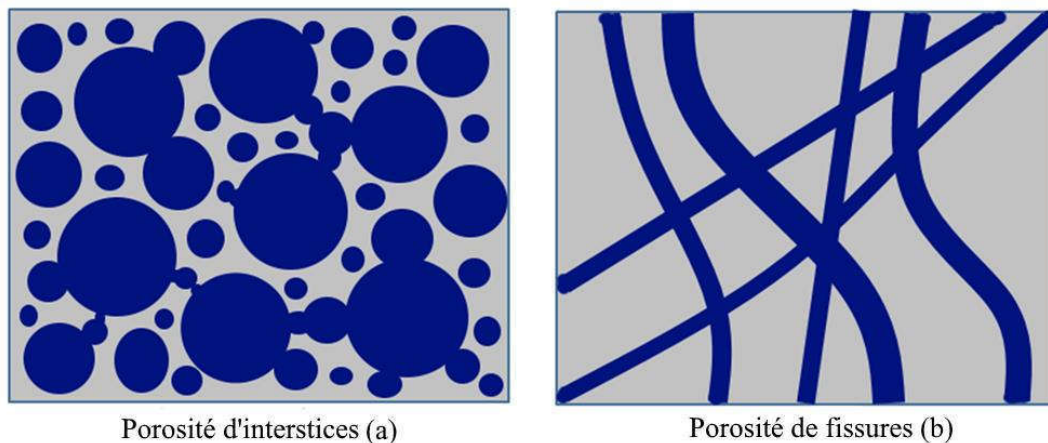
Figure I-27: Gels repartis en fonction de la nature des forces d'interaction

Le processus de gélification correspond à la mise en place d'un amas de polymères s'étendant sur tout le volume de la solution. Autrement dit, c'est l'association des segments de polymères en solution de manière à former une matrice tridimensionnelle contenant du solvant dans ses interstices. Dans cette matrice, les chaînes sont généralement reliées soit par des zones de jonction, par des réticulations chimiques ou par agrégation en groupes aléatoires. Ce processus peut être réversible dans le cas des gels physiques (agar-agar, gélatine) formés à partir de

liaisons faibles comme les interactions hydrophobes, coulombiennes, dipôle-dipôles, liaisons hydrogènes ou de van der Waals. Il est irréversible dans le cas des gels chimiques (silicates, polyacralamide) obtenus à partir de la formation de liaisons covalentes (Figure I-27).

### ***b) Porosité***

Les gels présentent en général une structure tridimensionnelle poreuse dont la taille et la compacité dépendent directement des conditions de synthèse. Les gels en tant que milieux poreux sont constitués d'une matrice solide et des vides appelés pores. Ces vides peuvent être remplis d'eau, d'alcool ou d'autres fluides. D'une manière générale, on distingue deux types de porosité : les porosités "interstices" représentant les vides autour du gélateur, plus ou moins liés les uns aux autres, et les porosités "de fissure" correspondant à des fractures ou fissures dans le matériau (Figure I-28). Les phénomènes de transport et de croissance cristalline dépendent tous deux de la taille des pores, de leur distribution et de leur connectivité. Ceci joue un rôle important dans le contrôle de la vitesse des molécules et du nombre de germes obtenus dans l'ensemble du gel.



*Figure I-28: Différents types de porosité : (a) porosité d'interstices et (b) porosité de fissures*

D'après la convention de l'IUPAC [140], les pores peuvent être classés en trois (3) catégories selon leur diamètre : les micropores caractérisés par des diamètres inférieurs à 20Å, les mésopores compris entre 20 à 500Å et les macropores supérieurs à 500Å. Les pores les plus petits, comme les micropores et les mésopores sont fréquemment utilisés dans la cristallogénèse par diffusion lente en milieu gel alors que les macropores sont généralement utilisés en électrophorèse pour la séparation des protéines ou des acides nucléiques. La distribution des pores dans le milieu gel n'est pas uniforme. Chaque catégorie de gel a une distribution de pores qui lui est propre et qui le distingue des autres [141,142]. Par exemple, les gels de silice obtenus par neutralisation

de la solution de métasilicate de sodium montrent une distribution aléatoire des tailles de pores allant de 500 à 1500Å [143]. Pour les gels d'agarose, il a été observé que la taille des pores est considérablement dépendante de la vitesse de refroidissement pendant la gélification. Pour un gel d'agarose de densité 1,5%, la taille moyenne des pores est estimée à 770Å, mais lors d'un refroidissement très rapide cette valeur peut être baissée à 500Å [144].

### c) *Diffusion en milieu gel*

La diffusion est un phénomène spontané, isotrope et aléatoire de particules étrangères dans un milieu se déplaçant des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées pour une homogénéisation de la concentration des molécules diffusantes. Elle est dépendante de la température, de la pression, de la taille des molécules du soluté et de la viscosité du milieu. Le processus de diffusion dans les solides est beaucoup plus lent que celui des gaz et des liquides où il peut être prédit avec succès par des modèles théoriques, la prédiction est cependant assez difficile dans le cas des solides [145]. La diffusion dans les milieux poreux comme les gels est encore plus complexe, car la vitesse de diffusion d'un soluté A peut dépendre de plusieurs facteurs, certains liés au liquide et d'autres au solide. Par conséquent, elle reste difficile à comprendre et à prédire. Toutefois, il existe des théories et des modèles physiques permettant de la décrire dans ces milieux [146].

Le premier traitement mathématique de la diffusion a été établi par Fick [147] qui a développé une loi pour la diffusion à une dimension :

$$\vec{J}_d = -D_m \frac{d[A]}{dx}$$

où  $\vec{J}_d$  est le vecteur flux de soluté par unité de surface ( $mol.m^{-2}.s^{-1}$ ),  $[A]$  la concentration du soluté ( $mol.m^{-3}$ ),  $D_m$  la constante de proportionnalité appelée le " coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ ) de l'espèce diffusante " et  $x$  la coordonnée d'espace normale à la section ( $m$ ). Le signe négatif est lié au fait que le flux de matière s'établit dans le sens opposé au gradient de concentration autrement dit, les molécules du soluté s'écoulent des régions à forte concentration vers des régions de faible concentration. Le coefficient de diffusion  $D_m$  est une propriété intrinsèque de la molécule diffusante et du milieu. Sa valeur est déterminée par la taille de la molécule diffusante, la température et les caractéristiques microstructurales de l'environnement. Cette relation n'est valable que dans un milieu isotrope homogène pour lequel les propriétés diffusionnelles sont constantes dans l'environnement proche et dans des conditions isothermes



et isobares. Dans les cas favorables (par exemple, milieu fortement dilué), le coefficient de diffusion peut être considéré comme indépendant de la concentration.

Dans le cas où le soluté diffuse dans un gel et non plus en milieu aqueux, l'équation de Fick peut être réadaptée par la définition d'un nouveau coefficient de diffusion,  $D_m^{eff}$  appelé coefficient de diffusion effectif et caractéristique du couple soluté/gel [148]:

$$\vec{J}_d = -D_m^{eff} \frac{d[A]}{dx}$$

Dans les milieux poreux comme l'agar, il a été montré que la diffusion d'un soluté A, peut être significativement affectée par l'accroissement du trajet diffusionnel, les interactions du soluté avec la matrice du gel et la taille des pores [144,149]. L'agar est un biopolymère formé d'un mélange d'au moins de deux polysaccharides appelés agarose et agaropectine [150–152]. Il est composé d'une famille de polymères à base d'unités répétitives de disaccharides qui sont le  $\beta$ -D-galactopyranose et le 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose. Ces galactanes peuvent avoir des densités de charge et des modes de substitution variés allant de demi-esters sulfatés, pyruvatés jusqu'aux méthoxyyles (voir annexe1). En refroidissant une solution aqueuse chaude d'agar-agar, des doubles hélices se forment par association des chaînes de polymères, résultant en une matrice tridimensionnelle qui piège l'eau dans ses interstices pour produire un gel par liaison hydrogène et interactions hydrophobes. La présence de la matrice solide ralentit le processus de diffusion car les molécules du soluté doivent suivre des chemins plus longs que dans le cas où la diffusion se ferait dans un milieu aqueux. On définit alors la tortuosité ( $\tau$ ) comme étant l'accroissement du trajet diffusionnel du soluté A dans le gel, c'est-à-dire que la trajectoire du soluté n'est plus droite comme dans le milieu aqueux mais elle est plus longue à cause des parois du gel [153, 154].

$$D_m^{eff} = \frac{D_m}{\tau}$$

Plus la valeur de la tortuosité du milieu gel sera élevée, plus la diffusion sera lente. La présence d'impuretés (groupements polaires d'ester sulfate  $-\text{OSO}_3^-$  et de pyruvate  $-\text{OCH}_2-\text{CO}-\text{COO}^-$ ) au sein de l'agar entraînent des interactions locales soluté-matrice résultant des effets de charge [155]. Ces interactions ont également pour effet de ralentir le processus de diffusion.

La diffusivité du soluté dans le gel est aussi réduite par la taille et la distribution des pores. A travers les paramètres physicochimiques du milieu comme la densité, le vieillissement et pH, il est possible de contrôler la structure du gel [134,156]. La densité du gel représente l'augmentation de la rigidité du gel entraînant une discontinuité et une diminution du volume des pores (voir annexe 1 pour plus de détails sur la densité). Plus le gel est dense plus sa

perméabilité est faible et plus le déplacement de l'eau et des molécules du soluté dans le système poreux est difficile. Avec les gels de polyacrylamide (PA) par exemple, à une densité de 5% et un degré de réticulation (R%) de 3%, la taille des pores est d'environ 5 nm, tandis qu'à une densité de 20%, la taille des pores diminue à environ 3 nm pour le même pourcentage de réticulation [157].

$$D\% = \frac{\text{Acrylamide (g)} + \text{Bisacrylamide (g)}}{100\text{mL}} \times 100$$

$$R\% = \frac{\text{Bisacrylamide (g)}}{\text{Acrylamide (g)} + \text{Bisacrylamide (g)}} \times 100$$

Par ailleurs, la réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au moment où on obtient le gel, elle se poursuit en fonction du temps. L'ensemble du processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel a également pour effet la réduction de la taille des pores et, par conséquent, de la vitesse de diffusion des molécules du soluté. En fait, plus un gel reste longtemps à température ambiante, plus la quantité d'eau qui s'en évapore est importante. L'évaporation de l'eau provoque une discontinuité dans les canaux de la structure due au rétrécissement des pores et ayant pour conséquence une limitation diffusionnelle des molécules du soluté.

Le pH du gel entraîne les mêmes conséquences lorsqu'il est trop acide. Par exemple avec les gels de silice il est possible de contrôler la taille des pores en faisant varier l'acidité (basicité) du catalyseur utilisé, c'est-à-dire qu'il est possible de préparer des gels de SiO<sub>2</sub> avec différentes porosités et différentes distributions de tailles des pores [141,158]. Ces trois paramètres essentiels donnent de ce fait d'une part une capacité à contrôler et à faire varier la taille des pores et d'autre part une capacité à contrôler l'orientation et le degré de connectivité des pores.

#### ***d) Mécanisme de croissance***

La méthode gel est essentiellement basée sur une réaction chimique entre deux réactifs sous forme de solutions de sels solubles dans le milieu gel. Le gel fournit une matrice poreuse à travers laquelle les molécules du soluté diffusent d'une manière contrôlée et favorable à la croissance des cristaux. Plusieurs types de cristaux peuvent être obtenus par diffusion lente en milieu gel de différentes manières qui sont toutes des variantes de deux techniques de base extrêmement simples: la technique des tubes à essai et la technique des tubes en « U » [159]. Dans la technique des tubes à essai, l'un des réactifs est incorporé dans le gel et l'autre y est

diffusé et leur réaction favorise une cristallisation soit à l'interface solution gel ou à l'intérieur du gel. Dans la technique des tubes en U, les deux réactifs sont mis de part et d'autre des bras du tube et leur diffusion lente dans un gel essentiellement neutre conduit à une cristallisation au point de rencontre (Figure I-29).

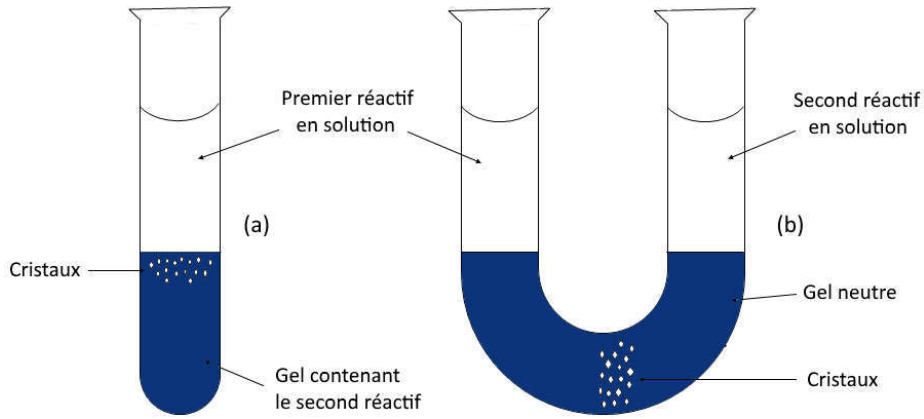


Figure I-29: La technique des tubes à essai (a) et la technique des tubes en U (b)

La cristallogénèse en milieu gel agar-agar de tous nos composés a été réalisée à température ambiante en utilisant des tubes à essai selon le mode opératoire décrit pour la croissance cristalline du trihydrate de tartrate d'holmium par Want et ses collaborateurs [160] et de l'oxalate de baryum par Dalal et ses collaborateurs [161]. Des tubes en verre borosilicaté de 16 cm de longueur et de 1,6 cm de diamètre ont été utilisés comme récipients de cristallisation. Pour plus de détails sur la préparation du gel agar-agar voir annexe 1.

En général, la croissance par diffusion lente en milieu gel est comparable aux autres méthodes de croissance en solution à basse température en termes de mécanisme de croissance. Grâce à une sursaturation très suffisante mais permettant d'éviter une polycristallisation, une nucléation primaire homogène est favorisée. Pour le processus de transport moléculaire (dans un modèle de marche au hasard), les molécules du soluté passent par une barrière énergétique  $\Delta G$  [162]. Une molécule change de place avec la fréquence :

$$f = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G}{k_B T}}$$

Où  $\Delta G$  est l'énergie d'activation pour le transport des molécules équivalente à l'énergie nécessaire pour la formation d'un nucleus,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $h$  la constante de Planck.

La nucléation étant un phénomène très important dans la cristallogénèse, elle constitue une étape incontournable dans le processus de cristallisation. Comme nous l'avons vu un peu plus haut, pour que la croissance soit possible il faudrait d'abord passer par la nucléation. Cependant, l'apparition de plusieurs sites de nucléation dans le milieu réactionnel conduit à la formation de nombreux petits cristaux empêchant d'obtenir des cristaux de plus grande taille. Et quel que soit le milieu gel utilisé pour la croissance cristalline, les cristaux pour croître sont en compétition les uns avec les autres pour les molécules du soluté. Cette compétition limite la taille et la qualité des cristaux. Il est donc souhaitable de supprimer la nucléation jusqu'à ce que seuls quelques germes se forment. La facilité de contrôle de la nucléation est l'une des caractéristiques les plus importantes de la méthode de synthèse par voie gel. La probabilité de nucléation peut être contrôlée dans une certaine mesure [133] en utilisant des réactifs appropriés, des gels préparés avec divers acides, des modifications de la structure du gel, la mise en place d'un pont de gel et enfin une programmation de la concentration.

Parmi les différentes combinaisons de réactifs pouvant être utilisées pour obtenir les cristaux, seules quelques-unes se révèlent aptes à permettre une nucléation contrôlée. Par exemple, dans le cas de la croissance de cristaux de calcite  $\text{CaCO}_3$ , divers réactifs ont été utilisés mais seule une combinaison de chlorure de calcium et de carbonate d'ammonium s'est avérée appropriée pour réduire la densité de nucléation. La réduction de la densité de nucléation par l'utilisation de différentes combinaisons de réactifs a été rapportée par plusieurs auteurs [163,164].

Après avoir sélectionné la meilleure combinaison de réactifs avec un gel particulier, il est recommandé d'utiliser les mêmes réactifs avec différents gels acidifiés afin de réduire la densité de nucléation et d'obtenir de plus gros cristaux. Cette méthode est généralement utilisée avec les gels de silice car ils sont très sensibles au pH acide. Pour la croissance des cristaux de perchlorate de potassium [164], quatre acides minéraux (perchlorique, chlorhydrique, sulfurique et nitrique) et quatre acides organiques (citrique, tartrique, acétique et propénoïque) ont été utilisés pour préparer les gels et il a été trouvé que le gel formé avec l'acide perchlorique donne le meilleur résultat.

Il est aussi possible de modifier la structure du gel pour réduire la densité de nucléation en variant certains paramètres physicochimiques. La suppression de la nucléation est l'une des caractéristiques les plus remarquables de la méthode gel, et ceci est directement lié à la porosité, la tortuosité et la distribution de la taille de ses pores. Comme on peut s'y attendre, plus les pores sont petits, plus la réduction de la nucléation est importante, ce qui peut être obtenu en augmentant simplement la densité du gel [165]. Comme cela a été mentionné plus haut, après

la gélification on obtient une structure tridimensionnelle poreuse remplie d'eau. Un gel très dense entraîne des limitations diffusionnelles dans les pores de petite taille. De ce fait, la probabilité de nucléation diminue à mesure que de nombreux germes se retrouvent dans des pores de taille trop petite pour supporter une croissance jusqu'à des cristaux de taille visible. D'autre part, le vieillissement du gel par évaporation lente de l'eau conduit inévitablement à des tensions de surface menant à une contraction du réseau polymérique et une diminution de la porosité, ce qui rend difficile la diffusion des molécules du soluté, réduisant ainsi la densité de nucléation.

La méthode par mise en place d'un pont de gel neutre implique la préparation d'un gel contenant l'un des réactifs dans le fond d'un tube à essai, comme dans la méthode habituelle en tube à essai. Cependant, un deuxième gel, appelé gel neutre intermédiaire, est placé sur le premier gel et le deuxième réactif est ensuite versé sur celui-ci. Le gel neutre ralentira la réaction entre les réactifs et réduira la densité de nucléation. La diminution de la densité de nucléation est fonction de la hauteur du pont de gel. Cette méthode a été utilisée pour la première fois par Blank et Brenner pour la croissance de monocristaux et d'oxyde de plomb, de thallium et de cuivre [166].

La méthode la plus efficace pour contrôler la nucléation est la programmation de la concentration des réactifs diffusants proposée pour la première fois par Henish [129]. Dans cette méthode, la concentration initiale des réactifs de diffusion est maintenue à un faible niveau et, par conséquent, les sites de nucléation sont réduits à un nombre très faible. Ensuite, la concentration est augmentée progressivement, ce qui entraîne une croissance plus importante des centres de nucléation existants au détriment de nouveaux sites.

Après la nucléation, au fur et à mesure que les cristaux poussent, ils produisent une zone à concentration réduite  $[A]_i$  [167] (*CDZ Concentration Depletion Zone*) autour d'eux (Figure I-30). Dans cette région, la concentration des molécules du soluté change continuellement, passant de la concentration au niveau de la face cristalline  $[A]_i$  à la concentration dans la phase mère initiale de la solution  $[A]_\infty$ .

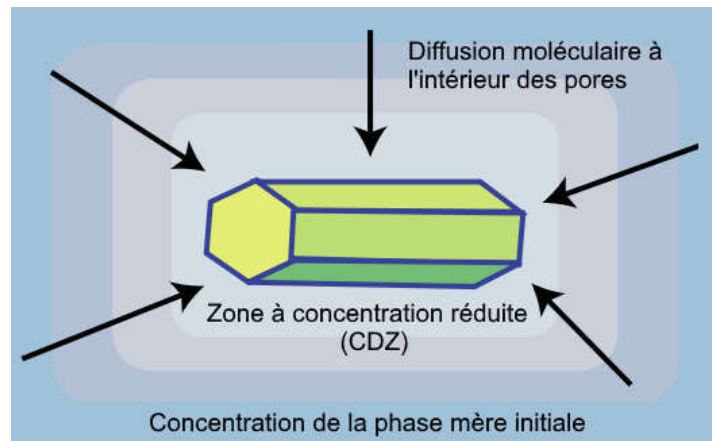


Figure I-30: Cristal en suspension dans la structure du gel

Le profil de la concentration dans la CDZ varie avec le temps au fur et à mesure que le cristal grandit et est contrôlé par l'équilibre entre le flux des unités de croissance vers la face du cristal et le taux d'incorporation de ces unités de croissance dans le réseau cristallin. La cinétique de croissance de la surface du cristal est liée à la configuration des liaisons de la structure cristallographique, tandis que la diffusion vers la face cristalline dépend fortement des propriétés de transport de masse de la solution. Ces deux processus sont les facteurs déterminants de la cinétique de croissance cristalline en solution et comme nous l'avons vu précédemment ils sont séquentiellement connectés et le processus le plus lent gouverne la croissance et la morphologie du cristal. Si le processus de diffusion de la matière vers le cristal à une vitesse beaucoup plus élevée que celle du processus d'intégration des molécules au sein du réseau cristallin ce dernier contrôle la cinétique globale de la croissance et vice-versa. A l'état d'équilibre, le flux de diffusion vers la face cristalline est donné par l'équation cinétique :

$$\frac{dm}{dt} = \frac{D}{\delta} S ([A]_{\infty} - [A]_i)$$

Où  $S$  est la surface de la face du cristal et le rapport  $\left(\frac{D}{\delta}\right)$  entre le coefficient de diffusion et l'épaisseur  $\delta$  du CDZ est appelé le coefficient de transport  $k_d$ . Une fois que les molécules atteignent la face cristalline après diffusion à travers la CDZ, il y a une étape de réaction dans laquelle les molécules doivent trouver l'orientation et la position de liaison appropriées pour s'ajuster à la disposition de la structure du cristal. Ce processus d'intégration de surface a son propre cinétique et peut être représenté par une équation similaire:

$$\frac{dm}{dt} = \beta ([A]_i - [A]_e)$$

Où  $\beta$  est le coefficient cinétique pour l'intégration de l'unité de croissance au niveau de la surface et  $[A]_e$  la concentration à l'équilibre. La concurrence entre la cinétique de surface et le transport de diffusion est donnée par la relation  $\beta L/D$ , où  $L$  est la taille du cristal. Dans le cas où  $\beta L/D \gg 1$ , le transport diffusif de masse est l'étape qui contrôle de la vitesse de croissance, tandis que pour  $\beta L/D \ll 1$ , le processus se déroulant à la surface l'importe [106].

Dans le cadre de ce travail de recherche doctorale, nous avons donc choisi de travailler avec ces deux méthodes de cristallogenèse en solution à basse température pour l'élaboration de matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* avec un intérêt particulier pour la diffusion lente en milieu gel agar-agar.

## Références

- [1] J. P. J. Fackler, *Symmetry In Coordination Chemistry*. Saint Louis: Elsevier Science, 2014.
- [2] S. Di Bella, « Second-order nonlinear optical properties of transition metal complexes », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 30, n° 6, p. 355-366, 2001.
- [3] K. A. Gschneidner, L. Eyring, et M. B. Maple, Éd., *Handbook on the physics and chemistry of rare earths. Vol. 26: ...*, 1. ed. Amsterdam: North-Holland Publ, 1999.
- [4] S. A. Cotton, « Scandium, Yttrium & the Lanthanides: Inorganic & Coordination Chemistry », in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, R. A. Scott, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2011, p. eibc0195.
- [5] D. H. Rouvray, « Periodic Table: Historical Aspects », in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. B. King, R. H. Crabtree, C. M. Lukehart, D. A. Atwood, et R. A. Scott, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006, p. ia284.
- [6] A. Pais, *Niels Bohr's times, in physics, philosophy, and polity*, Reprint. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [7] M. Halka et B. Nordstrom, *Lanthanides and actinides*. New York, NY: Facts on File, 2011.
- [8] S. Cotton, *Lanthanides and actinides*, 1. ed. Basingstoke, Hampshire: Macmillan, 1991.
- [9] S. Cotton, *Lanthanide and actinide chemistry*, Reprinted with corrections. Chichester: Wiley, 2007.
- [10] X.-M. Lin, X.-X. Zhou, H.-C. Fang, R.-H. Zeng, X. Xiao, et Y.-P. Cai, « Syntheses and characterization of three lanthanide(III) complexes containing pyridine-3,5-dicarboxylic acid and oxalic acid ligands », *J. Coord. Chem*, vol. 62, n° 17, p. 2796-2803, 2009.

- [11] Y.-T. Liu *et al.*, « A series of lanthanide complexes based on pyridine-3,5-dicarboxylate and succinate ligands: syntheses, structures and properties », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 29, p. 6797, 2014.
- [12] A. de Bettencourt-Dias, « Lanthanides: Electronic Structure », in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, R. A. Scott, Éd. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012, p. eibc2009.
- [13] W. H. Brock, K. A. Jensen, C. K. Jørgensen, et G. B. Kauffman, « The origin and dissemination of the term “ligand” in chemistry », *Polyhedron*, vol. 2, n° 1, p. 1-7, 1983.
- [14] A. D. McNaught, A. Wilkinson, et International Union of Pure and Applied Chemistry, Éd., *Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations*, 2nd ed. Oxford [England] ; Malden, MA, USA: Blackwell Science, 1997.
- [15] G. A. Lawrance, *Introduction to coordination chemistry*. Chichester, U.K: Wiley, 2010.
- [16] G. B. Kauffman, « Heinrich Ley (1872-1938) On inner metal-complex salts », *Journal of Chemical Education*, vol. 50, n° 10, p. 698, 1973.
- [17] G. B. Kauffman, « Terpenes to platinum: The chemical career of Lev Aleksandrovich Chugaev », *J. Chem. Educ.*, vol. 40, n° 12, p. 656, déc. 1963.
- [18] J. A. McCleverty et T. J. Meyer, Éd., *Comprehensive coordination chemistry II: from biology to nanotechnology*, 1st ed. Amsterdam; Boston: Elsevier Pergamon, 2004.
- [19] F. Albert. Cotton, « Proposed nomenclature for olefin-metal and other organometallic complexes », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 90, n° 22, p. 6230-6232, 1968.
- [20] A. Di Santo, H. Pérez, G.A. Echeverría, O.E. Piro, R.A. Iglesias, R.E. Carbonio, A. Ben Altabef, et D.M. Gil, « Exploring weak intermolecular interactions in thiocyanate-bonded Zn(II) and Cd(II) complexes with methylimidazole: crystal structures, Hirshfeld surface analysis and luminescence properties », *RSC Advances*, vol. 8, n° 42, p. 23891-23902, 2018.
- [21] D. A. Atwood, Éd., *The rare earth elements: fundamentals and applications*. Chichester, West Sussex, United Kingdom; Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2012.
- [22] J. E. House, « Introduction to Coordination Chemistry », in *Inorganic Chemistry*, Elsevier, p. 553-590, 2013.
- [23] M.-L. Tong et X.-M. Chen, « Synthesis of Coordination Compounds and Coordination Polymers », in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, p. 189-217, 2017.
- [24] A. Dorazco-Gonzalez, R. A. Toscano, V. Gómez-Vidales, et J. Valdés-Martínez, « Ethylenediammonium tetraaquabis(pyridine-3,5-dicarboxylato- $\kappa$  N )cuprate(II)



- dihydrate », *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, vol. 62, n° 5, p. m1027-m1029, 2006.
- [25] D. Dang, H. Gao, Y. Bai, et G. Zhang, « Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One Coordination Polymer of Copper(II) Achieved from Pyridine-3,5-dicarboxylate », *Journal of Chemical Crystallography*, vol. 40, n° 4, p. 332-336, 2010.
- [26] K. Liu *et al.*, « Synthesis, Structure, and Properties of Coordination Polymers Based on 1,4-Bis((2-methyl-1H-imidazol-1-yl) methyl)benzene and Different Carboxylate Ligands », *Crystals*, vol. 8, n° 7, p. 288, 2018.
- [27] B. F. Hoskins et R. Robson, « Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks  $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$  and  $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane]BF<sub>4</sub>.x C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, n° 4, p. 1546-1554, 1990.
- [28] R. Robson, B. F. Abrahams, S. R. Batten, R. W. Gable, B. F. Hoskins, et J. Liu, « Crystal Engineering of Novel Materials Composed of Infinite Two- and Three-Dimensional Frameworks », in *Supramolecular Architecture*, vol. 499, T. Bein, Éd. Washington, DC: American Chemical Society, p. 256-273, 1992.
- [29] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, et K. Seki, « Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules:  $\{[M_2(4, 4'$ -bpy) $\}_3(NO_3)_4\} \cdot xH_2O\}_n$  (M = Co, Ni, Zn) », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 36, n° 16, p. 1725-1727, 1997.
- [30] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, et O. M. Yaghi, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework », *Nature*, vol. 402, n° 6759, p. 276-279, 1999.
- [31] S. R. Batten et N. R. Champness, « Coordination polymers and metal-organic frameworks: materials by design », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 375, n° 2084, p. 20160032, 2017.
- [32] X.-M. Chen, « Assembly Chemistry of Coordination Polymers », in *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Elsevier, p. 207-225, 2011.
- [33] J. J. Perry IV, J. A. Perman, et M. J. Zaworotko, « Design and synthesis of metal-organic frameworks using metal-organic polyhedra as supermolecular building blocks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 5, p. 1400, 2009.

- [34] S.R. Batten, N.R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M.P. Suh, et J. Reedijk, « Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines », *CrystEngComm*, vol. 14, n° 9, p. 3001, 2012.
- [35] Y.-L. Lu *et al.*, « Influence of Water Content on the Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on Pyridine-3,5-dicarboxylate », *Inorg. Chem*, vol. 45, n° 6, p. 2430-2437, 2006.
- [36] C. C. Jiang, Z. Yu, S. Wang, C. Jiao, J. Li, Z. Wang, et Y. Cui, « Rational Design of Metal–Organic Frameworks Based on 5-(4-Pyridyl)tetrazolate: From 2D Grids to 3D Porous Networks », *Eur. J. Inorg. Chem*, 2004.
- [37] T.-T. Luo, H.-L. Tsai, S.-L. Yang, Y.-H. Liu, R.D. Yadav, C.-C. Su, C.-H. Ueng, L.-G. Lin, et K.-L. Lu, « Crystal Engineering: Toward Intersecting Channels from a Neutral Network with a bcu-Type Topology », *Angewandte Chemie*, vol. 117, n° 37, p. 6217-6221, 2005.
- [38] X. Xue, X.-S. Wang, L.-Z. Wang, R.-G. Xiong, B.F. Abrahams, X.-Z. You, Z.-L. Xue, et C.-M. Che, « Hydrothermal Preparation of Novel Cd(II) Coordination Polymers Employing 5-(4-Pyridyl)tetrazolate as a Bridging Ligand », *Inorg. Chem*, vol. 41, n° 25, p. 6544-6546, 2002.
- [39] H. Zhao, Q. Ye, Q. Wu, Y.-M. Song, Y.-J. Liu, et R.-G. Xiong, « A Novel One-Dimensional Zinc Coordination Polymer, [Zinc{(4,5-ditetrazoyl)-imidazole}{(1,10)-phenanthroline}(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 630, n° 10, p. 1367-1370, 2004.
- [40] X. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schröder, et N. R. Champness, « Hydrogen storage in metal–organic frameworks », *CrystEngComm*, vol. 9, n° 6, p. 438-448, 2007.
- [41] Å. Kvik, T. F. Koetzle, R. Thomas, et F. Takusagawa, « Hydrogen bond studies. 85. A very short, asymmetrical, intramolecular hydrogen bond: A neutron diffraction study of pyridine-2,3-dicarboxylic acid (C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>4</sub>) », *J. Chem Phys*, vol. 60, n° 10, p. 3866-3874, 1974.
- [42] Y.-X. Chi *et al.*, « Syntheses, structures and photophysical properties of Zn–Ln coordination polymers », *Polyhedron*, vol. 98, p. 154-161, 2015.
- [43] J.-W. Zhang, X.-L. Li, X.-M. Kan, H. Wu, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « Syntheses, structures, and magnetic properties of two series of copper-lanthanide heterometallic coordination polymers based on pyridine-2,3-dicarboxylic acid and succinic acid », *CrystEngComm*, vol. 19, n° 4, p. 661-668, 2017.

- [44] J.-W. Zhang, X.-M. Kan, X.-L. Li, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « A Series of Copper-Lanthanide Heterometallic Coordination Polymers Derived from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid and in situ Generated Succinic Acid », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, n° 7, p. 1060-1067, 2016.
- [45] N. Wang, S. Yue, H. Wu, Z. Li, X. Li, et Y. Liu, « Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic characterization of two 4f–3d heterometallic coordination polymers », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, n° 5, p. 1008-1012, 2010.
- [46] T.-H. Yang, A. R. Silva, et F.-N. Shi, « Two dimensional porous 3d–4f heterometallic coordination polymers constructed by pyridine-2,3-dicarboxylic acid », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 20, p. 3852-3858, 2015.
- [47] Y. Liang *et al.*, « Syntheses and characterizations of two novel Ln(III)–Cu(II) coordination polymers constructed by Pyridine-2,4-dicarboxylate ligand », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 5, n° 5, p. 366-368, 2002.
- [48] Y.-G. Huang *et al.*, « Unprecedented ferromagnetic interaction in an erbium(III)–copper(II) coordination polymer », *J. Mol. Struct.*, vol. 885, n° 1-3, p. 23-27, 2008.
- [49] Y.-G. Huang, M.-Y. Wu, F.-Y. Lian, F.-L. Jiang, et M.-C. Hong, « Twofold interpenetration corrugated brick wall frameworks of 3d–4f heterometallic coordination polymers », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 11, n° 8, p. 840-842, 2008.
- [50] Q. Zhou, « CCDC 1406387: Experimental Crystal Structure Determination ». Cambridge Crystallographic Data Centre, 2015.
- [51] R. He, Q. Liang, H.-H. Song, et Z. Wei, « A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid », *Struct Chem*, vol. 21, n° 5, p. 923-929, 2010.
- [52] Z. Wang, Y. H. Xing, C. G. Wang, X. Q. Zeng, M. F. Ge, et S. Y. Niu, « Synthesis and X-ray crystal structures of a series of 3d–4f lanthanide complexes: lanthanide(III)–copper(II) coordination polymers with 2,5-pyridinedicarboxylic acid ligand », *Transit. Met. Chem.*, vol. 34, n° 6, p. 655-661, 2009.
- [53] S. F. Lush et F. M. Shen, « Poly[[octa-aquatetrakis( $\mu_3$ -pyridine-2,5-dicarboxylato)copper(II)ditytterbium(III)] monohydrate] », *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, vol. 67, n° 5, p. m615-m616, 2011.
- [54] C.-G. Wang *et al.*, « A Series of Three-Dimensional Lanthanide-Rigid-Flexible Frameworks: Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Coordination Polymers with 2,5-Pyridine Dicarboxylic Acid and Adipic Acid », *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, n° 3, p. 1525-1530, 2009.

- [55] P. C. R. Soares-Santos *et al.*, « Photoluminescent 3D Lanthanide–Organic Frameworks with 2,5-Pyridinedicarboxylic and 1,4-Phenylenediacetic Acids », *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, n° 7, p. 2505-2516, 2008.
- [56] G. Du et X. Kan, « Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of two 3d–4f heterometallic coordination polymers », *Polyhedron*, vol. 30, n° 18, p. 3197-3201, 2011.
- [57] M. Mirzaei *et al.*, « Crystal engineering with coordination compounds of NiII, CoII, and CrIII bearing dipicolinic acid driven by the nature of the noncovalent interactions », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 24, p. 5352, 2014.
- [58] G. Muller *et al.*, « Lanthanide triple helical complexes with a chiral ligand derived from 2,6-pyridinedicarboxylic acid† », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 18, p. 2655-2662, 2001.
- [59] N. Chihaoui et B. Hamdi, « A New Mononuclear Complex: Structure, Vibrational (FT-IR and Raman), Hirshfeld Surfaces Analysis, Electrical Properties and Equivalent Circuit », *J. Phys. Chem. B*, vol. 6, n° 3, 2016.
- [60] J. M. Harrowfield, I. Ling, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, et A. H. White, « Structural Systematics for Lanthanide(III) Systems: Interactions of the Achiral Hexamminecobalt(III) Cation with Tris(dipicolinato)lanthanate(III) Anions », *Australian Journal of Chemistry*, vol. 70, n° 5, p. 485, 2017.
- [61] M. V. Kirillova, M. F. C. Guedes da Silva, A. M. Kirillov, J. J. R. Fraústo da Silva, et A. J. L. Pombeiro, « 3D hydrogen bonded heteronuclear CoII, NiII, CuII and ZnII aqua complexes derived from dipicolinic acid », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, n° 2, p. 506-512, 2007.
- [62] M. J. Celestine, J. L. Bullock, S. Boodram, V. H. Rambaran, et A. A. Holder, « Interesting properties of p-, d-, and f-block elements when coordinated with dipicolinic acid and its derivatives as ligands: their use as inorganic pharmaceuticals », *Rev. Inorg. Chem.*, vol. 35, n° 2, 2015.
- [63] M. Devereux, M. McCann, V. Leon, V. McKee, et R. J. Ball, « Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of heterocyclic carboxylic acids: X-ray crystal structures of [Mn(pyr)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Mn(dipic)(bipy)<sub>2</sub>].4.5H<sub>2</sub>O and [Mn(chedam)(bipy)].H<sub>2</sub>O (pyr=2-pyrazinecarboxylic acid; dipic=pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam=chelidamic acid(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy=2,2-bipyridine) », *Polyhedron*, vol. 21, n° 11, p. 1063-1071, 2002.
- [64] F. Takusagawa, K. Hirotsu, et A. Shimada, « The Crystal Structure of Dipicolinic Acid Monohydrate », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 46, n° 7, p. 2020-2027, 1973.

- [65] M. Sugano, Éd., *Soy in health and disease prevention*. Boca Raton, FL: Taylor&Francis, 2006.
- [66] H. C. Tung, C. Kang, et D. T. Sawyer, « Nature of the reactive intermediates from the iron-induced activation of hydrogen peroxide: agents for the ketonization of methylenic carbons, the monooxygenation of hydrocarbons, and the dioxygenation of aryl olefins », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 114, n° 9, p. 3445-3455, 1992.
- [67] J. E. Varey *et al.*, « Interconversion and Reactivity of Two Heterometallic Tin-Containing Cuboidal Clusters from  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$  : X-ray Structure of the Single Cube with an  $\text{Mo}_3\text{SnS}_4$  Core », *Inorg. Chem.*, vol. 35, n° 19, p. 5525-5530, 1996.
- [68] G. Du, X. Kan, et H. Li, « Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of two 3d–4f heterometallic coordination polymers », *Polyhedron*, vol. 30, n° 18, p. 3197-3201, 2011.
- [69] J. Qian, L. Li, W. Gu, J.-W. Peng, W.-W. Qiao, et M.-M. Sun, « Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Lanthanide Coordination Polymers Based on 4-Oxo-1,4-dihydro-2,6-pyridinedicarboxylic acid », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 644, n° 5, p. 301-307, mars 2018.
- [70] B. Zhao *et al.*, « A porous 3D heterometal-organic framework containing both lanthanide and high-spin Fe(II) ions », *Chem Commun*, n° 21, p. 3113, 2009.
- [71] T. K. Prasad et M. V. Rajasekharan, « Heterometallic coordination compounds of dipicolinic acid with Ce(III,IV) and Cu(II): Synthesis, crystal structure and spectral studies », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 363, n° 12, p. 2971-2976, 2010.
- [72] T. K. Prasad et M. V. Rajasekharan, «  $[\text{M}(\text{dipicH}_2)(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ,  $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$  (dipicH<sub>2</sub>=dipicolinic acid) – A combined crystallographic, spectroscopic and computational study », *Polyhedron*, vol. 26, n° 7, p. 1364-1372, 2007.
- [73] J. M. Harrowfield, G. A. Koutsantonis, B. W. Skelton, A. J. Strong, et A. H. White, « Structural Systematics for Lanthanide(III) Systems: Lattice Interactions in Salts  $[\text{CoL}_3][\text{Ln}(\text{dipic})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (L = N, N'-Aromatic Bidentate Ligand; dipic = Dipicolinate = pyridine-2,6-dicarboxylate) Containing Complex Ions of  $D_3$  Symmetry », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 636, n° 5, p. 808-817, 2010.
- [74] P. J. F. Griffiths, « Crystallographic data for cinchomeric acid and its hydrochloride », *Acta Crystallographica*, vol. 16, n° 10, p. 1074-1074, 1963.
- [75] F. Takusagawa, K. Hirotsu, et A. Shimada, « The Crystal Structure of Cinchomeric Acid », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 46, n° 9, p. 2669-2675, 1973.

- [76] D. Braga, L. Maini, C. Fagnano, P. Taddei, M. R. Chierotti, et R. Gobetto, « Polymorphism in Crystalline Cinchomeric Acid », *Chemistry - A European Journal*, vol. 13, n° 4, p. 1222-1230, 2007.
- [77] I. R. Evans, J. A. K. Howard, J. S. O. Evans, S. R. Postlethwaite, et M. R. Johnson, « Polymorphism and hydrogen bonding in cinchomeric acid: a variable temperature experimental and computational study », *CrystEngComm*, vol. 10, n° 10, p. 1404, 2008.
- [78] X. Zhu, S. Gao, Y. Li, H. Yang, G. Li, B. Xu et R. Cao « Syntheses, structures and photoluminescence of a series of lanthanide-organic frameworks involving in situ ligand formation », *Journal of Solid-State Chemistry*, vol. 182, n° 3, p. 421-427, 2009.
- [79] X.-W. Liu *et al.*, « Two series of novel 3D potentially porous heterometallic Cu–Ln coordination frameworks assembled by 3,4-pyridinedicarboxylic acid with different topologies and channels: syntheses, structures, luminescence and magnetic properties », *RSC Advances*, vol. 5, n° 20, p. 15059-15068, 2015.
- [80] Y.-H. Zhao *et al.*, « Syntheses and characterizations of four metal coordination polymers constructed by the pyridine-3,5-dicarboxylate ligand », *Polyhedron*, vol. 27, n° 2, p. 583-592, 2008.
- [81] X.-M. Zhang, Y.-Z. Zheng, C.-R. Li, W.-X. Zhang, et X.-M. Chen, « Unprecedented (3,9)-Connected (4.6) (4.6.8) Net Constructed by Trinuclear Mixed-Valence Cobalt Clusters », *Cryst. Growth Des*, vol. 7, n° 5, p. 980-983, 2007.
- [82] J. Yao, J. Guo, J. Wang, Y. Wang, L. Zhang, et C. Fan, « Template-assisted self-assembly: Synthesis, structures, and magnetic properties of lanthanide(III)-cobalt(II) coordination complexes constructed with deprotonated 3,5-pyridinedicarboxylic acid ligand », *Inorg Chem Commun*, vol. 13, n° 10, p. 1178-1183, 2010.
- [83] X. Hou, X. Wang, X. Liu, J. Wang, L. Tang, et P. Ju, « Fine-tuning the effects of auxiliary ligands on two trigonal-bipyramid cobalt(II) complexes exhibiting field-induced slow magnetic relaxation », *New J. Chem*, vol. 42, n° 11, p. 8583-8590, 2018.
- [84] P. Wang, C. N. Moorefield, M. Panzner, et G. R. Newkome, « TerpyridineCu<sup>II</sup> Polycarboxylate Crystal Reorganization to One- and Two-Dimensional Nanostructures: Crystal Disassembly and Reassembly », *Cryst. Growth Des*, vol. 6, n° 7, p. 1563-1565, 2006.
- [85] F. Takusagawa, K. Hirotsu, et A. Shimada, « The Crystal Structure of Dinicotinic Acid », *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 46, n° 8, p. 2292-2299, 1973.
- [86] J.-H. Liu, Y.-N. Gu, Y. Chen, Y.-J. Qi, X.-X. Li, et S.-T. Zheng, « Incorporating cuprous-halide clusters and lanthanide clusters to construct Heterometallic cluster organic

- frameworks with luminescence and gas adsorption properties », *CrystEngComm*, vol. 20, n° 6, p. 738-745, 2018.
- [87] P. P. Cancino, A. Vega, A. Santiago-Portillo, S. Navalón, M. Alvaro, P. Aguirre, E. Spodine et H. García, « A novel copper(II)–lanthanum(III) metal organic framework as a selective catalyst for the aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons and cycloalkenes », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 11, p. 3727-3736, 2016.
- [88] Z.-H. Li, L.-P. Xue, J.-J. Li, J.-G. Wang, et B.-T. Zhao, « A Three-Dimensional Heterometallic Cu<sup>II</sup>–Gd<sup>III</sup> Coordination Polymer: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Thermal and Magnetic Properties », *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 43, n° 3, p. 254-258, 2013.
- [89] J.-Y. Wu, J.-F. Yin, T.-W. Tseng, et K.-L. Lu, « Water aggregate: Combination of octameric water cube and (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> cluster within 3d–4f heterometallic metal–organic coordination networks », *Inorg Chem Commun*, vol. 11, n° 3, p. 314-317, 2008.
- [90] J. Yi, Z. Fu, et S. Liao, « A new 3-D microporous Ln(III)–Cu(I) framework constructed by pyridine-3,5-dicarboxylate », *J. Coord. Chem*, vol. 62, n° 14, p. 2290-2298, 2009.
- [91] J. Lin *et al.*, « Isostructural lanthanide metal-organic frameworks comprised of left-handed helical chains: Synthesis, structure and luminescent properties », *Inorg Chem Commun*, vol. 90, p. 69-72, 2018.
- [92] P. Cancino, L. Santibañez, P. Fuentealba, C. Olea, A. Vega, et E. Spodine, « Heterometallic Cu<sup>II</sup>/Ln<sup>III</sup> polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions », *Dalton Trans*, vol. 47, n° 38, p. 13360-13367, 2018.
- [93] Y. Sun, X. Gu, F. Ding, P.F. Smet, E. Gao, D. Poelman, et F. Verpoort, « Synthesis, Crystal Structures, and Properties of Novel Heterometallic La/Pr–Cu–K and Sm/Eu/Tb–Cu Coordination Polymers », *Crystal Growth & Design*, vol. 10, n° 3, p. 1059-1067, 2010.
- [94] Z.-Q. Xia *et al.*, « Copper(II)–lanthanide(III) coordination polymers constructed from pyridine-2,5-dicarboxylic acid: Preparation, crystal structure and photoluminescence », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 197, p. 489-498, 2013.
- [95] G. Dhanaraj, Éd., *Springer handbook of crystal growth*. Berlin: Springer, 2010.
- [96] A. Authier, *Early days of X-ray crystallography*, First edition. Oxford: [Chester, England]: Oxford University Press ; International Union of Crystallography, 2013.
- [97] R. Feigelson, Éd., *50 years progress in crystal growth: a reprint collection*. Amsterdam: Elsevier, 2004.

- [98] A. F. Armington, J. J. O'Connor, et A. Wold, « Crystal Growth in Gels », in *Inorganic Syntheses*, D. H. Busch, Éd. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 9-11.
- [99] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*, 3<sup>e</sup> éd. WORLD SCIENTIFIC, 2017.
- [100] H. J. Scheel, « Historical aspects of crystal growth technology », *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, n° 1-4, p. 1-12, 2000.
- [101] G. Müller, J.-J. Métois, et P. Rudolph, Éd., *Crystal growth: from fundamentals to technology*, 1st ed. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2004.
- [102] K.-W. Benz, W. Neumann, et A. Mogilatenko, *Introduction to crystal growth and characterization*. Weinheim: Wiley-VCH, 2014.
- [103] M. Sleutel, J. Lutsko, A. E. S. Van Driessche, M. A. Durán-Olivencia, et D. Maes, « Observing classical nucleation theory at work by monitoring phase transitions with molecular precision », *Nature Communications*, vol. 5, p. 5598, 2014.
- [104] D. Erdemir, A. Y. Lee, et A. S. Myerson, « Nucleation of Crystals from Solution: Classical and Two-Step Models », *Accounts of Chemical Research*, vol. 42, n° 5, p. 621-629, 2009.
- [105] M. Sleutel et A. E. S. Van Driessche, « Role of clusters in nonclassical nucleation and growth of protein crystals », *Proc Natl Acad Sci USA*, vol. 111, n° 5, p. E546-E553, 2014.
- [106] O. Söhnel et J. Garside, *Precipitation: basic principles and industrial applications*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [107] J. ULRICH, H. MOHAMEED, S.-B. ZHANG, et J.-J. YUAN, « Effect of Additives on the Crystal Growth ». The Society of Sea Water Science, Japan, 1997.
- [108] N. Candoni, R. Grossier, Z. Hammadi, R. Morin, et S. Veessler, « Practical Physics Behind Growing Crystals of Biological Macromolecules », *Protein & Peptide Letters*, vol. 19, n° 7, p. 714-724, 2012.
- [109] R. Boistelle et J. P. Astier, « Crystallization mechanisms in solution », *J. Cryst. Growth*, vol. 90, n° 1-3, p. 14-30, 1988.
- [110] W. Ebeling, L. Schimansky-Geier, et F. Schweitzer, « Stochastic Theory of Nucleation in Open Molecular Systems », *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 169, n° Part\_1, p. 1-10, 1990.
- [111] D. T. J. Hurle, Éd., *Transport and stability*. Amsterdam: North-Holland, 1993.
- [112] R. L. Parker, « Crystal Growth Mechanisms: Energetics, Kinetics, and Transport », in *Solid State Phys*, vol. 25, Elsevier, 1970, p. 151-299.



- [113] P. Bennema *et al.*, « Crystal Growth and Morphology: New Developments in an Integrated Hartman–Perdok Connected Net Roughening Transition Theory, Supported by Computer Simulations », *Cryst. Growth Des*, vol. 4, n° 5, p. 905-913, 2004.
- [114] P. Hartman et W. G. Perdok, « On the relations between structure and morphology of crystals. I », *Acta Crystallographica*, vol. 8, n° 1, p. 49-52, 1955.
- [115] A. I. Kitaigorodskii, « The principle of close packing and the condition of thermodynamic stability of organic crystals », *Acta Cryst*, vol. 18, n° 4, p. 585-590, 1965.
- [116] J.-J. Jiang, J.-R. He, X.-Q. Lü, D.-W. Wang, G.-B. Li, et C.-Y. Su, « Structural disorder and transformation in crystal growth: direct observation of ring-opening isomerization in a metal–organic solid solution », *IUCrJ*, vol. 1, n° 5, p. 318-327, 2014.
- [117] S. L. James, « Tackling a difficult question: how do crystals of coordination polymers form? », *IUCrJ*, vol. 1, n° 5, p. 263-264, 2014.
- [118] P. Miller, M. Nieuwenhuyzen, J. P. H. Charmant, et S. L. James, « ROP relationships between coordination polymers and discrete complexes: discrete bowl-shaped isomers of a 2-dimensional  $\{M_4L_3\}_n$  polymer », *CrystEngComm*, vol. 6, n° 68, p. 408, 2004.
- [119] K. M. Fromm, J. L. S. Doimeadios, et A. Y. Robin, « Concomitant crystallization of two polymorphs—a ring and a helix: concentration effect on supramolecular isomerism », *Chem. Commun.*, n° 36, p. 4548, 2005.
- [120] R. Lin et J. H. K. Yip, « Self-Assembly, Structures, and Solution Dynamics of Emissive Silver Metallacycles and Helices », *Inorg. Chem.*, vol. 45, n° 11, p. 4423-4430, 2006.
- [121] O. Nuyken et S. Pask, « Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review », *Polymers*, vol. 5, n° 2, p. 361-403, 2013.
- [122] J. Bedia, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J. J. Rodríguez, et C. Belver, « A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification », *Catalysts*, vol. 9, n° 1, p. 52, 2019.
- [123] N. Asim, S. Ahmadi, M. A. Alghoul, F. Y. Hammadi, K. Saeedfar, et K. Sopian, « Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells », *International Journal of Photoenergy*, vol. 2014, p. 1-21, 2014.
- [124] G. Demazeau, « Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials », *J Mater Sci*, vol. 43, n° 7, p. 2104-2114, 2008.
- [125] G. Demazeau, « Solvothermal and hydrothermal processes: the main physico-chemical factors involved and new trends », *Res Chem Intermed*, vol. 37, n° 2-5, p. 107-123, 2011.

- [126] K. Byrappa et M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, 2. ed. Amsterdam: Elsevier/Andrews, 2013.
- [127] P. Pachfule, R. Das, P. Poddar, et R. Banerjee, « Solvothermal Synthesis, Structure, and Properties of Metal Organic Framework Isomers Derived from a Partially Fluorinated Link », *Crystal Growth & Design*, vol. 11, n° 4, p. 1215-1222, 2011.
- [128] Z. Hu et D. Zhao, « De facto methodologies toward the synthesis and scale-up production of UiO-66-type metal–organic frameworks and membrane materials », *Dalton Trans.*, vol. 44, n° 44, p. 19018-19040, 2015.
- [129] H. K. Henisch, *Crystals Growth in Gels*. University Park, PA: Pennsylvania State University Press, 1973.
- [130] H. K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings*. Cambridge [England] ; New York: Cambridge University Press, 1988.
- [131] H. K. Henisch, *Crystals in gels and Liesegang rings: in vitro veritas*. Cambridge [England] ; New York: Cambridge University Press, 1988.
- [132] S. K. Arora, « Advances in gel growth: A review », *Prog. Cryst. Growth Charact.*, vol. 4, n° 4, p. 345-378, 1981.
- [133] A. R. Patel et A. Venkateswara Rao, « Crystal growth in gel media », *Bulletin of Materials Science*, vol. 4, n° 5, p. 527-548, 1982.
- [134] M. C. Robert et F. Lefaucheux, « Crystal growth in gels: Principle and applications », *Journal of Crystal Growth*, vol. 90, n° 1-3, p. 358-367, 1988.
- [135] H. S. Huh et S. W. Lee, « CCDC 615684: Experimental Crystal Structure Determination ». Cambridge Crystallographic Data Centre, 2008.
- [136] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, et O. Kramer, « Towards a phenomenological definition of the term ‘gel’ », *Polymer Gels and Networks*, vol. 1, n° 1, p. 5-17, 1993.
- [137] R. G. Weiss et P. Terech, Éd., *Molecular gels: materials with self-assembled fibrillar networks*. Dordrecht: Springer, 2006.
- [138] L. A. Estroff et A. D. Hamilton, « Water Gelation by Small Organic Molecules », *Chemical Reviews*, vol. 104, n° 3, p. 1201-1218, mars 2004.
- [139] S. L. Suib, « Crystal growth in gels », *J. Chem. Educ.*, vol. 62, n° 1, p. 81, 1985.
- [140] S. Lowell, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Dordrecht: Springer, 2006.
- [141] Geun Chang Hoang et Hyun Soon Lee, « Pore size control of silica gels in basic water conditions using sol-gel processing », in *Proceedings of 5th International Conference on*

- Properties and Applications of Dielectric Materials*, Seoul, South Korea, 1997, vol. 1, p. 174-177.
- [142] L. Jiang et S. Granick, « Real-Space, *in Situ* Maps of Hydrogel Pores », *ACS Nano*, vol. 11, n° 1, p. 204-212, 2017.
- [143] A. Moreno, G. Juárez-Martínez, T. Hernández-Pérez, N. Batina, M. Mundo, et A. McPherson, « Physical and chemical properties of gels », *J. Cryst. Growth*, vol. 205, n° 3, p. 375-381, 1999.
- [144] N. Fatin-Rouge, K. Starchev, et J. Buffle, « Size Effects on Diffusion Processes within Agarose Gels », *Biophysical Journal*, vol. 86, n° 5, p. 2710-2719, 2004.
- [145] E. L. Cussler, *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, 3rd ed. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2009.
- [146] B. Amsden, « Solute diffusion in hydrogels. », *Polymer Gels and Networks*, vol. 6, n° 1, p. 13-43, 1998.
- [147] A. Fick, « Ueber Diffusion », *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 170, n° 1, p. 59-86, 1855.
- [148] A. H. Muhr et J. M. V. Blanshard, « Diffusion in gels », *Polymer*, vol. 23, n° 7, p. 1012-1026, 1982.
- [149] N. Fatin-Rouge, A. Milon, J. Buffle, R. R. Goulet, et A. Tessier, « Diffusion and Partitioning of Solutes in Agarose Hydrogels: The Relative Influence of Electrostatic and Specific Interactions », *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, n° 44, p. 12126-12137, 2003.
- [150] A. Nussinovitch, *Hydrocolloid Applications: Gum technology in the food and other industries*. Boston, MA: Springer US: Imprint: Springer, 1997.
- [151] P. Gerhardt, Éd., *Manual of methods for general bacteriology: by Philipp Gerhardt, editor-in-chief; R.G.E. Murray, editor, I. Morphology ... [et al.]*. Washington, D.C: American Society for Microbiology, 1981.
- [152] G. E. Wickens, *Economic botany: principles and practices*. Dordrecht: Kluwer, 2001.
- [153] S. G. Lévesque, R. M. Lim, et M. S. Shoichet, « Macroporous interconnected dextran scaffolds of controlled porosity for tissue-engineering applications », *Biomaterials*, vol. 26, n° 35, p. 7436-7446, 2005.
- [154] J. L. Acosta et A. F. Camacho, Éd., *Porous media: heat and mass transfer, transport and mechanics*. New York, NY: Nova Science Publ, 2009.
- [155] C. Araki et K. Arai, « Studies on the Chemical Constitution of Agar-agar. XXIV. Isolation of a New Disaccharide as a Reversion Product from Acidic Hydrolysate », *Bull. Chem. Soc. Jpn*, vol. 40, n° 6, p. 1452-1456, 1967.

- [156] B. Amsden, « Solute Diffusion within Hydrogels. Mechanisms and Models », *Macromolecules*, vol. 31, n° 23, p. 8382-8395, 1998.
- [157] A. Manz, N. Pamme, et D. Iossifidis, *Bioanalytical chemistry*. London : River Edge, NJ: Imperial College Press ; Distributed by World Scientific Pub, 2004.
- [158] N. N. Khimich, « Dependence of the Pore Size of Silica Gels on the Acidity of the Medium », *Phys. Chem. Glasses*, vol. 29, n° 6, p. 596-598, 2003.
- [159] A. Moreno et M. J. Rosales-Hoz, « Crystal growth of inorganic, organic, and biological macromolecules in gels », *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater*, vol. 63, n° 3, p. 63-71, 2017.
- [160] B. Want, F. Ahmad, et P. N. Kotru, « Single crystal growth and characterization of holmium tartrate trihydrate », *J. Cryst. Growth*, vol. 299, n° 2, p. 336-343, 2007.
- [161] P. V. Dalal, K. B. Saraf, et S. Shah, « Growth of barium oxalate crystals in agar-agar gel and their characterization », *Cryst. Res. Technol*, vol. 44, n° 1, p. 36-42, 2009.
- [162] C. C. Desai, « Theoretical aspects of the crystal growth in gel », *Crystal Research and Technology*, vol. 22, n° 9, p. 1117-1119, sept. 1987.
- [163] Z. Blank et W. Brenner, « The growth of group II–VI crystals in gels », *J. Cryst. Growth*, vol. 11, n° 3, p. 255-259, 1971.
- [164] A. R. Patel et A. Venkateswara Rao, « Gel growth and perfection of orthorhombic potassium perchlorate single crystals », *J. Cryst. Growth*, vol. 47, n° 2, p. 213-218, 1979.
- [165] N. Ahmad, M. M. Ahmad, et P. N. Kotru, « Single crystal growth by gel technique and characterization of lithium hydrogen tartrate », *J. Cryst. Growth*, vol. 412, p. 72-79, 2015.
- [166] Z. Blank et W. Brenner, « Growth of Single Crystals of Cuprous Oxide in Silica Gels at Near Ambient Temperatures », *Nature*, vol. 222, n° 5188, p. 79-80, 1969.
- [167] F. Otálora, M. L. Novella, J. A. Gavira, B. R. Thomas, et J. M. García Ruiz, « Experimental evidence for the stability of the depletion zone around a growing protein crystal under microgravity », *Acta Crystallographica Section D Biological Crystallography*, vol. 57, n° 3, p. 412-417, 2001.

## **Chapitre II. Méthode expérimentale : Diffraction des rayons X sur monocristal**

# ***I. Collecte et traitement des données de diffraction***

## ***I.1. Préparation de l'échantillon***

Une fois qu'on a obtenu de bons cristaux par l'une des méthodes de cristallogenèse évoquée dans le premier chapitre, on peut en sélectionner un pour le passer au diffractomètre. Il est toutefois préférable de ne pas séparer les cristaux de leur solution mère avant la diffraction, car cela pourrait entraîner une évaporation des molécules de solvant et détériorer la qualité cristalline [1]. Même si le cristal ne contient pas de molécules de solvant, il est préférable de ne pas l'exposer à l'air libre car cela peut considérablement l'endommager. Le choix d'un monocristal possédant de belles faces et de petite taille, pour diminuer l'absorption n'est pas toujours facile. Un monocristal de bonne qualité présente :

1. une forme régulière,
2. une taille légèrement inférieure à la largeur du faisceau des rayons-X,
3. et une bonne qualité cristalline.

Pour sélectionner un monocristal, l'utilisation d'un microscope polarisant est conseillée d'une part en raison de la taille des échantillons souhaités et d'autre part la biréfringence aide à distinguer les monocristaux des cristaux maclés. Après sélection et collage, l'échantillon est monté sur une tête goniométrique qu'on positionne par la suite sur le diffractomètre. Le monocristal est centré de tel sorte à tourner sur lui-même et au centre du faisceau incident.

## ***I.2. Mesures et corrections des intensités***

### ***I.2.1. Pré-expérience***

Une fois qu'on a fini de centrer le cristal sur le diffractomètre, le temps d'exposition et la distance cristal-détecteur sont réglés pour collecter quelques images afin d'identifier la métrique (paramètres de maille) grâce à la matrice d'orientation et de juger la qualité du cristal (mosaïcité, pouvoir diffractant et maclage éventuel). Les paramètres de maille obtenus sont automatiquement vérifiés dans la base de données CSD (*Cambridge Structural Database*). Si la structure cristalline est connue on arrête les mesures, sinon on définit une stratégie de collecte des données.

### ***I.2.2. Collecte des données***

Une collecte de données optimale en diffraction des rayons X de laboratoire implique un certain nombre de choix et de compromis [2,3], notamment le choix de la longueur d'onde (Mo, Ag ou Cu), la distance cristal-détecteur (typiquement 4,0 à 6,0 cm), le temps d'exposition par image

(2 à 50 sec.), les conditions d'oscillation ( $\Omega$  et/ou  $\varphi$ ), le pas de rotation (0,3 à 1,0 degré en  $\omega$  ou  $\varphi$  scan), la redondance (5 à 10), la résolution (0,84 Å max. pour le Cu, 0,77 Å typique pour le Mo), la température de mesure (à l'ambiante ou à 100 K) etc... Les images de diffraction sont alors collectées pour de différentes orientations du cristal pour obtenir toutes les réflexions (complétude, idéalement 100%), avec la plupart des réflexions mesurées plusieurs fois (redondance) selon la maille et le groupe d'espace supposé.

### ***1.2.3. Indexation et Intégration des intensités***

Sur chaque image on enregistre les taches de diffraction, qui correspondent aux plans en position de diffraction. La première étape consiste à associer à chaque pic les indices de Miller ( $h\ k\ l$ ). Ceci est réalisé en déterminant les paramètres de maille et leurs orientations par rapport au repère du goniomètre (matrice d'orientation). Une fois tous les pics indexés, la matrice d'orientation est affinée sur l'ensemble des images. Pour chaque réflexion on détermine l'intensité diffractée et son incertitude en choisissant un profil de raie autour des positions prédites des réflexions. L'intensité intégrée de la réflexion est alors donnée par [4]–[6]:

$$I_{mesurée} = I_{brute} - p \langle I_{bkg} \rangle$$

où  $\langle I_{bkg} \rangle$  est l'intensité moyenne du bruit de fond dans la boîte d'intégration et  $p$  le nombre de pixels dans un pic de Bragg. Les réflexions apparaissent généralement sur plus d'une image prise pendant la collecte des données, auquel cas l'intensité de la réflexion est calculée à partir des intensités vues dans toutes les images dans lesquelles il apparaît.

Enfin, l'incertitude de chaque intensité de réflexion est estimée. Ici, nous ne considérerons qu'un cas particulier dans lequel la réflexion apparaît dans une seule image. Dans ce cas, l'incertitude dans  $I_{mesurée}$  est donnée par l'écart-type estimé  $\sigma_{I_{mesurée}}$  :

$$\sigma_{I_{mesurée}} = \sqrt{I_{mesurée} + \frac{p^2}{b} \langle I_{bkg} \rangle}$$

$b$  étant le nombre de pixels pris en compte pour déterminer l'intensité moyenne de bruit de fond.

Parmi les deux méthodes de mesure de l'intensité des images les plus utilisées, nous avons : l'analyse 3D du profil des réflexions (“profil fitting”) et l'intégration 3D (“seed skewness”) [7], [8]. Pour l'analyse 3D du profil des réflexions, on analyse la position et la forme de chaque tache dans les images avec un affinement des paramètres de maille obtenus à partir de la pré-expérience, une estimation de la mosaïcité, une évaluation du bruit de fond et une détermination

des paramètres de la boîte d'intégration. Quant à l'intégration 3D, on effectue une intégration de toutes les images. Durant l'intégration de l'ensemble des données de diffraction, les paramètres de maille restent fixes, mais les paramètres du détecteur, l'orientation du cristal et la mosaïcité sont affinés pour s'assurer d'une meilleure prédiction des positions des taches de Bragg [9].

#### ***1.2.4. Correction des intensités***

Les données intégrées sur le diffractomètre sont ensuite traitées par différents programmes pour corriger les erreurs systématiques dues à divers facteurs physiques que nous venons de citer. Durant cette étape on passe des données mesurées  $\{(hkl), I \text{ et } \sigma(I)\}$  aux données corrigées.

Lors de la diffraction, l'intensité mesurée par le compteur, peut se mettre sous la forme [10]:

$$I_{mesurée}(\vec{H}) = k \left( I_{Bragg}(\vec{H})A(\vec{H})[1 + \alpha(\vec{H})]Y(\vec{H}) + \sum P_m I_{Bragg}(\vec{H}_m) + I_{bkg} \right)$$

où  $k$  est le facteur d'échelle (variation de  $I_0$  par rapport au temps),  $A$  est l'absorption (variation de  $I$  par rapport à l'orientation du cristal),  $\alpha$  est le coefficient de diffusion thermique diffuse,  $Y$  est le coefficient d'extinction,  $P_m$  est la contribution de la réflexion  $H_m$  à la diffusion multiple,  $I_{bkg}$  est le bruit de fond et  $I_{Bragg}$  est l'intensité intégrée élastique de la réflexion  $H$  donnée par :

$$I_{Bragg}(\vec{H}) = \lambda^3 \left( \frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{V_{cristal}}{(V_{maille})^2} PL |F(\vec{H})|^2$$

$\lambda$ ,  $P$ ,  $L$ ,  $V_{cristal}$ ,  $V_{maille}$  et  $|F(\vec{H})|$  étant respectivement la longueur d'onde, le facteur de polarisation, le facteur de Lorentz, le volume du cristal, le volume de la maille et le module du facteur de structure [11].

Le module du facteur de structure étant ce que l'on cherche, sa détermination nécessite d'une part une excellente précision sur les intensités mesurées et d'autre part une soustraction du bruit de fond ainsi que les corrections liées aux paramètres  $PL$ ,  $k$ ,  $A$ ,  $\alpha$ , et  $Y$ .

#### ***a) Phénomène de Lorentz et de polarisation***

Cette correction est liée à la vitesse de passage du nœud ( $Li$ ) dans la sphère d'Ewald, qui est fonction de la position du nœud, et à la polarisation induite par le phénomène de diffraction ( $Pi$ ) :



$$L_i = \frac{1}{\sin 2\theta_i} \quad \text{et} \quad P_i = \frac{\cos^2 2\theta_{mono} + \cos^2 2\theta_i}{1 + \cos^2 2\theta_{mono}}$$

où  $\theta_i$  et  $\theta_{mono}$  sont respectivement les angles de Bragg de la réflexion considérée et du monochromateur.

### ***b) Remise à l'échelle***

La variation de l'intensité du faisceau X incident (fluctuations, décroissance graduelle) entraîne des changements dans les intensités mesurées au cours du temps. Ces dernières sont alors remises à l'échelle par rapport à la distribution des réflexions de contrôle d'intensité (toutes les 2 heures) au cours de l'enregistrement. Cette remise à l'échelle est faite à l'aide d'un développement polynômial de degré n ( $n = 0, 1, 2, 3$ ).

$$K_i = \sum_{n=0}^3 a_{in} t^n$$

où  $K_i$ ,  $i$ ,  $a_{in}$  et  $t$  sont respectivement l'inverse du facteur d'échelle, l'indice relatif à la réflexion de contrôle  $i$ , les coefficients du polynôme de la réflexion  $i$  et le temps d'exposition aux rayons X.

### ***c) Correction d'absorption***

La variation de la longueur du trajet optique du faisceau X incident et diffracté due aux différentes orientations du cristal entraîne une variation de l'intensité mesurée. Lorsque ces effets d'absorption sont significatifs (présence d'atomes lourds, forme anisotrope du cristal, longueur d'onde utilisée), une correction appropriée doit être réalisée. La diminution de l'intensité du faisceau X incident est donnée par la loi de Berr-Lambert.

$$\frac{dI}{I} = -\mu dx \quad \text{ou} \quad I = I_0 e^{-\mu x}$$

où  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire,  $x$  trajet optique et  $e^{-\mu x}$  le facteur par lequel le faisceau X incident est atténué lorsqu'il traverse un le cristal. Le coefficient d'absorption linéaire est calculé par :

$$\mu = \rho \sum_{i=1}^n f_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $f_i$  la fraction de masse du  $i^{\text{ème}}$  élément dans la maille et  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$  est le coefficient d'absorption massique du  $i^{\text{ème}}$  élément.

La nécessité de corrections d'absorption (généralement lorsque le matériau contient un élément fortement absorbant) et du choix du type de correction approprié est dépendante de la valeur  $\mu$  et de la taille du cristal. Si  $x$  est le parcours moyen des rayons X dans le cristal, alors le produit  $\mu x$  fournit une indication du type de correction nécessaire :

- ✚ Si  $\mu x > 1.0$  alors une correction analytique pourrait être bénéfique.
- ✚ Si  $\mu x > 3.0$  alors une correction analytique est fortement recommandée.
- ✚ Si  $\mu x < 1.0$  des corrections ne sont généralement pas nécessaires.

Dans tous les cas, des corrections par une méthode empirique basée [1] sur la comparaison des intensités des réflexions équivalentes par symétrie sont toujours possibles, mais la redondance doit être d'au moins 4. Il est toutefois conseillé d'utiliser la méthode analytique et non seulement la méthode empirique [1]. La méthode analytique est basée sur la forme du cristal [12]. De manière générale, elle consiste à créer un modèle de la forme et de la taille du cristal et ensuite à calculer pour chaque réflexion la longueur du trajet optique et ainsi le facteur de transmission lorsqu'un faisceau de rayons X traverse le cristal. Cette méthode exige que les faces du cristal soient bien indexées et que la composition chimique exacte de l'échantillon soit connue [13].

### ***1.2.5. Réduction des données***

Après l'intégration et les corrections décrites ci-dessus, les réflexions enregistrées plusieurs fois au cours de la mesure (redondantes) et les réflexions équivalentes sont moyennées selon [14]:

$$\langle I \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N w_i I_i}{\sum_{i=1}^N w_i}$$

Si l'on considère N le nombre de réflexions équivalentes d'intensité  $I_i$  et  $w_i$  est la pondération qui est soit unitaire ( $w_i = 1$ ) ou bien expérimentale ( $w_i = \frac{1}{\sigma^2(I_i)}$ ) on obtient ainsi un ensemble de données contenant uniquement les réflexions indépendantes. Enfin, le facteur d'accord interne reflète la qualité de la mesure et des corrections apportées aux intensités :

$$R_{int}(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_i - \langle I \rangle|}{\sum_{i=1}^N I_i}$$

La qualité cristalline est jugée par : la résolution  $\sin\theta/\lambda$  maximale, la complétude le plus souvent 99% ou 100%, la redondance qui est fonction de la qualité du cristal, le rapport signal sur bruit  $I/\sigma$  entre 8 et 10 ou plus et enfin la qualité de mesure et de traitement est jugée par le facteur d'accord interne  $R_{\text{int}}$  inférieur à 10%.

L'extraction du module des facteurs de structure  $|F(\vec{H})|$  des intensités de diffraction  $I(\vec{H})$  est réalisée automatiquement par les programmes informatiques qui produisent un fichier contenant les indices (hkl), les valeurs de  $F_0^2$  (facteur de structure observé) et leurs écart-types  $\sigma(F_0^2)$ .

## II. Résolution structurale

L'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de déterminer les paramètres de maille et l'intensité des réflexions mesurées. L'objectif véritable du travail, cependant, demeure le suivant : l'élucidation tridimensionnelle complète de l'arrangement des atomes dans la maille c.à.d. les coordonnées atomiques et les paramètres de vibration thermique. Cela permet d'avoir la conformation des molécules dans la maille et permet de calculer avec précision les distances et les angles entre les atomes. Le facteur de structure est lié à l'intensité mesurée par :  $I(h, k, l) = |F(h, k, l)|^2$

Le facteur de structure est la transformée de Fourier de la densité électronique et est donnée par l'expression suivante :

$$F(h, k, l) = V \int_{\text{maille}} \rho(x, y, z) \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] dx dy dz$$

où V est le volume de la maille.

Cette expression peut se mettre aussi sous la forme :

$$F(h, k, l) = \sum_{j=1}^N f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

avec  $f_j$  le facteur de diffusion atomique de l'atome  $j$ .

Ce facteur de structure est une quantité complexe qui a un module et une phase. Le module peut être déterminé expérimentalement cependant la phase n'est pas accessible par une mesure de diffraction. Plusieurs méthodes permettent d'estimer ces phases, citons la méthode de

l'atome lourd, méthode de Patterson, les méthodes directes etc... Une fois les phases estimées par l'une de ces méthodes, on a alors accès à la densité électronique dans la maille et donc à la nature et aux coordonnées des atomes.

$$\rho(x, y, z) = 1/V \sum_{hkl} F(h, k, l) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)]$$

## II.1. Méthode de résolution

La plupart des méthodes de résolution structurales nécessitent au préalable le choix d'un groupe d'espace avant de commencer la recherche des phases. Le groupe d'espace est déterminé en se basant sur les absences systématiques et la distribution des intensités des réflexions contenues dans les clichés de diffraction obtenus durant la collecte des données. Plusieurs logiciels de détermination, de visualisation et d'analyse structurale tels que WinGX [15], Jana [16], CRYSTAL [17] et Olex2 [18] contiennent des programmes informatiques (SHELXS, SIR-92, SHELXT, SUPERFLIP) qui peuvent résoudre des structures cristallines à partir des données de diffraction en utilisant des algorithmes de la méthode de Patterson, les méthodes directes, la méthode de l'espace dual (*intrinsic phasing*) ou encore la méthode dite de *charge-flipping*. Le choix de la méthode dépend plutôt du problème qui se pose (présence d'atomes lourds, taille de la structure, etc...).

## II.2. Affinement de la structure

Une fois tous les atomes non-hydrogènes du modèle structural (unité asymétrique) localisés et bien assignés, la structure est essentiellement résolue. A ce stade, le fichier .res contient la liste des atomes de la maille ainsi que leurs coordonnées et paramètres d'agitation thermique. Ces paramètres numériques feront l'objet d'un affinement afin de minimiser les écarts entre le module des facteurs de structure observés  $|F_{obs}|$  et le module des facteurs de structure calculés  $|F_{calc}|$ . Lorsque les atomes du modèle se déplacent isotropiquement ils sont décrits avec quatre paramètres d'affinements (trois coordonnées  $x, y, z$  et un paramètre d'agitation thermique isotrope  $U$ ) et lorsqu'ils se déplacent anisotropiquement ils sont décrits par neuf paramètres (trois coordonnées  $x, y, z$ , et six paramètres d'agitation thermiques anisotropes  $U_{ij}$ ).

Comme ils ne sont pas toujours faciles à localiser de manière précise en diffraction des rayons X car ne possédant qu'un seul électron, les atomes d'hydrogène sont introduits dans le modèle qu'après l'affinement anisotropique. Par conséquent, plusieurs types d'approximation sont utilisés selon qu'ils sont positionnés ou fixés :

- ✚ Positionné et complètement libre :  $x, y, z$  et  $U_{iso}$  sont affinés
- ✚ Positionné et rigidement contraint :  $x, y, z$  sont affinés et la valeur de  $U_{iso}$  est fixé à la valeur de  $U_{eq}$  par un facteur constant de l'atome auquel il est attaché (valeurs par défaut : 1.5 pour CH<sub>3</sub>, OH et 1.2 pour les autres types d'atomes)
- ✚ Fixé :  $x, y, z$  et  $U_{iso}$  sont pas affinés.

Bien qu'il existe plusieurs méthodes d'affinement, la méthode des moindres carrés [19] reste encore la plus utilisée pour l'affinement structurale de petites molécules. Le modèle construit doit refléter le mieux possible l'ensemble des données expérimentales et la convergence lors de l'affinement est suivie par deux facteurs d'accord appelés facteurs résiduels [20] : le facteur résiduel non pondéré  $R1$  et le facteur résiduel pondéré  $wR2$  dont les valeurs se doivent se situer respectivement entre  $2\% < R1 < 5\%$  et  $4\% < wR2 < 10\%$  pour un bon modèle.

$$R1 = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{obs}| - k^{-1/2} |F_{calc}| \right|}{\sum_{hkl} |F_{obs}|}$$

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{calc}|^2)^2}{\sum_{hkl} w (|F_{obs}|^2)^2}}$$

où  $|F_{obs}|$  est le module des facteurs de structure observé,  $|F_{calc}|$  le module des facteurs de structure calculé,  $k$  le facteur de remise à l'échelle et  $w$  la pondération. La sommation étant faite sur tous les indices ( $hkl$ ) pour lesquels  $F^2 > t\sigma(F^2)$  avec  $t = 2$  ou  $t = 3$  dans la plupart des cas.

D'autres facteurs de fiabilité (*reliability factors*) sont généralement utilisés pour évaluer l'affinement d'un modèle structural, ils sont entre autres :

- ✚ Le facteur de qualité (*Goodness of fit*)  $GoF$ ,  $GooF$  noté  $S$  dont la valeur doit être proche de 1.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_{obs}|^2 - k^{-1} |F_{calc}|^2)^2}{n - p}}$$

où  $n$  est le nombre de réflexions observées et  $p$  le nombre variable utilisés dans l'affinement.

- ✚ La densité résiduelle permettant de déterminer la position des atomes manquants par la fonction de la densité résiduelle  $\Delta\rho(xyz)$ . Le modèle a bien convergé lorsque les extrema de la densité électronique résiduelle  $\Delta\rho_{max}$ ,  $\Delta\rho_{min}$  sont faibles.

$$\Delta\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} (|F_{obs}| - |F_{calc}|) \exp [i\varphi_{calc}] \exp [-2\pi i (hx + ky + lz)]$$

- ✚ Les facteurs d'agitation thermiques anisotropiques doivent avoir une signification physique.

A l'issue de l'affinement du modèle structural, le programme utilisé génère un fichier de sortie .CIF (*Crystallographic Information File*) au format standard qui contient tous les résultats relatifs à la résolution structurale et aux traitements des données.

### **II.3. Présentation des résultats**

D'un point de vue géométrique et d'analyse structurale, qui est probablement le principal intérêt de la résolution structurale, les principaux résultats de l'affinement sont les coordonnées atomiques, l'occupation (possibilité d'un atome dans le cas d'un désordre, d'être localisé à une position et parfois à une autre dans la maille), et les paramètres d'agitation thermique. Il est ainsi possible de calculer les paramètres géométriques caractérisant la structure tels que :

- ✚ les longueurs de liaison
- ✚ les angles de liaison
- ✚ les angles de torsion
- ✚ les distances intermoléculaires

Chacun avec un écart-type associé. Les paramètres contraints n'étant pas affinés, n'ont donc pas d'écart-type.

#### **II.3.1. Longueur de liaison**

Dans un système de coordonnées fractionnaires, le calcul des longueurs de liaison peut se faire comme suit :

$$d_{12}^2 = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|^2$$

$$d_{12}^2 = (\vec{r}_2 - \vec{r}_1) \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)$$

$$d_{12}^2 = x_{12}^2 a^2 + y_{12}^2 b^2 + z_{12}^2 c^2 + 2x_{12}y_{12}ab \cos \gamma + 2x_{12}z_{12}ac \cos \beta + 2y_{12}z_{12}bc \cos \alpha$$

où  $x_{12} = x_2 - x_1$ ,  $y_{12} = y_2 - y_1$ ,  $z_{12} = z_2 - z_1$

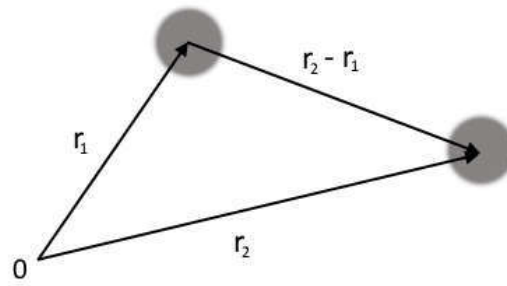


Figure II-1: calcul de la longueur de liaison  $d_{12}$

On se basera sur les distances interatomiques pour établir la connectivité dans la structure cristalline. Deux atomes  $i$  et  $j$  sont considérés comme liés si :

$$d_{ij} < r_i + r_j + t$$

où  $r_i$  et  $t$  sont respectivement le rayon covalent de l'atome  $i$  et la tolérance qui est un paramètre empirique [21], [22] dépendant du type de la liaison et du composé (organique ou inorganique).

Par exemple:

$t = 0,40$  tolérance par défaut

$t = 0,00$  pour des liaisons métal–métal

$t = 1,00$  pour des liaisons métal(alcalin)–non-métal

$t = 0,75$  pour des contacts Cu, Mn...X

La propagation des erreurs [23] peut également être calculée :

$$\sigma_f^2 = \sum_{j=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2 \sigma_{x_j}^2$$

Sa formule appliquée à l'expression de la longueur de la liaison donne

$$\begin{aligned} \sigma_{d_{12}}^2 = & (\sigma_{x_1}^2 + \sigma_{x_2}^2)[x_{12}a + y_{12}b \cos \gamma + z_{12}c \cos \beta / d_{12}]^2 \\ & + (\sigma_{y_1}^2 + \sigma_{y_2}^2)[y_{12}b + x_{12}a \cos \gamma + z_{12}c \cos \alpha / d_{12}]^2 \\ & + (\sigma_{z_1}^2 + \sigma_{z_2}^2)[z_{12}c + x_{12}a \cos \beta + y_{12}b \cos \alpha / d_{12}]^2 \end{aligned}$$

Celle-ci n'est valable que lorsque les coordonnées atomiques impliquées ne sont pas corrélées.

Pour calculer les écart-types, on substitue dans la formule de propagation des erreurs les valeurs numériques évaluées de  $\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)$ .

Si l'écart-type des coordonnées de l'atome  $n$  est isotrope [24–26] c'est-à-dire  $a^2\sigma_{x_1}^2 \cong b^2\sigma_{y_1}^2 \cong c^2\sigma_{z_1}^2 \cong \sigma_1^2$  et  $a^2\sigma_{x_2}^2 \cong b^2\sigma_{y_2}^2 \cong c^2\sigma_{z_2}^2 \cong \sigma_2^2$  alors l'écart-type de la longueur de liaison est donnée par :

$$\sigma_{d_{12}}^2 = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$$

### II.3.2. Angle de liaison

Le calcul de l'angle de liaison (ou angle de valence) entre trois atomes 1 – 2 – 3 s'effectue comme suit :

$$\begin{aligned} \cos \varphi &= \frac{\vec{r}_{21} \cdot \vec{r}_{23}}{|\vec{r}_{21}| |\vec{r}_{23}|} \\ &= [x_{21}x_{23}a^2 + y_{21}y_{23}b^2 + z_{21}z_{23}c^2 \\ &\quad + (x_{21}y_{23} + y_{21}x_{23})ab \cos \gamma \\ &\quad + (x_{21}z_{23} + z_{21}x_{23})ac \cos \beta \\ &\quad + (y_{21}z_{23} + z_{21}y_{23})bc \cos \alpha] / (d_{12}d_{13}) \end{aligned}$$

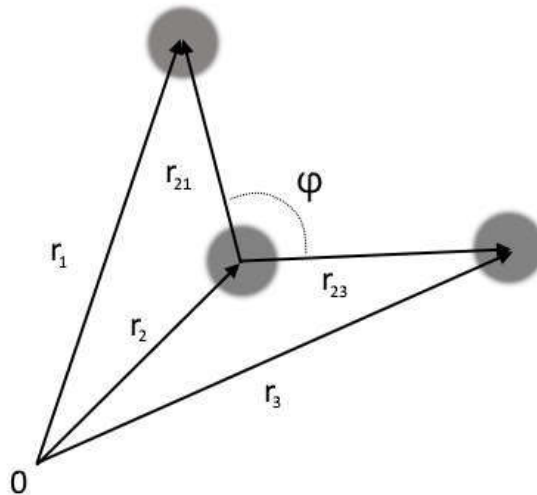


Figure II-2: calcul de l'angle de liaison  $\varphi$

ou avec



$$\cos \varphi = \frac{d_{12}^2 + d_{23}^2 + d_{13}^2}{2d_{12}d_{13}}$$

Si l'écart-type des coordonnées atomiques de l'atome  $n$  est isotrope et peut être représentée par  $\sigma_n$  alors l'écart-type de l'angle de liaison est donnée par :

$$\sigma_\varphi^2 = \frac{\sigma_1^2}{d_{21}^2} + \frac{\sigma_2^2 d_{13}^2}{d_{21}^2 d_{23}^2} + \frac{\sigma_3^2}{d_{23}^2}$$

### II.3.3. Angle de torsion

Dans l'enchaînement non linéaire des atomes A-B-C-D, l'angle formé par le plan contenant les atomes A, B, C et celui qui contient les atomes B, C, D est défini comme étant un angle de torsion  $\tau$  [27,28]. C'est un paramètre typique permettant de décrire la conformation d'une molécule. Puisqu'il s'agit d'un angle formé entre deux plans, il est aussi appelé angle dièdre.

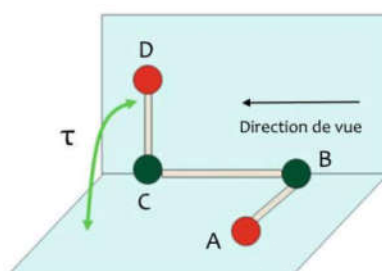


Figure II-3: angle de torsion  $\tau$  (dièdre) formé entre deux plans

$\tau$  est positif lorsque la plus petite rotation nécessaire pour superposer A sur D le long de la direction B→C est dans le sens des aiguilles d'une montre [29].

Ces trois paramètres dérivés (longueur de liaison, angle de liaison et angle de torsion) décrits dans cette section représentent les descripteurs les plus courants de la géométrie moléculaire (voir Figure II-6).

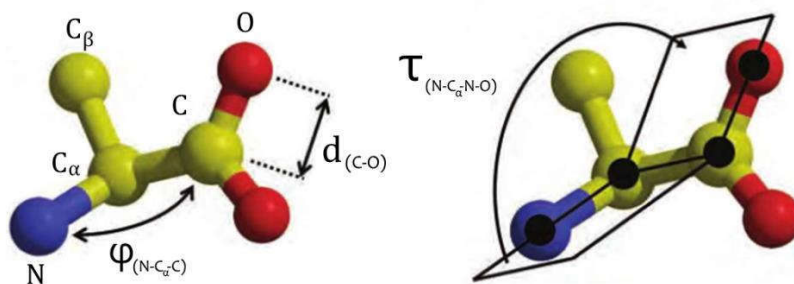


Figure II-6: Modèle tridimensionnel de l'acide aminé alanine et montrant la longueur de liaison, l'angles de liaison et l'angles de torsion.

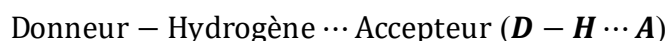
### ***II.3.4. Interactions intermoléculaires***

L'arrangement tridimensionnel des molécules dans le cristal est assuré par les interactions intermoléculaires ou supramoléculaires. Les distances entre les atomes des molécules adjacentes peuvent alors être calculées. Ces calculs indiquent dans certains cas la présence d'interactions intermoléculaires significatives car les distances entre ces atomes sont plus courtes que la valeur de la somme de leurs rayons de Van der Waals. Nous allons présenter ici deux types d'interaction intermoléculaire: les liaisons hydrogène et les interactions aromatiques  $\pi - \pi$ .

Parmi les interactions intermoléculaires, les liaisons hydrogène et les interactions aromatiques sont les deux principales forces d'interactions responsables de l'empilement cristallin dans les matériaux moléculaires. Ces deux types d'interactions sont directionnelles et d'origine électrostatiques [30]. Les liaisons hydrogène étant plus fortes, elles sont majoritairement dominantes. D'après la règle d'Etter, les fortes liaisons hydrogènes possibles se forment entre les groupes donneurs et accepteurs les plus forts [31]. A défaut de groupe accepteur plus fort, les liaisons halogène et les interactions aromatiques  $\pi - \pi$  se présentent alors comme les meilleurs accepteurs. Toutefois, d'autres types d'interaction à fort caractère électrostatique dans le milieu cristallin dont nous n'avons pas fait mention ici sont les interactions ioniques. Ces types d'interaction sont généralement rencontrés dans les minéraux ou les cristaux organiques (les phosphates organiques par exemple) composés de cation et d'anion. Dans le cadre de cette thèse nous ne nous focaliserons uniquement qu'à deux composés de coordination qui sont les polymères de coordination et les complexes de coordination.

#### ***a) Liaisons hydrogène***

La liaison hydrogène est définie comme étant une liaison qui se forme entre un groupe donneur de protons  $D-H$  et un groupe accepteur  $A$  [32].



Les atomes donneurs et accepteurs potentiels sont :  $O, N, S, F, Cl, Br, I$ . Les interactions  $C-H \cdots A$  étant incluses à la fin de la liste des liaisons hydrogène. Les critères géométriques pour qu'une interaction forte soit acceptée comme une liaison hydrogène sont :

$$d_{D...A} < r_D + r_A + 0.5$$

$$d_{H...A} < r_H + r_A - 0.12$$

$$\varphi_{D-H...A} > 100^\circ$$

Étant donné que les positions de l'hydrogène sont normalement moins bien déterminées que les positions D ou A,  $d_{D...A}$  est généralement un indicateur plus fiable de la force de liaison hydrogène que  $d_{H...A}$ .

La méthode de graphes peut être utilisée pour identifier les différents types de liaison de l'hydrogène dans une structure cristalline [33,34].

$$G_d^a(n)$$

$G$  représente le descripteur et indique le type de modèle de liaison :

$S$  = Interactions intramoléculaires

$D$  = Modèles finis

$R$  = Cycles

$C$  = Chaînes

L'exposant  $a$  représente le nombre d'atomes accepteur et l'indice  $d$  indique le nombre d'atomes donneurs. Si  $a = d = 1$  alors ils sont inclus dans le symbole du modèle. Le degré  $n$  est le nombre total d'atomes dans le modèle en comptant par la voie la plus courte [35]. Il n'est pas défini pour le type de modèle D.

Un motif ou graphe de niveau 1 est un modèle qui contient un seul type de liaison hydrogène.

Un graphe de niveau 2 contient deux types de liaison hydrogène etc...

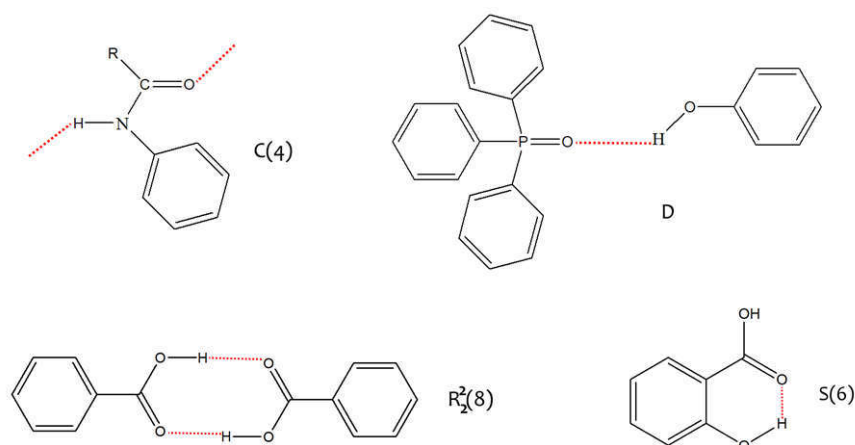


Figure II-4: Exemple de liaisons hydrogène intermoléculaires et des quatre types d'indicateurs

### b) Interactions aromatiques

Un composé aromatique est représenté par un cycle plan possédant des électrons  $\pi$  – délocalisés. Le benzène par exemple est constitué de six atomes de carbone  $sp^2$  plus électronégatifs que ses six atomes d’hydrogène. Il présente donc des charges négatives dans le noyau et des charges positives à la périphérie (Figure II-8). Cette distribution d’électrons, (quadripôle), permet aux composés aromatiques non seulement de s’engager dans des interactions avec un proton ( $X - H \cdots \pi$ ) mais encore s’appareiller deux à deux pour former des interactions aromatique  $\pi$ - $\pi$  [36].

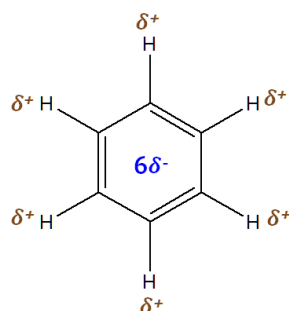


Figure II-5: Les charges  $\delta^+$  et  $\delta^-$  associées à la structure moléculaire du benzène

Pour une interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$  les paramètres géométriques représentés sur la Figure II-9 sont calculés :

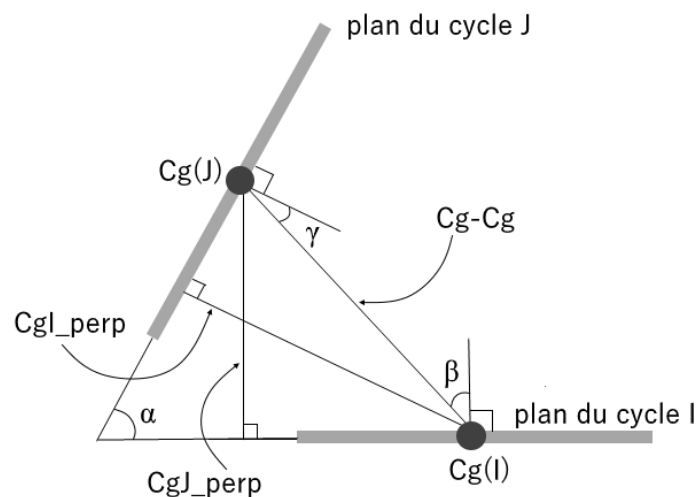


Figure II-6: Définition de la géométrie de l'interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$

où Cg est le centre géométrique d'un cycle aromatique. L'information de l'orientation intermoléculaire de deux cycles est décrite par une distance centroïde-centroïde (Cg-Cg), deux angles  $\beta$  et  $\gamma$  (chacun formé entre la droite passant par les centroïdes et le vecteur normal sur le plan aromatique) et un angle aigu  $\alpha$  formé entre les vecteurs normaux aux plans aromatiques. Cette géométrie est calculée par les programmes informatiques (PLATON [37] par exemple) lorsque la distance centroïde-centroïde  $Cg-Cg < 6.0 \text{ \AA}$  et  $\beta < 60^\circ$  [38]. Les trois modes d'empilement possibles sont présentés sur la Figure II-10.

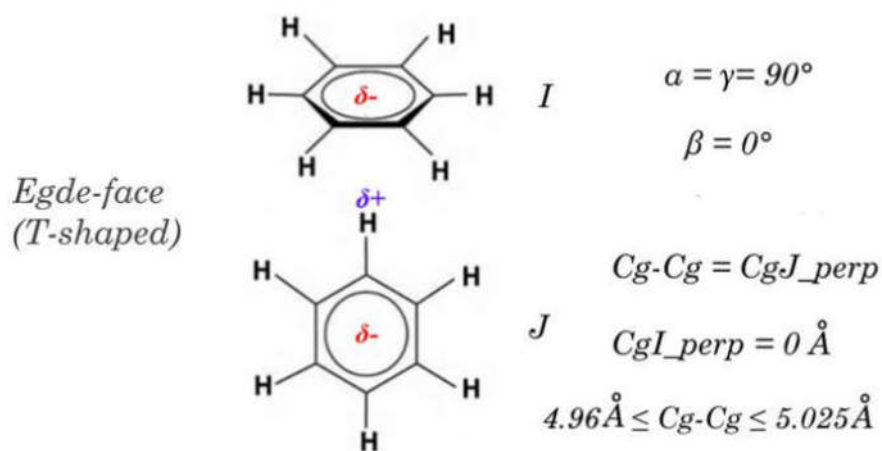
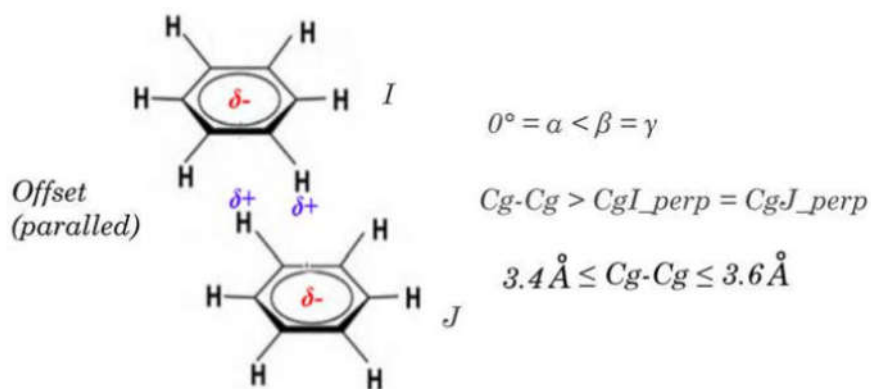
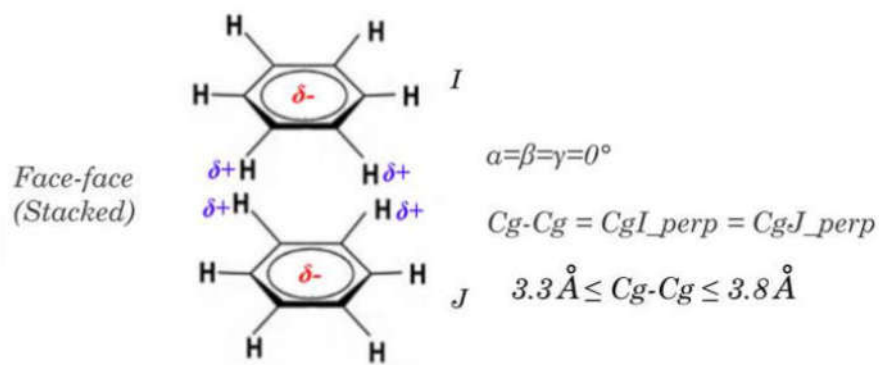


Figure II-7: Illustration des trois modes d'empilement des dimères du benzène.

Pour une interaction aromatique du type  $X-H \cdots \pi$  où  $X = O, N, S$  ou  $C$  et  $\pi$  un noyau aromatique, les paramètres géométriques tels qu'indiqué sur la Figure II-11 sont calculés :

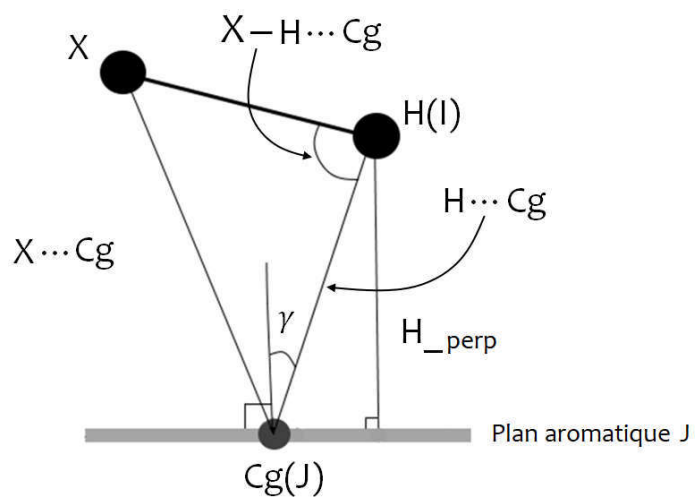


Figure II-8: Définition de la géométrie de l'interaction  $X - H \cdots \pi$  (aromatique)

Ces paramètres ne sont calculés que si  $H \cdots Cg < 3.4 \text{ \AA}$  et  $\gamma < 30^\circ$ .

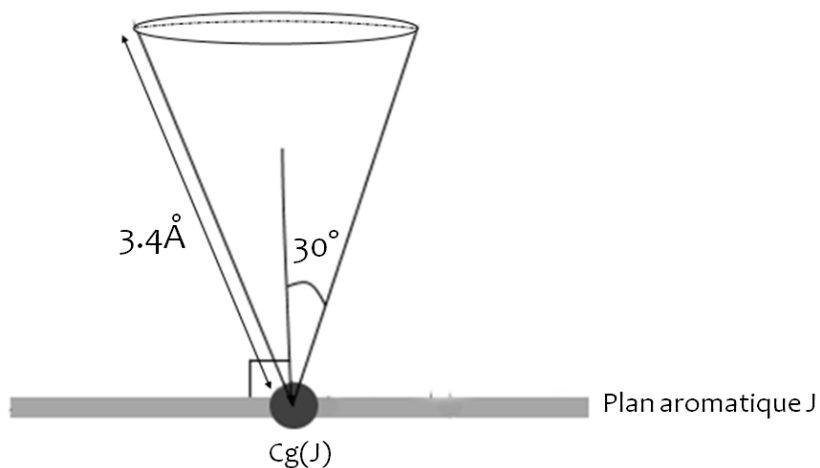


Figure II-9: Paramètres géométriques de l'interaction  $X - H \cdots \pi$  (aromatique) calculés

Pour une interaction linéaire  $X - H \cdots \pi$  idéale, les valeurs suivantes sont trouvées :

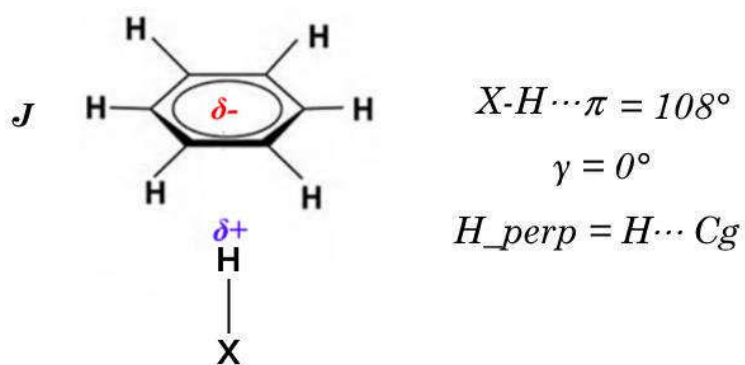


Figure II-10: Illustration du mode d'interaction  $X - H \cdots \pi$  (aromatique).

Malone et ses collaborateurs ont introduits une classification des interactions aromatiques du type  $X - H \cdots \pi$  (phényle) où  $X = O, N, S$  ou  $C$  et  $\pi$  un phényle, en se basant sur les paramètres géométriques suivants [39]:

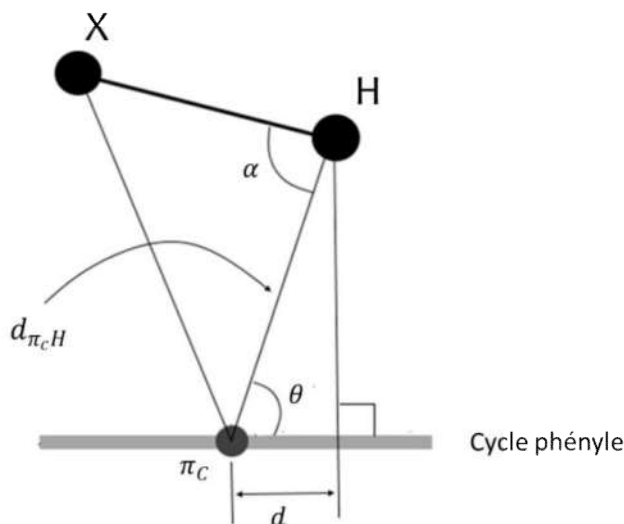


Figure II-11: Définition de la géométrie de l'interaction  $X - H \cdots \pi$  (phényle)

Les relations avec les paramètres figurant dans PLATON sont les suivantes :

$$\alpha = X - H \cdots Cg$$

$$\theta = 90^\circ - \gamma$$

$$d_{\pi_C H} = \sqrt{(H \cdots Cg)^2 - (H - perp)^2} \quad \text{ou}$$

$$d = (H \cdots Cg) \sin \gamma$$

6 types de paramètres sont distingués dans cette géométrie ( $d_{\pi_C H}, \pi_C, \theta, \gamma, d, \alpha$ ). Il est toutefois à noter que ces paramètres ne sont valides que pour les interactions de types  $X - H \cdots \pi$  (phényle).

#### II.4. Validation du CIF

Le résultat d'une expérience de diffraction des rayons X telle que nous venons de la voir n'est pas un résultat unique et direct de l'expérience, mais plutôt un modèle structural proposé, basé sur des données de diffraction et amélioré à partir des outils et méthodes choisis par un expérimentateur particulier. Pour que le modèle structural proposé soit une représentation précise de la structure cristalline, il faudrait disposer en amont d'un cristal de bonne qualité, d'un bon jeu de données et d'une procédure d'affinement valide. La fiabilité du modèle est donc



vérifiée avec le programme PLATON ou en ligne (CheckCIF) via le site de l'Union International de Cristallographie (<https://checkcif.iucr.org/>). Des tests automatiques sont alors effectués sur le fichier .cif et un rapport de validation est généré sous forme d'une liste d'ALERT classifiés selon différents catégories, types et niveaux, voir tableau II-1. Le format d'une alerte est défini comme suit: *catégorie\_ALERT\_type\_niveau*

Quelques exemples d'alertes de validation sont donnés dans le tableau II-2. La colonne "code" indique la catégorie, le type et le niveau de l'alerte.

Après la procédure de validation, le fichier .cif est déposé dans les grandes bases de données internationales pour servir de moyen d'archivage, de transmission et de publication. Ces bases de données sont : la CSD (*Cambridge Structural Database*) développée par le *Cambridge Crystallographic Data Center CCDC*, en Grande-Bretagne, contenant les composés organiques, organométalliques et complexes métalliques, la ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) contenant les composés inorganiques et minéraux, la PDB (*Protein Data Bank*) contenant les données des protéines, des acides nucléiques et des assemblages biologiques.

**Tableau II-1 :** Description et classification des différentes alertes

| Elément   | Classe | Description   |
|-----------|--------|---|
| Catégorie | 0nn    | Problème général  |
|           | 1nn    | Maille et symétrie  |
|           | 2nn    | Paramètres d'agitation thermiques   |
|           | 3nn    | Géométrie intramoléculaire  |
|           | 4nn    | Géométrie intermoléculaire  |
|           | 5nn    | Géométrie de coordination   |
|           | 6nn    | Tests de porosité   |
|           | 7nn    | Consistance des coordonnées, des liaisons, des angles, des distances de contact |
|           | 8nn    | Erreurs fatales   |
|           | 9nn    | Problème avec les données de réflexion  |
| Type      | 1      | Erreur de construction/syntaxe du CIF, données incohérentes ou manquantes       |
|           | 2      | Indicateur que le modèle structural est peut-être erroné ou déficient           |
|           | 3      | Indicateur que la qualité de la structure est peut-être faible                  |
|           | 4      | Amélioration cosmétique, méthodologie, question ou suggestion                   |

|        |   |                                |
|--------|---|--------------------------------|
| Niveau | A | En général : Problème grave    |
|        | B | Problème potentiellement grave |
|        | C | A vérifier et expliquer        |
|        | G | Information générale           |

**Tableau II-2 :** Exemples d'alertes et de messages donnés lors d'une validation

| Codes         | Message d'erreur   |
|---------------|--|
| 080_ALERT_2_A | Maximum Shift/Error ..... 0.21 Why ?                             |
| 097_ALERT_2_A | Large Reported Max. (Positive) Residual Density 6.05 eA-3        |
| 183_ALERT_1_A | Missing _cell_measurement_reflms_used Value .... Please Do !     |
| 971_ALERT_2_A | Check Calcd Resid. Dens. 0.34A From O11 3.81 eA-3                |
| 005_ALERT_1_A | _exptl_crystal_description is missing Crystal habit description. |
| 043_ALERT_1_B | Calculated and Reported Mol. Weight Differ by .. 8.88 Check      |
| 306_ALERT_2_B | Isolated Oxygen Atom (H-atoms Missing ?) ..... O011 Check        |
| 934_ALERT_3_B | Number of (Iobs-Icalc)/SigmaW > 10 Outliers .... 6 Check         |
| 971_ALERT_2_B | Check Calcd Resid. Dens. 1.19A From O9 2.93 eA-3                 |
| 987_ALERT_1_B | The Flack x is >> 0 - Do a BASF/TWIN Refinement Please Check     |
| 041_ALERT_1_C | Calc. and Reported SumFormula Strings Differ Please Check        |
| 052_ALERT_1_C | Info on Absorption Correction Method Not Given Please Do !       |
| 975_ALERT_2_C | Check Calcd Resid. Dens. 0.49A From O2 1.34 eA-3                 |
| 054_ALERT_1_C | Medium Crystal Dimension Missing (or Error) ... Please Check     |
| 053_ALERT_1_C | Minimum Crystal Dimension Missing (or Error) ... Please Check    |
| 040_ALERT_1_G | No H-atoms in this Carbon Containing Compound .. Please Check    |
| 432_ALERT_2_G | Short Inter X...Y Contact O009 ..C16 2.54 Ang.                   |
| 720_ALERT_4_G | Number of Unusual/Non-Standard Labels ..... 20 Note              |

## Références

- [1] P. Müller, « Practical suggestions for better crystal structures », *Crystallogr. Rev*, vol. 15, n° 1, p. 57-83, 2009.
- [2] A. N. Popov et G. P. Bourenkov, « Choice of data-collection parameters based on statistic modelling », *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, vol. 59, n° 7, p. 1145-1153, 2003.
- [3] P. R. Evans, « Some notes on choices in data collection », *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, vol. 55, n° 10, p. 1771-1772, 1999.
- [4] G. S. Girolami, *X-ray crystallography*. Mill Valley, Calif: University Science Books, 2016.
- [5] M. S. Lehmann et F. K. Larsen, « A method for location of the peaks in step-scan measured Bragg reflexions », *Acta Cryst A*, vol. 30, n° 4, p. 580-584, 1974.
- [6] R. H. Blessing, P. Coppens, et P. Becker, « Computer analysis of step-scanned X-ray data », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 7, n° 5, p. 488-492, 1974.
- [7] M. Ladd et R. Palmer, *Structure Determination by X-ray Crystallography*. Boston, MA: Springer US, 2013.
- [8] D. F. Grant et E. J. Gabe, « The analysis of single-crystal Bragg reflections from profile measurements », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 11, n° 2, p. 114-120, 1978.
- [9] A.G.W. Leslie, H.R. Powell, G. Winter, O. Svensson, D. Spruce, D. McSweeney, S. Love, D. Kinder, S. Duke, E. Duke, et C. Nave, « Automation of the collection and processing of X-ray diffraction data – a generic approach », *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, vol. 58, n° 11, p. 1924-1928, 2002.
- [10] W. H. Zachariasen, « A general theory of X-ray diffraction in crystals », *Acta Cryst*, vol. 23, n° 4, p. 558-564, 1967.
- [11] J. M. Holton et K. A. Frankel, « The minimum crystal size needed for a complete diffraction data set », *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, vol. 66, n° 4, p. 393-408, 2010.
- [12] W. Massa, *Crystal Structure Determination*. 2000.
- [13] N. Walker et D. Stuart, « An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects », *Acta Crystallogr A Found Crystallogr*, vol. 39, n° 1, p. 158-166, 1983.
- [14] A. B. VOUFACK, « Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine », 2018.
- [15] L. J. Farrugia, « WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 32, n° 4, p. 837-838, 1999.

- [16] V. Petříček, M. Dušek, et L. Palatinus, « Crystallographic Computing System JANA2006: General features », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 229, n° 5, 2014.
- [17] P. W. Betteridge, J. R. Carruthers, R. I. Cooper, K. Prout, et D. J. Watkin, « CRYSTALS version 12: software for guided crystal structure analysis », *J Appl Crystallogr*, vol. 36, n° 6, p. 1487-1487, 2003.
- [18] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, et H. Puschmann, « OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 42, n° 2, p. 339-341, 2009.
- [19] F. PORCHER, « Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I », 1998.
- [20] E. AUBERT, « Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I », 2003.
- [21] B. Cordero *et al.*, « Covalent radii revisited », *Dalton Trans.*, n° 21, p. 2832, 2008.
- [22] Z. Li, M. Yang, J.-S. Park, S.-H. Wei, J. J. Berry, et K. Zhu, « Stabilizing Perovskite Structures by Tuning Tolerance Factor: Formation of Formamidinium and Cesium Lead Iodide Solid-State Alloys », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 1, p. 284-292, 2016.
- [23] D. Schwarzenbach, « On uncertainty estimates of crystallographic quantities including cell-parameter uncertainties », *J Appl Crystallogr*, vol. 43, n° 6, p. 1452-1455, 2010.
- [24] C. Giacovazzo, Éd., *Fundamentals of crystallography*. [Chester, England] : Oxford ; New York: International Union of Crystallography ; Oxford University Press, 1992.
- [25] D. W. J. Cruickshank, « Remarks about protein structure precision », *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr*, vol. 55, n° 3, p. 583-601, 1999.
- [26] J. Haestier, « Handling cell-parameter errors in crystallographic data », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 42, n° 5, p. 798-809, 2009.
- [27] F. H. Allen et O. Johnson, « Automated conformational analysis from crystallographic data. 4. Statistical descriptors for a distribution of torsion angles », *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 47, n° 1, p. 62-67, 1991.
- [28] J. Chen, W. Im, et C. L. Brooks, « Application of torsion angle molecular dynamics for efficient sampling of protein conformations », *J. Comput. Chem.*, vol. 26, n° 15, p. 1565-1578, 2005.
- [29] W. Klyne et V. Prelog, « Description of steric relationships across single bonds », *Experientia*, vol. 16, n° 12, p. 521-523, 1960.
- [30] L. R. Hanton, C. A. Hunter, et D. H. Purvis, « Structural consequences of a molecular assembly that is deficient in hydrogen-bond acceptors », *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, n° 16, p. 1134, 1992.

- [31] M. C. Etter, « Hydrogen bonds as design elements in organic chemistry », *J. Phys. Chem.*, vol. 95, n° 12, p. 4601-4610, 1991.
- [32] G. Gilli et P. Gilli, *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory*, 1. ed in paperback. Oxford: Oxford Univ. Press, 2013.
- [33] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, et N.-L. Chang, « Patterns in Hydrogen Bonding: Functionality and Graph Set Analysis in Crystals », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 34, n° 15, p. 1555-1573, 1995.
- [34] E.-E. BENDEIF, « Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I », 2006.
- [35] M. C. Etter, J. C. MacDonald, et J. Bernstein, « Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals », *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 46, n° 2, p. 256-262, 1990.
- [36] C. J. Pace et J. Gao, « Exploring and Exploiting Polar- $\pi$  Interactions with Fluorinated Aromatic Amino Acids », *Acc. Chem. Res.*, vol. 46, n° 4, p. 907-915, avr. 2013.
- [37] A. L. Spek, « Single-crystal structure validation with the program *PLATON* », *J. Appl. Crystallogr*, vol. 36, n° 1, p. 7-13, 2003.
- [38] Y. Zhao *et al.*, « Conformational Preferences of  $\pi$ - $\pi$  Stacking Between Ligand and Protein, Analysis Derived from Crystal Structure Data Geometric Preference of  $\pi$ - $\pi$  Interaction », *Interdiscip Sci Comput Life Sci*, vol. 7, n° 3, p. 211-220, 2015.
- [39] J. F. Malone, C. M. Murray, M. H. Charlton, R. Docherty, et A. J. Lavery, « X[mdash]H[middot][middot][middot][pi ] (phenyl) interactions Theoretical and crystallographic observations », *Faraday Trans.*, vol. 93, n° 19, p. 3429-3436, 1997.

**Chapitre III. Composés de coordination mononucléaires  
obtenus par synthèse hydrothermale : Etude  
cristallochimique des systèmes [Nd(3,5-  
Pdc)(Oxa)<sub>0,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O, Dy(2,5-Pdc)(Oxa)<sub>0,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> et  
Co(Nic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>**

## **Introduction**

La synthèse de polymères de coordination par la méthode hydrothermale est très réputée et reste aujourd'hui sans doute la méthode de synthèse la plus utilisée pour la mise au point des polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* et des MOFs. Très peu de travaux ont été consacrés à la conception et à l'élaboration de nouveaux polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* utilisant des pyridinedicarboxylates comme ligand de base et l'oxalate comme coordinaant supplémentaire pour améliorer leurs propriétés physiques. Ceci nous a conduit à entreprendre la synthèse de ces matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* avec des ligands pyridine-3,5-dicarboxylate et pyridine-2,5-dicarboxylate tout en utilisant l'oxalate comme co-ligand. Ce chapitre est consacré à la synthèse et à la détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal de trois composés de coordination mononucléaires que nous avons obtenus par voie hydrothermale.

### **III.1. Préparation**

La synthèse et croissance cristalline des composés  $[\text{Nd}(3,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  (I),  $[\text{Dy}(2,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]$  (II) et  $\text{Co}(\text{Nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  (III) a été réalisée selon le protocole expérimental décrit dans le premier chapitre en utilisant le mode opératoire de *Chi et ses collaborateurs* [1]. Dans le cas du composé (1), une mise en présence directe de deux solutions aqueuses de 2,5 ml d'acide oxalique (0,015 g, 0,166 mmol) et de 2,5 ml de  $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,050 g, 0,138 mmol) a conduit à une solution de couleur rose. L'acide pyridine-3,5-dicarboxylique (0,019 g, 0,111 mmol) est dissous dans 1 cm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub>O et 0,7 ml de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) et est ajouté à la solution rose ciel de départ. Une solution aqueuse (1,5 ml) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,026 g, 0,138 mmol) est ensuite rajoutée à la solution décrite précédemment sous agitation et est ajustée à un pH d'environ 5 en utilisant une solution de NaOH (1 mol.l<sup>-1</sup>). La solution finale de couleur bleu ciel est scellée dans un autoclave en Téflon et chauffée à 120°C pendant 4 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et les cristaux obtenus sont lavés avec la solution mère et séchés à l'air.

Comme dans le cas du composé (2), une mise en présence directe de deux solutions aqueuses de 2,5 ml d'acide oxalique (0,015 g, 0,166 mmol) et 2,5 ml de  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,025 g, 0,138 mmol) a conduit à une solution de couleur verte (transparente) pour le composé (2). L'acide pyridine-2,5-dicarboxylique (0,019 g, 0,111 mmol) est dissous dans 1 ml d'H<sub>2</sub>O et 0,7 ml de NaOH (1 mol.l<sup>-1</sup>) et est ajouté à la solution de départ. Une solution aqueuse (1,5 ml) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (0,026 g, 0,138 mmol) est ensuite ajoutée à la solution précédente sous

agitation et est ajustée à un pH d'environ 5 en utilisant une solution de NaOH (1 mol.l<sup>-1</sup>). La solution finale est scellée dans un autoclave en Téflon et chauffée à 150°C pendant 6 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et les cristaux obtenus sont lavés avec la solution mère et séchés à l'air.

Pour le composé (3), le même procédé de synthèse a été adopté mais en changeant certains paramètres. Une mise en présence directe de 2,5 ml des solutions aqueuses d'acide oxalique (0,0149 g, 0,166 mmol) et de PrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,050 g, 0,138 mmol) a conduit à une solution de couleur verte. L'acide pyridine-2,5-dicarboxylique (0,019 g, 0,111 mmol) est ensuite dissous dans 1 ml d'H<sub>2</sub>O et 0,7 ml de NaOH (1 mol.l<sup>-1</sup>) et est ajouté à la solution de départ. Une solution aqueuse (1,5 ml) de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,040 g, 0,138 mmol) est ensuite rajoutée à la solution verte sous agitation et est ajustée à un pH d'environ 5 en utilisant la solution de NaOH. La solution pourpre finale est scellée dans un autoclave en Téflon et chauffée à 200°C durant une semaine. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et les cristaux de couleur pourpre obtenus sont lavés avec la solution mère et séchés à l'air.

D'autres composés ont également été obtenus en jouant sur les paramètres de synthèse tels que le temps de réaction, la température de synthèse ou encore en changeant le co-ligand ou le métal de transition mais aucun d'entre eux n'était un composé mixte *4f-3d* (voir Tableau III-12).

### **III.2. Composé [Nd(3,5-Pdc)(Oxa)<sub>0,5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O (1)**

#### **a) Détermination et affinement de la structure**

Un monocristal se présentant sous la forme d'un petit prisme droit allongé a été étudié par diffraction des rayons X (radiation Mo K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) à une température de 100K. Il a été monté sur le diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas du laboratoire CRM2 et une pré-expérience a permis de juger de sa qualité. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont détaillées dans le Tableau III-1. Chaque intensité (I), a été corrigée du bruit de fond et affectée d'une déviation standard ( $\sigma(I)$ ). Les valeurs de ces dernières ont également été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des effets d'absorption. La structure a été résolue par la méthode de l'espace dual (*intrinsic phasing*) avec le programme SHELXT et affinée par la méthode des *moindres carrés* en utilisant le programme SHELXL. La quantité minimisée est  $\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2$  où  $F_o$  et  $F_c$  sont respectivement les facteurs de structures observés et calculés mis à une même échelle et où les poids  $w$  sont pris égaux à  $4F_o/\sigma^2(F_o^2)$ . Les facteurs résiduels non pondérés (*RI*) et pondérés (*wR2*) ou facteurs de reliabilité sont exprimés dans le Tableau III-1. La vibration thermique anisotrope de tous les atomes a été précisée, à l'exception



des atomes d'hydrogène pour lesquels un facteur d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$  a été attribué à chacun. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été repérés dans les cartes de différence de Fourier et affectés d'un facteur d'agitation thermique isotrope. Le pic résiduel le plus intense est localisé près de l'atome de néodyme avec une valeur égale à  $3,72 e.\text{\AA}^{-3}$ . Les représentations cristallographiques ont été réalisées à l'aide des programmes *Mercury* et *Diamond*.

**Tableau III-1:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (1)

| <b>1-Données cristallographiques</b>   |                                       |
|--|---------------------------------------|
| Formule chimique   | $C_8H_7NNdO_8 \cdot H_2O$             |
| Masse moléculaire ( $g.mol^{-1}$ )   | 407,40                                |
| Système cristallin   | Monoclinique                          |
| Groupe spatial   | $P2_1/n$                              |
| $a, b, c$ (Å)  | 7,6498 (4); 9,8765 (5); 14,9960 (9)   |
| $\beta$ (°)  | 98.412 (5)                            |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )  | 1120,81 (1)                           |
| Z  | 4                                     |
| $\rho_{calc}$ ( $g/cm^3$ )   | 2,414                                 |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ )   | 4,679                                 |
| <b>2-Conditions d'enregistrement</b>   |                                       |
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Atlas                |
| Radiation  | Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ Å) |
| Température (K)  | 100                                   |
| $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> )  | 0,862                                 |
| Correction d'absorption  | Empirique                             |
| Nombre de réflexions mesurées  | 23041                                 |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 5767                                  |
| Facteur d'accord interne $R_{int}$   | 0,069                                 |
| <b>3-Conditions d'affinement</b>   |                                       |
| Facteurs de reliabilité $RI[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR2(F^2), S$  | 0,038; 0,077; 1,09                    |
| Nombre de réflexions   | 5767                                  |
| Nombre de réflexions utilisées   | 4397 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]         |
| Nombre de variables affinées   | 177                                   |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ( $e \text{\AA}^{-3}$ ) | 3,72; -1,95                           |

Programmes informatiques utilisés : *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

### b) Description de la structure

Le composé (1) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 7,6498$  (4);  $b = 9,8765$  (5) ;  $c = 14,9960$  (5);  $\beta = 98,4112$  et  $Z = 4$ . Les informations relatives à la résolution structurale sont présentées dans le tableau III-1. L'unité asymétrique (Fig. III-1) est constituée d'un atome de Nd, d'un ligand 3,5-pyridinedicarboxylate, d'une moitié d'oxalate, de deux molécules d'eau de coordination et d'une molécule d'eau de cristallisation.

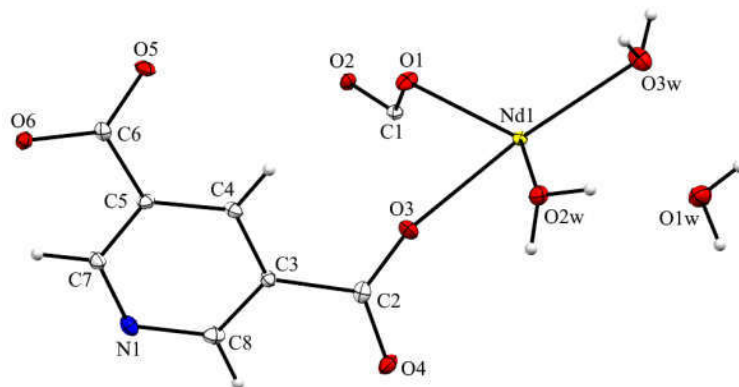


Figure III-1 : Représentation de l'unité asymétrique du composé (1), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

Le  $\text{Nd}^{3+}$  est octacoordiné (figure III-2) par 4 atomes d'oxygène ( $\text{O3}$ ,  $\text{O4}^{\text{iii}}$ ,  $\text{O5}^{\text{ii}}$ ,  $\text{O6}^{\text{iv}}$ ) provenant de quatre groupements carboxylates, tous de type monodentate, 2 atomes d'oxygène ( $\text{O1}$ ,  $\text{O2}^{\text{i}}$ ) provenant de l'oxalate et deux atomes d'oxygène ( $\text{O2w}$ ,  $\text{O3w}$ ) provenant des molécules d'eau de coordination.

Ce polyèdre de coordination est un antiprisme carré distordu (Fig. III-2). Il est constitué de deux carrés (carré haut :  $\text{O2}$ ,  $\text{O3}$ ,  $\text{O4}^{\text{iii}}$  et  $\text{O2w}$ ; carré bas :  $\text{O1}$ ,  $\text{O5}^{\text{ii}}$ ,  $\text{O6}^{\text{iv}}$  et  $\text{O3w}$ ) avec un angle dièdre de  $4,5^\circ$  entre eux. Les distances Nd—O sont du même ordre de grandeur que celles des composés de néodyme rapportés dans la littérature [2,3]. Elles sont comprises entre  $2,363$  (2) et  $2,519$  (2) Å (distance moyenne de  $2,447$  (5) Å, tableau III-2). Les angles de liaison O—Nd—O sont compris entre  $65,23$  (7) et  $150,24$  (8) $^\circ$  (Tableau III-3).

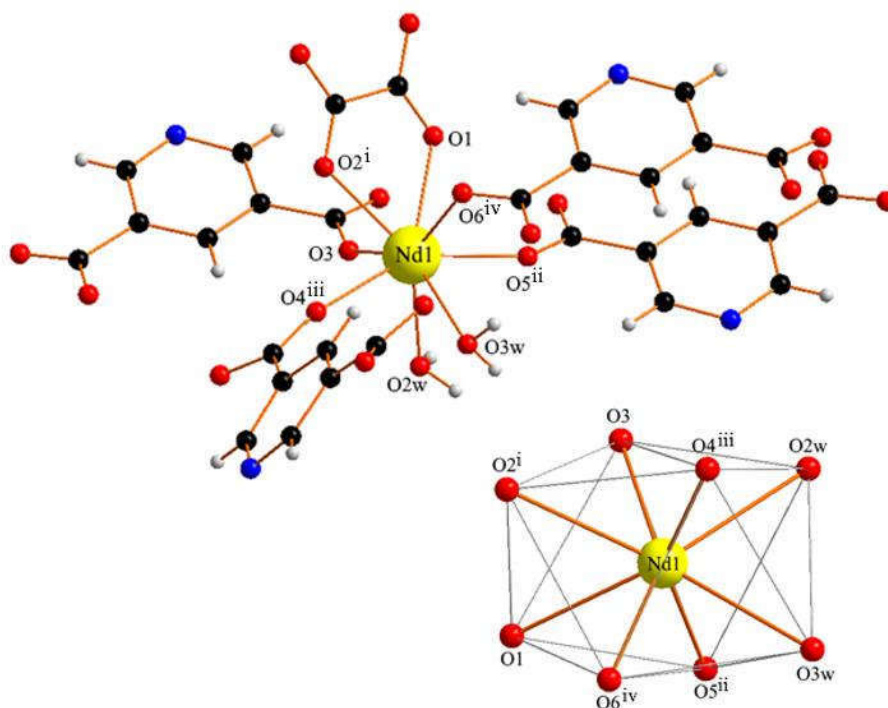


Figure III-2: Environnement et polyèdre de coordination de  $Nd^{3+}$

**Tableau III-2** : Distances interatomiques (Å) autour du  $Nd^{3+}$  dans le composé (1)

|                      |           |                       |           |
|----------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Nd1—O2 <sup>i</sup>  | 2,519 (2) | Nd1—O4 <sup>iii</sup> | 2,370 (2) |
| Nd1—O1               | 2,479 (2) | Nd1—O3                | 2,363 (2) |
| Nd1—O2w              | 2,515 (2) | Nd1—O3w               | 2,515 (2) |
| Nd1—O5 <sup>ii</sup> | 2,391 (2) | Nd1—O6 <sup>iv</sup>  | 2,430 (2) |

Codes de symétrie: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x, y+1, z$ .

**Tableau III-3**: Angles (°) autour du  $Nd^{3+}$  du composé (1) avec leur déviation standard

|   |            |   |            |
|---|------------|---|------------|
| O1—Nd1—O2 <sup>i</sup>                  | 65,23 (7)  | O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O3w               | 77,63 (8)  |
| O1—Nd1—O2w                              | 139,47 (7) | O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O6 <sup>iii</sup> | 83,76 (8)  |
| O1—Nd1—O3w                              | 127,94 (8) | O3—Nd1—O2 <sup>i</sup>                  | 74,34 (7)  |
| O2w—Nd1—O2 <sup>i</sup>                 | 125,11 (7) | O3—Nd1—O1                               | 80,93 (8)  |
| O2w—Nd1—O3w                             | 72,00 (7)  | O3—Nd1—O2w                              | 67,71 (8)  |
| O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O2 <sup>i</sup>   | 135,47 (7) | O3—Nd1—O5 <sup>ii</sup>                 | 90,10 (8)  |
| O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O1                | 71,31 (8)  | O3—Nd1—O4 <sup>iv</sup>                 | 101,16 (8) |
| O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O2w               | 83,34 (8)  | O3—Nd1—O3w                              | 138,55 (8) |
| O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O3w               | 75,81 (8)  | O3—Nd1—O6 <sup>iii</sup>                | 148,18 (8) |
| O5 <sup>ii</sup> —Nd1—O6 <sup>iii</sup> | 101,07 (8) | O3w—Nd1—O2 <sup>i</sup>                 | 140,78 (7) |
| O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O2 <sup>i</sup>   | 74,28 (7)  | O6 <sup>iii</sup> —Nd1—O2 <sup>i</sup>  | 76,93 (7)  |
| O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O1                | 137,33 (8) | O6 <sup>iii</sup> —Nd1—O1               | 74,81 (7)  |

|  |            |                            |            |
|--|------------|----------------------------|------------|
| O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O2w              | 75,87 (8)  | O6 <sup>iii</sup> —Nd1—O2w | 142,66 (7) |
| O4 <sup>iv</sup> —Nd1—O5 <sup>ii</sup> | 150,24 (8) | O6 <sup>iii</sup> —Nd1—O3w | 73,27 (7)  |

Codes de symétrie: (i)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (ii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x, y+1, z$ ; (iv)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

Le ligand 3,5-pyridinedicarboxylate est tétradentate, c'est-à-dire qu'il est entouré de quatre ions trivalents Nd<sup>3+</sup> différents. Chacun de ses groupements carboxylates est coordiné de façon *cis-trans* ou Z,E-type bidentate pontants: ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) donnant ainsi un mode de coordination  $\mu-4$  *bis-bidentate pontant* ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) - ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ )- $\mu_4$ . A travers ce mode de coordination on voit que les deux groupements carboxylates ne sont pas coplanaires avec le noyau pyridinique puisqu'ils forment entre eux un angle dièdre :  $\tau = 17.033^\circ$  (Figure III-4). L'oxalate adopte un mode de coordination  $\mu-4$  *bis-bidentate pontant-chélatant* ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ ) - ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ )- $\mu_2$  (Fig. III-3).

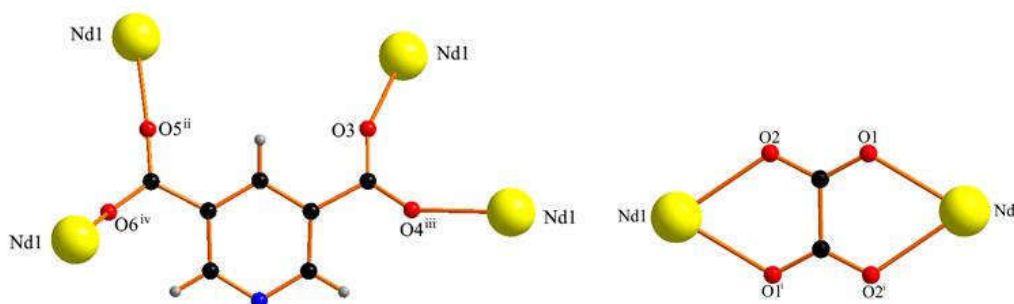


Figure III-3: Modes de coordination des ligands 3,5-Pdc<sup>2-</sup> et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>

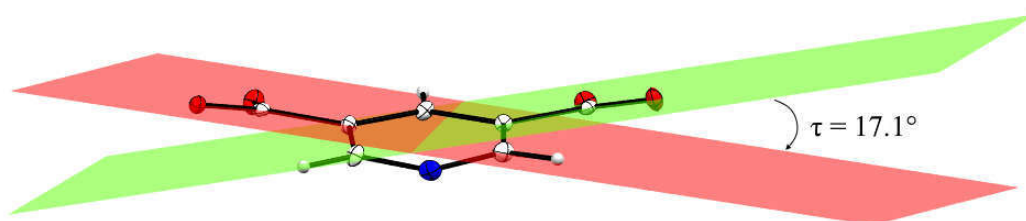


Figure III-4: Angle dièdre entre les groupements carboxylates de 3,5-Pdc<sup>2-</sup>

La projection selon l'axe  $\vec{a}$  montre que les ligands 3,5-Pdc<sup>2-</sup> sont superposés et grâce à leur mode de coordination monodentate *cis-trans* ils coordinent les centres métalliques pour donner des couches 2D dans le plan ( $\vec{b}, \vec{c}$ ) (Figure III-5). Ces couches sont à leurs tour interconnectées par l'oxalate pour générer l'architecture tridimensionnelle finale. Cette structure étant par ailleurs renforcée par des liaisons de coordination dans les trois directions de l'espace, elle est

appelée « polymère de coordination tridimensionnel ». Enfin, il existe des liaisons hydrogènes et des interactions  $\pi$ - $\pi$  contribuant également à la stabilité de la structure.

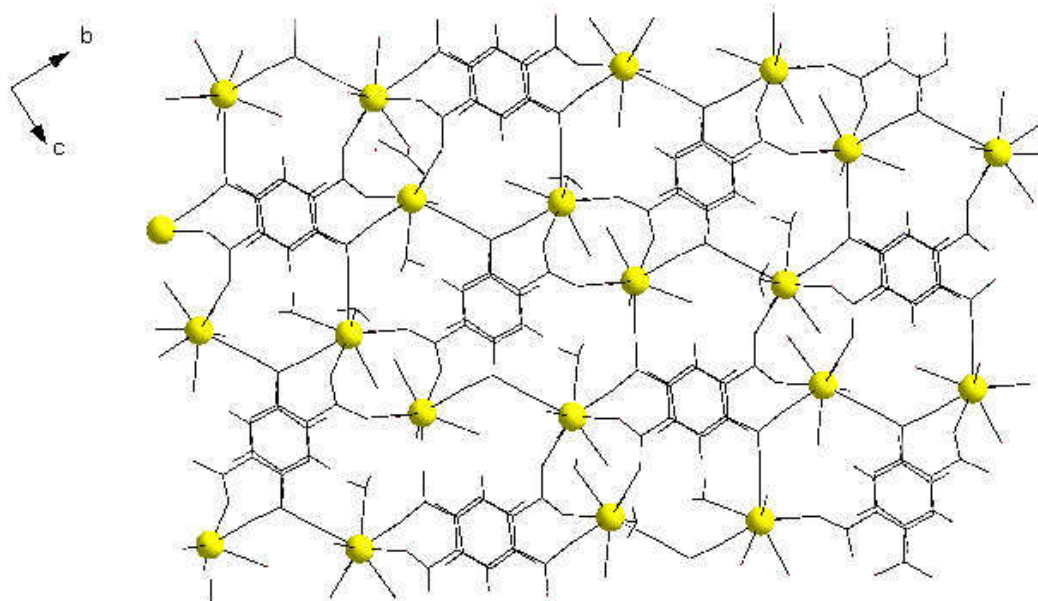


Figure III-5: Projection d'une partie de la structure sur le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ .

### III.3. Composé $Dy(2,5-Pdc)(Oxa)_{0,5}(H_2O)_2$ (2)

#### a) Détermination et affinement de la structure

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous la forme d'un prisme régulier de dimension  $0,28 \times 0,25 \times 0,14$  mm. Les intensités des réflexions ont été mesurées à une température de 100 K à l'aide d'un diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas de Rigaku équipé d'un détecteur de type KM4CCD/SAPHIRE (radiation Mo  $K\alpha$ , monochromateur à lame de graphite,  $\lambda = 0,71073$  Å). L'angle maximum de mesure était :  $\theta = 53,90^\circ$ . Seules ont été retenues les réflexions dont l'intensité satisfait au test  $I > 2\sigma(I)$ . Les 13148 réflexions indépendantes sélectionnées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation à l'aide des programmes inclus dans le logiciel *CrysAlis PRO* [4]. Le phénomène d'absorption a été corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal (coefficient d'absorption  $\mu = 6,99$  mm<sup>-1</sup>). La structure a été résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (*intrinsic phasing*, programme SHELXT) et des *moindres carrées* (programme SHELXTL) inclus dans Olex2. Après plusieurs cycles d'affinement les facteurs résiduels non pondéré *R1* et pondéré *wR2* se sont stabilisés respectivement à des faibles valeurs (0,021 et 0,052). Les atomes d'hydrogène portés par le noyau pyridinique ont été placés aux positions

calculées et affinées en mode « riding » avec une distance carbone hydrogène égale à 0,95 Å et des facteurs d'agitation thermiques égaux à ceux des atomes de carbones auxquels ils sont associés affectés du coefficient 1,2 ( $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ ). Quant aux atomes d'hydrogène des molécules d'eau ils ont été repérés dans les cartes de différence de Fourier et affinés isotropiquement. L'ensemble des caractéristiques cristallographiques du composé (2) sont résumées dans le Tableau III-4. Pour les 12746 réflexions utilisées, le facteur de reliabilité non pondéré s'abaisse à une valeur relativement faible  $R1 = 0,021$  et une dernière série de Fourier différence laisse apparaître des pics d'intensités inférieur ou égale à  $3,81 e \text{ \AA}^3$  proche du dysprosium.

**Tableau III-4:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (2)

**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                             | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> DyNO <sub>8</sub> |
| Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )     | 407,65  |
| Système cristallin                           | Triclinique                                     |
| Groupe spatial                               | $P\bar{1}$                                      |
| $a, b, c$ (Å)                                | 7,4384 (1); 8,4391 (1); 9,4554 (1)              |
| $\alpha, \beta, \gamma$ (°)                  | 77,959 (1); 76,536 (1); 70,046 (1)              |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                        | 537,14 (1)                                      |
| Z  | 2   |
| $\rho_{calc}$ ( $g/cm^3$ )                   | 2,520   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ ) | 6,99  |
| Morphologie                                  | Prisme  |
| Dimension ( $mm$ )                           | 0,28 × 0,25 × 0,14                              |

**2-Conditions d'enregistrement**

|   |  |
|---|--|
| Diffractomètre                                  | SuperNova, Dual, Atlas                           |
| Radiation                                       | Mo $K\alpha$ ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) |
| Température (K)                                 | 100  |
| Distance cristal-détecteur ( $mm$ )             | 53,07  |
| Temps d'exposition ( $sec/^\circ$ )             | 18 et 20   |
| Mode de balayage                                | Omega scan                                       |
| Correction d'absorption                         | Intégration Gaussienne                           |
| Facteurs de transmission $T_{min} / T_{max}$    | 0,257; 0,924                                     |
| $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> ) | 1,137  |
| Nombre de réflexions enregistrées               | 74639  |
| Nombre de réflexions indépendantes              | 13148  |
| Facteur d'accord interne $R_{int}$              | 0,042  |

### 3-Conditions d'affinement

|  |                                |
|--|--------------------------------|
| Facteurs de reliabilité $RI[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR2(F^2)$ , $S$  | 0,021; 0,052; 1,07             |
| Nombre de réflexions   | 13148                          |
| Nombre de réflexions utilisées   | 12746 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] |
| Nombre de variables affinées   | 191                            |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 3,81; -4,44                    |

Programmes informatiques utilisés: *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

#### b) Description de la structure

Le composé (2) cristallise dans le système triclinique groupe d'espace  $P\bar{1}$  avec les paramètres de maille :  $a = 7,4384$  (1);  $b = 8,4391$  (1);  $c = 9,4554$  (1);  $\alpha = 77,959$  (1) $^\circ$ ;  $\beta = 76,536$  (1) $^\circ$ ;  $\gamma = 70,046$  (1) $^\circ$  et  $Z = 2$ . La représentation de l'unité asymétrique du complexe montre (figure III-6) qu'elle est constituée d'un atome de Dy, d'un ligand 2,5-pyridinedicarboxylate, d'une moitié d'oxalate et de deux molécules d'eau de coordination. L'ion  $Dy^{3+}$  est hexacoordiné par un atome d'azote (N1<sup>ii</sup>) provenant du ligand pyridinedicarboxylate, trois atomes d'oxygène (O1, O2<sup>iii</sup>, O3<sup>ii</sup>) provenant du même ligand, deux atomes d'oxygène (O5, O6<sup>i</sup>) provenant de l'oxalate et enfin deux atomes d'oxygène (O1w, O2w) provenant des molécules d'eau de coordination.

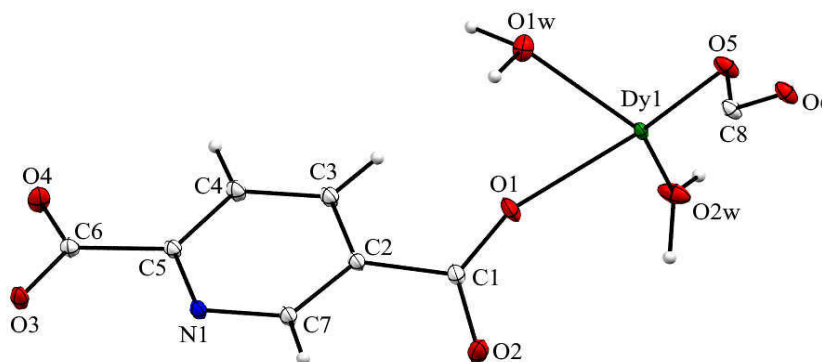


Figure III-6: Représentation de l'unité asymétrique du composé (2), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme carré distordu (Fig.III-7) à cause de la coordinance élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination. Ces deux plans carrés (carré haut : O1, O2<sup>iii</sup>, O6<sup>i</sup> et O2w; carré bas : O3<sup>ii</sup>, O5, N1<sup>ii</sup> et O1w) forment un angle dièdre de 7,6 $^\circ$ . La distance Dy—N est égale à 2,512 (7) Å alors que les contacts Dy—O sont compris entre 2.279 (7) et 2.406 (8) Å (Tableau III-5) et sont comparables à celles observées dans les structures des composés isostructuraux

rapportées dans la littérature. Les angles O—Dy—O sont compris entre 67,82 (2) et 144,45 (5)° et les angles O—Dy—N sont eux compris entre 65,24 (2) et 142,95 (3)° (Tableau III-6).

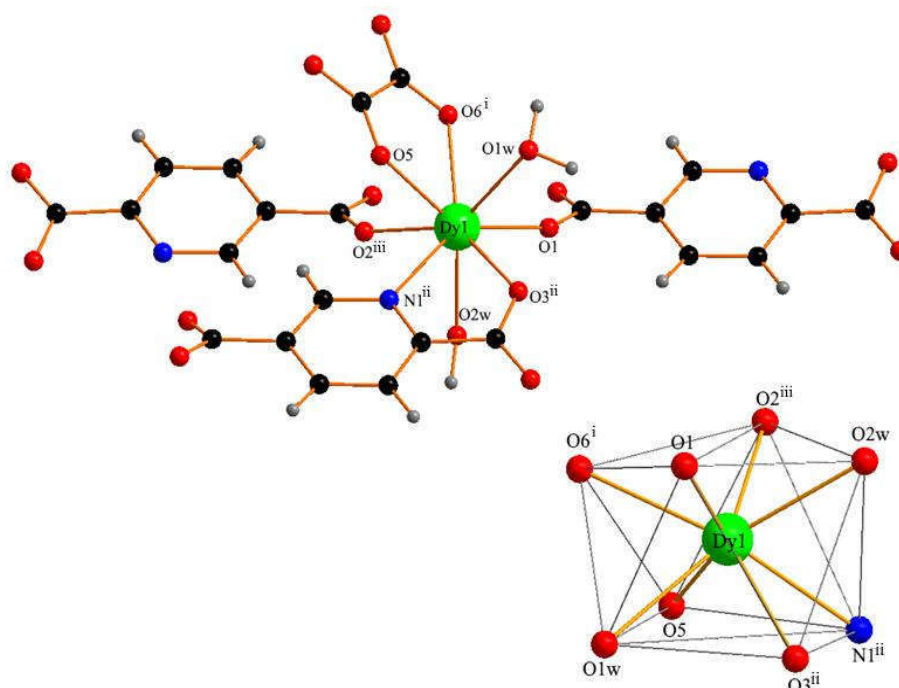


Figure III-7: Environnement et polyèdre de coordination de Dy<sup>3+</sup>

**Tableau III-5** : Distances interatomiques (Å) autour du Dy<sup>3+</sup> dans le composé (2)

|                     |           |                       |           |
|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Dy1—O5              | 2,380 (7) | Dy1—O3 <sup>ii</sup>  | 2,333 (7) |
| Dy1—O6 <sup>i</sup> | 2,429 (7) | Dy1—O2w               | 2,367 (8) |
| Dy1—O1w             | 2,406 (8) | Dy1—O2 <sup>iii</sup> | 2,319 (7) |
| Dy1—O1              | 2,279 (7) | Dy1—N1 <sup>ii</sup>  | 2,512 (7) |

Codes de symétrie: (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x-1, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

**Tableau III-6** : Angles de liaison sélectionnés (°) du composé (2) avec leur déviation standard

|                         |            |  |            |
|-------------------------|------------|--|------------|
| O5—Dy1—O6 <sup>i</sup>  | 67,82 (2)  | O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O1w              | 72,23 (3)  |
| O5—Dy1—O1w              | 77,45 (3)  | O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O2w              | 78,43 (3)  |
| O1w—Dy1—O6 <sup>i</sup> | 72,16 (3)  | O2w—Dy1—O5                             | 137,38 (3) |
| O1—Dy1—O5               | 144,45 (3) | O2w—Dy1—O6 <sup>i</sup>                | 128,84 (3) |
| O1—Dy1—O6 <sup>i</sup>  | 79,84 (3)  | O2w—Dy1—O1w                            | 141,53 (3) |
| O1—Dy1—O1w              | 78,98 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O5              | 77,00 (3)  |
| O1—Dy1—O3 <sup>ii</sup> | 86,87 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O6 <sup>i</sup> | 74,22 (3)  |
| O1—Dy1—O2w              | 75,04 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O1w             | 143,47 (3) |



|                                       |            |   |            |
|---------------------------------------|------------|---|------------|
| O1—Dy1—O2 <sup>iii</sup>              | 108,71 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O3 <sup>ii</sup> | 141,97 (3) |
| O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O5              | 110,47 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O2w              | 72,89 (3)  |
| O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O6 <sup>i</sup> | 143,73 (3) |   |            |
| O5—Dy1—N1 <sup>i</sup>                | 71,50 (2)  | O3 <sup>i</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup>    | 65,24 (2)  |
| O6 <sup>ii</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup> | 136,95 (2) | O2w—Dy1—N1 <sup>i</sup>                 | 75,77 (3)  |
| O1w—Dy1—N1 <sup>i</sup>               | 112,13 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup>  | 83,64 (3)  |
| O1—Dy1—N1 <sup>i</sup>                | 142,95 (3) |   |            |

Codes de symétrie: (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x-1, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

Dans la structure du composé (2) le ligand 2,5-pyridinedicarboxylate  $2,5-Pdc^{2-}$  adopte un seul mode de coordination (Fig.III-8), bidentate pontant de manière *cis-trans* à travers un groupement carboxylate ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) et chélatant par la formation avec le métal d'un cycle à 5 via l'oxygène O3<sup>ii</sup> de l'autre groupement carboxylate et l'azote pyridinique N1<sup>ii</sup> ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ ). L'oxalate  $C_2O_4^{2-}$  quant lui adopte son mode de coordination habituel  $\mu-4$  bis-bidentate pontant-chélatant ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ ) - ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ )- $\mu_2$ . Le groupement carboxylate bidentate pontant ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) sort plus du plan du noyau pyridinique car il coordine deux centres métalliques et a une coordination plus élevée que le second groupement carboxylate ( $\eta^0-\eta^1-\mu_1$ ) qui est contraint par l'azote pyridinique à rester dans le plan du noyau. Par conséquent, ils forment un angle dièdre important :  $\tau = 32.8^\circ$  (Fig. III-9).

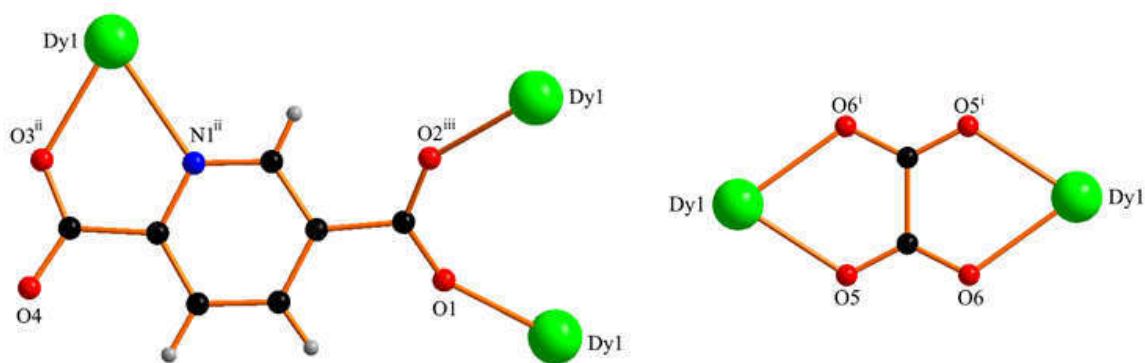


Figure III-8: Modes de coordination des ligands  $2,5-Pdc^{2-}$  et  $C_2O_4^{2-}$

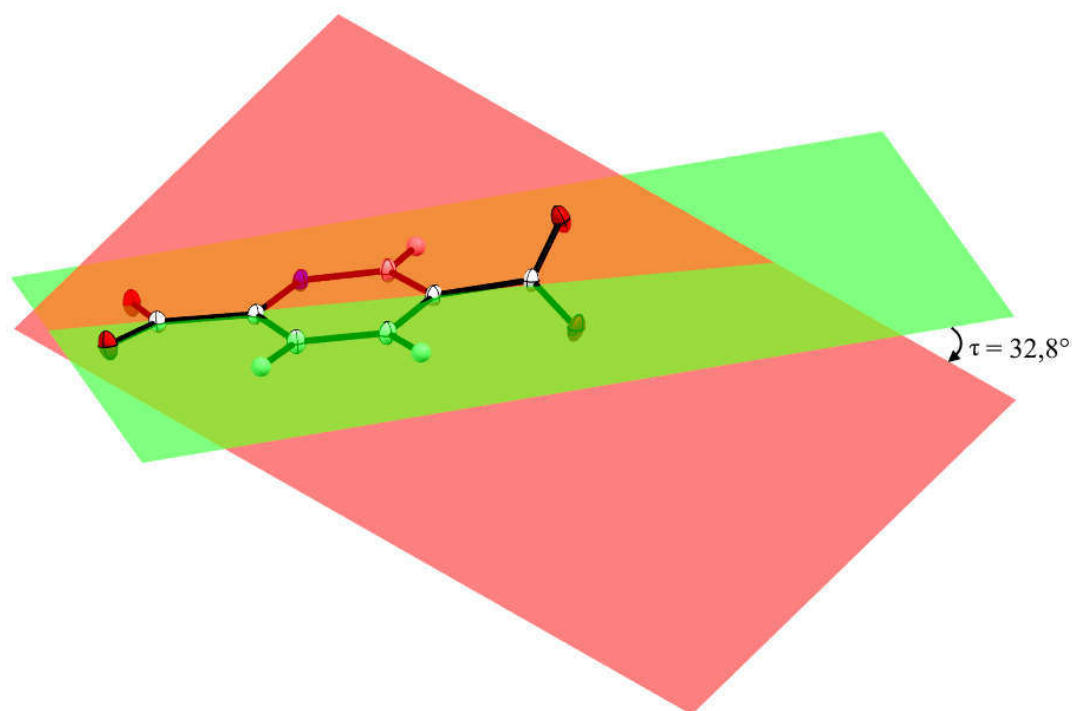


Figure III-9: Angle dièdre ente les groupements carboxylates de 2,5-Pdc<sup>2-</sup>

L'empilement cristallin consiste en des chaînes infinies  $[\text{Dy}_2(2,5\text{-Pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$  sensiblement parallèles au plan (010) et se développant suivant l'axe [100] (Figure III-10). Ces chaînes sont à leurs tours interconnectées par l'oxalate pour donner des couches bidimensionnelles dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ .

Lorsqu'il est utilisé comme co-ligand dans la construction de polymères de coordination, l'oxalate est souvent rencontré comme un ligand interconnecteur reliant les chaînes et les couches entre elles pour donner la structure tridimensionnelle finale. Il est rencontré, en particulier, dans le composé mixte *4f-3d* à base du  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  avec le ligand isonicotinate [5], le composé mixte *4f-4d* à base du  $\text{La}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$  toujours avec l'isonicotinate [6] comme ligand de base et le composé de cadmium avec l'imidazole [7].

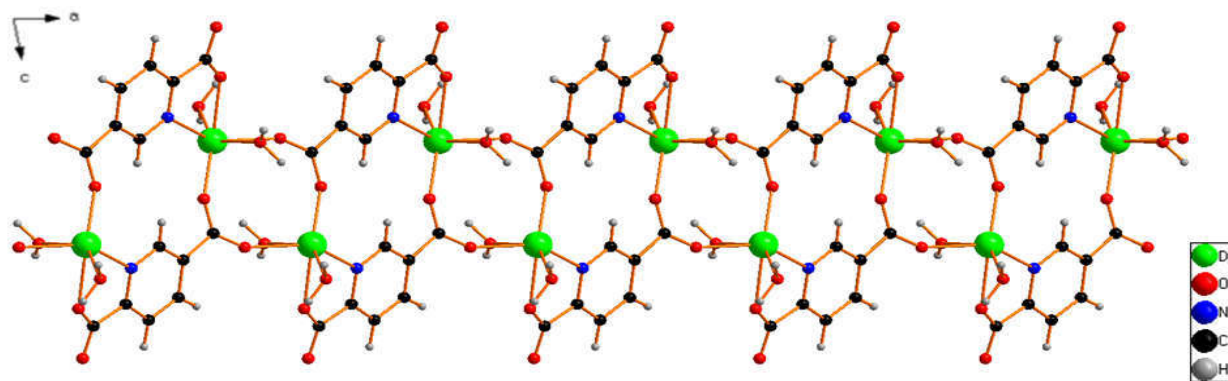


Figure III-10: Projection, sur le plan (010), d'une chaîne infinie  $[\text{Dy}_2(2,5\text{-Pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_\infty$

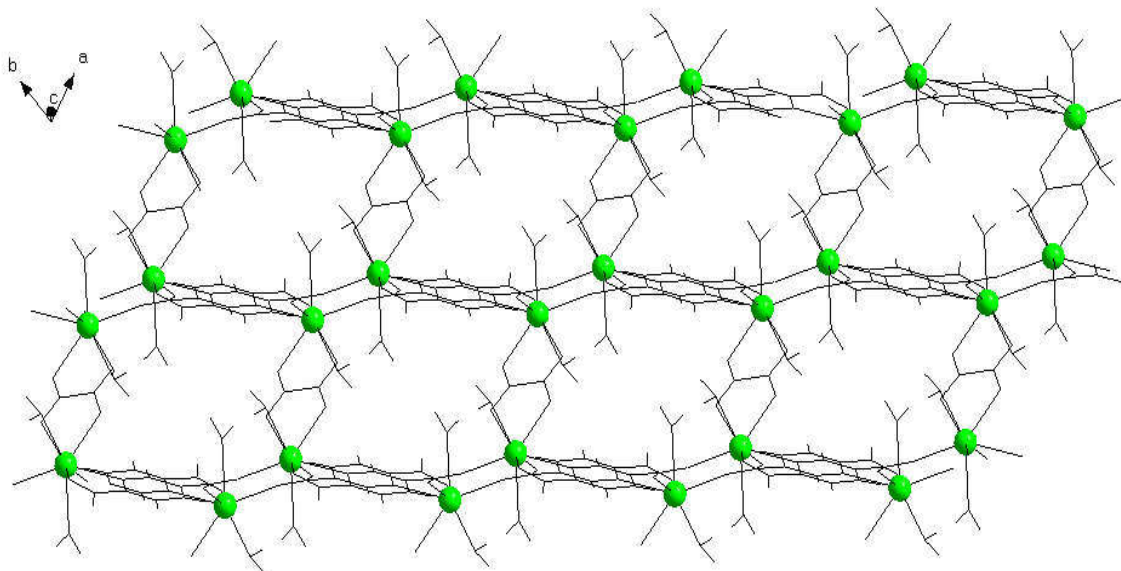


Figure III-11: Projection, sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , d'une couche 2D construite par les ligands oxalates et 3 chaînes  $[Dy_2(2,5-Pdc)_2(H_2O)_4]^\infty$ .

Ces couches sont ensuite stabilisées par un réseau de liaisons O—H $\cdots$ O intra-couches fortes impliquant les molécules d'eau de coordination (O1w et O2w) et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates du ligand 2,5-Pdc<sup>2-</sup> (O3, O4) et du ligand oxalate (O6). Les distances entre l'atome donneur D, l'atome d'hydrogène et l'accepteur A ainsi que les angles D—H $\cdots$ A sont rassemblés dans le Tableau III-7. Le réseau est également stabilisé par des faibles interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$  avec un motif en face à face (« offset »). La distance centroïde- centroïde Cg(I)—Cg(J) vaut 3.98 Å (Fig. III-12). L'architecture tridimensionnelle finale de la structure étant engendrée par des couches 2D avec des interactions supramoléculaires, ce composé (II) décrit comme un polymère de coordination (2D).

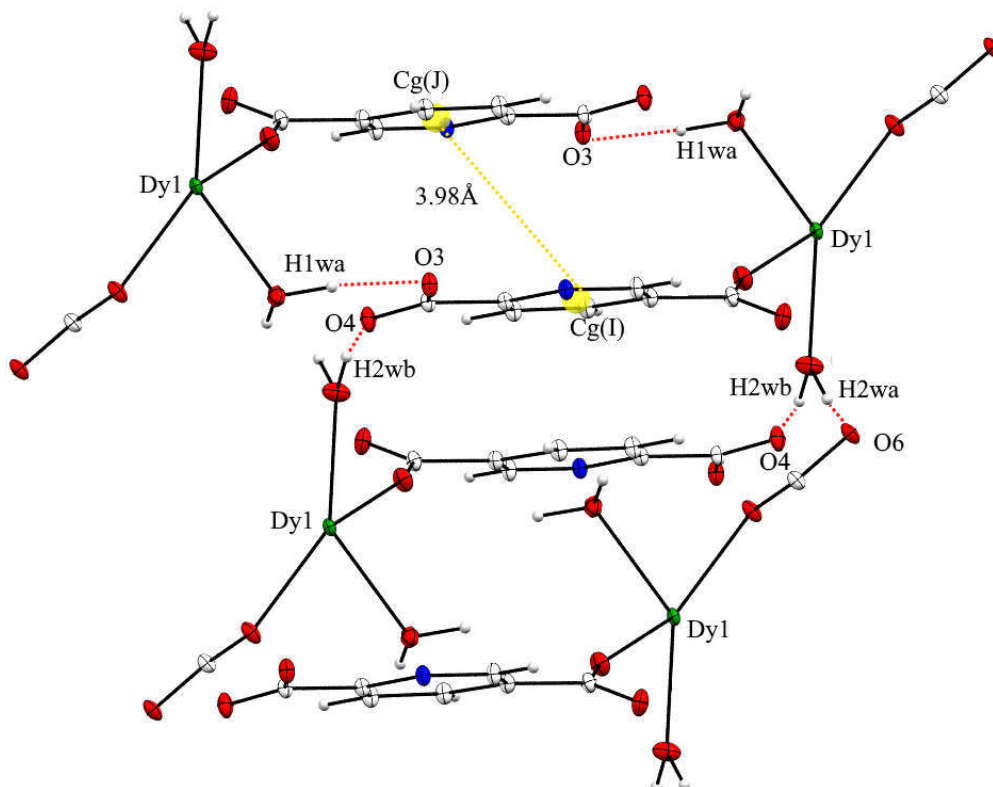


Figure III-12: Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le composé (2)

**Tableau III-7** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

| $D-H \cdots A$             | $D-H$ (Å) | $H \cdots A$ (Å) | $D \cdots A$ (Å) | $D-H \cdots A$ (°) |
|----------------------------|-----------|------------------|------------------|--------------------|
| $O1w^i-H1wA \cdots O3$     | 0,97 (3)  | 1,79 (3)         | 2,7164 (11)      | 158 (3)            |
| $O1w^i-H1wA \cdots O4$     | 0,97 (3)  | 2,58 (4)         | 2,9205 (12)      | 101 (2)            |
| $O2w^{ii}-H2wA \cdots O6$  | 0,97 (3)  | 1,87 (3)         | 2,7969 (12)      | 160 (4)            |
| $O2w^{iii}-H2wB \cdots O4$ | 0,96 (2)  | 1,74 (2)         | 2,6691 (12)      | 162 (3)            |
| $O1w^i-H1wB \cdots O4$     | 0,97 (3)  | 2,37 (3)         | 2,9205 (12)      | 116 (3)            |

Codes de symétrie: (i)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

### III.4. Composé $Co(Nic)_2(H_2O)_4$

#### a) Détermination et affinement de la structure

Un cristal parfaitement transparent, de qualité contrôlée au microscope polarisant, a été choisi. Sa forme, régulière, délimitée par 12 faces, peut être inscrit dans un polyèdre dont les dimensions selon les trois axes sont approximativement : 0,17, 0,14 et 0,10 mm. La mesure des intensités diffractées a été réalisée à l'aide du diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas du laboratoire CRM2. L'intensité des réflexions a été corrigée des facteurs de Lorentz et de

polarisation. Le phénomène d'absorption a été corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal (coefficient d'absorption  $\mu = 9,80 \text{ mm}^{-1}$ ). L'ensemble des caractéristiques cristallographiques de ce composé (**3**) et les conditions de mesures sont résumés dans le Tableau III-8. Après résolution et affinement de la structure par les mêmes méthodes utilisées pour les composés (**1**) et (**2**), on aboutit à des facteurs de reliabilité  $R1 = 0,036$  pour les réflexions dont l'intensité satisfait au test [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] et  $wR2 = 0,098$  pour l'ensemble des réflexions indépendantes. Les atomes d'hydrogène du noyau pyridinique ont été introduits dans le modèle avec des positions et des agitations thermiques isotropes. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été repérés dans les cartes de différence de Fourier puis affinés isotropiquement. Une dernière série de Fourier différence ne laisse apparaître que des pics d'intensité inférieure ou égale à  $0,45 \text{ e } \text{Å}^{-3}$ . Après affinement, la formule chimique obtenue correspond à :  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{CoN}_2\text{O}_8$ .

### *b) Description de la structure*

Les cristaux de formule  $\text{Co}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  cristallisent dans le système monoclinique, groupe d'espace  $I2/m$  avec  $a = 8,4982 (5) \text{ Å}$ ;  $b = 6,8047 (4) \text{ Å}$ ;  $c = 12,5865 (8) \text{ Å}$  et  $\beta = 98,528 (5)^\circ$  et  $Z = 2$ . L'unité asymétrique de la structure cristalline du complexe de coordination mononucléaire contient une moitié de l' (un demi) atome de cobalt, un ligand 3-pyridinecarboxylate et une molécule d'eau de coordination (Fig. III-13). L'ion  $\text{Co}^{2+}$ , situé sur un centre d'inversion, est hexacoordiné par deux atomes d'azote ( $\text{N1}, \text{N1}^{\text{ii}}$ ) provenant du ligand 3-pyridinecarboxylate et quatre atomes d'oxygènes ( $\text{O1w}, \text{O1w}^{\text{i}}, \text{O1w}^{\text{ii}}, \text{O1w}^{\text{iii}}$ ) provenant des molécules d'eau de coordination.

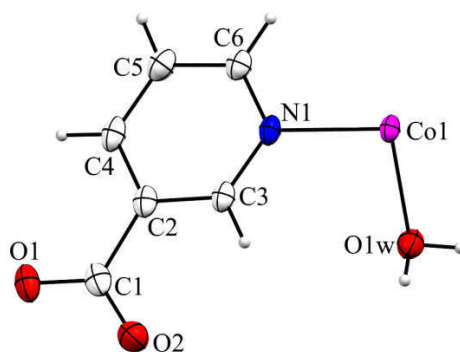


Figure III-13: Représentation de l'unité asymétrique du composé (**3**), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (Mercury).

**Tableau III-8** : Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (3)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                                       | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| Masse moléculaire ( <i>g.mol</i> <sup>-1</sup> )       | 375,20  |
| Système cristallin                                     | Monoclinique  |
| Groupe spatial   | <i>I</i> 2/ <i>m</i>  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)                     | 8,4982 (5); 6,8047 (4); 12,5865 (8)                             |
| β (°)  | 98,528 (5)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                             | 719,80 (8)  |
| <i>Z</i>   | 2   |
| ρ <sub>calc</sub> ( <i>g/cm</i> <sup>3</sup> )         |   |
| 1,731  |   |
| Coefficient d'absorption μ ( <i>mm</i> <sup>-1</sup> ) | 9,80  |
| Morphologie  | Prisme  |
| Dimension ( <i>mm</i> )                                | 0,17 × 0,14 × 0,10  |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |                                    |
|--|------------------------------------|
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Cu at zero, Atlas |
| Radiation  | Cu <i>K</i> α (λ = 1,54184 Å)      |
| Température (K)  | 100                                |
| Distance cristal-détecteur ( <i>mm</i> )                                   | 52,57                              |
| Temps d'exposition ( <i>sec</i> /°)  | 1,3 et 15                          |
| Mode de balayage   | Omega scan                         |
| Angle de Bragg maximum (°)   | 76,673                             |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )                                 | 0,631                              |
| Correction d'absorption  | Intégration Gaussienne             |
| Facteurs de transmission <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub> | 0,332; 0,580                       |
| Nombre de réflexions enregistrées  | 4773                               |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 826                                |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>                           | 0,049                              |

**3-Conditions d'affinement**

|  |  |
|--|--|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR2</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0,036; 0,098; 1,07   |
| Nombre de réflexions   | 826  |
| Nombre de réflexions utilisées   | 825 [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] |
| Nombre de variables affinées   | 69   |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                     | 0,45; -0,44  |

Programmes informatiques utilisés: *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

Deux atomes d'azote (N1, N1<sup>ii</sup>) de deux ligands ligand 3-pyridinecarboxylates et quatre atomes d'oxygènes (O1w, O1w<sup>i</sup>, O1w<sup>i</sup>, O1w<sup>iii</sup>) des molécules d'eau sont respectivement à des distances de 2.146 (2) Å et 2.1063 (2) Å de l'atome Co1 et forment un octaèdre quasi parfait (Fig. III-14). Les positions axiales de l'octaèdre sont occupées par les deux atomes d'azote alors que les positions équatoriales sont occupées par les quatre oxygènes des molécules d'eau. De telles distances interatomiques ont été observées aussi pour la série de composés suivants : [Co<sub>2</sub>(nic)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)] [8], [Co(nic)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] [9], [Co<sub>3</sub>(dca)<sub>2</sub>(nic)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]3H<sub>2</sub>O [10] (nic = *nicotinate* et dca = *dicyanamide*, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>). Les angles de liaison O—Co—O et O—Co—N sont compris respectivement entre 89,37 (9) et 180 (8)° pour les premiers, entre 88,68 (6) et 91,32 (6)° pour les seconds. Dans le tableau III-9 sont rassemblées les distances interatomiques avec leur déviation standard. Les valeurs des angles de liaison quant à elles figurent dans le Tableau III-10.

**Tableau III-9** : Distances interatomiques (Å) autour du Co<sup>2+</sup> dans le composé (3)

|                       |            |                        |            |
|-----------------------|------------|------------------------|------------|
| Co1—O1w               | 2,1063 (2) | Co1—O1w <sup>iii</sup> | 2,1063 (2) |
| Co1—O1w <sup>i</sup>  | 2,1063 (2) | Co1—N1                 | 2,146 (2)  |
| Co1—O1w <sup>ii</sup> | 2,1063 (2) | Co1—N1 <sup>ii</sup>   | 2,146 (2)  |

Codes de symétrie : (i)  $-x, y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, -y+1, z$ .

**Tableau III-10**: Angles de liaison sélectionnés (°) du composé (3) avec leur déviation standard.

|   |            |  |            |
|---|------------|--|------------|
| O1w—Co1—O1w <sup>ii</sup>                 | 180,00 (8) | O1w—Co1—N1                               | 88,68 (6)  |
| O1w <sup>ii</sup> —Co1—O1w <sup>i</sup>   | 90,63 (9)  | O1w <sup>ii</sup> —Co1—N1 <sup>ii</sup>  | 88,68 (6)  |
| O1w—Co1—O1w <sup>i</sup>                  | 89,37 (9)  | O1w <sup>iii</sup> —Co1—N1               | 88,68 (6)  |
| O1w—Co1—O1w <sup>iii</sup>                | 90,63 (9)  | O1w <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>ii</sup>   | 88,68 (6)  |
| O1w <sup>ii</sup> —Co1—O1w <sup>iii</sup> | 89,37 (9)  | O1w—Co1—N1 <sup>ii</sup>                 | 91,32 (6)  |
| O1w <sup>iii</sup> —Co1—O1w <sup>i</sup>  | 180,00 (8) | O1w <sup>iii</sup> —Co1—N1 <sup>ii</sup> | 91,32 (6)  |
| O1w <sup>i</sup> —Co1—N1                  | 91,32 (6)  | N1 <sup>ii</sup> —Co1—N1                 | 180,00 (6) |
| O1w <sup>ii</sup> —Co1—N1                 | 91,32 (6)  |  |            |

Codes de symétrie : (i)  $-x, y, -z+1$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, -y+1, z$ .

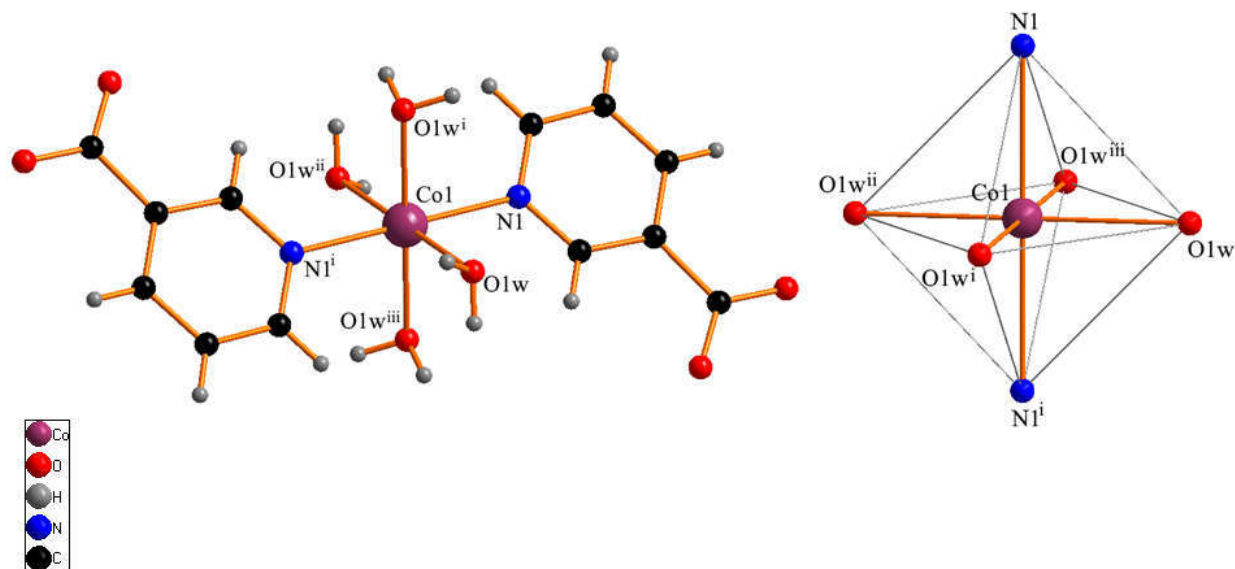


Figure III-14: Environnement et polyèdre de coordination de  $\text{Co}^{2+}$

Dans toute la structure cristalline le nicotinate n'utilise que son azote pyridinique pour coordiner les cations métalliques  $\text{Co}^{2+}$ . Par conséquent, il n'y a pas d'extension infinie de liaisons de coordination dans les différentes directions de l'espace. Ainsi, les liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et le groupe carboxylate du nicotinate ( $\text{O1w}^i\text{—H1wa}\cdots\text{O2}$  et  $\text{O1w}^{ii}\text{—H1wb}\cdots\text{O1}$  de longueurs 2,696 (3) et 2,705 (2), respectivement, cf. Tableau III-11) relie les molécules, formant des motifs  $R_2^2(16)$  et  $D$  dans une architecture tridimensionnelle (Fig. III-15). Les interactions aromatiques ( $\pi\text{-}\pi$  *stacking*) avec une distance de 3,729 Å entre les centroïdes des cycles pyridiniques du ligand contribuent également à la formation de la structure supramoléculaire tridimensionnelle.

**Tableau III-11:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène dans le composé (3)

| $D\text{—H}\cdots A$                         | $D\text{—H}$ (Å) | $\text{H}\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D\text{—H}\cdots A$ (°) |
|--|------------------|------------------------|-----------------|--------------------------|
| $\text{O1w}^i\text{—H1wa}\cdots\text{O2}$    | 0,85             | 1,90                   | 2,696 (3)       | 156                      |
| $\text{O1w}^{ii}\text{—H1wb}\cdots\text{O1}$ | 0,85             | 1,87                   | 2,705 (2)       | 168                      |

Codes de symétrie : (i)  $-x, y, -z$ ; (ii)  $-x, -y, -z-1$ .



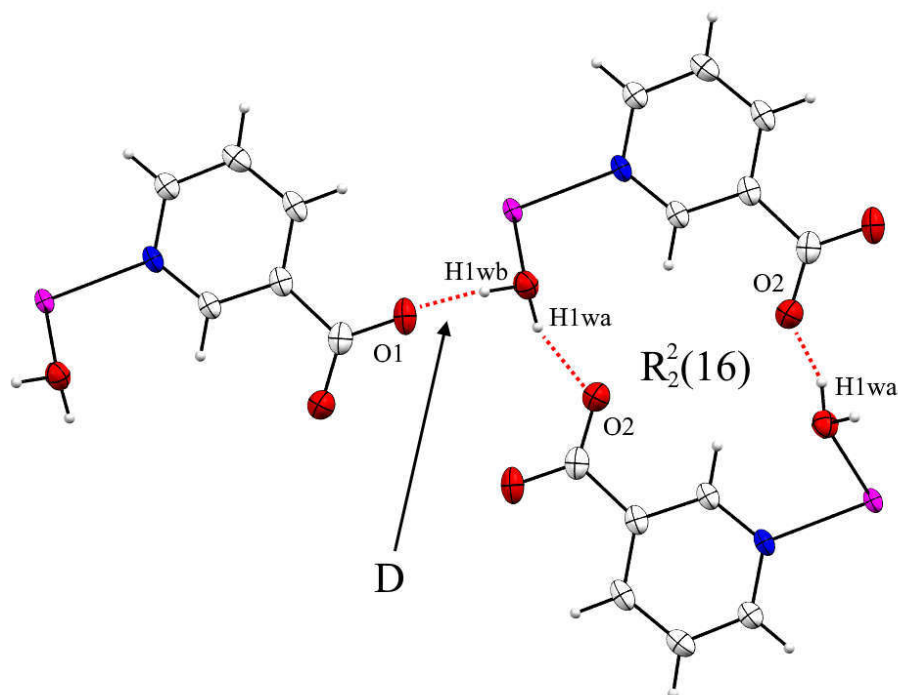


Figure III-15: Graphes  $R_2^2(16)$  et  $D$  correspondant aux interactions intermoléculaires  $O1w^i-H1wa\cdots O2$  et  $O1w^i-H1wb\cdots O1$ , respectivement.

Pour bien visualiser les interactions intermoléculaires dans le cristal, il est utile de représenter la surface d'Hirshfeld [11]. La surface d'Hirshfeld est la surface délimitée autour d'une molécule suivant la distribution électronique le séparant des molécules du cristal. Par définition, elle représente l'ensemble des points où le rapport entre la densité promoléculaire et la densité du procrystal est supérieure ou égale à 0,5 [12]. L'analyse de cette surface est réalisée avec le logiciel *Crystal Explorer* [13]. Le  $d_{\text{norm}}$  par exemple est une façon de représenter cette surface. Elle permet de faire une représentation impliquant des distances des contacts normalisées dans l'analyse. Une représentation  $d_{\text{norm}}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (3) est montrée sur la Figure III-16. Cette figure fait apparaître un gradient de couleur utilisé pour illustrer la nature ou le type d'interaction intermoléculaire existant entre la surface de la molécule analysée et les atomes des molécules avoisinantes. Les surfaces blanches indiquent des contacts de types  $H\cdots H$  et  $C\cdots H$  avec des distances égales à la somme des rayons de van der Waals. Les couleurs rouges et bleues quant à elles indiquent respectivement des distances courtes (contacts rapprochés  $O\cdots H/H\cdots O$  qui sont les plus dominant) ou plus longues (pas de contact) que les rayons de van der Waals [14].

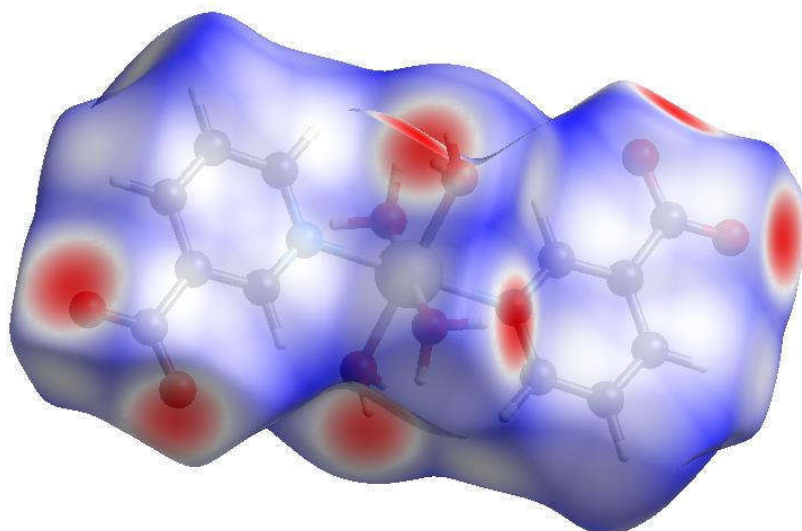


Figure III-16. Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (3) visualisant la totalité des interactions intermoléculaires

Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld constituent aussi une autre manière de représenter les informations contenues dans la structure cristalline. Elles permettent de mettre en évidence les différents types d'interactions observées dans le cristal avec distribution de tous les couples  $(d_i, d_e)$  sous forme de graphique [15,16]. L'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface d'Hirshfeld du composé (3) est montrée sur la Figure III-17a et celles des contacts  $O \cdots H/H \cdots O$ ,  $H \cdots H$ ,  $C \cdots C$ ,  $H \cdots N/N \cdots H$ ,  $H \cdots C/C \cdots H$ ,  $N \cdots O/O \cdots N$ ,  $C \cdots O/O \cdots C$ ,  $N \cdots C/C \cdots N$  sont illustrées respectivement sur les figures 9b à 9i avec leurs contributions relatives à la surface d'Hirshfeld. Le graphique exposé dans la Figure III-17b représente les contacts  $O \cdots H/H \cdots O$  entre les atomes d'hydrogènes situés à l'intérieur de la surface d'Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut à gauche et en bas à droite avec  $(d_i + d_e) \sim 1,75$  Å. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène  $O-H \cdots O$ . Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (48,3%).

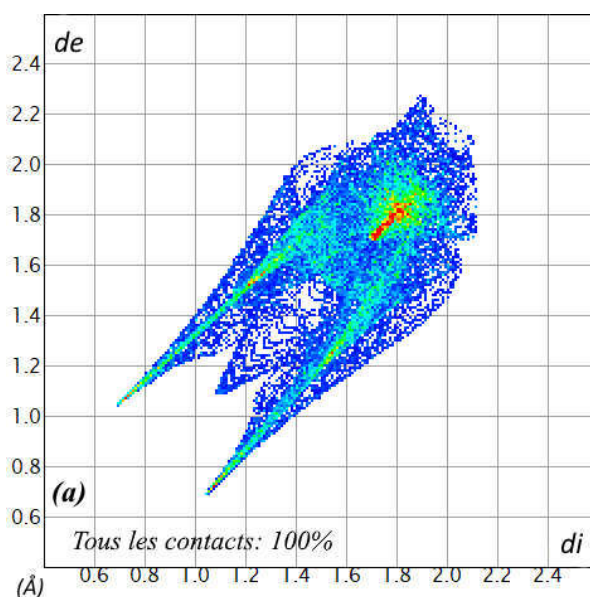


Figure III-17a : Graphique 2D de la totalité des contacts entourant le complexe (3) (programme CrystalExplorer)

Le graphique représenté dans la Figure III-17c illustre l’empreinte 2D des points  $(d_i, d_e)$  associés aux atomes d’hydrogène ( $r_{vdW} = 1,10 \text{ \AA}$ ). Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l’origine selon la diagonale et qui correspond à  $d_i \sim d_e \sim 1,10 \text{ \AA}$ , ce qui révèle non seulement la présence de contacts rapprochés  $H \cdots H$  mais est également caractéristique de la présence de liaison hydrogène cyclique des acides carboxyliques [17] déjà mentionnée via la formation des motifs  $R_2^2(16)$  au sein du composé. Ces contacts  $H \cdots H$  représentent 31,6% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. Le graphique représenté à la figure III-17d répertorie les paires  $(d_i, d_e)$  définissant les participations des interactions aromatiques ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) contribuant à 12,8%. Ces interactions se présentent sous la forme d’une région rouge près du centre du graphique, à proximité de  $(d_i, d_e) \sim 1,70\text{--}2,15 \text{ \AA}$ . La décomposition de l’empreinte digitale 2D montre aussi d’autres contacts:  $H \cdots N/N \cdots H$  (1,3%, Fig.III-17e),  $H \cdots C/C \cdots H$  (3,3%, Fig.III-17f),  $N \cdots O/O \cdots N$  (0,2%, Fig.III-17g),  $C \cdots O/O \cdots C$  (1,2%, Fig.III-17h) et  $N \cdots C/C \cdots N$  (1,3%, Fig.III-17i). L’ensemble de la région d’empreinte digitale 2D et toutes les interactions, qui sont une combinaison de  $(d_i, d_e)$ , sont illustrées dans la figure III-18.

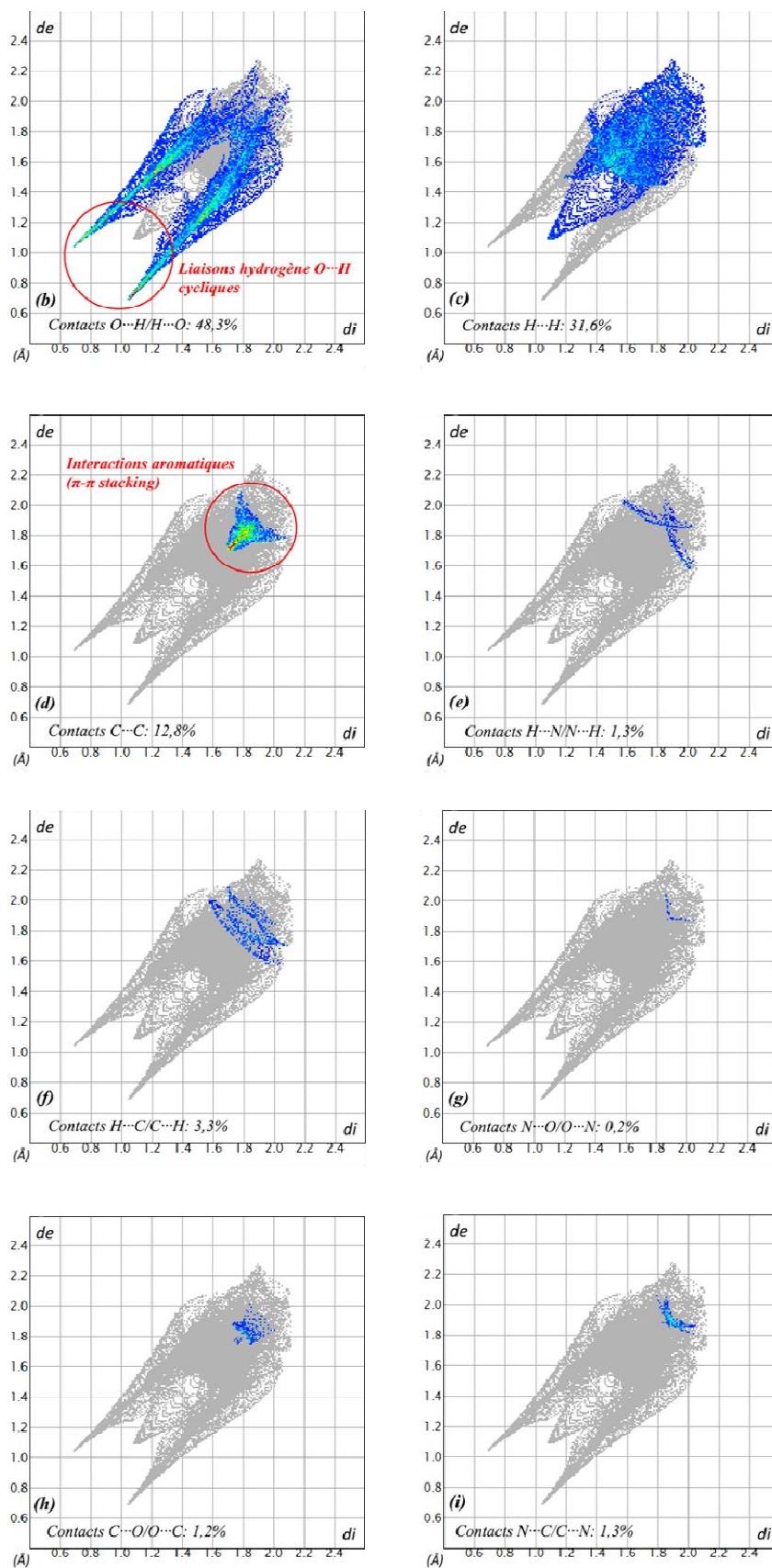


Figure III-17b à III-17i. Graphiques 2D représentant la contribution des contacts (b)  $O\cdots H/H\cdots O$ , (c)  $H\cdots H$ , (d)  $C\cdots C$ , (e)  $H\cdots N/N\cdots H$ , (f)  $H\cdots C/C\cdots H$ , (g)  $N\cdots O/O\cdots N$ , (h)  $C\cdots O/O\cdots C$ , (i)  $N\cdots C/C\cdots N$  à la surface Hirshfeld englobant le complexe (3)

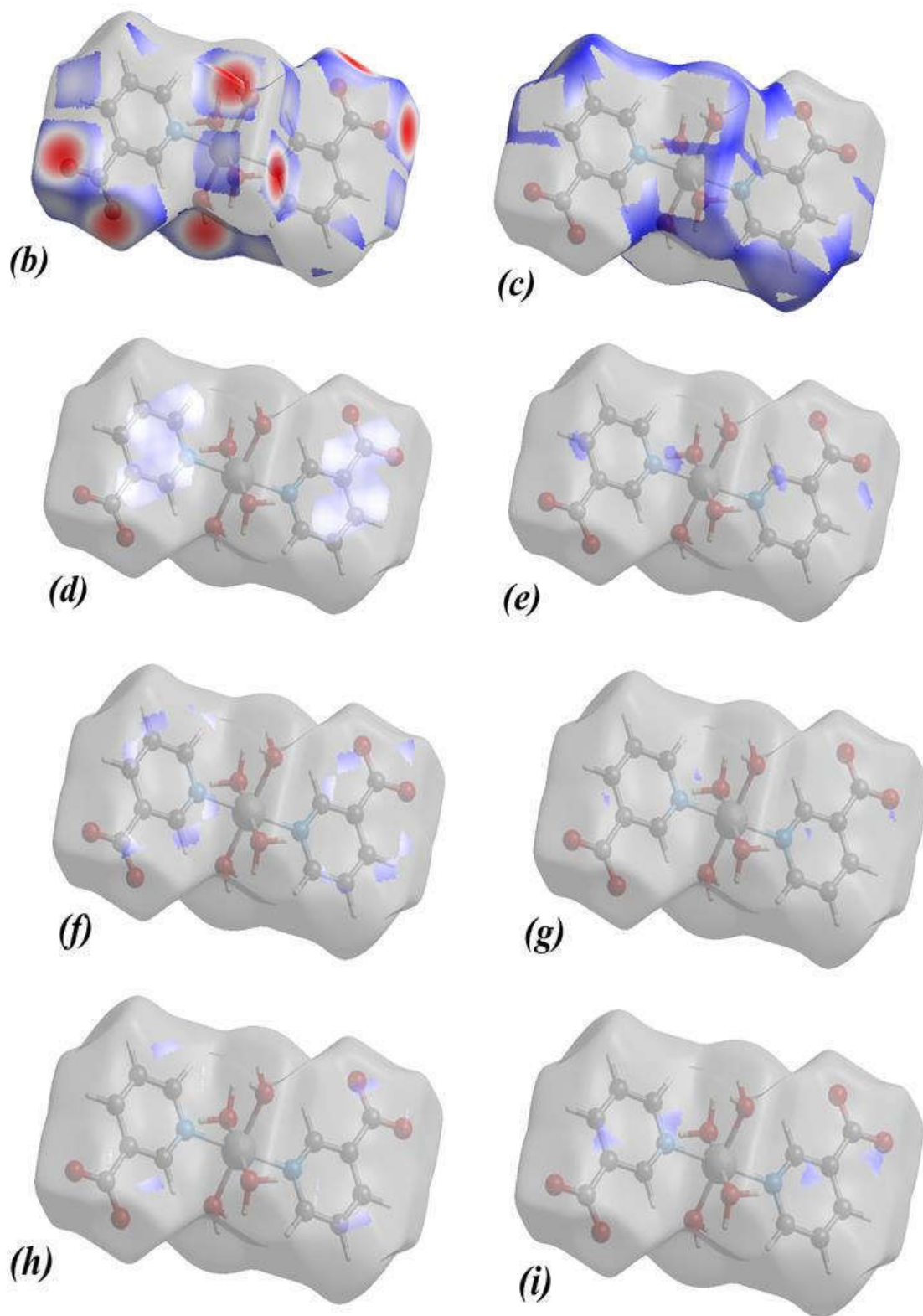


Figure III-18. Représentation  $d_{norm}$  de la surface Hirshfeld autour du complexe (3) visualisant les interactions intermoléculaires contacts (b)  $O \cdots H/H \cdots O$ , (c)  $H \cdots H$ , (d)  $C \cdots C$ , (e)  $H \cdots N/N \cdots H$ , (f)  $H \cdots C/C \cdots H$ , (g)  $N \cdots O/O \cdots N$ , (h)  $C \cdots O/O \cdots C$ , (i)  $N \cdots C/C \cdots N$

## ***Discussion***

Toutes nos synthèses par méthode hydrothermale ont été réalisées en utilisant le mode opératoire de Chi et de ses collaborateurs comme mentionné précédemment. Ces auteurs ont réussi en 2015 à obtenir huit nouveaux polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* à partir de l'acide pyridine-2,3-dicarboxylique et de l'acide oxalique à 120°C sur une période de 4 jours. Ils utilisèrent l'eau comme solvant de synthèse, l'acide acétique comme co-solvant pour mieux solubiliser les composés du mélange et le NaOH comme additif pour moduler le pH de la réaction. Le mélange final est mis dans une chemise en téflon insérée dans une bombe métallique et introduite dans un four préchauffé à 120°C. L'objectif de nos synthèses par méthode hydrothermale était d'obtenir de nouveaux systèmes mixtes *4f-3d* soit à partir de l'acide pyridine-3,5-dicarboxylique et de l'acide oxalique ou l'acide pyridine-3,5-dicarboxylique et de l'acide oxalique mais les matériaux cristallins que nous avons obtenus par cette méthode n'étaient pas des polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d*. La première difficulté à laquelle nous étions confrontés était d'obtenir des monocristaux appropriés à une caractérisation structurale par diffraction des rayons-X. Sachant que les monoacides utilisés comme co-solvants dans les synthèses par voie hydrothermale sont des agents favorisant l'arrêt de la croissance cristalline, nous n'avons donc pu obtenir de bons monocristaux que par élimination de l'acide acétique de la réaction. Malheureusement, ces cristaux obtenus à 120°C pendant 4 jours ne contenaient pas tous nos réactifs chimiques, c'est-à-dire qu'ils ne contenaient pas le métal de transition. Nous avons donc dû modifier certains paramètres de synthèse pour voir s'il était possible de coordiner le métal de transition du bloc *3d* avec l'azote pyridinique du ligand de base car, étant des métaux intermédiaires, ils ont une forte affinité avec des hétéroatomes comme l'azote. Pour ce faire, nous avons essayé plusieurs métaux du bloc *3d*, mais cela n'a pas donné de résultats favorables. Nous avons donc essayé de faire passer le temps de réaction de quatre jours à six ou sept jours tout en remplaçant parfois certaines terres cériques par des terres yttriques. Cela n'a également conduit qu'à la formation de composés mononucléaires à base de lanthanide trivalent (voir Tableau III-12). C'est ainsi que nous avons obtenu le composé (2) qui, bien que n'étant pas le composé attendu, était néanmoins nouveau car n'a, à notre connaissance jamais été structuralement caractérisé. Un changement de co-ligand, une variation de la concentration des ligands organiques et l'utilisation d'autres précurseurs métalliques inorganiques n'ont pas donné de résultats satisfaisants non plus.

**Tableau III-12** : Composés obtenus par la méthode hydrothermale

| <i>Composé attendus</i>         | <i>Temps de réaction</i> | <i>Température</i> | <i>Composé obtenus</i>         |
|---------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------------|
| <i>Nd + Oxa + 3,5-pdc + Zn</i>  | <i>4 jours</i>           | <i>120°C</i>       | <i>Nd + Oxa + 3,5-pdc*</i>     |
| <i>Nd + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i>  | <i>7 jours</i>           | <i>140°C</i>       | <i>Nd + Oxa + 3,5-pdc*</i>     |
| <i>Nd + Tera + 3,5-pdc + Fe</i> | <i>7 jours</i>           | <i>140°C</i>       | <i>3,5-pdc</i>                 |
| <i>Dy + Oxa + 2,5-pdc + Cu</i>  | <i>6 jours</i>           | <i>150°C</i>       | <i>Dy + Oxa + 2,5-pdc</i>      |
| <i>Pr + Oxa + 2,5-pdc + Co</i>  | <i>7 jours</i>           | <i>200°C</i>       | <i>Nic + Co*</i>               |
| <i>Pr + Oxa + 2,5-pdc + Cu</i>  | <i>7 jours</i>           | <i>200°C</i>       | <i>Poudre microcristalline</i> |

(NB : Tera = acide téréphtalique, Nic = Niconate et (\*) composé déjà publier)

Un des paramètres de synthèse ayant le plus d'influence est la température de réaction. Une variation de 120° à 150°C n'a pas vraiment apporté de modification dans la structure des composés mais en amenant la température à 200°C cela a conduit à une dégradation de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique et a une perte de coordination du lanthanide trivalent au détriment du cobalt. Il y a donc bien un effet de la température mais cela ne conduit pas à l'obtention du matériau souhaité. Par ailleurs, une température plus élevée permet habituellement de coordonner le métal de transition mais cela n'a pas été le cas car avec le Cu<sup>2+</sup> nous avons obtenu une poudre microcristalline. Le fait remarquable est que l'espèce nicotinate se forme dans la solution de cristallisation et résulte d'une décarboxylation de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique. Ainsi, en raison des conditions de réaction relativement critiques, les réactions hydrothermales permettent une synthèse de ligands *in situ* plus facile par rapport aux autres méthodes synthèses classiques [18]. Les acides carboxyliques de faible masse moléculaire, tels que l'acide formique et l'acide oxalique, ont tendance à avoir une stabilité hydrothermale plus élevée et nécessitent par conséquent des conditions réactionnelles de température et de pression plus importantes pour se décomposer. Cependant, les acides pyridinedicarboxyliques dans des conditions hydrothermales relativement élevées perdent facilement un de leur groupements carboxylates par synthèse de ligands *in situ* pour construire des composés de coordination généralement inattendus [19,20]. Ces réactions de décarboxylation *in situ* sont par ailleurs favorisées par les effets stériques ou plus précisément les groupements électroattracteurs qui stabilisent une charge négative en position  $\alpha$ -substituée [21,22]. Ainsi, des réactions de décarboxylation *in situ* ont été observées pour l'acide pyridine-2,3-dicarboxylique [19,23], l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique [24] et l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique [25] dans des conditions



hydrothermales. Dans ces trois réactions hydrothermales, la décarboxylation *in situ* s'est produite en position  $\alpha$ -substituée pour l'acide pyridine-2,3-dicarboxylique et l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique pour donner respectivement l'acide nicotinique et l'acide picolinique et dans le cas l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique on a observé une décarboxylation *in situ* en position  $\beta$ -substituée pour donner l'acide picolinique. Dans les conditions hydrothermales, la décarboxylation se fait généralement par rupture hétérolytique de la liaison C—C. Cette rupture hétérolytique avec perte de gaz carbonique se produit par divers mécanismes qui dépendent de la structure de l'acide de base et des conditions expérimentales [26]. Dans le cas des acides pyridinedicarboxyliques, une des réactions de décarboxylation en milieu aqueux proposée se fait par protonation et formation d'une structure zwitterionique [27]. Ainsi, en se basant sur le mécanisme de décarboxylation proposé pour de l'acide pyridine-2-carboxylique (acide picolinique) nous pouvons proposer deux mécanismes de décarboxylation *in situ* possibles de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique pour donner l'acide nicotinique (voir schéma1).

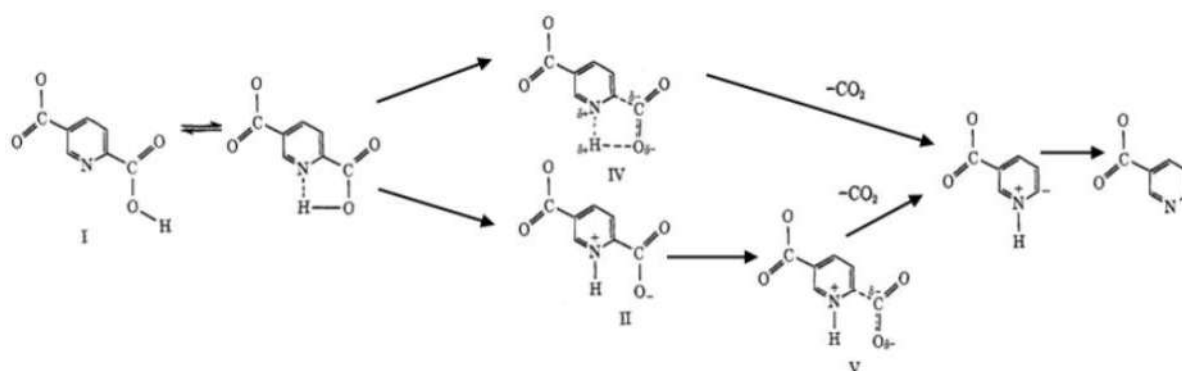


Schéma1. Mécanismes de décarboxylation de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique

En milieu aqueux dans des conditions relativement critiques ( $T > 150^{\circ}\text{C}$ ) une espèce iso-électronique (zwitterion) se forme par échange d'hydrogène entre le groupe carbonyle en position  $\alpha$  et l'azote du noyau pyridinique. Cette protonation et formation de zwitterion facilite la rupture de la liaison C—C et la décarboxylation du ligand se fait ensuite par perte de gaz carbonique pour donner l'acide nicotinique.



## **Conclusion**

Ce troisième chapitre a présenté tous les résultats obtenus par la méthode de synthèse hydrothermale. En effet, cette méthode a permis l'obtention de trois composés de coordination : deux polymères de coordination  $[\text{Nd}(3,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Dy}(2,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2]$ , à base de lanthanide trivalent avec des pyridinedicarboxylates, et un complexe de coordination  $\text{Co}(\text{nic})_2(\text{H}_2\text{O})_4$  dont la structure est constituée par l'ion cobalt et le nicotinate obtenu par décarboxylation de l'acide pyridine-2,5-dicarboxylique. L'objectif principal de toutes ces synthèses était l'obtention de polymères de coordination hétérométalliques *4f-3d* à partir de pyridinedicarboxylates et d'oxalate comme coordinant supplémentaire. Malgré la modification de plusieurs paramètres de synthèse, aucune n'a conduit aux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* souhaités. Ainsi, le changement du temps de réaction ou du ligand de base n'a conduit qu'à des composés mononucléaires à base de lanthanide trivalent. Le remplacement de l'acide oxalique par l'acide téréphtalique comme co-ligand dans la synthèse des systèmes mixtes n'a également abouti qu'à une cristallisation de l'acide pyridine-3,5-dicarboxylique. L'augmentation de la température quant à elle a conduit à une dégradation du ligand de base par décarboxylation et à l'obtention d'un complexe de coordination à base du cobalt. Malgré tous nos efforts autour des paramètres de synthèse ajustables de la méthode hydrothermale nous n'avons pas pu obtenir des matériaux moléculaires mixtes *4f-3d*. Une alternative proposée pour réussir ces synthèses est l'utilisation de la méthode de synthèse par diffusion lente en milieu gel.

## Références

- [1] Y.-X. Chi, Y. Li, X.-Y. Tang, X.-S. Hu, R.-X. Wang, J. Jin, et S.-Y. Niu, « Syntheses, structures and photophysical properties of Zn–Ln coordination polymers », *Polyhedron*, vol. 98, p. 154-161, 2015.
- [2] X.-M. Lin, X.-X. Zhou, H.-C. Fang, R.-H. Zeng, X. Xiao, et Y.-P. Cai, « Syntheses and characterization of three lanthanide(III) complexes containing pyridine-3,5-dicarboxylic acid and oxalic acid ligands », *J. Coord. Chem*, vol. 62, n° 17, p. 2796-2803, 2009.
- [3] R.-Y. Huang, C. Xue, H. Xu, et G.-H. Wu, « Synthesis, Crystal Structure, and Fluorescence of a New 3D Nd(III) Coordination Polymer Based on the Pyridine-3,5-Dicarboxylate and *In Situ* Generated Oxalate Ligand », *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, vol. 45, n° 9, p. 1368-1372, 2015.
- [4] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, 2015.
- [5] X. Gu et D. Xue, « Incorporating Metal Clusters into Three-Dimensional Ln(III)–Cu(I) Coordination Frameworks through Linear Ligands », *Cryst. Growth Des*, vol. 7, n° 9, p. 1726-1732, 2007.
- [6] Z.-Y. Li, J.-W. Dai, S.-T. Yue, et Y.-L. Liu, « Novel three-dimensional Ln–Ag 4d–4f heteropentametallic helix-based microporous metal–organic framework with unprecedented (3,4,5,6)-connected topology constructed from isonicotinate ligand », *CrystEngComm*, vol. 12, n° 7, p. 2014, 2010.
- [7] C. N. R. Rao, S. Natarajan, et R. Vaidhyanathan, « Metal Carboxylates with Open Architectures », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 43, n° 12, p. 1466-1496, 2004.
- [8] X. Xu, Y. Ma, Y. Lu, E. Wang, et X. Bai, « Synthesis, structure, and thermal properties of two honeycombs like three-dimensional complexes composed by cobalt salt and asymmetric ligand », *J. Mol. Struct*, vol. 828, n° 1-3, p. 68-74, 2007.
- [9] J.-H. Yu, J. Lu, Y. Xu, X. Zhang, et J.-Q. Xu, « Supramolecular structures and fluorescence properties of three transition-metal complexes », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 359, n° 10, p. 3205-3211, 2006.
- [10] A. M. Kutasi, S. R. Batten, A. R. Harris, B. Moubaraki, et K. S. Murray, « Structure and magnetism of the ladder-like coordination polymer  $\text{Co}_3(\text{dca})_2(\text{nic})_4(\text{H}_2\text{O})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [dca = dicyanamide anion,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ; nic = nicotinate anion] », *CrystEngComm*, vol. 4, n° 36, p. 202-204, 2002.

- [11] F. L. Hirshfeld, « Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities », *Theoret. Chim. Acta*, vol. 44, n° 2, p. 129-138, 1977.
- [12] M. A. Spackman et J. J. McKinnon, « Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals », *CrystEngComm*, vol. 4, n° 66, p. 378-392, 2002.
- [13] M. A. Spackman et D. Jayatilaka, « Hirshfeld surface analysis », *CrystEngComm*, vol. 11, n° 1, p. 19-32, 2009.
- [14] P. Venkatesan, S. Thamocharan, A. Ilangovan, H. Liang, et T. Sundius, « Crystal structure, Hirshfeld surfaces and DFT computation of NLO active (2E)-2-(ethoxycarbonyl)-3-[(1-methoxy-1-oxo-3-phenylpropan-2-yl)amino] prop-2-enoic acid », *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 153, p. 625-636, 2016.
- [15] A. Parkin *et al.*, « Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting », *CrystEngComm*, vol. 9, n° 8, p. 648, 2007.
- [16] A. L. Rohl, M. Moret, W. Kaminsky, K. Claborn, J. J. McKinnon, et B. Kahr, « Hirshfeld Surfaces Identify Inadequacies in Computations of Intermolecular Interactions in Crystals: Pentamorphic 1,8-Dihydroxyanthraquinone », *Cryst. Growth Des.*, vol. 8, n° 12, p. 4517-4525, 2008.
- [17] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, et A. S. Mitchell, « Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals », *Acta Crystallogr B Struct Sci*, vol. 60, n° 6, p. 627-668, 2004.
- [18] S. Kirchhecker, M. Antonietti, et D. Esposito, « Hydrothermal decarboxylation of amino acid derived imidazolium zwitterions: a sustainable approach towards ionic liquids », *Green Chem.*, vol. 16, n° 8, p. 3705, 2014.
- [19] W. Chen, H.-M. Yuan, J.-Y. Wang, Z.-Y. Liu, J.-J. Xu, M. Yang, et J.-S. Chen, « Synthesis, Structure, and Photoelectronic Effects of a Uranium–Zinc–Organic Coordination Polymer Containing Infinite Metal Oxide Sheets », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 31, p. 9266-9267, 2003.
- [20] Y.-T. Liu, Y.-Q. Du, X. Wu, Z.-P. Zheng, X.-M. Lin, L.-C. Zhu, et Y.-P. Cai, « A series of lanthanide complexes based on pyridine-3,5-dicarboxylate and succinate ligands: syntheses, structures and properties », *CrystEngComm*, vol. 16, n° 29, p. 6797, 2014.
- [21] R. J. Moser et E. V. Brown, « Decarboxylation of 5-substituted 2-pyridinecarboxylic acids », *J. Org. Chem.*, vol. 37, n° 24, p. 3938-3940, 1972.
- [22] R. J. Moser et E. V. Brown, « Decarboxylation of some 2-substituted pyridinecarboxylic acids », *J. Org. Chem.*, vol. 37, n° 24, p. 3941-3942, 1972.

- [23] B. Ay, G. Yağ, E. Yildiz, et A. L. Rheingold, « Hydrothermal synthesis and characterization of  $\{[\text{Ni}_2(\text{NA})_4(\mu\text{-H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (HNA=nicotinic acid) and its heterogeneous catalytic effect », *Polyhedron*, vol. 88, p. 164-169, 2015.
- [24] B. Ay, O. Şahin, et E. Yildiz, « One-Pot hydrothermal synthesis of 1D copper (II) coordination polymers involving in-situ decarboxylation », *Solid State Sci*, vol. 96, p. 105958, 2019.
- [25] Q. Hou, J.-N. Xu, J.-H. Yu, T.-G. Wang, Q.-F. Yang, et J.-Q. Xu, « Synthesis and structural characterization of three copper coordination polymers with pyridine derivatives from hydro(solvo)thermal in situ decarboxylation reactions of 2,5-dicarboxypyridine », *J. Solid State Chem*, vol. 183, n° 7, p. 1561-1566, 2010.
- [26] J. Li et T. B. Brill, « Spectroscopy of Hydrothermal Reactions 20: Experimental and DFT Computational Comparison of Decarboxylation of Dicarboxylic Acids Connected by Single, Double, and Triple Bonds », *J. Phys. Chem. A*, vol. 106, n° 41, p. 9491-9498, 2002.
- [27] E. V. Brown et R. J. Moser, « Further evidence as to the nature of the transition state leading to decarboxylation of 2-pyridinecarboxylic acids. Electrical effects in the transition state », *J. Org. Chem.*, vol. 36, n° 3, p. 454-457, 1971.

**Chapitre IV. Polymères de coordination mononucléaires  
obtenus par méthode de diffusion lente en milieu gel : Etude  
cristallochimique des systèmes  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  et  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$**

## Introduction

La cristallisation par diffusion lente en milieu gel est utilisée pour l'obtention de nouvelles formes cristallines [1] et peut dans certains cas conduire à des polymères de coordination qui ne peuvent être obtenus par des méthodes classiques comme la synthèse hydro(solvo)thermale [2]. Cela nous a amenés à synthétiser par voie gel des composés mononucléaires à base de cations divalents ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) et du ligand pyridine-3,5-dicarboxylate en jouant sur certains paramètres de synthèse. En effet, nous avons synthétisé une famille de composés isostructuraux de formule  $\text{M}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  ( $\text{M} = \text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) déjà obtenue par la méthode hydrothermale et une nouvelle phase cristalline  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ . Le point remarquable dans la structure de ce nouveau composé par rapport à son pseudopolymorphe  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  repose essentiellement sur sa teneur en molécules d'eau. Cela entraîne à travers les liaisons hydrogène une conformation des groupements carboxylates du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> conduisant à un mode de coordination avec une distance Cu—O assez particulière dans le polyèdre de coordination. Dans ce chapitre, nous allons successivement décrire la synthèse et la structure de chacune de ces deux formes pseudopolymorphes.

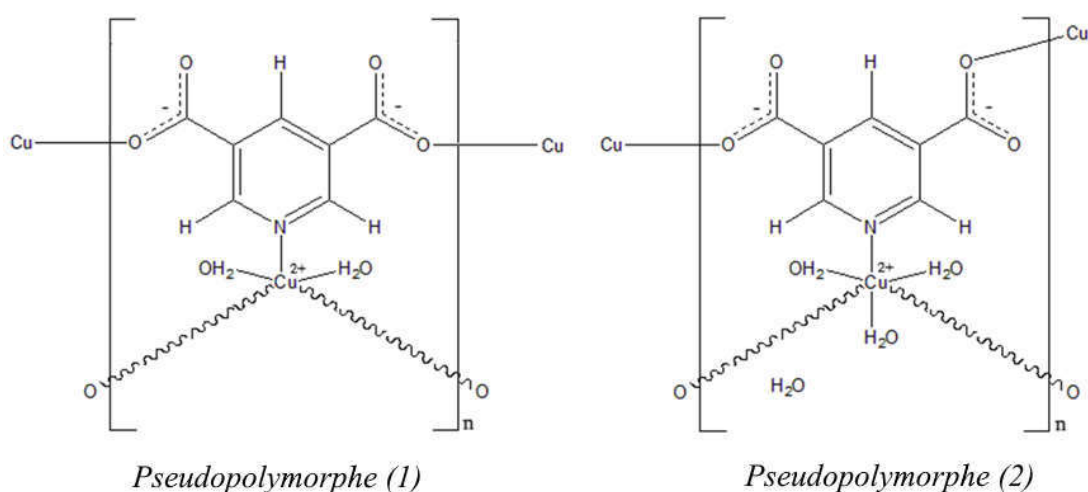


Schéma représentatif des deux formes pseudopolymorphes

### **IV.1. Préparation**

Le pseudopolymorphe  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  (**1**) a été synthétisé par diffusion lente en milieu gel à température ambiante. Une solution aqueuse d'agar-agar de 5 ml et une solution aqueuse de chlorure de cuivre (II) (0,1 mmol) de 5 ml ont été mélangées et mises dans un tube à essai. Après gélification et vieillissement, une solution de 10 ml de pyridine-3,5-dicarboxylate de sodium (0,1 mmol) a été soigneusement ajoutée sur celui-ci. Des nucléations ont été observées après deux semaines tout juste au-dessous de l'interface solution/gel. Ces nucléations ont ensuite conduit à une croissance dendritique après vingt jours. La croissance s'est achevée après 60 jours environ. Des monocristaux prismatiques de couleur bleu clair du pseudopolymorphe (**1**) ont été obtenus.

Le pseudopolymorphe  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$  (**2**) a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse mais en changeant l'ordre d'insertion des réactifs dans le tube. Ainsi, une solution aqueuse d'agar-agar de 5 ml et une solution aqueuse de pyridine-3,5-dicarboxylate de sodium (0,1 mmol) de 5 ml ont été mélangées et mises dans un tube à essai. Après gélification et vieillissement, une solution de 10 ml de chlorure de cuivre (II) (0,1 mmol) a été soigneusement ajoutée au-dessus du gel, le long de la paroi du tube, à l'aide d'une pipette. Des nucléations ont été observées à l'intérieur du gel après deux semaines. Ces nucléations ont continué à évoluer et ont conduit à une croissance dendritique après vingt jours. La croissance s'est achevée après 43 jours. Des monocristaux prismatiques de couleur bleu clair du pseudopolymorphe (**2**) ont été obtenus.

Notons, pour terminer, que les autres composés isostructuraux ont été tous préparés par le même mode opératoire que le pseudopolymorphe (**1**) et sont tous répertoriés dans l'annexe 3. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons seulement sur ces deux composés pseudopolymorphes à base d'ion  $\text{Cu}^{2+}$ .

**Tableau IV-1:** Synthèses par diffusion lente en milieu gel agar-agar

| <i>Composé obtenu</i> | <i>Temps de réaction</i> | <i>Groupe d'espace</i>     | <i>Volume de la maille</i> |
|-----------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <i>3,5-pdc + Cu</i>   | <i>43 jours</i>          | <i><math>P2_1/n</math></i> | <i>980,23(5)</i>           |
| <i>3,5-pdc + Cu</i>   | <i>60 jours</i>          | <i><math>C2/c</math></i>   | <i>813,52 (5)</i>          |

## ***IV.2. Détermination et affinement structural***

Les données cristallographiques des pseudopolymorphes (1) et (2) ont été collectées sur un diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas avec une radiation monochromatique Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), à une température de 100K. La réduction des données (indexation, intégration, absorption, remise à échelle et moyenne) a été faite avec le logiciel CrysAlisPro [3]. Les structures ont été résolues et affinées respectivement à l'aide des programmes ShelXT et ShelXL [4] intégrés dans Olex2 [5]. Les calculs géométriques fins et les représentations cristallographiques ont été réalisés avec les programmes Mercury [6], Diamond [7] et ChemDraw [8]. Un résumé des données cristallographiques, des conditions d'enregistrements et d'affinements des structures est présenté dans le tableau IV-2 tandis que les distances et les angles de liaison sont présentés dans les tableaux IV-3 et IV-4 respectivement. Tous les paramètres d'agitation thermique anisotropes des atomes lourds ont été affinés par moindres carrés. Les atomes d'hydrogène ont été localisés par synthèse de Fourier différence. Les atomes d'hydrogène attachés aux atomes de carbone ont été traités en mode rigide avec une distance C—H de  $0,95 \text{ \AA}$  (pyridine) et une agitation thermique isotrope  $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ . Des contraintes ont été imposées aux molécules d'eau du pseudopolymorphe (2), fixant la valeur de la longueur de liaison O—H à  $0,96 \text{ \AA}$  et la distance  $H \cdots H$  à  $1,55 \text{ \AA}$ , afin que l'angle H—O—H se rapproche de la valeur idéale de  $109,28^\circ$ .

## ***IV.3. Description et comparaison structurale***

### ***IV.3.1. Pseudopolymorphe Cu(3,5-Pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>***

Le pseudopolymorphe (1) cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace  $C2/c$ . La structure de son unité asymétrique est représentée sur la figure IV-1. Elle est constituée d'un ion  $Cu^{2+}$  (sur l'axe binaire), d'une moitié du ligand  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  (sur l'axe binaire) et d'une molécule d'eau de coordination. Chaque cation  $Cu^{2+}$  est coordonné par trois ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  équivalents et deux molécules d'eau. Le polyèdre de coordination est une bipyramide trigonale déformée. Les trois positions équatoriales sont occupées par deux atomes d'oxygène et un atome d'azote ( $O2^i$ ,  $O2^{ii}$  et  $N1$ ) provenant de trois ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  équivalents. Les positions axiales sont occupées par deux molécules d'eau ( $O1w$ ,  $O1w^{iii}$ ).



**Tableau IV-2:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements des polymorphes

|  | Pseudopolymorphe (1)                                 | Pseudopolymorphe (2)  |
|--|--|---|
| <b>1-Données cristallographiques</b>   |  |   |
| Formule chimique   | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CuNO <sub>6</sub>      | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> CuNO <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O |
| Masse moléculaire ( <i>g.mol</i> <sup>-1</sup> )   | 264,68   | 300,71  |
| Système cristallin   | Monoclinique   | Monoclinique  |
| Groupe spatial   | <i>C2/c</i>  | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>   |
| <i>a, b, c</i> (Å)   | 10,1176(6); 11,8650(5); 7,8187 (3);<br>7,0330 (5)    | 13,1552 (3);<br>9,7178 (3)  |
| β (°)  | 105,514(7)   | 101,280 (4)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 813,52(5)  | 980,23 (5)  |
| <i>Z</i>   | 4  | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> ( <i>g/cm</i> <sup>3</sup> )   | 2,161  | 2,264   |
| Coefficient d'absorption μ ( <i>mm</i> <sup>-1</sup> )                                       | 2,264  | 2,161   |
| Morphologie  | Prisme   | Prisme  |
| Dimension ( <i>mm</i> )  | 0,11 × 0,08 × 0,05                                   | 0,09 × 0,06 × 0,03  |
| <b>2-Conditions d'enregistrement</b>   |  |   |
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Atlas                               | SuperNova, Dual, Atlas  |
| Radiation  | Mo <i>Kα</i>   | Mo <i>Kα</i>  |
| Température (K)  | 100  | 100   |
| Distance cristal-détecteur ( <i>mm</i> )   | 53,24  | 53,24   |
| Temps d'exposition ( <i>sec/°</i> )  | 20   | 7,5 et 30   |
| Mode de balayage   | Omega scan   | Omega scan  |
| Angle de Bragg maximum (°)   | 37,59  | 41,13   |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 0,858  | 0,925   |
| Correction d'absorption  | Gaussienne   | Gaussienne  |
| Facteurs de transmission <i>T<sub>min</sub> / T<sub>max</sub></i>                            | 0,715; 1,000   | 0,875; 0,992  |
| Nombre de réflexions enregistrées  | 9249   | 47124   |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 2109   | 6398  |
| Facteur d'accord interne <i>R<sub>int</sub></i>  | 0,046  | 0,061   |
| <b>3-Conditions d'affinement</b>   |  |   |
| Facteurs de reliabilité <i>R[F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)], wR(F<sup>2</sup>), S</i> | 0,034; 0,085; 1,05                                   | 0,036; 0,074; 1,06  |
| Nombre de réflexions   | 2109   | 6398  |
| Nombre de réflexions utilisées   | 1802 [ <i>F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)</i> ] | 5338 [ <i>F<sup>2</sup> &gt; 2σ(F<sup>2</sup>)</i> ]              |
| Nombre de variables affinées   | 76   | 197   |
| Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                   | 1,14; -0,99  | 0,77; -0,76   |

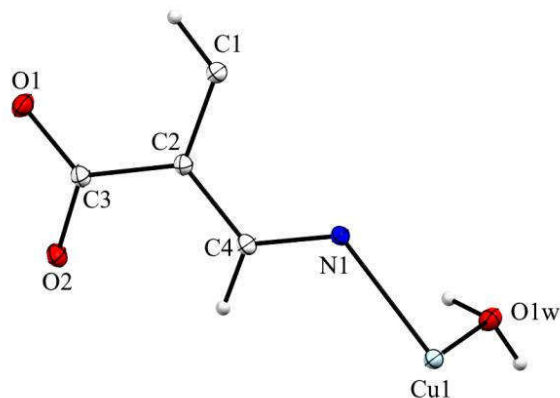


Figure IV-1: Représentation de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (1), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

Les distances Cu—O sont comprises entre 1,9425 (1) et 2,1892 (1) Å et la distance Cu—N1 est égale à 2,1077 (2) Å. Ces distances sont comparables avec celles rapportées pour les composés  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Co}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $\text{Fe}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  et  $\text{Zn}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  obtenus par voie hydrothermale [9–12] avec le même ligand. Le paramètre structural angulaire [13,14] du polyèdre  $\tau = 1,55^\circ$  (avec  $\tau = (\alpha - \beta)/60$  pour une géométrie parfaitement tétragonale  $\tau = 0^\circ$  et pour une géométrie bipyramide trigonale idéale  $\tau = 1^\circ$ ) et les angles de liaison équatoriale (N1—Cu1—O2<sup>i</sup>; N1—Cu1—O2<sup>ii</sup>; O2<sup>i</sup>—Cu1—O2<sup>ii</sup>) et axial (O1w—Cu1—O1w<sup>iii</sup>) (voir Tableau IV-4) différent des angles de liaison d'une géométrie bipyramide trigonale idéale, ce qui indique une forte distorsion du polyèdre (Fig. IV-2).

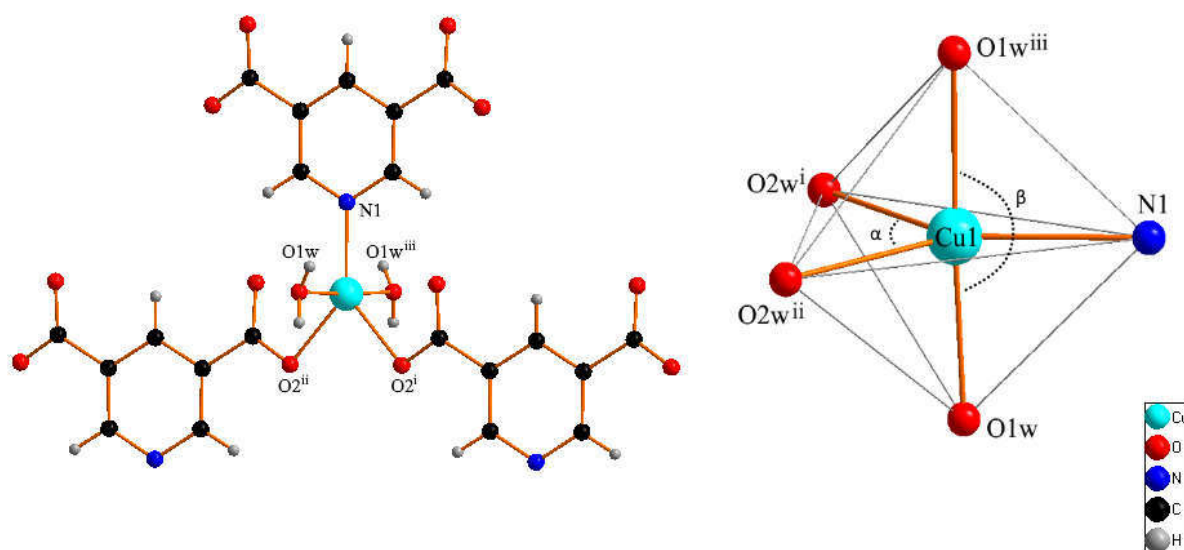


Figure IV-2: Environnement et polyèdre de coordination de  $\text{Cu}^{2+}$  dans pseudopolymorphe (1)

**Tableau IV-3:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le pseudopolymorphe (1)

|                        |            |         |            |
|------------------------|------------|---------|------------|
| Cu1—O2 <sup>i</sup>    | 2,1892 (1) | Cu1—O1w | 1,9425 (1) |
| Cu1—O2 <sup>ii</sup>   | 2,1892 (1) | Cu1—N1  | 2,1077 (2) |
| Cu1—O1w <sup>iii</sup> | 1,9425 (1) |         |            |

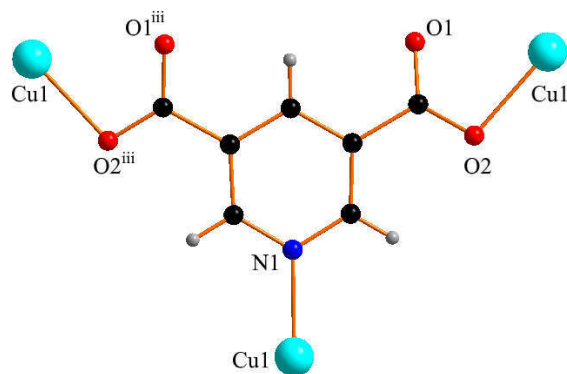
Codes de symétrie: (i)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (ii)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (iii)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

**Tableau IV-4:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard

|  |           |                            |            |
|--|-----------|----------------------------|------------|
| O2 <sup>i</sup> —Cu1—O2 <sup>ii</sup>    | 84,12 (6) | O1w—Cu1—O1w <sup>iii</sup> | 177,25 (6) |
| O1w—Cu1—O2 <sup>ii</sup>                 | 94,04 (4) | O1w—Cu1—N1                 | 88,63 (3)  |
| O1w—Cu1—O2 <sup>i</sup>                  | 88,01 (4) | O1w <sup>iii</sup> —Cu1—N1 | 88,63 (3)  |
| O1w <sup>iii</sup> —Cu1—O2 <sup>i</sup>  | 94,04 (4) | N1—Cu1—O2 <sup>i</sup>     | 137,94 (3) |
| O1w <sup>iii</sup> —Cu1—O2 <sup>ii</sup> | 88,01 (4) | N1—Cu1—O2 <sup>ii</sup>    | 137,94 (3) |

Codes de symétrie: (i)  $x-1/2, y-1/2, z$ ; (ii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, y, -z+1/2$ .

Le 3,5-pdc<sup>2-</sup> adopte un mode de coordination tridentate pontant  $\mu_3-\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0:\eta^1$  en utilisant son azote pyridinique et un oxygène de chacun de ses deux groupements carboxylates de manière monodentate pour coordonner les ions Cu<sup>2+</sup> (Fig. IV-3).

*Figure IV-3: Mode de coordination du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> dans le pseudopolymorphe (1)*

Les atomes N1, C1 et H1 du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> étant en position spéciale autrement dit sur l'axe binaire, les plans des groupements carboxylates ( $C2, C3, O1, O2$ ) et ( $C2^{iii}, C3^{iii}, O1^{iii}, O2^{iii}$ ) forment le même angle dièdre  $\tau = 11,9^\circ$  avec le plan pyridinique ( $N1, C4, C2, C1, C2^{iii}, C4^{iii}$ ). Ces plans des groupements carboxylates forment entre eux un angle dièdre de  $18,5^\circ$  (Fig. IV-4).

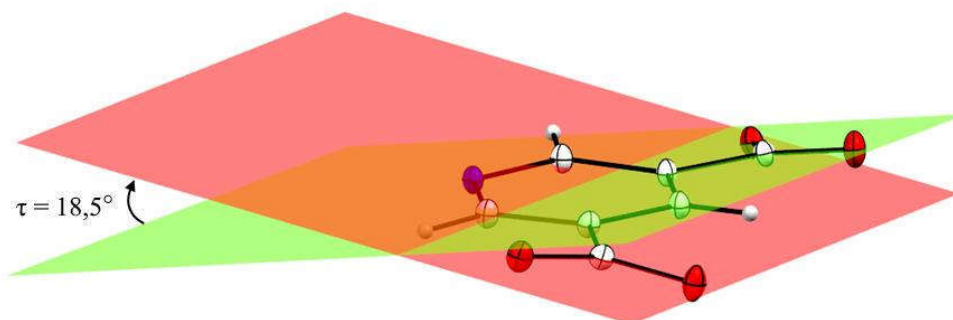


Figure IV-4: Angle dièdre ente les groupements carboxylates ( $C2, C3, O1, O2$ ) et ( $C2^{iii}, C3^{iii}, O1^{iii}, O2^{iii}$ )

Les groupements carboxylates, non coplanaires avec le plan pyridinique, et l'azote du noyau pyridinique coordinent les centres métalliques  $Cu^{2+}$  pour générer des feuillets parallèles au plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ) comme le montre la figure IV-5. Du fait de la position des molécules d'eau ( $O1w, O1w^{iii}$ ) reliées aux centres métalliques  $Cu^{2+}$  et des oxygènes des groupements carboxylates ( $O1, O2, O1^{iii}, O2^{iii}$ ), un système de liaisons hydrogène très dense est formé entre les feuillets pour donner l'architecture tridimensionnelle finale (Fig. IV-6).

**Tableau IV-5:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

| $D-H \cdots A$            | $D-H$ (Å) | $H \cdots A$ (Å) | $D \cdots A$ (Å) | $D-H \cdots A$ (°) |
|---------------------------|-----------|------------------|------------------|--------------------|
| $O1w^i-H1wa \cdots O2$    | 0,82 (2)  | 1,93 (2)         | 2,73 (2)         | 173 (2)            |
| $O1w^{ii}-H1wb \cdots O1$ | 0,82 (2)  | 1,87 (2)         | 2,69 (2)         | 175 (2)            |
| $C4^{iii}-H4 \cdots O1$   | 0,95 (2)  | 2,24 (2)         | 2,97 (2)         | 133 (2)            |

Codes de symétrie: (i)  $x+3/2, y+1/2, z+1$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii)  $x, -y-1, z-1/2$ .

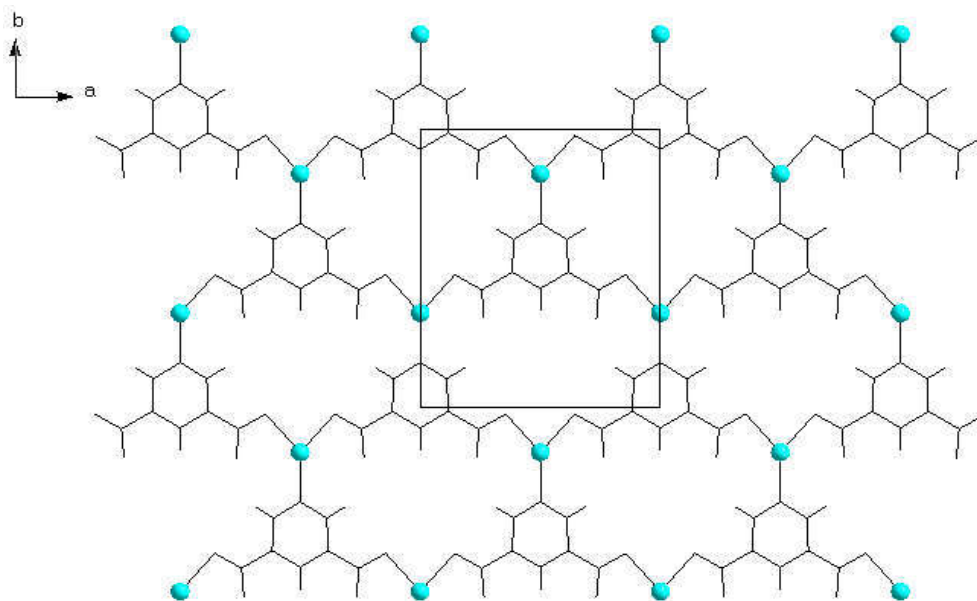


Figure IV-5: Projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  d'un feuillet

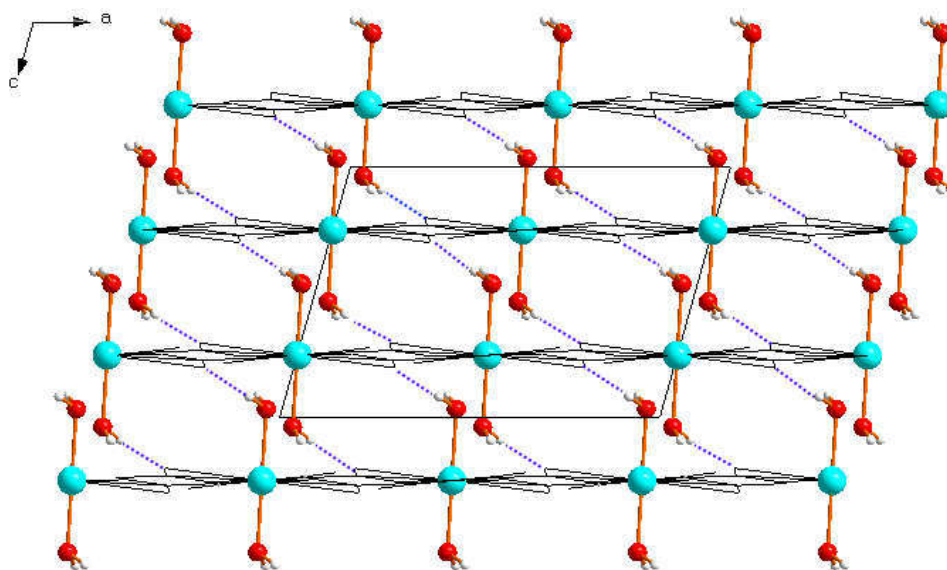


Figure IV-6: Projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  de la structure tridimensionnelle montrant les molécules d'eau entre les feuillets

Dans ce système dense de liaisons hydrogène, on observe que la molécule d'eau O1w est donneuse d'atomes d'hydrogène (Figure IV-7). Elle est engagée via 2 liaisons hydrogène avec les oxygènes des groupements carboxylates des unités asymétriques voisines : O1w—H1wa $\cdots$ O2<sup>i</sup> et O1w—H1wb $\cdots$ O1<sup>ii</sup>. Ainsi, en tant que donatrice vers l'oxygène O2 (via O1w—H1wa $\cdots$ O2<sup>i</sup>), elle forme des motifs moléculaires en chaînes (C1,1(4); C2,2(8); C2,2(12)) et cycliques (R2,2(8); R2,2(18)). Les graphes de la chaîne C1,1(4) et du cycle R2,2(8) sont représentés sur la figure IV-7.

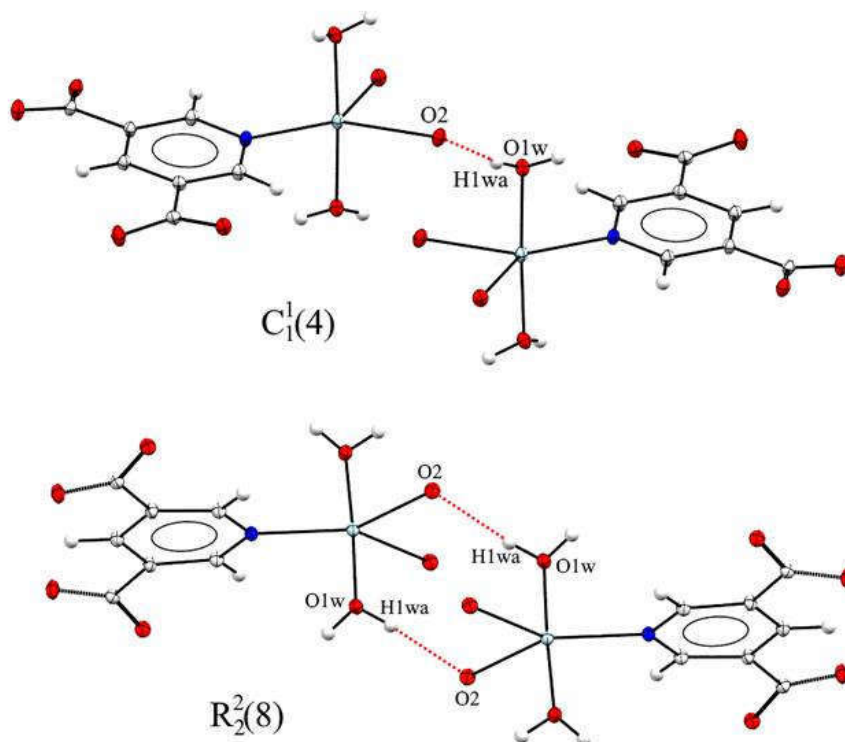


Figure IV-7: Graphes  $C1,1(4)$  et  $R2,2(8)$  décrivant l'interaction intermoléculaire ( $O1w-H1wa\cdots O2^i$ )

En agissant en tant que donatrice vers l'oxygène  $O1$  (via  $O1w-H1wb\cdots O1^{ii}$ ), elle forme également des motifs moléculaires en chaînes ( $C1,1(8)$ ;  $C2,2(12)$ ) et cycliques ( $R2,2(16)$ ;  $R2,2(18)$ ). Les graphes de la chaîne  $C1,1(8)$  et du cycle  $R2,2(16)$  sont représentés sur la figure IV-9.

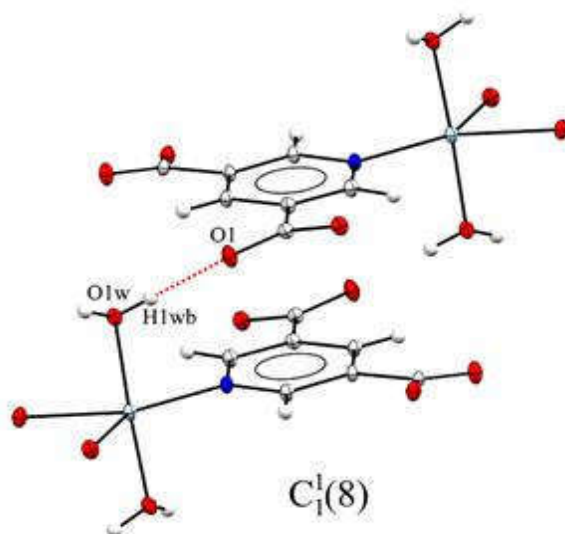


Figure IV-8: Graphe  $C1,1(8)$  décrivant l'interaction intermoléculaire ( $O1w-H1wb\cdots O1^{ii}$ )

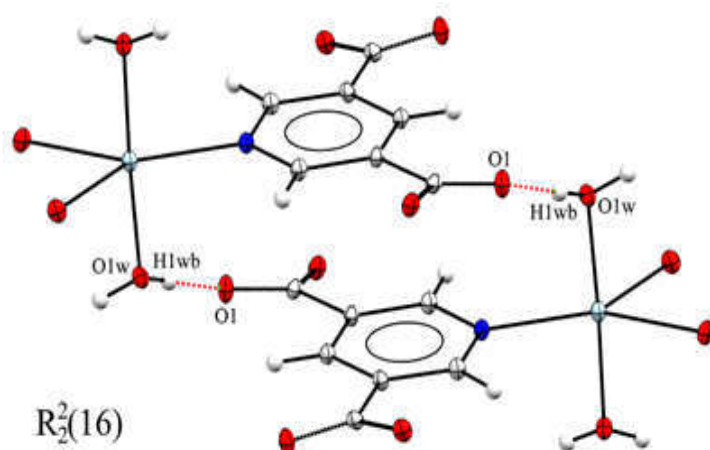


Figure IV-9: Graphe  $R_{2,2}(16)$  décrivant l'interaction intermoléculaire ( $O1w-H1wb \cdots O1^{ii}$ )

Enfin, cette même molécule d'eau, agissant comme une donneuse double, forme plusieurs motifs moléculaires en chaînes :  $C_{2,2}(8)$ ;  $C_{2,2}(10)$ ;  $C_{2,2}(12)$ ;  $C_{3,3}(12)$ ;  $C_{3,3}(14)$ ;  $C_{3,3}(16)$ ;  $C_{3,3}(20)$ ;  $C_{4,4}(16)$ ;  $C_{4,4}(18)$ ;  $C_{4,4}(20)$ ;  $C_{4,4}(22)$ ;  $C_{4,4}(24)$ ;  $C_{4,4}(28)$  mais aussi cycliques :  $R_{2,2}(14)$ ;  $R_{2,2}(18)$ ;  $R_{4,4}(16)$ ;  $R_{4,4}(18)$ ;  $R_{4,4}(20)$ ;  $R_{4,4}(22)$ ;  $R_{4,4}(24)$ ;  $R_{4,4}(26)$ ;  $R_{4,4}(28)$ ;  $R_{4,4}(30)$ ;  $R_{4,4}(34)$ ;  $R_{6,6}(20)$ ;  $R_{6,6}(22)$ ;  $R_{6,6}(24)$ ;  $R_{6,6}(26)$ ;  $R_{6,6}(28)$ ;  $R_{6,6}(30)$ ;  $R_{6,6}(32)$ ;  $R_{6,6}(34)$ ;  $R_{6,6}(36)$ ;  $R_{6,6}(36)$ ;  $R_{6,6}(40)$ ;  $R_{6,6}(42)$ ;  $R_{6,6}(44)$ ;  $R_{6,6}(46)$ ;  $R_{6,6}(50)$ . Les graphes de la chaîne  $C_{2,2}(10)$  et du cycle  $R_{4,4}(16)$  sont représentés sur les figures IV-10 et IV-11 respectivement.

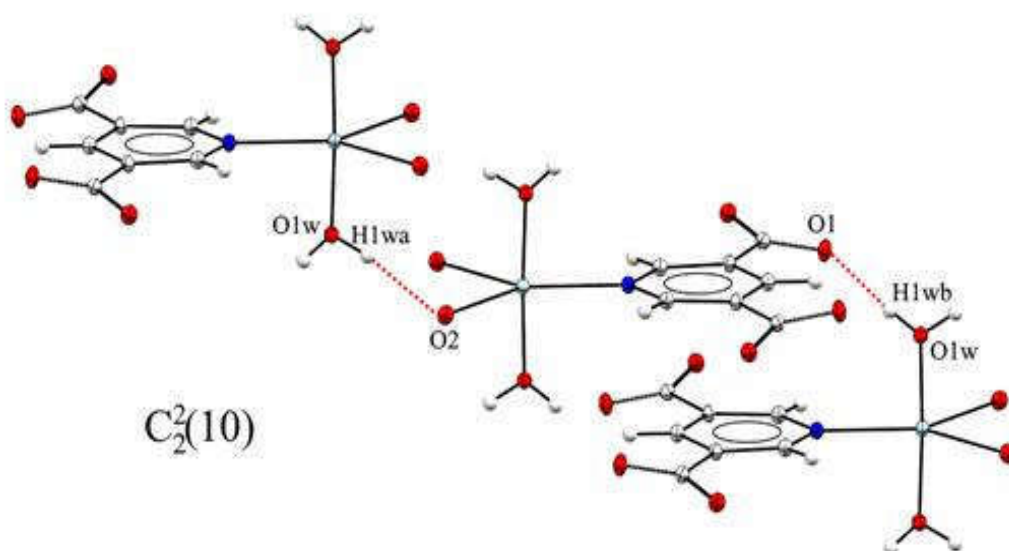


Figure IV-10: Graphe  $C_{2,2}(10)$  décrivant les interactions intermoléculaires ( $O1w-H1wa \cdots O2^i$ ,  $O1w-H1wb \cdots O1^{ii}$ )

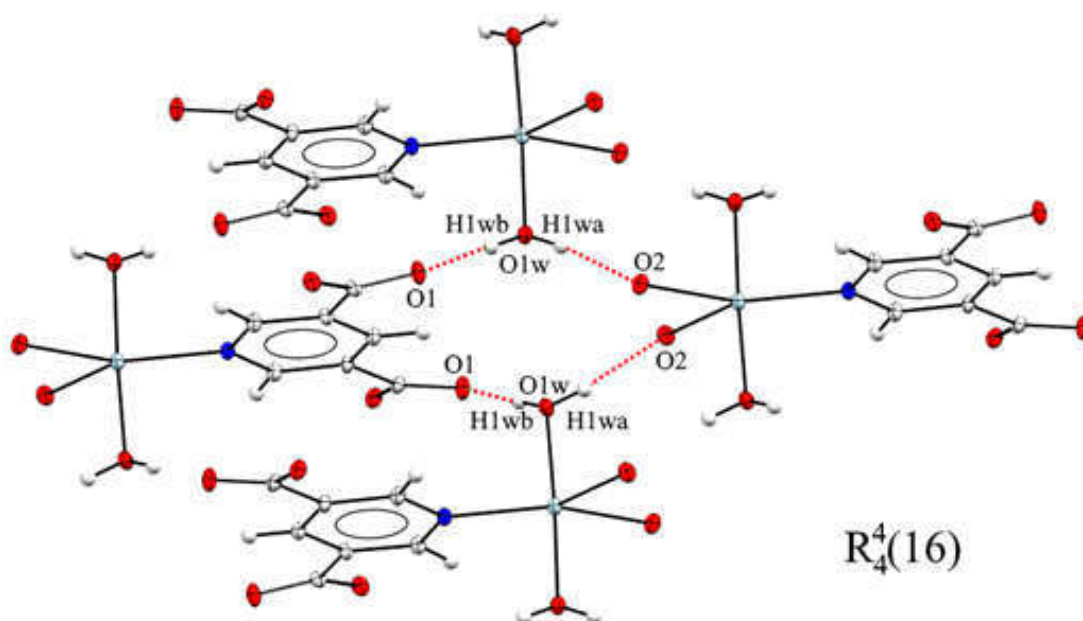


Figure IV-11: Graphe  $R_{4,4}(16)$  décrivant les interactions intermoléculaires ( $O1w-H1wa \cdots O2^i$ ,  $O1w-H1wb \cdots O1^{ii}$ )

L'architecture tridimensionnelle est renforcée par les interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques dans les feuillets adjacents. Ainsi, le cycle pyridinique ( $N1$ ,  $C4$ ,  $C2$ ,  $C1$ ,  $C2^{iii}$ ,  $C4^{iii}$ ) du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> est en interaction  $\pi$ - $\pi$  parallèle et décalé de 1,596 Å avec le cycle ( $N1$ ,  $C4$ ,  $C2$ ,  $C1$ ,  $C2^{iii}$ ,  $C4^{iii}$ ) de l'unité asymétrique voisine ( $x$ ,  $1-y$ ,  $\frac{1}{2}+z$ ), à une distance centroïde-centroïde égale à 3,668 Å (Fig. IV-12).

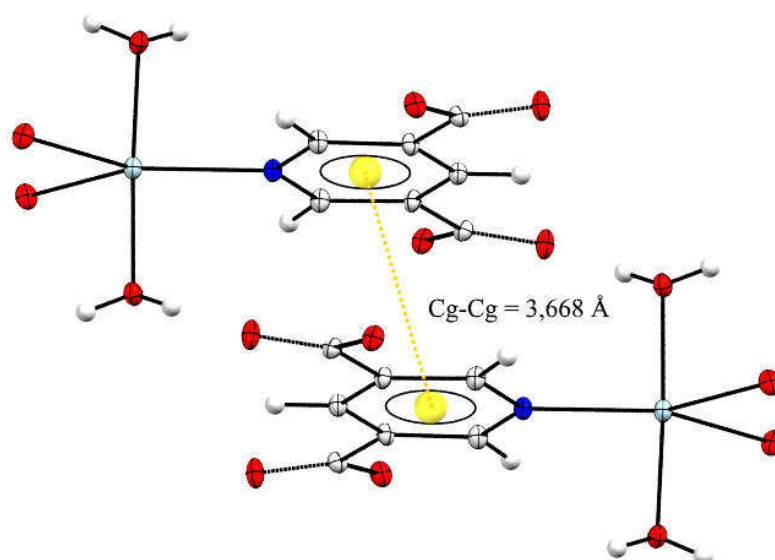


Figure IV-12: Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le pseudopolymorphe (1)



### IV.3.2. Pseudopolymorphe [Cu(3,5-Pdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]H<sub>2</sub>O

Le second composé pseudopolymorphe cristallise dans le système monoclinique le groupe d'espace  $P2_1/n$ . Son unité asymétrique est constituée d'un ion Cu<sup>2+</sup>, d'un ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup>, de trois molécules d'eau de coordination et d'une molécule d'eau de cristallisation (Fig. IV-13). Chaque cation Cu<sup>2+</sup> est coordonné par trois ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> équivalents et trois molécules d'eau. Les atomes coordinant le centre métallique Cu<sup>2+</sup> adoptent une géométrie octaédrique déformée dans laquelle le plan équatorial est occupé par un atome d'azote (N1<sup>i</sup>) et un atome d'oxygène (O4) provenant de deux ligands équivalents 3,5-pdc<sup>2-</sup> et deux oxygènes (O2w, O3w) correspondant aux molécules d'eau de coordination. Les positions axiales sont occupées par un oxygène (O2) du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> et un oxygène (O4w) d'une molécule d'eau de coordination.

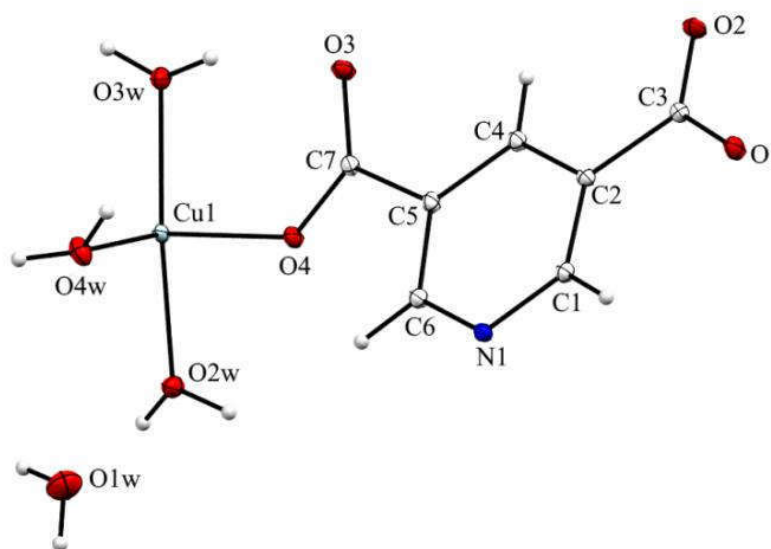


Figure IV-13: Représentation de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (2), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

Les distances Cu—O sont comprises entre 1,934(8) et 2,656(9) Å et la distance Cu—N1<sup>i</sup> est égale à 1,987(9) Å. On observe ainsi d'une part une valeur moyenne des distances Cu—O axiales plus importante que la valeur moyenne des distances équatoriales et d'autre part des angles de liaison qui varient entre 82,92(3) et 97,64(3)° (Tableau IV-6 et IV-7) avec une dispersion des longueurs de liaison autour du Cu<sup>2+</sup> assez importante (0,722 Å). Tout ceci montre par conséquent une grande distorsion de l'octaèdre et donc la présence d'un fort effet Jahn-Teller.

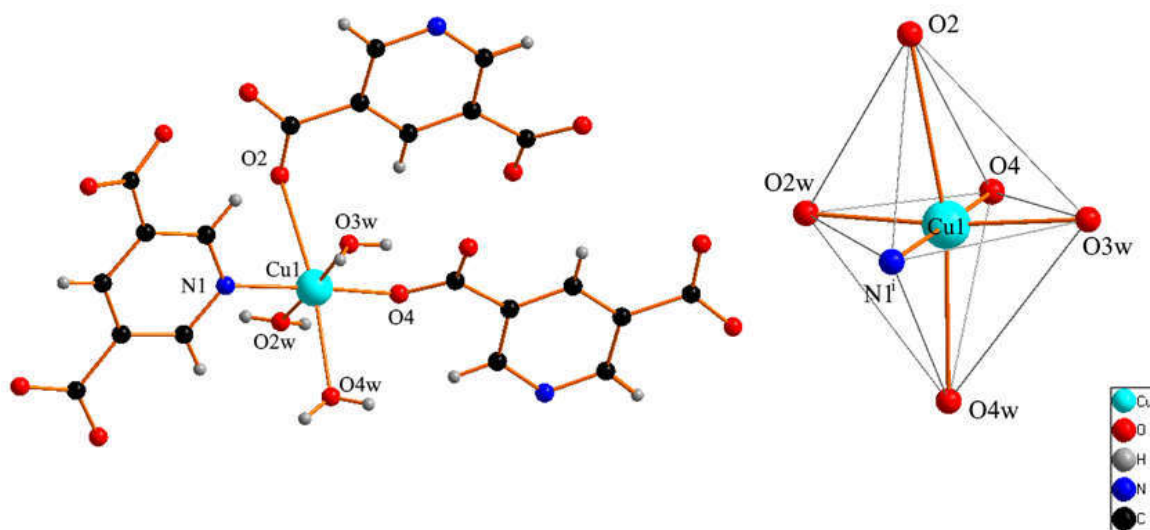


Figure IV-14: Environnement et polyèdre de coordination de  $\text{Cu}^{2+}$  dans le pseudopolymorphe (2)

**Tableau IV-6:** Distances interatomiques (Å) autour du  $\text{Cu}^{2+}$  dans le pseudopolymorphe (2).

|         |           |                     |           |
|---------|-----------|---------------------|-----------|
| Cu1—O2w | 1,969 (9) | Cu1—O4w             | 2,403 (9) |
| Cu1—O4  | 1,934 (8) | Cu1—N1 <sup>i</sup> | 1,987 (9) |
| Cu1—O3w | 1,989 (9) | Cu1—O2              | 2,656 (9) |

Code de symétrie: (i)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

**Tableau IV-7:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard.

|                         |            |                          |            |
|-------------------------|------------|--------------------------|------------|
| O2w—Cu1—O3w             | 173,70 (4) | O2—Cu1—O4w               | 170,37 (3) |
| O2w—Cu1—O4w             | 88,64 (4)  | O2—Cu1—N1 <sup>i</sup>   | 83,40 (4)  |
| O2w—Cu1—N1 <sup>i</sup> | 90,88 (4)  | O3w—Cu1—O4w              | 97,45 (4)  |
| O2w—Cu1—O2              | 82,92 (3)  | O3w—Cu1—O4               | 92,74 (4)  |
| O4—Cu1—O2w              | 86,03 (4)  | O3w—Cu1—O2               | 91,13 (4)  |
| O4—Cu1—O4w              | 86,33 (3)  | N1 <sup>i</sup> —Cu1—O3w | 90,49 (4)  |
| O4—Cu1—N1 <sup>i</sup>  | 176,58 (4) | N1 <sup>i</sup> —Cu1—O4w | 92,13 (3)  |
| O4—Cu1—O2               | 97,64 (3)  |                          |            |

Codes de symétrie: (i)  $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ .

Tout comme dans le pseudopolymorphe (1), le  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  adopte un mode de coordination tridentate pontant  $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0:\eta^1$  dans toute la structure cristalline puisqu'il utilise son azote pyridinique et un oxygène de chacun de ses deux groupements carboxylates de manière monodentate pour coordiner les ions  $\text{Cu}^{2+}$  mais dans une configuration différente (Fig. IV-15).

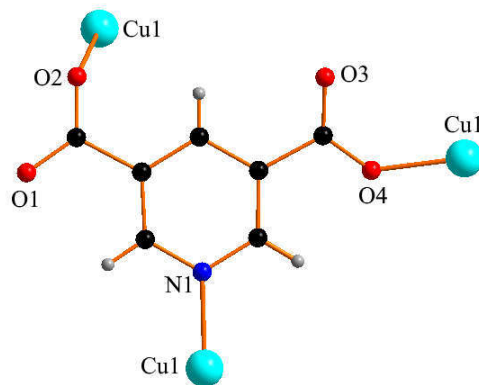


Figure IV-15: Mode de coordination du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> dans le pseudopolymorphe (2)

Les angles dièdres entre le plan pyridinique (N1, C1, C2, C4, C5, C6) et les plans des groupements carboxylates qui lui sont attachés (C7, O3, O4) et (C3, O1, O2) sont respectivement 2,9 et 20,5°. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus pour les deux groupements carboxylates du composé à base du Dy<sup>3+</sup> (2) obtenu par voie hydrothermale, 7,1 et 25,7°. La conformation des groupements carboxylates par rapport au plan pyridinique est généralement induite par les forces d'attraction électrostatiques entre atomes d'oxygène des carboxylates et l'hydrogène des molécules d'eau [15,16]. La conformation *cis/trans* dans le mode de coordination du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> est en fait attribuable aux oxygènes (O1, O2, O3) des groupements carboxylates et aux molécules d'eau de coordination (O2w<sup>iii</sup>, O3w, O4w<sup>i</sup>, O4w<sup>ii</sup>) (Tableau IV-8). L'angle dièdre entre les plans des deux groupements carboxylates est égal à 22,5° (Fig. IV-16).

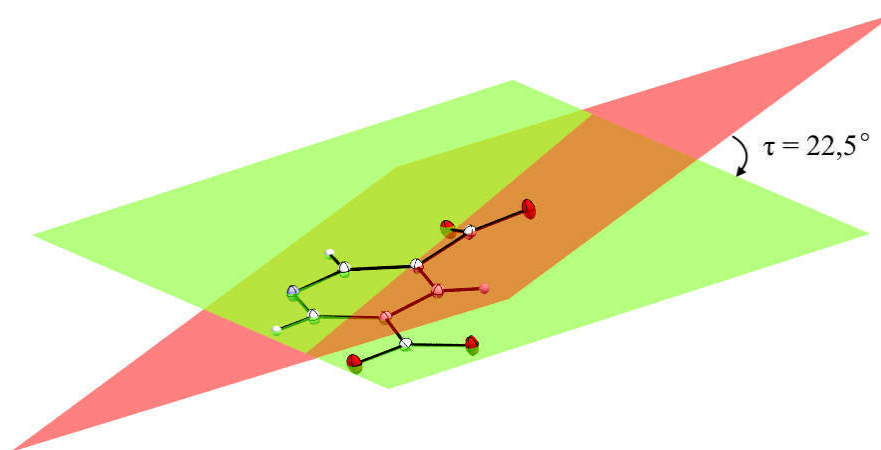


Figure IV-16: Angle dièdre entre les groupements carboxylates (C7, O3, O4) et (C3, O1, O2)

Ainsi, à partir de l'azote pyridinique N1 et de l'oxygène O4, le 3,5-pdc<sup>2-</sup> coordine les centres métalliques Cu<sup>2+</sup> pour générer deux feuilletts interconnectés par l'oxygène O2 faiblement lié au

$\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Cu—O} = 2,656(9) \text{ \AA}$ ), pour former une couche bidimensionnelle dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  (Fig. IV-17 supérieure). Cet oxygène O2 à cette distance peut être considéré comme étant semi-coordiné [17,18] et c'est à notre connaissance la première fois que l'on observe un  $\text{Cu}^{2+}$  dans une géométrie octaédrique à une telle distance d'un oxygène du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup>.

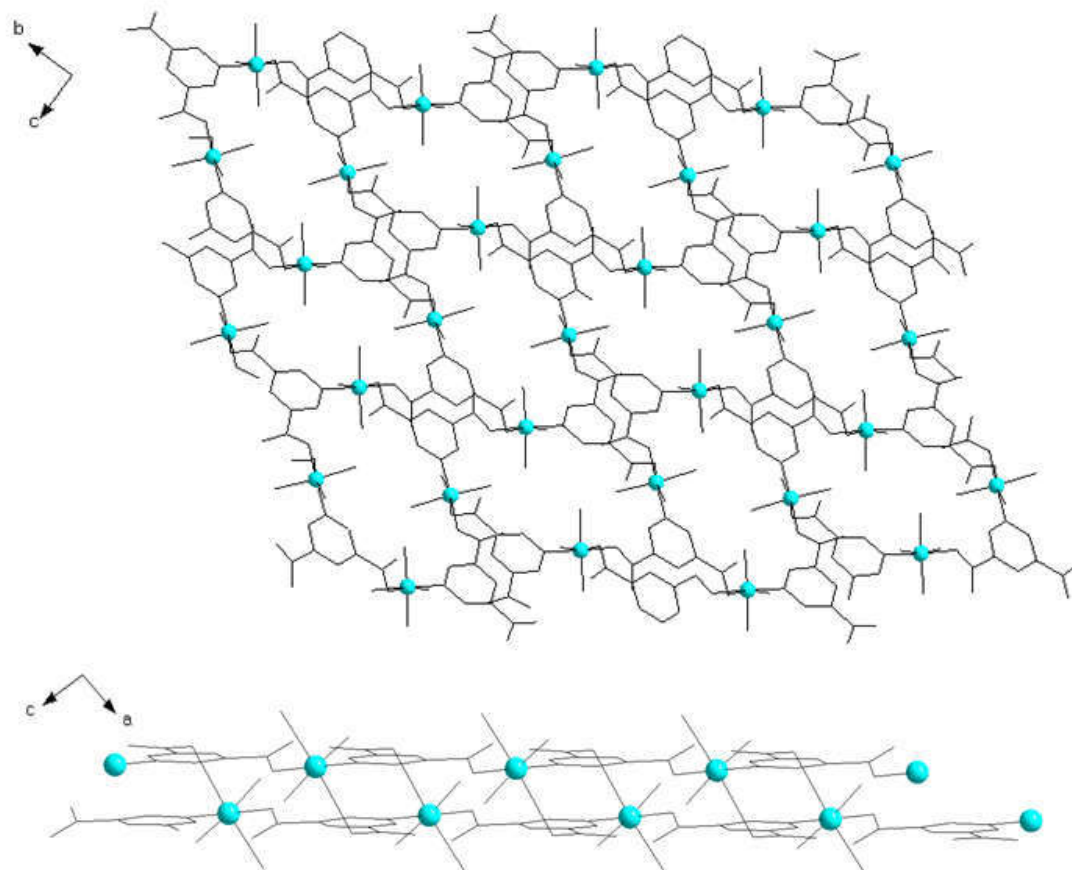


Figure IV-17: Projection sur les plans  $(\vec{b}, \vec{c})$  et  $(\vec{a}, \vec{c})$  d'une couche 2D du pseudopolymorphe (2)

Plusieurs molécules d'eau sont présentes entre ces couches adjacentes et permettent la formation de liaisons hydrogène. Toutes les molécules d'eau de coordination sont donneuses d'atomes hydrogène, la molécule d'eau O4w étant à la fois donatrice et acceptrice. Ainsi cette dernière agit comme donatrice donneur dans les liaisons hydrogène ( $\text{O4w}^i\text{—H4wa}\cdots\text{O1}$ ,  $\text{O4w}^{ii}\text{—H4wb}\cdots\text{O3}$ ) et accepteur dans la liaison hydrogène avec la molécule d'eau de cristallisation O1w ( $\text{O1w}^{iv}\text{—H1wa}\cdots\text{O4w}$ ). En tant que donneur avec l'oxygène O1 ( $\text{O4w}^i\text{—H4wa}\cdots\text{O1}$ ), elle participe à la formation de plusieurs motifs moléculaires qui sont entre autres les cycles R2,2(14); R2,2(18); R2,2(20); R4,4(28); R4,4(34); R4,4(46); R6,6(54) et les modèles finis D3,3(13); D3,3(15) et D3,3(17). Les motifs moléculaires cycliques produits par des liaisons hydrogène  $\text{O—H}\cdots\text{O}$  sont beaucoup observés dans les composés à base de pyridinedicarboxylates et de leurs dérivées [19]. Ainsi le cycle R2,2(20) (figure IV-18) est

constitué par deux liaisons identiques reliées par le centre d'inversion. Le motif ainsi obtenu contient au total 20 atomes dont deux donneurs et deux accepteurs. En tant qu'aussi donneur avec l'oxygène O3 ( $O4w^{ii}-H4wb\cdots O3$ ), le ligand pyridinedicarboxylate participe également à la formation de plusieurs motifs. Il s'agit de cycles : R2,2(14); R2,2(18); R4,4(20); R4,4(28); R4,4(34); R6,6(28); R6,6(32), de chaînes : C1,1(6); C2,2(16); C3,3(20) et d'un modèle fini : D3,3(9). Les graphes de la chaîne C1,1(6) et du modèle fini D3,3(9) sont représentés sur les figures IV-19 et IV-20, respectivement.

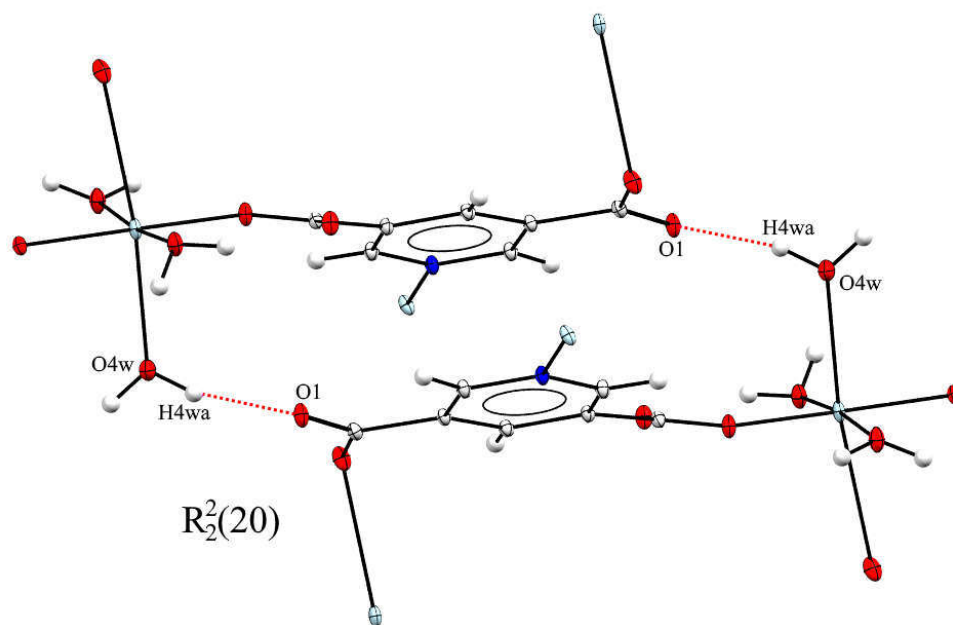


Figure IV-18: Graphe R2,2(20) décrivant les interactions intermoléculaires  $O4w^i-H4wa\cdots O1$

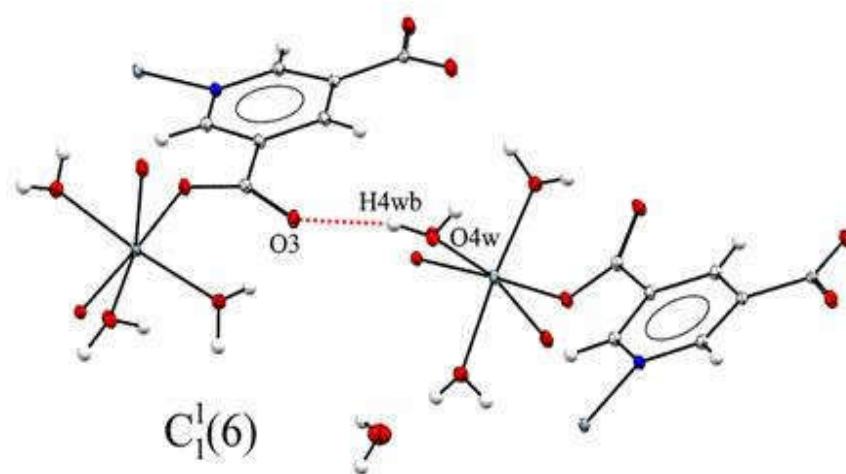


Figure IV-19: Graphe C1,1(6) décrivant les interactions intermoléculaires  $O4w^{ii}-H4wb\cdots O3$ .

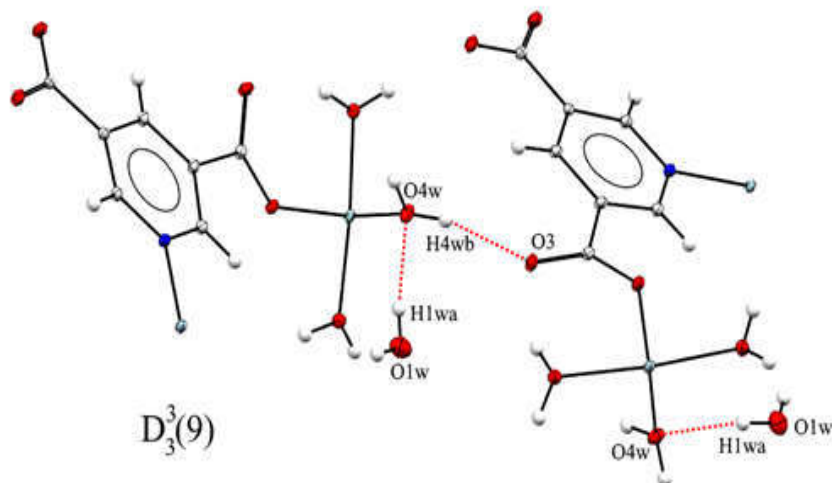


Figure IV-20: Graphs  $D_{3,3}(9)$  décrivant les interactions intermoléculaires  $O4w^{ii}-H4wb\cdots O3$ .

La molécule d'eau  $O3w$  intervient comme donatrice dans les liaisons hydrogènes avec les oxygènes  $O2$  et  $O3$  ( $O3w^{ii}-H3wa\cdots O2$ ,  $O3w-H3wb\cdots O3$ ). Par la première elle contribue à la formation de plusieurs motifs cycliques :  $R_{2,2}(12)$ ;  $R_{2,2}(14)$ ;  $R_{2,2}(18)$ ;  $R_{4,4}(20)$ ;  $R_{4,4}(34)$ ;  $R_{4,4}(42)$ ;  $R_{4,4}(46)$ ;  $R_{4,4}(54)$ ;  $R_{6,6}(28)$ ;  $R_{6,6}(32)$ ;  $R_{6,6}(42)$ ;  $R_{6,6}(54)$ , en chaînes :  $C_{1,1}(10)$ ;  $C_{2,2}(16)$ ;  $C_{3,3}(20)$  et de modèles finis :  $D_{3,3}(7)$ ;  $D_{3,3}(9)$ ;  $D_{3,3}(11)$ ;  $D_{3,3}(13)$ ;  $D_{3,3}(15)$ ;  $D_{3,3}(17)$ . Comme donatrice dans la liaison hydrogène avec l'oxygène  $O3$  ( $O3w-H3wb\cdots O3$ ), elle n'est engagée que dans une seule interaction hydrogène formant un motif d'interaction intramoléculaire  $S_{1,1}(6)$  dont le graphe est représenté sur la figure IV-21.

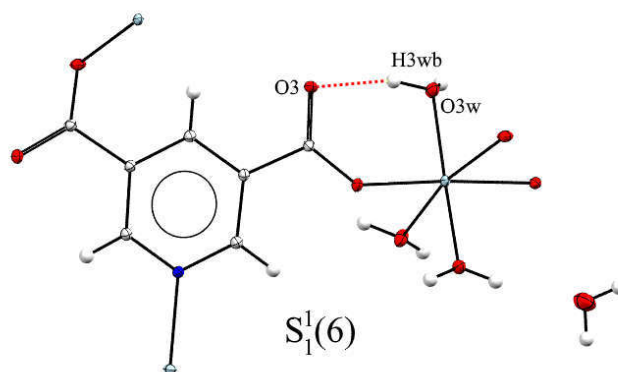


Figure IV-21: Graphe  $S_{1,1}(6)$  décrivant l'interaction intramoléculaire  $O3w-H3wb\cdots O3$ .

La dernière molécule d'eau de coordination  $O2w$  intervient également comme donneur de liaisons hydrogène avec les oxygènes  $O1w$  et  $O1$  ( $O2w-H2wa\cdots O1w$ ,  $O2w^{iii}-H2wb\cdots O1$ ). Toutefois, elle n'est pas aussi déterminante que les deux premières dans la formation des motifs moléculaires. Ainsi, comme donneur avec l'oxygène  $O1w$  de la molécule de cristallisation

(O2w—H2wa···O1w) elle ne forme qu'un seul motif cyclique R4,4(12) avec deux liaisons identiques (centre d'inversion). Le motif cyclique ainsi obtenu contient donc 12 atomes au total dont quatre donneurs et quatre accepteurs (Fig. IV-22).

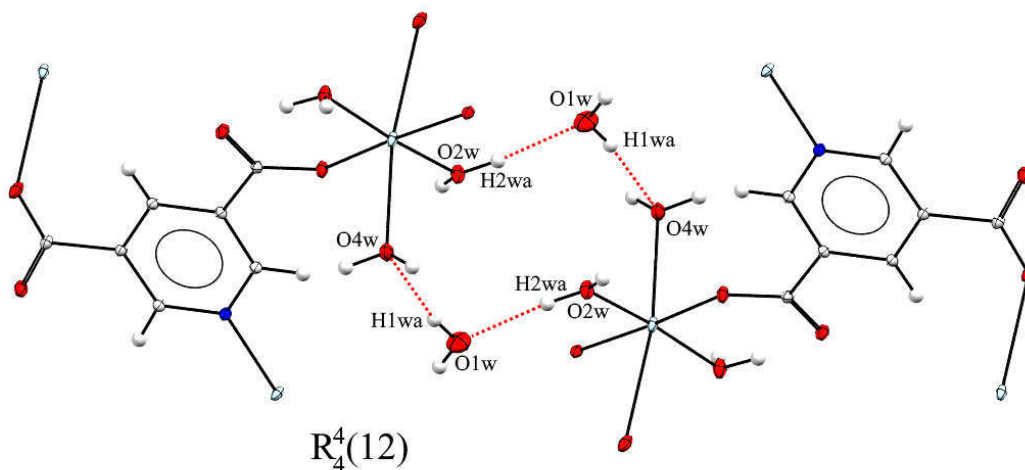


Figure IV-22: Graphe R4,4(12) décrivant les interactions intermoléculaires O2w—H2wa···O1w et O1w<sup>iv</sup>—H1wa···O4w

Cette molécule d'eau forme aussi une seule chaîne C2,2(6) et des modèles finis : D1,1(2); D3,3(11); D3,3(13) et D3,3(17). Comme donatrice avec l'oxygène O1 du groupement carboxylate (O2w—H2wa···O1w) elle forme uniquement un motif cyclique R1,1(10). On note que la molécule d'eau de cristallisation O1w agit aussi comme donatrice et acceptrice. En effet, elle est donatrice avec l'oxygène O4w et avec son équivalente (O1w<sup>iv</sup>—H1wa···O4w, O1w<sup>v</sup>—H1wb···O1w) et accepteur avec l'oxygène O2w d'une molécule d'eau de coordination (O2w—H2wa···O1w). En tant que donatrice (O1w<sup>iv</sup>—H1wa···O4w), elle ne participe qu'à la formation de deux motifs cycliques : R4,4(12) et R2,2(12) (déjà décrit) et de trois modèles finis : D1,1(2); D3,3(9) et D3,3(15). Les atomes d'oxygène des groupements carboxylates sont quant à eux tous impliqués dans des liaisons hydrogène excepter l'oxygène O4 (Tableau IV-8). Il est clair que la présence de ces motifs moléculaires joue un rôle important aussi bien dans la conformation des groupements carboxylates du ligand que dans la stabilisation de l'empilement cristallin du pseudopolymorphe (2).



**Tableau IV-8:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

| $D-H\cdots A$             | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| $O4w^i-H4wa\cdots O1$     | 0,86 (2)  | 1,84 (2)        | 2,68 (1)        | 169 (2)           |
| $O2w-H2wa\cdots O1w$      | 0,83 (2)  | 1,89 (2)        | 2,71 (2)        | 171 (2)           |
| $O3w^{ii}-H3wa\cdots O2$  | 0,84 (2)  | 1,93 (2)        | 2,75 (1)        | 168 (2)           |
| $O2w^{iii}-H2wb\cdots O1$ | 0,82 (2)  | 1,92 (2)        | 2,73 (1)        | 173 (2)           |
| $O1w^{iv}-H1wa\cdots O4w$ | 0,77 (2)  | 2,01 (2)        | 2,77 (2)        | 169 (2)           |
| $O3w-H3wb\cdots O3$       | 0,83 (2)  | 1,89 (2)        | 2,66 (1)        | 155 (2)           |
| $O1w^v-H1wb\cdots O1w$    | 0,77 (2)  | 2,48 (2)        | 2,87 (2)        | 113 (3)           |
| $O4w^{ii}-H4wb\cdots O3$  | 0,81 (2)  | 1,99 (2)        | 2,78 (1)        | 163 (1)           |

Codes de symétries: (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (v)  $-x+2, -y, -z+1$ .

Une interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$  entre les cycles pyridiniques du ligand est observée entre les différentes couches parallèles de la structure comme cela est le cas pour la plupart des composés à base des pyridinedicarboxylates [20,21]. Le cycle pyridinique ( $N1, C6, C5, C4, C2, C1$ ) du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> est en interaction  $\pi$ - $\pi$  parallèle et décalé de 1,376 Å avec le cycle ( $N1, C6, C5, C4, C2, C1$ ) de l'unité asymétrique voisine ( $-x, 1-y, 1-z$ ), à une distance centroïde-centroïde égale à 3,462 Å (Fig. IV-23).

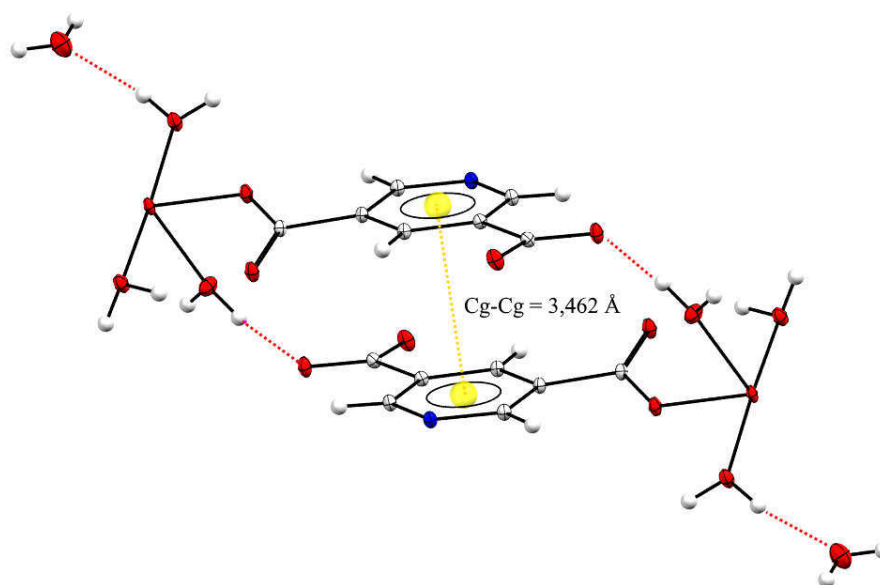


Figure IV-23: Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le pseudopolymorphe (2)



Bien que l'empilement présente un motif face à face décalé, la courte distance de séparation indique une interaction aromatique  $\pi$ - $\pi$  forte stabilisant la structure et lui donnant son côté tridimensionnel (Fig. IV-24).

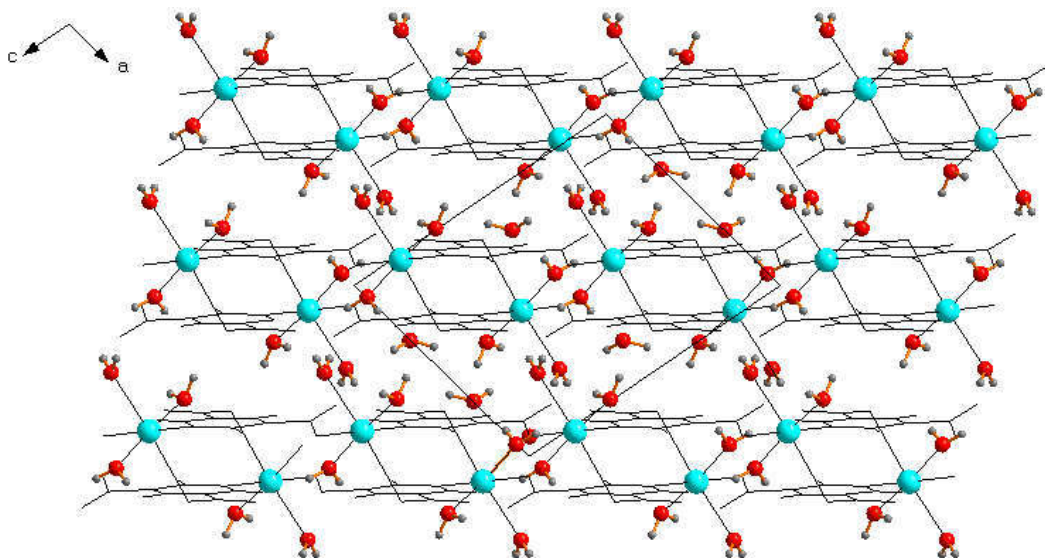


Figure IV-24: Projection sur le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  de la structure tridimensionnelle du pseudopolymorphe (2) montrant les molécules d'eau entre les différentes couches

En conclusion, Synthétisés par la méthode gel à température ambiante, cinq polymères de coordination mononucléaires à base de cations divalents ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) et du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> ont été obtenus. Quatre parmi eux sont isostructuraux et avaient déjà été obtenus par la méthode hydrothermale. Le dernier présentant une nouvelle phase cristalline  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$  est un pseudopolymorphe du composé  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  à base de  $\text{Cu}^{2+}$ . Étant donné que dans la synthèse de ces deux formes pseudopolymorphes les paramètres physicochimiques (la température, la concentration des réactifs, la densité, le pH et le vieillissement du gel) étaient tous identiques, l'obtention de deux structures cristallines différentes en jouant uniquement sur un seul paramètre de procédé (inversion des réactifs chimiques) ne peut s'expliquer que par des contraintes cinétiques s'exerçant sur les réactifs (diffusion). Cela n'est pas étonnant puisqu'il est bien connu que les vitesses de nucléation et de croissance, facteurs déterminants de la structure cristalline, sont dépendantes de la vitesse de diffusion des réactifs chimiques [22].

Concernant ces deux pseudopolymorphes, leur description structurale fait apparaître des structures cristallines bien différentes. Tout d'abord, l'examen des polyèdres de coordination montre clairement une géométrie de coordination différente. Bien que le cation métallique  $\text{Cu}^{2+}$  a le même environnement de coordination et que le ligand adopte pratiquement le même mode

de coordination, la dispersion des liaisons de coordination dans les deux polyèdres (Tableau IV-9) est assez différente et ne peut être expliquée que par des contraintes d'empilement (liaisons hydrogène et interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$ ) distinctes. Le fait que les groupements carboxylates portés par le cycle pyridinique adoptent une conformation différente dans les deux formes cristallines, induit des modes de liaisons hydrogène spécifiques à chacun des pseudopolymorphes et donc des motifs moléculaires différents. La phase cristalline nouvellement caractérisée présente des motifs moléculaires (chaînes  $C_d^a(n)$ , modèles finis  $D_d^a(n)$ , interactions intramoléculaires  $S_d^a(n)$  et cycles  $R_d^a(n)$ ) alors que le pseudopolymorphe (1) ne comporte que les motifs en chaînes  $C_d^a(n)$  et cycliques  $R_d^a(n)$ . De plus, les interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$  sont plus fortes dans le second pseudopolymorphe que le premier.

**Tableau IV-9:** Comparaison des distances moyennes (Å) dans les polyèdres de coordination des deux composés

| <b>Polyèdres</b> \ <b>Composés</b>                | Pseudopolymorphe (1) | Pseudopolymorphe (2) |
|---|----------------------|----------------------|
| Distances moyennes totales                        | 2,074 (2)            | 2,156 (9)            |
| Distances moyennes Cu-O <sub>pdc</sub>            | 2,189 (2)            | 2,295 (9)            |
| Distances moyennes Cu-N1                          | 2,108 (2)            | 1,987 (9)            |
| Distances moyennes Cu-O <sub>aqua</sub>           | 1,942 (2)            | 2,120 (9)            |
| Dispersion de liaisons $\Delta_{\text{polyèdre}}$ | 0,247 (2)            | 0,722 (9)            |

L'origine de ces différences est également partiellement liée à la teneur en eau dans les deux polymères de coordination. En effet, les conformations (*cis/cis* ou *cis/trans*) des groupements carboxylates du ligand dans le réseau cristallin sont contrôlées par les forces d'attraction électrostatiques entre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau et les atomes d'oxygène de ces groupements carboxylates [15,16]. Ainsi, en plus de ses trois molécules d'eau de coordination, le pseudopolymorphe (2) contient une molécule d'eau de cristallisation. Par conséquent, l'interaction de toutes ces molécules d'eau avec les groupements carboxylates du ligand explique le fait qu'on observe un angle dièdre plus important entre les groupements carboxylates ( $C5, C7, O3, O4$ ) et ( $C2, C3, O1, O2$ ) ( $\tau = 22,5^\circ$ ) comparé à celui des groupements

carboxylates ( $C2$ ,  $C3$ ,  $O1$ ,  $O2$ ) et ( $C2^{iii}$ ,  $C3^{iii}$ ,  $O1^{iii}$ ,  $O2^{iii}$ ) du pseudopolymorphe (1) ( $\tau = 18,5^\circ$ ) qui lui n'interagit qu'avec une seule molécule d'eau. C'est également cette différence de teneur en molécule de solvant qui pourrait expliquer la présence de toutes les formes de motifs moléculaires dans la nouvelle phase cristalline. Cette influence de la teneur en molécule d'eau sur la structure des polymères de coordination avec des ligands pyridinedicarboxylates a déjà été montré par d'autres groupes de chercheurs [9,18] . Un autre composé,  $[\text{Cu}_2(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{H}_2\text{O}$ , pseudopolymorphe à ces deux composés présentés ici avait déjà été obtenu par voie hydrothermale par Dang et ses collaborateurs [23]. Bien que ce dernier pseudopolymorphe présente un certain nombre de molécules d'eau dans sa structure cristalline, deux différences importantes sont à noter entre lui et le nouveau pseudopolymorphe (2). La première différence structurale vient du fait que l'unité asymétrique de ce troisième pseudopolymorphe contient deux ions  $\text{Cu}^{2+}$  cristallographiquement indépendants, chacun de ces ions ayant une géométrie de coordination octaédrique comme celui du pseudopolymorphe (2) mais différentes en termes de molécules d'eau de coordination. Dans ces octaèdres, les distances Cu—O apicales (2,1128(2) et 2,1128(2) Å pour le Cu1, 2,0578(2) et 2,0578(2) Å pour le Cu2) sont fortement inférieures à celles du pseudopolymorphe (2) (2,6556 et 2,4030 Å). A notre connaissance, c'est la première fois qu'une distance axiale Cu—O aussi longue, 2,6556(1) Å, soit observée dans une géométrie octaédrique d'un pseudopolymorphe de coordination à base du  $\text{Cu}^{2+}$  et du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup>. Enfin, ces deux composés ne présentent pas un empilement cristallin similaire, le composé de Dang et al.,  $[\text{Cu}_2(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_4]\text{H}_2\text{O}$ , est un polymère de coordination unidimensionnel alors que le nôtre est bidimensionnel.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons-X pour les pseudopolymorphes (1) et (2) montrent donc qu'ils sont structurellement différents mais puisque le pseudopolymorphe (1) appartient à une famille de composés isostructuraux que nous avons obtenu à la fois par voie gel par voie hydrothermale, nous pouvons dire qu'il correspond probablement la forme pseudopolymorphe la plus stable.

## ***Conclusion***

Nous avons pu synthétiser par diffusion lente en milieu gel deux composés pseudopolymorphes  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$  (1) et  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$  (2). La diffraction des rayons X a révélé que dans la structure du pseudopolymorphe (2) l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  se trouve dans une géométrie octaédrique. Le 3,5-pdc agit comme un ligand tridentate pontant coordinant les centres métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  pour construire des couches bidimensionnelles qui sont interconnectées à travers des molécules d'eau pour donner une structure finale tridimensionnelle. Dans la structure du pseudopolymorphe (1), l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est dans une géométrie de coordination bipyramide trigonale. Agissant dans cette structure aussi de manière tridentate pontant, le  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  coordine les centres métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  pour donner naissance à des feuillets bidimensionnels. La structure tridimensionnelle finale est assurée grâce à des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de coordination et les groupements carboxylates du ligand. La synthèse du pseudopolymorphe (2) par inversion des réactifs chimiques dans un tube à essai confirme la possibilité d'obtention de nouvelles phases cristallines de polymères de coordination en milieu gel. Ceci montre l'intérêt de cette méthode pour développer de nouveaux composés pseudopolymorphes aux propriétés chimiques et physiques remarquables pouvant mener à des applications potentielles.

## Références

- [1] D. Braga, S. d'Agostino, E. D'Amen, et F. Grepioni, « Polymorphs from supramolecular gels: four crystal forms of the same silver(i) supergelator crystallized directly from its gels », *Chem. Commun.*, vol. 47, n° 18, p. 5154, 2011.
- [2] C. Daiguebonne, A. Deluzet, M. Camara, K. Boubekeur, N. Audebrand, Y. Gérard, C. Baux, et O. Guillou, « Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism », *Cryst. Growth Des.*, vol. 3, n° 6, p. 1015-1020, 2003.
- [3] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, 2015.
- [4] G. M. Sheldrick, « SHELX 1& SHELXTL », *Acta Cryst.*, vol. 64, p. 112-122, 2008.
- [5] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, et H. Puschmann, « OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program », *J Appl Crystallogr.*, vol. 42, n° 2, p. 339-341, 2009.
- [6] C. F. Macrae *et al.*, « Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures », *J. Appl. Cryst.*, vol. 41, p. 466-470, 2008.
- [7] B. Klaus, *Diamond*. Germany, 2004.
- [8] K. R. Cousins, « ChemDraw Ultra 9.0. CambridgeSoft, 100 CambridgePark Drive, Cambridge, MA 02140. www.cambridgesoft.com. See Web site for pricing options. », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 11, p. 4115-4116, 2005.
- [9] J. Y. Lu et V. Schauss, « Crystal engineering of a three-dimensional coordination polymer based on both covalent and O-H...O hydrogen bonding interactions of bifunctional ligands », *CrystEngComm*, vol. 3, n° 26, p. 111-113, 2001.
- [10] T. Whitfield, L.-M. Zheng, X. Wang, et A. J. Jacobson, « Syntheses and characterization of Co(pydc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and Ni(pydc)(H<sub>2</sub>O) (pydc3,5-pyridinedicarboxylate) », *Solid State Sciences*, vol. 3, n° 8, p. 829-835, 2001.
- [11] H. S. Wang et H. F. Suo, « Synthesis and Structure of a Two-Dimensional Metal-Organic Framework: [Fe(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> », *AMR*, vol. 790, p. 33-36, sept. 2013.
- [12] D.-M. Li, X.-L. Xu, et S.-H. Li, « Crystal structure of poly[aqua-(μ<sub>3</sub>-pyridine-3,5-dicarboxylato-κ<sub>5</sub>O,O':O'',O''',N)zinc(II)], C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>6</sub>Zn », *Zeitschrift für Kristallographie - New Crystal Structures*, vol. 233, n° 1, p. 31-32, 2018.
- [13] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, et G. C. Verschoor, « Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper( II ) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(N-

- methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper( II ) perchlorate », *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, n° 7, p. 1349-1356, 1984.
- [14] R. Kumar, T. Guchhait, V. Subramaniyan, et G. Mani, « Mixed ligand Cu(II) complexes: Square pyramidal vs trigonal bipyramidal with the pyrrole-based dipodal ligand having hydrogen bond acceptors », *J. Mol. Struct.*, vol. 1195, p. 1-9, 2019.
- [15] J. Ebenezar, Éd., *Recent Trends in Materials Science and Applications*, vol. 189. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [16] V. T. Lim, C. I. Bayly, L. Fusti-Molnar, et D. Mobley, « Assessing the Conformational Equilibrium of Carboxylic Acid via QM and MD Studies on Acetic Acid », preprint, 2018.
- [17] R. P. Hammond, M. Cavaluzzi, R. C. Haushalter, et J. A. Zubieta, « Investigations of the Copper Bromide–2,2'-Dipyridyl System: Hydrothermal Synthesis and Structural Characterization of Molecular  $\text{Cu}_3\text{Br}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ , One-Dimensional  $\text{CuBr}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)$ , and Two-Dimensional  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{Cu}_4\text{Br}_6]$  », *Inorg. Chem.*, vol. 38, n° 6, p. 1288-1292, 1999.
- [18] Y.-L. Lu *et al.*, « Influence of Water Content on the Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on Pyridine-3,5-dicarboxylate », *Inorg. Chem.*, vol. 45, n° 6, p. 2430-2437, 2006.
- [19] M. Mirzaei, V. Lippolis, H. Eshtiagh-Hosseini, et M. Mahjoobizadeh, « Decaaquabis( $\mu_3$ -4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)bis(4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylato)tetramanganese(II) 3.34-hydrate: a new three-dimensional open metal–organic framework based on a tetranuclear  $\text{Mn}^{\text{II}}$  complex of chelidamic acid and undecameric stitching water clusters », *Acta Crystallogr C. Crystal Structure Communications*, vol. 68, n° 1, p. m7-m11, 2012.
- [20] V. H. Rambaran *et al.*, « A Comparison of the Self Assembled Frameworks of Three Cobalt(II) Coordination Compounds Bearing Dipicolinic Acid and Chelidamic Acid Ligands », *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 43, n° 10, p. 509-516, oct. 2013.
- [21] L. Xue, Y. Che, et J. Zheng, *J. Coord. Chem.*, vol. 60, n° 13, p. 1381-1386, 2007.
- [22] S. K. Arora, V. Patel, A. Kothari, et B. Amin, « Gel Growth and Preliminary Characterization of Strontium Tartrate Trihydrate », *Cryst. Growth Des.*, vol. 4, n° 2, p. 343-349, 2004.
- [23] D. Dang, H. Gao, Y. Bai, et G. Zhang, « Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One Coordination Polymer of Copper(II) Achieved from Pyridine-3,5-dicarboxylate », *J. Chem. Crystallogr.*, vol. 40, n° 4, p. 332-336, 2010.

**Chapitre V. Polymères de coordination hétéronucléaires  
obtenus par méthode de diffusion lente en milieu gel : Etude  
cristallochimique des systèmes mixtes 4f-3d  
[SmCu(3,5-pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]2H<sub>2</sub>O, [SmCo(3,5-  
pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]2H<sub>2</sub>O, [SmCu(3,5-  
pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]2H<sub>2</sub>O et [DyNi<sub>0.5</sub>(3,5-  
pdc)<sub>0.5</sub>(Oxa)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3,5</sub>]6,5H<sub>2</sub>O**

## **Introduction**

Les résultats exposés précédemment ont souligné les difficultés rencontrées pour coordonner simultanément les lanthanides trivalents et les métaux de transition de la série *3d* par un ligand assembleur tel qu'un acide pyridinedicarboxylique (acide 3,5- pyridinedicarboxylique, acide 2,5-pyridinedicarboxylique...) en présence de l'acide oxalique comme coordinant supplémentaire. Cependant, une nouvelle famille de composés isostructuraux caractérisés par la présence de deux ligands 3,5- pyridinedicarboxylate et oxalate, et des éléments métalliques  $\text{Ln}^{3+}$  et  $\text{M}^{2+}$  (avec  $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ; et  $\text{M} = \text{Cu}$  et  $\text{Co}$ ) ont été synthétisés. Ces composés ont tous été obtenus par diffusion lente en milieu gel et présentent un caractère structural unidimensionnel (chaînes « illimitées»). Ces chaînes sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène qui s'appuient sur les molécules d'eau de coordination ou intercalées. Deux autres composés mixtes *4f-3d* ont été aussi obtenus par cette méthode. Le premier, un pseudopolymorphe à un composé de la famille isostructurale, possède un caractère tridimensionnel dans lequel les couches sont constituées de chaînes illimitées parallèles  $[\text{Sm}_2(3,5\text{-pdc}^{2-})_2]_\infty$  pontées entre elles au niveau des atomes de Sm par des anions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  et au niveau des atomes d'azote pyridinique par les atomes de Cu. Ces couches sont par la suite interconnectées à nouveau par les anions  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  pour engendrer un polymère de coordination hétérométallique *4f-3d* tridimensionnel. Le second composé est lui aussi un polymère de coordination tridimensionnel mais à charpente ouverte (MOFs) caractérisée par la présence de cations métalliques  $\text{Dy}^{3+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ , du 3,5- pyridinedicarboxylate comme ligand de base et de l'oxalate comme co-ligand.

Dans ce dernier chapitre seront successivement décrites la synthèse, la détermination et la description structurale de ces nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d*.

### **V.1. Préparation**

La croissance cristalline des composés  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{DyNi}_{0,5}(3,5\text{-pdc})_{0,5}(\text{Oxa})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}$  a été réalisée selon le mode opératoire décrit au chapitre I. Dans le cas de cette famille des composés isostructuraux, une solution aqueuse (2,5 ml) de pyridine-3,5 dicarboxylate de sodium (0,0211 g, 0,10 mmol) et une solution d'oxalate de sodium (2,5 ml, 0,0134 g, 0,10 mmol) sont ajoutées à une solution (5 ml) de gel agar-agar portée à ébullition sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube à essai pour gélification. Après gélification et vieillissement, une solution aqueuse (5 ml) de  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,0359 g, 0,10 mmol) et de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5 ml, 0,0187 g, 0,10 mmol) ou  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



(0,0238g, 0,10 mmol) a été soigneusement ajoutée à l'aide d'une pipette le long de la paroi du tube au-dessus du gel. Quelques semaines plus tard, des monocristaux bleus sont obtenus au-dessous de l'interface gel/solution.



Figure V-1: Image des monocristaux du composé (Ic)

Comme décrit précédemment (chapitre IV), le composé pseudopolymorphe (**IIa**) a été obtenu dans les mêmes conditions de synthèse mais en inversant l'ordre des réactifs dans le tube à essai (voir Tableau V-I). Ainsi, deux solutions une de (2,5 ml) de  $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,0359g, 0,10 mmol) et l'autre de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (2,5 ml, 0,0187g, 0,10 mmol) sont ajoutées à une solution (5 ml) de gel agar-agar portée à ébullition sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube à essai pour gélification. Après gélification et vieillissement, une solution aqueuse (5 ml) de pyridine-3,5 dicarboxylate de sodium (0,0211g, 0,10 mmol) et une de (2,5 ml) d'oxalate de sodium (0,0134 g, 0,10 mmol) a été soigneusement ajoutée à l'aide d'une pipette le long de la paroi du tube au-dessus du gel. Après quelques semaines, des monocristaux de couleur bleue sont obtenus à l'intérieur du gel.

En ce qui concerne le MOFs, son mode opératoire de synthèse est identique à celui utilisé pour la synthèse des systèmes mixtes *4f-3d* isostructuraux mais en utilisant le  $\text{Ni}^{2+}$  à la place du  $\text{Co}^{2+}$  et du  $\text{Cu}^{2+}$ . Ainsi, une solution aqueuse (2,5 ml) de pyridine-3,5 dicarboxylate de sodium (0,0211g, 0,10 mmol) et une solution d'oxalate de sodium (2,5 ml 0,0134 g, 0,10 mmol) sont ajoutées à une solution (5 ml) de gel agar-agar portée à ébullition sous agitation magnétique. Le mélange est ensuite transvasé dans un tube à essai pour gélification. Après gélification et vieillissement, une solution aqueuse de  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5 ml, 0,0359g, 0,10 mmol) et une de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (5 ml, 0,0237g, 0,10 mmol) a été soigneusement ajoutée le long de la paroi du tube

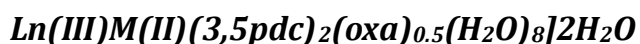
au-dessus du gel à l'aide d'une pipette. Deux semaines plus tard, des monocristaux de couleur verte sont obtenus à l'intérieur du gel.

**Tableau V-1** : Systèmes mixtes obtenus par diffusion lente en milieu gel

| Code        | Composé obtenu                 | Temps de réaction | Groupe d'espace         | Volume de la maille(Å <sup>3</sup> ) |
|-------------|--------------------------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| <i>Ia</i>   | <i>Pr + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 2 semaines        | <i>P-1</i>              | 1222,60(3)                           |
| <i>Ib</i>   | <i>Nd + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 2 semaines        | <i>P-1</i>              | 1223,11(3)                           |
| <i>Ic</i>   | <i>Sm + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 2 semaines        | <i>P-1</i>              | 1213,48(3)                           |
| <i>Id</i>   | <i>Eu + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 2 semaines        | <i>P-1</i>              | 1215,54(5)                           |
| <i>Ie</i>   | <i>Gd + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 2 semaines        | <i>P-1</i>              | 1213,30(5)                           |
| <i>If</i>   | <i>Sm + Oxa + 3,5-pdc + Co</i> | 4 semaines        | <i>P-1</i>              | 1216,70(5)                           |
| <i>Ig</i>   | <i>Eu + Oxa + 3,5-pdc + Co</i> | 5 semaines        | <i>P-1</i>              | 1212,35(9)                           |
| <i>Ih</i>   | <i>Gd + Oxa + 3,5-pdc + Co</i> | 5 semaines        | <i>P-1</i>              | 1211,16(2)                           |
| <i>IIa</i>  | <i>Sm + Oxa + 3,5-pdc + Cu</i> | 4 semaines        | <i>P2<sub>1</sub>/n</i> | 1298,80(4)                           |
| <i>IIIa</i> | <i>Dy + Oxa + 3,5-pdc + Ni</i> | 2 semaines        | <i>P2<sub>1</sub>/m</i> | 1994.13(2)                           |

## V.2. Isomérisme supramoléculaire

### V.2.1. Nouvelle famille de composés isostructuraux



#### a) Détermination et affinement des structures

Des monocristaux des 8 composés « *I<sub>i</sub>* » ont été soigneusement sélectionnés sous un microscope polarisé et collés sur des tiges de silice fines. Toutes les collectes ont été réalisées à 100K. La diffraction des rayons X sur les composés *Ia*, *Ib*, *Ic*, *Ie*, *If* et *Ig* a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre SuperNova Atlas en utilisant la raie K $\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Pour le composé *Ih* la raie K $\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) a été utilisée. Enfin, Pour le composé *Id* ces données de diffraction ont été collectées sur un diffractomètre *D8 Venture (Bruker)* [1] avec la raie K $\alpha$  de l'argent ( $\lambda = 0.56087 \text{ \AA}$ ). Les structures ont été résolues par la méthode de l'espace dual (*intrinsic phasing*) et affinées par la méthode des moindres carrés à matrice complète à

l'aide des programmes SHELXT et SHELXL, respectivement. Tous les atomes ont été affinés avec des agitations thermiques anisotropes à l'exception des atomes d'hydrogène.

En utilisant respectivement pour **(Ic)** et **(If)** les 18617 et 16916 réflexions supérieurs à  $2\sigma$  ( $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ ), les facteurs de reliabilité non pondéré deviennent 0,045 et 0,053. Les atomes d'hydrogène portés par le noyau pyridinique ont été introduits dans le calcul avec des facteurs d'agitation thermiques isotropes. Les atomes d'hydrogène des molécules d'eau quant eux ont été repérés via des cartes de Fourier différence puis affinés isotropiquement. Les facteurs de reliabilité non pondéré atteignent respectivement les 0,030 et 0,039. Pour tous ces composés, on a observé de façon générale l'apparition de pics de densité résiduelle très élevés autour du lanthanide après une dernière série de différences de Fourier. Après délocalisation de la densité électronique vers les ions  $\text{Sm}^{3+}$  des deux composés isostructuraux **(Ic)** et **(If)**, les pics résiduels les plus intenses sont obtenus respectivement avec les valeurs 4,53 et 3,33 e  $\text{\AA}^{-3}$ . Les valeurs relativement élevées de ces densités résiduelles près des lanthanides trivalents pourraient s'expliquer par le nombre élevé d'électrons qu'ils renferment. L'ensemble des conditions de mesure et les résultats expérimentaux pour les composés **(Ic)** et **(If)** sont résumés dans le Tableau V-2, ceux des autres composés donnés dans l'annexe 4.

### ***b) Descriptions structurales***

Les 8 composés moléculaires de cette famille étant tous isostructuraux cristallisant dans le groupe d'espace  $P\bar{1}$ , les composés  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  **(Ic)** et  $[\text{SmCo}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  **(If)** ont été choisis pour détailler la description structurale. L'unité asymétrique du composés **(Ic)** est constituée de deux cations  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Sm}^{3+}$ , de deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup>, d'une moitié du ligand oxalate, de huit molécules d'eaux de coordination (quatre autour de chaque cation métallique) et de deux molécules d'eau de cristallisation. L'unité asymétrique du composé **(If)** présente la même la composition avec la seule différence l'ion  $\text{Co}^{2+}$  à la place de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure V-2).

Le cation métallique  $\text{Sm}^{3+}$  est nonacoordiné par trois atomes d'oxygènes (O3, O7<sup>i</sup> et O8<sup>i</sup>) provenant des ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup>, deux oxygènes (O1 et O2<sup>ii</sup>) de l'oxalate et quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau de coordination (O7w, O8w, O9w et O10w).

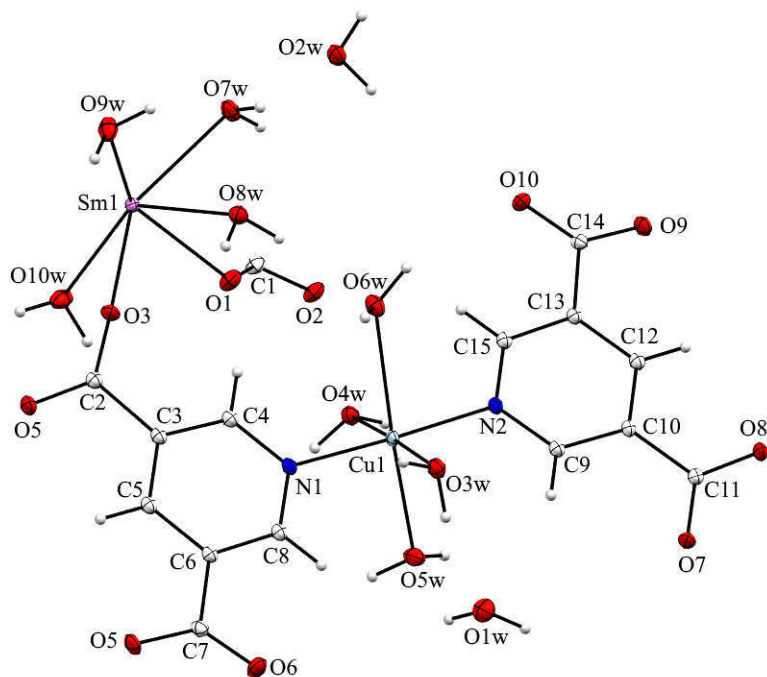


Figure V-2: Représentation de l'unité asymétrique du composé (Ic), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury).

Tableau V-2: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements de (Ic) et (If).

|  | Composé (Ic)                              | Composé (If)                              |
|--|---|---|
| <b>1-Données cristallographiques</b>         |   |   |
| Formule chimique                             | $C_{15}H_{22}CuN_2O_{18}Sm \cdot 2(H_2O)$ | $C_{15}H_{22}CoN_2O_{18}Sm \cdot 2(H_2O)$ |
| Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )     | 768,29                                    | 763,66                                    |
| Système cristallin                           | Triclinique                               | Triclinique                               |
| Groupe spatial                               | $P\bar{1}$                                | $P\bar{1}$                                |
| $a, b, c$ (Å)                                | 8,5490(1); 11,7639(2); 13,0336(2)         | 8,6478(2); 11,4674(3); 13,0991(3)         |
| $\alpha, \beta, \gamma$ (°)                  | 104,231(1); 104,560(1); 95,182(1)         | 102,180(2); 105,377(2); 92,793(2)         |
| Z  | 2   | 2   |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                        | 1213,48 (3)                               | 1216,74 (5)                               |
| $\rho_{calc}$ ( $g/cm^3$ )                   | 2,103                                     | 2,084                                     |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ ) | 1,69                                      | 3,17                                      |
| Morphologie                                  | Prisme                                    | Prisme                                    |
| Dimension (mm)                               | 0,14 × 0,12 × 0,10                        | 0,17 × 0,16 × 0,08                        |
| <b>2-Conditions d'enregistrement</b>         |   |   |
| Diffractomètre                               | SuperNova, Dual, Atlas                    | SuperNova, Dual, Atlas                    |
| Radiation                                    | Mo $K\alpha$                              | Mo $K\alpha$                              |
| Température (K)                              | 100                                       | 100                                       |

|   |              |              |
|---|--------------|--------------|
| Temps d'exposition (sec )                           | 11 et 45     | 10 et 40     |
| Mode de balayage                                    | Omega scan   | Omega scan   |
| $(\sin\theta/\lambda)_{\max}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ ) | 1,005        | 1,003        |
| Correction d'absorption                             | Gaussienne   | Gaussienne   |
| Facteurs de transmission $T_{\min} / T_{\max}$      | 0,596; 1,000 | 0,605; 1,000 |
| Nombre de réflexions enregistrées                   | 91381        | 73363        |
| Nombre de réflexions indépendantes                  | 20475        | 20436        |
| Facteur d'accord interne $R_{\text{int}}$           | 0,049        | 0,065        |

### 3-Conditions d'affinement

|   |                                |                                |
|---|--------------------------------|--------------------------------|
| Facteurs de reliabilité $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$ | 0,030; 0,079; 1,11             | 0,039; 0,096; 1,06             |
| Nombre de réflexions utilisées                                    | 18617 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] | 16916 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ] |
| Nombre de variables affinées                                      | 368                            | 366                            |
| $\Delta\rho_{\max}$ , $\Delta\rho_{\min}$ ( $e \text{\AA}^{-3}$ ) | 4,53; -3,45                    | 3,33; -2,83                    |

Tous ces atomes d'oxygène construisent un antiprisme carré monocappé distordu autour du cation trivalent  $\text{Sm}^{3+}$ . Les longueurs de liaisons Sm–O sont comprises entre 2,3519 (9) et 2,5725 (1) Å, valeurs similaires à celles observées dans beaucoup d'autres structures de complexes lanthanides-pyridinecarboxylates [2–5]. Les angles de liaisons O–Sm–O quant à eux se situent entre 51,19(3) – 144,96(4)°. La base carrée du polyèdre de coordination du cation  $\text{Sm}^{3+}$  est définie par les atomes O2<sup>ii</sup>, O7<sup>i</sup>, O8<sup>i</sup> et O10w alors que le plan carré supérieur est formé par les atomes O1, O3, O7w and O9w. L'antiprisme est capé par l'atome d'oxygène de la molécule d'eau de coordination O8w et la valeur de l'angle dièdre entre les deux plans carrés est  $\tau = 7,7^\circ$  comme le montre la Figure V-3.

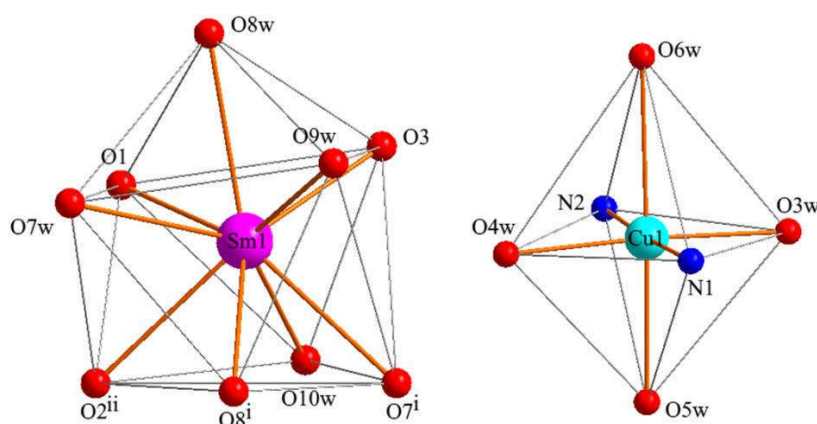


Figure V-3: Polyèdres de coordination des cations métalliques  $\text{Sm}^{3+}$  (gauche) et  $\text{Cu}^{2+}$  (droite)

**Tableau V-3:** Distances interatomiques (Å) autour du Sm<sup>3+</sup> dans le composé **Ic**

|                      |           |                     |           |
|----------------------|-----------|---------------------|-----------|
| Sm1—O8 <sup>i</sup>  | 2,508 (1) | Sm1—O8w             | 2,513 (1) |
| Sm1—O3               | 2,352 (9) | Sm1—O1              | 2,394 (1) |
| Sm1—O7w              | 2,443 (1) | Sm1—O9w             | 2,431 (1) |
| Sm1—O10w             | 2,454 (1) | Sm1—O7 <sup>i</sup> | 2,573 (1) |
| Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 2,501 (9) |                     |           |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau V-4:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le composé **Ic**

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Cu1—O3w | 1,993 (1) | Cu1—O6w | 2,490 (1) |
| Cu1—O4w | 1,978 (9) | Cu1—N2  | 2,022 (1) |
| Cu1—O5w | 2,268 (1) | Cu1—N1  | 2,020 (1) |

L'environnement de l'ion Cu<sup>2+</sup> correspond à un octaèdre allongé. Son polyèdre de coordination est formé de quatre atomes d'oxygène, O3w, O4w, O5w et O6w, provenant tous des molécules d'eau de coordination et de deux atomes d'azote, N1 et N2, provenant de deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> différents. Les atomes O3w, N1, O4w et N2 constituent le plan équatorial de l'octaèdre et les deux atomes O5w et O6w sont en position axiale. La longueur de liaison Cu—O varie fortement entre le plan équatorial et les liaisons axiales ; les distances Cu—N sont de 2,022(1) et 2,020 (1) Å pour N1 et N2, respectivement. Ainsi, la valeur moyenne des longueurs de liaison Cu—O axiales (2,379(1) Å) est plus grande que celle des longueurs de liaisons équatoriales (2,003(3) Å) du fait de l'effet Jahn-Teller. Toutes ces caractéristiques structurales décrites ici sont comparables avec celles qui ont été déjà rapportées pour le complexes de Cu<sup>2+</sup> avec le ligand pyridinedicarboxylates 3,5-pdc<sup>2-</sup> [6, 7].

**Tableau V-5:** Angles de liaison (°) du composé **Ic** avec leur déviation standard.

|                                      |            |                                       |            |
|--------------------------------------|------------|---------------------------------------|------------|
| O8 <sup>i</sup> —Sm1—O8w             | 129,22 (3) | O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O8 <sup>i</sup> | 68,06 (3)  |
| O8 <sup>i</sup> —Sm1—O7 <sup>i</sup> | 51,19 (3)  | O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O8w             | 124,18 (3) |
| O3—Sm1—O8 <sup>i</sup>               | 139,02 (3) | O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O7 <sup>i</sup> | 96,32 (3)  |
| O3—Sm1—O7w                           | 140,13 (4) | O10w—Sm1—O7 <sup>i</sup>              | 68,15 (4)  |
| O3—Sm1—O10w                          | 70,13 (4)  | O8w—Sm1—O7 <sup>i</sup>               | 137,67 (3) |
| O3—Sm1—O2 <sup>ii</sup>              | 134,45 (4) | O1—Sm1—O8 <sup>i</sup>                | 133,09 (3) |
| O3—Sm1—O8w                           | 72,15 (3)  | O1—Sm1—O7w                            | 78,13 (4)  |

|                           |            |                          |            |
|---------------------------|------------|--------------------------|------------|
| O3—Sm1—O1                 | 83,79 (3)  | O1—Sm1—O10w              | 77,14 (4)  |
| O3—Sm1—O9w                | 87,71 (4)  | O1—Sm1—O2 <sup>ii</sup>  | 66,47 (3)  |
| O3—Sm1—O7 <sup>i</sup>    | 88,83 (3)  | O1—Sm1—O8w               | 71,70 (3)  |
| O7w—Sm1—O8 <sup>i</sup>   | 74,98 (3)  | O1—Sm1—O9w               | 139,81 (4) |
| O7w—Sm1—O10w              | 137,17 (4) | O1—Sm1—O7 <sup>i</sup>   | 144,96 (4) |
| O7w—Sm1—O2 <sup>ii</sup>  | 68,10 (4)  | O9w—Sm1—O8 <sup>i</sup>  | 73,90 (4)  |
| O7w—Sm1—O8w               | 68,51 (3)  | O9w—Sm1—O7w              | 83,86 (4)  |
| O7w—Sm1—O7 <sup>i</sup>   | 125,29 (3) | O9w—Sm1—O10w             | 135,62 (4) |
| O10w—Sm1—O8 <sup>i</sup>  | 97,85 (4)  | O9w—Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 137,15 (4) |
| O10w—Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 70,11 (4)  | O9w—Sm1—O8w              | 68,31 (4)  |
| O10w—Sm1—O8w              | 132,91 (3) | O9w—Sm1—O7 <sup>i</sup>  | 73,62 (4)  |

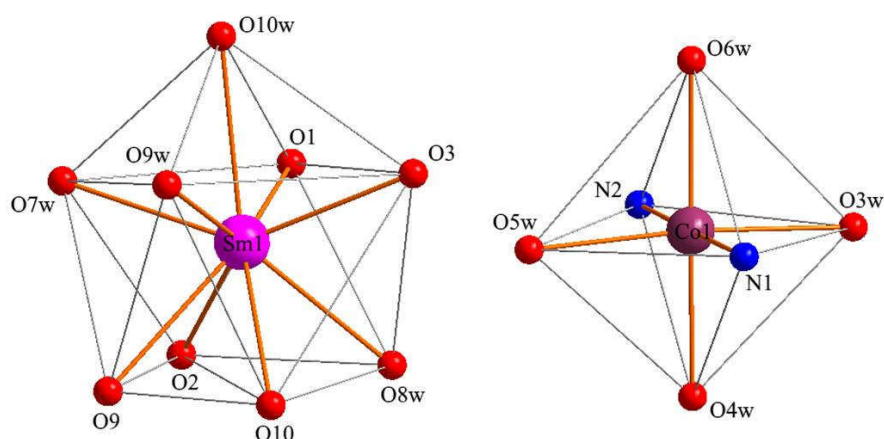
Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau V-6:** Angles de liaison (°) du composé **Ic** avec leur déviation standard

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O3w—Cu1—O6w | 91,35 (1)  | O5w—Cu1—O4w | 86,90 (4)  |
| O3w—Cu1—N1  | 88,56 (4)  | O5w—Cu1—O6w | 176,79 (5) |
| O3w—Cu1—N2  | 90,76 (4)  | O5w—Cu1—N1  | 92,65 (4)  |
| O4w—Cu1—O3w | 176,00 (4) | O5w—Cu1—N2  | 89,90 (4)  |
| O4w—Cu1—O6w | 92,61 (2)  | O6w—Cu1—N1  | 90,54 (1)  |
| O4w—Cu1—N1  | 91,92 (4)  | O6w—Cu1—N2  | 86,92 (1)  |
| O4w—Cu1—N2  | 88,95 (4)  | N2—Cu1—N1   | 177,35 (4) |
| O5w—Cu1—O3w | 89,11 (4)  |             |            |

Chaque cation métallique Sm<sup>3+</sup> du composé (**If**) est lui aussi nonacoordiné et décrit comme un antiprisme carré monocappé distordu. Le polyèdre de coordination est construit par trois atomes d'oxygène, O3, O9<sup>i</sup> et O10<sup>i</sup>, provenant des ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup>, de deux atomes oxygène, O1 et O2<sup>ii</sup>, venant de l'oxalate et de quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau de coordination : O7w, O8w, O9w et O10w (Figure V-4). Les distances Sm-O sont du même ordre de grandeur que celles rapportées pour le composé (**Ic**). Elles sont comprises entre 2,359 (1) et 2,581(1) Å (moyenne de 2,466 (1) Å). Les distances Sm-O<sub>oxa</sub> des groupements chélatant de l'oxalate et Sm-O<sub>aqua</sub> des molécules d'eau sont comparables. Une plus grande dispersion est

observée pour les distances Sm-O<sub>pd</sub>, probablement due aux différents modes de coordination des groupements carboxylates comme cela est observé pour le composé (**Ic**) et les autres composés de l'ion Sm<sup>3+</sup> avec les ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> et l'oxalate [8]. Les atomes formant les plans de l'antiprisme sont respectivement (O2, O9, O10, O8w) et (12, O3, O7w, O9w). L'angle dièdre entre ces deux plans est égal à 7,3° et est approximativement égal à la valeur trouvée pour le composé (**Ic**) 7,7°.



*c)* Figure V-4: Polyèdres de coordination des cations métalliques Sm<sup>3+</sup> et Co<sup>2+</sup> du composé (**If**)

**Tableau V-7:** Distances interatomiques (Å) autour du Sm<sup>3+</sup> dans le composé (**If**)

|                      |           |                      |           |
|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| Sm1—O3               | 2,359 (1) | Sm1—O10w             | 2,514 (1) |
| Sm1—O9 <sup>i</sup>  | 2,506 (1) | Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 2,515 (1) |
| Sm1—O1               | 2,401 (1) | Sm1—O9w              | 2,422 (1) |
| Sm1—O10 <sup>i</sup> | 2,581 (1) | Sm1—O8w              | 2,453 (2) |
| Sm1—O7w              | 2,447 (1) |                      |           |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau V-8:** Distances interatomiques (Å) autour du Co<sup>2+</sup> dans le composé (**If**)

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Co1—O5w | 2,064 (1) | Co1—O4w | 2,083 (1) |
| Co1—O6w | 2,130 (1) | Co1—N2  | 2,142 (1) |
| Co1—O3w | 2,092 (1) | Co1—N1  | 2,148 (1) |

L'ion Co<sup>2+</sup> présente une géométrie octaédrique similaire à celle du Cu<sup>2+</sup> mais moins déformée. Il est coordiné par deux atomes d'azote (N1, N2) de deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> cristallographiquement indépendants et par quatre atomes d'oxygène (O3w, O4w, O5w, O6w)



des molécules d'eau, une géométrie souvent observée pour l'ion  $\text{Co}^{2+}$  avec le ligand 3,5-pyridinedicarboxylate [9,10].

Les distances Co—O sont comprises entre 2,0639 (1) et 2,1295 (1) Å (moyenne de 2,09 (7) Å) avec une dispersion étroite par rapport à la structure du composé (**If**) (écart-type  $d_{\text{Cu-O}} = 0.512$  Å). Les distances Co1—N1 et Co1—N2 sont respectivement de 2,1423 (1) et 2,1483 (1) Å. Ces distances sont comparables à celles rapportées pour les composés de cobalt avec le ligand 3,5-pyridinedicarboxylate [11,12]. Les angles de liaison O—Co—O et O—Co—N sont compris respectivement entre 86,64 (6) – 178.51 (6)° et 88,57 (5) – 92.27 (5)° et l'angle N1—Co—N2 est égal à 179.15 (6) ° (Tableau V-9).

**Tableau V-9:** Angles de liaison sélectionnés (°) autour du Sm avec leur déviation standard pour le composé (**If**)

|                                       |            |  |            |
|---------------------------------------|------------|--|------------|
| O3—Sm1—O9 <sup>i</sup>                | 137,38 (4) | O7w—Sm1—O9 <sup>i</sup>                | 74,76 (4)  |
| O3—Sm1—O1                             | 86,05 (5)  | O7w—Sm1—O10 <sup>i</sup>               | 124,97 (4) |
| O3—Sm1—O10 <sup>i</sup>               | 86,83 (4)  | O7w—Sm1—O10w                           | 68,22 (4)  |
| O3—Sm1—O7w                            | 141,62 (5) | O7w—Sm1—O2 <sup>ii</sup>               | 68,33 (5)  |
| O3—Sm1—O10w                           | 73,66 (5)  | O7w—Sm1—O8w                            | 137,26 (6) |
| O3—Sm1—O2 <sup>ii</sup>               | 134,78 (5) | O10w—Sm1—O10 <sup>i</sup>              | 137,68 (4) |
| O3—Sm1—O9w                            | 86,43 (5)  | O10w—Sm1—O2 <sup>ii</sup>              | 123,49 (4) |
| O3—Sm1—O8w                            | 70,35 (5)  | O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O10 <sup>i</sup> | 97,01 (4)  |
| O9 <sup>i</sup> —Sm1—O10 <sup>i</sup> | 51,37 (4)  | O9w—Sm1—O9 <sup>i</sup>                | 74,95 (5)  |
| O9 <sup>i</sup> —Sm1—O10w             | 129,65 (4) | O9w—Sm1—O10 <sup>i</sup>               | 73,41 (5)  |
| O9 <sup>i</sup> —Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 67,88 (4)  | O9w—Sm1—O7w                            | 83,71 (5)  |
| O1—Sm1—O9 <sup>i</sup>                | 132,26 (4) | O9w—Sm1—O10w                           | 68,31 (5)  |
| O1—Sm1—O10 <sup>i</sup>               | 145,85 (5) | O9w—Sm1—O2 <sup>ii</sup>               | 137,92 (5) |
| O1—Sm1—O7w                            | 77,83 (5)  | O9w—Sm1—O8w                            | 135,35 (5) |
| O1—Sm1—O10w                           | 71,08 (5)  | O8w—Sm1—O9 <sup>i</sup>                | 96,63 (5)  |
| O1—Sm1—O2 <sup>ii</sup>               | 65,91 (4)  | O8w—Sm1—O10 <sup>i</sup>               | 67,89 (5)  |
| O1—Sm1—O9w                            | 139,20 (5) | O8w—Sm1—O10w                           | 133,71 (5) |
| O1—Sm1—O8w                            | 78,27 (5)  | O8w—Sm1—O2 <sup>ii</sup>               | 69,68 (6)  |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau V-10:** Angles de liaison sélectionnés (°) autour du Co avec leur déviation standard pour le composé (**I**f)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O3w—Co1—O6w | 91,02 (5)  | O5w—Co1—O4w | 86,64 (6)  |
| O3w—Co1—N1  | 89,10 (5)  | O5w—Co1—O6w | 94,62 (5)  |
| O3w—Co1—N2  | 90,06 (5)  | O5w—Co1—N1  | 92,27 (5)  |
| O4w—Co1—O3w | 87,70 (6)  | O5w—Co1—N2  | 88,57 (5)  |
| O4w—Co1—O6w | 178,51 (6) | O6w—Co1—N1  | 90,41 (5)  |
| O4w—Co1—N1  | 90,34 (5)  | O6w—Co1—N2  | 89,60 (5)  |
| O4w—Co1—N2  | 89,64 (5)  | N2—Co1—N1   | 179,15 (6) |
| O5w—Co1—O3w | 174,19 (5) |             |            |

Le ligand  $3,5\text{-}pdc^{2-}$  adopte deux modes de coordination différents (A et B) comme le montre la figure V-5. Dans le mode A l'atome d'azote du ligand coordine l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et un seul groupement carboxylate chélate le  $\text{Sm}^{3+}$  avec le mode de coordination [13,14]  $\mu_2\text{-}\eta^0:\eta^0:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ . Dans le mode B l'azote pyridinique coordine l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  et un seul groupement carboxylate coordine l'ion trivalent  $\text{Sm}^{3+}$  avec le mode de coordination  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0:\eta^0$ . L'oxalate adopte son mode de coordination habituel bis-bidentate chélatant.

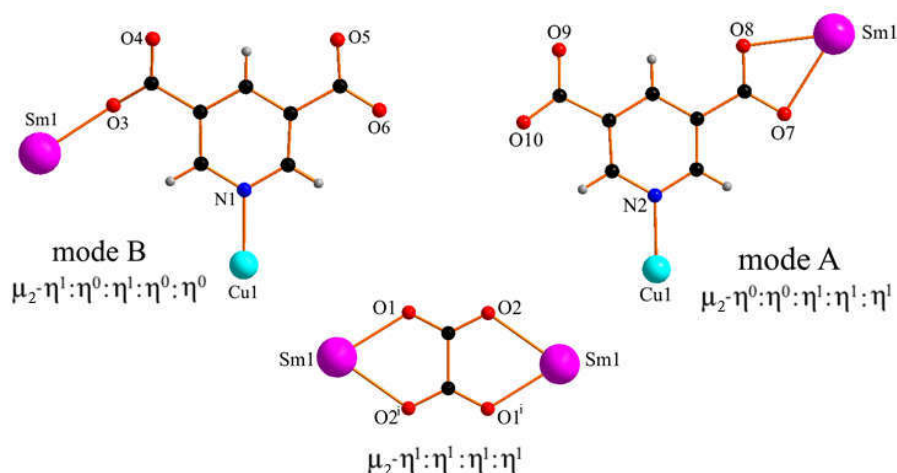


Figure V-5: Représentation des différents modes de coordination des ligands pour le composé (**I**f)

La structure du composé (**I**c) peut être décrite comme une chaîne binucléaire infinie en zig-zag construite à partir de deux cations métalliques  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  (Figure V-6). Les distances Sm—Sm ou Cu—Cu sont égales à 13.9035(2) Å.

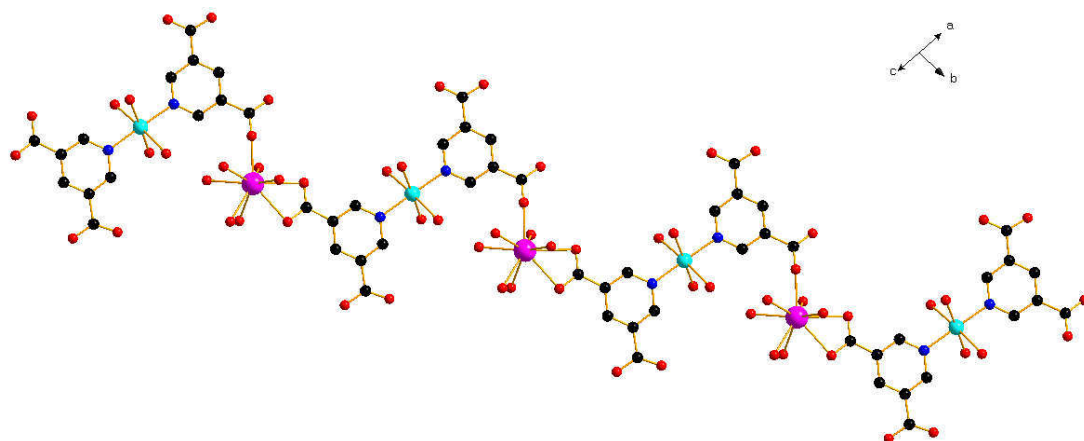


Figure V-6: Représentation de la chaîne de nucléaire 1D en zigzag  $[SmCu(3,5-pdc^2)_2(H_2O)_8]_\infty$

Cette chaîne est reprise par symétrie par rapport au centre d'inversion situé en  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  et les deux chaînes ainsi formées sont pontées entre elles au niveau des ions  $Sm^{3+}$  par l'oxalate se trouvant sur le centre de symétrie. Compte tenu des molécules d'eau auxquelles ils sont reliés, les deux ions  $Sm^{3+}$  et  $Cu^{2+}$  ont chacun quatre atomes d'oxygène comme plus proches voisins.

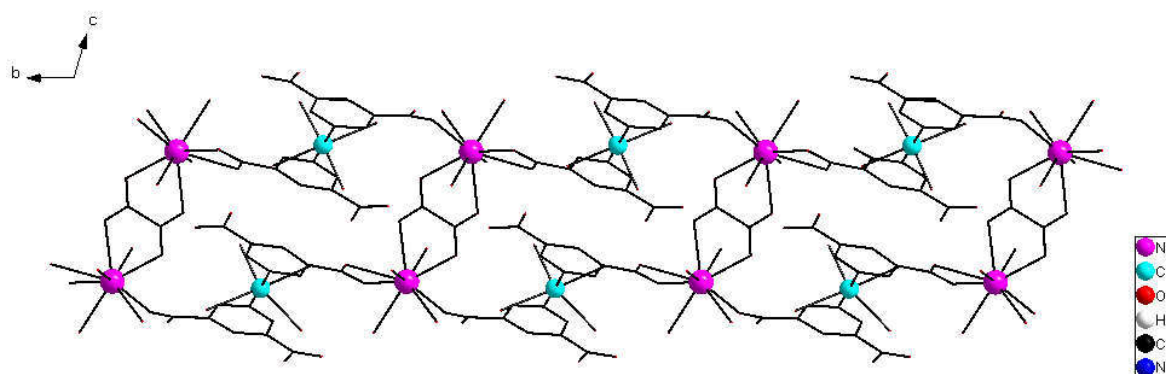


Figure V-7: Structure 2D du composé  $[Sm_2Cu_2(3,5-pdc^2)_4(H_2O)_{16}]_\infty$  dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$

Les molécules d'eau entourant chacun des cations métalliques, en plus des molécules d'eau de cristallisation et les groupements carboxylates des ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup>, forment un système très dense en liaisons hydrogène. Toutes les molécules d'eau de coordination sont des donneurs d'hydrogène, la molécule d'eau O6w étant à la fois donneur et accepteur. Ainsi, elle est liée par chacun de ses atomes d'hydrogène à un atome d'oxygène de chaque groupement carboxylate du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> adoptant le mode de coordination B. Elle est liée comme acceptrice avec l'oxygène O8w (O8w—H8wA···O6w). Les deux molécules d'eau de cristallisation O1w et O2w interviennent toutes deux à la fois comme donneuses et acceptrices: O1w est donneuse avec l'oxygène O2w et acceptrice avec les oxygènes O3w et O9w. O2w est donneuse avec l'oxygène O7 et acceptrice avec O7w et O1w. Quant aux atomes d'oxygène des groupements

carboxylates, ils sont tous impliqués dans des liaisons hydrogène excepter l'oxygène O3. Les caractéristiques géométriques de ces liaisons faibles sont indiquées dans le Tableau V-11.

**Tableau V-11:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du composé (**Ic**)

| $D-H\cdots A$                          | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|--|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O7w—H7wB $\cdots$ O2w                  | 0,87      | 1,92            | 2,720 (2)       | 151               |
| O7w—H7wB $\cdots$ O8w                  | 0,87      | 2,39            | 2,791 (2)       | 108               |
| O8w—H8wA $\cdots$ O1                   | 0,90      | 2,53            | 2,875 (2)       | 103               |
| O8w—H8wA $\cdots$ O6w                  | 0,90      | 2,08            | 2,920 (2)       | 155               |
| O8w—H8wB $\cdots$ O3                   | 0,90      | 2,57            | 2,867 (2)       | 100               |
| O8w <sup>i</sup> —H8wB $\cdots$ O6     | 0,90      | 1,96            | 2,856 (2)       | 170               |
| O3w—H3wA $\cdots$ O1w                  | 0,88      | 1,92            | 2,738 (2)       | 156               |
| O9w <sup>ii</sup> —H9wA $\cdots$ O1w   | 0,87      | 2,06            | 2,812 (2)       | 144               |
| O4w <sup>iii</sup> —H4wA $\cdots$ O9   | 0,88      | 1,96            | 2,733 (2)       | 146               |
| O4w <sup>iv</sup> —H4wB $\cdots$ O8    | 0,88      | 2,54            | 3,224 (2)       | 135               |
| O10w <sup>iii</sup> —H10B $\cdots$ O10 | 0,88      | 1,95            | 2,752 (2)       | 151               |
| O1w <sup>v</sup> —H1wA $\cdots$ O9w    | 0,87      | 2,29            | 2,812 (2)       | 119               |
| O1w <sup>v</sup> —H1wB $\cdots$ O2w    | 0,87      | 1,90            | 2,765 (2)       | 174               |
| O2w <sup>ii</sup> —H2wA $\cdots$ O7    | 0,87      | 1,89            | 2,748 (2)       | 168               |
| O2w <sup>vi</sup> —H2wB $\cdots$ O4    | 0,87      | 1,92            | 2,789 (2)       | 177               |
| O6w <sup>vii</sup> —H6wA $\cdots$ O5   | 0,87      | 1,81            | 2,675 (2)       | 171               |
| O6w <sup>vi</sup> —H6wB $\cdots$ O4    | 0,87      | 2,02            | 2,843 (2)       | 158               |
| O5w <sup>iv</sup> —H5wA $\cdots$ O9    | 0,88      | 2,00            | 2,781 (2)       | 147               |
| O5w <sup>iii</sup> —H5wB $\cdots$ O8   | 0,88      | 2,15            | 2,732 (2)       | 124               |

Symmetry code(s): (i)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (ii)  $x, y+1, z$ ; (iii)  $x+1, y, z$ ; (iv)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (v)  $x, y-1, z$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $-x+1, -y, -z$ .

En plus de ces différentes liaisons hydrogène, les interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$  contribuent également à la formation et à la stabilité de la structure supramoléculaire tridimensionnelle. Un empilement relié à des interaction  $\pi$ - $\pi$  impliquant les cycles pyridiniques est évident entre et à l'intérieur des chaînes doubles infinies en zig-zag. L'extension de ces chaînes infinies suivant

l'axe cristallographique  $\vec{b}$  place les cycles pyridiniques des chaînes les uns au-dessus des autres. L'angle dièdre entre les plans pyridiniques intra-chaînes,  $N1, C4, C3, C5, C6, C8$  et  $N2, C9, C10, C12, C13, C15$  est égal à  $5,07^\circ$  et la distance centroïde-centroïde les séparant vaut  $3,684 \text{ \AA}$  avec un décalage latéral de  $1,266 \text{ \AA}$ . Entre les différentes chaînes doubles il y a deux types d'interaction  $\pi$ - $\pi$ , chacune entre deux cycles pyridiniques de deux ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  équivalents. Ces cycles impliqués dans des contacts  $\pi$ - $\pi$  se trouvent typiquement dans une géométrie parallèle décalée permettant une interaction favorable.

Le cycle  $N1, C4, C3, C5, C6, C8$  de la première unité asymétrique a un contact de type  $\pi$ - $\pi$  avec le cycle équivalent de l'unité asymétrique voisine ( $1-x, 1-y, -z$ ), caractérisé par une distance centroïde-centroïde égale à  $3,872 \text{ \AA}$  et décalé de  $1,745 \text{ \AA}$ . L'autre cycle pyridinique,  $N2, C9, C10, C12, C13, C15$ ,) cristallographiquement indépendant de l'unité asymétrique participe aussi aux interactions intramoléculaires de type  $\pi$ - $\pi$  avec le cycle équivalent d'une unité asymétrique voisine ( $-x, 1-y, 1-z$ ). La distance centroïde-centroïde est alors égale à  $3,684 \text{ \AA}$  et le décalage vaut  $1,291 \text{ \AA}$ . Toutes ces différentes interactions de type  $\pi$ - $\pi$  sont représentées sur la figure V-8.

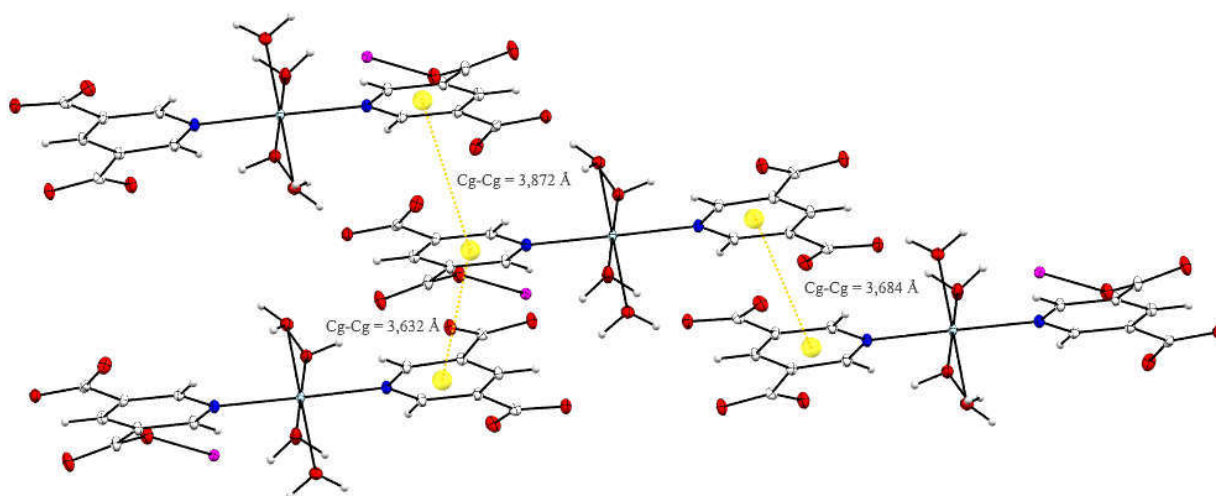
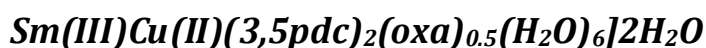


Figure V-8: Représentation des différents types d'interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le composé (**Ic**)

La structure tridimensionnelle finale étant stabilisée par les liaisons hydrogène et les interactions  $\pi$ - $\pi$ , ce composé et les sept autres de la famille isostructurale sont classifiés comme des polymères de coordination hétérométalliques  $4f$ - $3d$  unidimensionnels.

## V.2.2. Composé pseudopolymorphe hétérométallique



### a) Détermination et affinement de la structure

Un monocristal de dimensions  $0,12 \times 0,15 \times 0,16 \text{ mm}$  a été choisie pour notre étude structurale. Les intensités des réflexions  $hkl$  ont été mesurées sur un diffractomètre D8 Venture (Bruker) équipé d'un détecteur de type CMOS avec les paramètres suivants : longueur d'onde  $\lambda(\text{Ag-K}\alpha) = 0,56087 \text{ \AA}$ ; monochromateur graphite; mode de balayage :  $\Omega$  scan; temps d'exposition  $40^\circ/\text{sec}$ ; distance cristal-détecteur  $48,0 \text{ mm}$ . 59691 réflexions ont ainsi été collectées pour des valeurs de  $2\theta$  comprises entre  $5,46^\circ$  et  $42,19^\circ$  (Tableau V-12). Les intensités de ces réflexions ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Les corrections d'absorption ont été effectuées par les méthodes numériques basées sur l'indexation des faces. Après moyenne des intensités et rejet des réflexions telles que  $I/\sigma(I) < 2$ , 4469 réflexions indépendantes ont été conservées. La structure a été résolue à l'aide du programme SHELXT avec la méthode de l'espace dual (*intrinsic phasing*). L'affinement portant sur l'unité asymétrique a été conduit de la manière suivante : (i) affinement avec agitation thermique isotrope de tous les atomes obtenus à l'aide du programme SHELXL, (ii) affinement des mêmes atomes avec agitation thermique anisotrope sauf l'atome d'azote (N2) du second ligand pyridine-3,5-dicarboxylate cristallographiquement indépendant car son agitation thermique devient négative, (iii) introduction des atomes d'hydrogène du noyau pyridinique dans le calcul, positions et agitations thermiques isotropes contraintes ( $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ ) et maintenues constantes, (iv) localisation des atomes d'hydrogène des molécules d'eau par cartes de Fourier différence et affinement avec agitation thermique isotrope. Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs de réliabilité non pondéré et pondéré s'abaissent respectivement jusqu'à des valeurs faibles avec  $RI = 0,049$  et  $wR2 = 0,105$ . Une dernière série de Fourier différence étant réalisée, tous les pics significatifs se rejoignent pour former une couronne autour du samarium, comme on a pu le voir avec les autres composés à base de lanthanide. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans l'annexe 4, avec leurs des écarts types.

**Tableau V-12:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**IIa**)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                               | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Sm·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )       | 732,23  |
| Système cristallin                             | Monoclinique  |
| Groupe spatial                                 | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)             | 12,763 (3); 6,6054(4); 26.6076(4)   |
| β (°)  | 101,407(4)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                     | 2198,82(16)   |
| <i>Z</i>                                       | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )         | 2,212   |
| Coefficient d'absorption μ (mm <sup>-1</sup> ) | 1,98  |
| Morphologie                                    | prisme  |
| Dimension (mm)                                 | 0,12 × 0,15 × 0,16  |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |  |
|--|--|
| Diffractomètre                                   | Bruker AXS CMOS-type PHOTON 100 detector |
| Radiation  | AgKα (0,56087 Å)                         |
| Température (K)                                  | 100                                      |
| Distance cristal-détecteur (mm)                  | 48,0                                     |
| Temps d'exposition (sec/°)                       | 40                                       |
| Mode de balayage                                 | Omega scan                               |
| Angle de Bragg maximum (°)                       | 21,10                                    |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )       | 0,642                                    |
| Correction d'absorption                          | Intégration Gaussienne                   |
| Nombre de réflexions enregistrées                | 59691                                    |
| Nombre de réflexions indépendantes               | 4859                                     |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub> | 0,067                                    |

**3-Conditions d'affinement**

|  |  |
|--|--|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR2</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0,049; 0,105; 1,30   |
| Nombre de réflexions   | 4859   |
| Nombre de variables affinées   | 341  |
| Nombre de réflexions utilisées   | 4469[ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                     | 3,81; -3,17  |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

### b) Description de la structure

Ce composé pseudopolymorphe hétérométallique  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$  (**IIa**) cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/n$  avec les paramètres de maille suivants :  $a = 12,763(3)\text{\AA}$ ;  $b = 6,6054(4)\text{\AA}$ ;  $c = 26,6076(4)\text{\AA}$ ;  $\beta = 101,407(4)^\circ$  et  $Z = 4$ . Les informations relatives à la résolution structurale sont présentées dans le Tableau V-12. La représentation de l'unité asymétrique (Fig.V-9) met en évidence que la structure de ce composé est constituée d'un ion  $\text{Cu}^{2+}$ , d'un ion  $\text{Sm}^{3+}$ , de deux ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$ , d'une moitié du ligand oxalate (se trouvant sur le centre d'inversion), de six molécules d'eau de coordination (quatre autour de  $\text{Cu}^{2+}$  et deux autour de  $\text{Sm}^{3+}$ ) et de deux molécules d'eau de cristallisation.

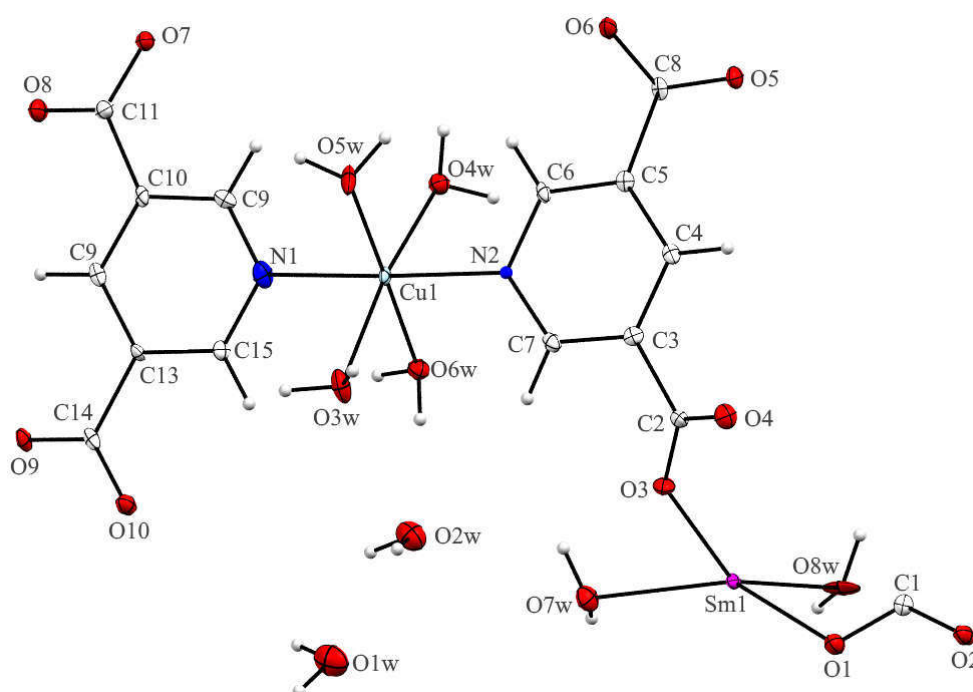


Figure V-9: Représentation de l'unité asymétrique du composé (**IIa**), les ellipsoïdes de déplacements thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

Le cation métallique  $\text{Sm}^{3+}$  est ici octacoordiné par quatre atomes d'oxygène ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_6^{\text{iv}}$ ,  $\text{O}_7^{\text{i}}$  et  $\text{O}_{10}^{\text{iii}}$ ) provenant des ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$ , deux atomes d'oxygène ( $\text{O}_1$  et  $\text{O}_2^{\text{ii}}$ ) de l'oxalate et deux atomes d'oxygène des molécules d'eau de coordination ( $\text{O}_{7\text{w}}$  et  $\text{O}_{8\text{w}}$ ). Le polyèdre ainsi formé peut être assimilé à un antiprisme à base carrée. Bien qu'une telle géométrie soit assez rare pour les éléments légers de la série (La-Gd) à cause du «gadolinium break» [15,16], elle est cependant rencontrée dans certains composés à base de l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  avec des ligands de base  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  et 5-hydroxyisophtalate et l'oxalate comme co-ligand [17,18]. Généralement pour tous



les ions lanthanides se trouvant avant l'ion  $Gd^{3+}$ , le nombre de coordination en solution est de neuf, mais pour les ions de numéro atomique supérieur (venant après dans la classification périodique) la coordination passe à 8 et finit par descendre jusqu'à 6. Ceci est dû à la contraction du rayon, car une diminution du rayon ionique de l'ion lanthanide conduit à une augmentation des répulsions entre les ligands entraînant une diminution du nombre de coordination et par conséquent, très fréquemment, un changement structural [19,20]. Les atomes formant les deux plans de l'antiprisme sont respectivement :  $O6^{iv}$ ,  $O10^{iii}$ ,  $O7w$ ,  $O8w$  et  $O1$ ,  $O2^{ii}$ ,  $O3$ ,  $O7^i$ . L'angle dièdre entre ces deux plans est égal à  $4,3^\circ$ .

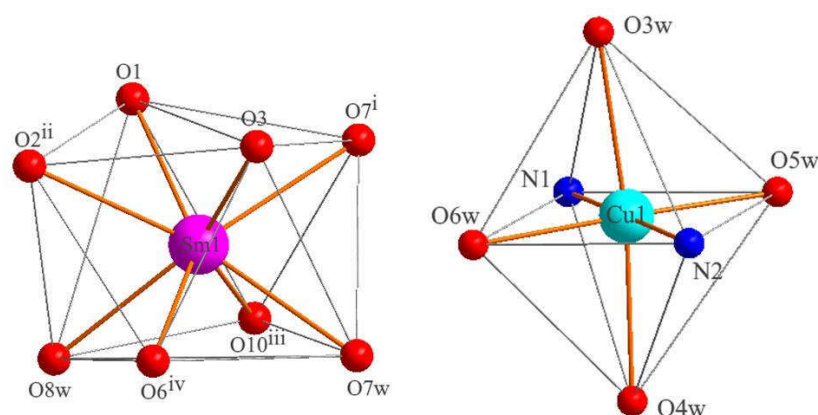


Figure V-10: Polyèdres de coordination des cations métalliques  $Sm^{3+}$  et  $Cu^{2+}$

**Tableau V-13:** Distances interatomiques (Å) autour du  $Sm^{3+}$  dans le composé (**IIa**)

|                     |           |                        |           |
|---------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Sm1—O7 <sup>i</sup> | 2.490 (5) | Sm1—O3                 | 2.329 (5) |
| Sm1—O7w             | 2.457 (5) | Sm1—O2 <sup>ii</sup>   | 2.490 (4) |
| Sm1—O8w             | 2.440 (5) | Sm1—O10 <sup>iii</sup> | 2.388 (5) |
| Sm1—O1              | 2.398 (5) | Sm1—O6 <sup>iv</sup>   | 2.368 (5) |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tableau V-14:** Distances interatomiques (Å) autour du  $Cu^{2+}$  dans le composé (**IIa**)

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Cu1—O6w | 2.011 (5) | Cu1—O3w | 2.335 (5) |
| Cu1—O4w | 2.289 (5) | Cu1—N2  | 2.021 (5) |
| Cu1—O5w | 1.998 (5) | Cu1—N1  | 2.038 (6) |

Les distances Sm—O sont comprises entre 2,329(5) et 2,490(4) Å (distance moyenne de 2,43 (16) Å) sont conformes aux valeurs rapportées dans la littérature pour le composé [Sm(3,5-pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O [18]. Il est à noter que dans ces deux structures on trouve non seulement les mêmes valeurs pour les longueurs et les angles de liaisons, mais de plus les ions Sm<sup>3+</sup> ont les mêmes environnements de coordination. Ils sont coordonnés par un oxalate bis-bidentate chélatant et quatre ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> adoptant le mode de coordination monodentate pontant. Leurs polyèdres de coordination aussi ont des angles dièdres (4,3° et 3,9°, respectivement) dont les valeurs très comparables, proches de celles trouvées pour le composé (2) de la famille isostructurale (7,7°). La seule différence qu'on peut noter entre ces deux pseudopolymorphes est la dispersion des longueurs de liaisons ( $\Delta_{\text{Sm-O}}$ ). Elle est légèrement plus élevée dans le composé [SmCu(3,5-pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>]<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O (**Ic**) ( $\Delta_{\text{Sm-O}} = 0.22$  Å) comparé à son pseudopolymorphe ( $\Delta_{\text{Sm-O}} = 0.16$  Å). Cela peut probablement s'expliquer par la différence de mode de coordination du ligand de base 3,5-pdc<sup>2-</sup> dans les deux structures. Dans la première on a deux modes de coordination A (bidentate chélatant) et B (monodentate pontant) alors que pour la seconde on a qu'un seul mode de coordination qui est monodentate pontant. Les distances les plus courtes font intervenir les oxygènes pontant des groupements monodentates. Les distances moyennes Sm-O<sub>oxa</sub> et Sm-O<sub>aqua</sub> sont très proches dans les deux structures (2,47 et 2,46 Å, respectivement) contre 2,45 et 2,46 Å. Les distances moyennes Sm-O<sub>pdc</sub> sont de 2,48 et 2,43 Å respectivement. La comparaison des distances Sm—O pour chacun des trois cations métalliques est donnée dans le Tableau V-15.

**Tableau V-15:** La comparaison des distances moyennes (Å) et angles dièdres (°) dans les polyèdres de coordination des trois composés

| <b>Composés</b><br><b>Polyèdres</b>           | Pseudopolymorphe ( <b>Ic</b> ) | Pseudopolymorphe ( <b>IIa</b> ) | (publié) [18] |
|---|--------------------------------|---------------------------------|---------------|
| Distances moyennes totales                    | 2,45 Å                         | 2,43 Å                          | 2,43 Å        |
| Distances moyennes Sm-O <sub>pdc</sub>        | 2,48 Å                         | 2,43 Å                          | 2,36 Å        |
| Distances moyennes Sm-O <sub>oxa</sub>        | 2,45 Å                         | 2,45 Å                          | 2,44 Å        |
| Distances moyennes Sm-O <sub>aqua</sub>       | 2,47 Å                         | 2,46 Å                          | 2,44 Å        |
| Dispersion de liaisons $\Delta_{\text{Sm-O}}$ | 0,22 Å                         | 0,16 Å                          | 0,17 Å        |
| Angle dièdre $\tau$                           | 7, 7°                          | 4,3°                            | 3,9°          |

La géométrie du polyèdre de coordination de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est un octaèdre allongé le long de l'axe  $\vec{c}$  comme celui du pseudopolymorphe (**Ic**). Il est formé de quatre atomes d'oxygène O3w, O4w, O5w et O6w provenant des molécules d'eau de coordination et deux atomes d'azote N1 et N2 provenant de deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> cristallographiquement indépendants. Les atomes O5w, N1, O6w et N2 sont en position équatoriale et les deux atomes O3w et O6w en position apicale. Les distances moyennes Cu—O et Cu—N dans l'octaèdre sont respectivement : 2,017(3) Å et 2,032(3) Å et sont comparables à celles trouvées pour le pseudopolymorphe (**Ic**). Tout comme dans l'octaèdre de ce dernier, la valeur moyenne de liaison Cu—O axiales (2,312(3) Å) est plus grande que celle des liaisons équatoriales (2,038(3) Å) du fait de l'effet Jahn-Teller. Toutefois, on note une dispersion des longueurs de liaisons différente dans les octaèdres des deux pseudopolymorphes ( $\Delta_{\text{Co-O}} = 0.34$  contre 0.51 Å pour (**Ic**)). Enfin, les angles de liaison O—Cu—O et O—Cu—N sont compris respectivement entre 83,57 (2) – 177.03 (2)° et 85,87 (2) – 92.90(2)° et l'angle N1—Cu—N2 est égal à 177.80(2) (Tableau V-17).

**Tableau V-16:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**IIa**)

|                          |            |  |            |
|--------------------------|------------|--|------------|
| O7w—Sm1—O7 <sup>i</sup>  | 72.71 (2)  | O3—Sm1—O10 <sup>iii</sup>                | 143.50 (2) |
| O7w—Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 147.76 (2) | O3—Sm1—O6 <sup>iv</sup>                  | 79.06 (2)  |
| O8w—Sm1—O7 <sup>i</sup>  | 144.37 (2) | O2 <sup>ii</sup> —Sm1—O7 <sup>i</sup>    | 124.81 (2) |
| O8w—Sm1—O7w              | 108.61 (2) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O7 <sup>i</sup>  | 74.04 (2)  |
| O8w—Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 73.62 (2)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O7w              | 72.53 (2)  |
| O1—Sm1—O7 <sup>i</sup>   | 73.86 (2)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O8w              | 72.75 (2)  |
| O1—Sm1—O7w               | 143.76 (2) | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O1               | 85.21 (2)  |
| O1—Sm1—O8w               | 90.82 (2)  | O10 <sup>iii</sup> —Sm1—O2 <sup>ii</sup> | 134.98 (2) |
| O1—Sm1—O2 <sup>ii</sup>  | 66.24 (2)  | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O7 <sup>i</sup>    | 136.72 (2) |
| O3—Sm1—O7 <sup>i</sup>   | 72.05 (2)  | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O7w                | 73.21 (2)  |
| O3—Sm1—O7w               | 84.79 (2)  | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O8w                | 72.70 (2)  |
| O3—Sm1—O8w               | 143.05 (2) | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O1                 | 142.93 (2) |
| O3—Sm1—O1                | 97.91 (2)  | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O2 <sup>ii</sup>   | 77.18 (2)  |
| O3—Sm1—O2 <sup>ii</sup>  | 77.30 (2)  | O6 <sup>iv</sup> —Sm1—O10 <sup>iii</sup> | 119.09 (2) |

Codes de symétrie (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ .

**Tableau V-17:** Angles de liaison (°) du composé (**IIa**) avec leur déviation standard

|             |            |            |           |
|-------------|------------|------------|-----------|
| O6w—Cu1—O4w | 83,57 (2)  | O5w—Cu1—N2 | 89,6 (2)  |
| O6w—Cu1—O3w | 88,36 (2)  | O5w—Cu1—N1 | 88,7 (2)  |
| O6w—Cu1—N2  | 92,6 (2)   | N2—Cu1—O4w | 85,87 (2) |
| O6w—Cu1—N1  | 89,05 (2)  | N2—Cu1—O3w | 91,91 (2) |
| O4w—Cu1—O3w | 171,52 (2) | N2—Cu1—N1  | 177,8 (2) |
| O5W—Cu1—O6W | 177,03 (2) | N1—Cu1—O4W | 92,9 (2)  |
| O5W—Cu1—O4W | 94,5 (2)   | N1—Cu1—O3W | 89,6 (2)  |
| O5W—Cu1—O3W | 93,6 (2)   |            |           |

Les deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> cristallographiquement indépendants de l'unité asymétrique adoptent le même mode de coordination avec des groupements carboxylates coordonnant les cations métalliques de manière monodentate pontant (Fig. V-11). Cependant, bien qu'ils aient un même mode de coordination, leur conformation est différente. Si le mode que nous avons désigné comme étant le mode A pour lequel l'azote pyridinique coordine un ion Cu<sup>2+</sup> et chacun des groupements carboxylates coordine un ion trivalent Sm<sup>3+</sup> donnant le mode de coordination  $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^0:\eta^1:\eta^0:\eta^1$  *cis/cis* est bien observé ici, en revanche, dans le mode B les cations métalliques bien que coordonnés de la même façon adoptent le mode de coordination :  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^0:\eta^0:\eta^0$  *cis/trans*. L'oxalate comme d'habitude adopte son mode de coordination le plus stable qui est le bis-bidentate chélatant  $\mu_2\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ .

Les angles dièdres entre le plan pyridinique (N2, C7, C3, C4, C5, C6) et les plans des groupements carboxylates qui lui sont attachés (C8, O5, O6) et (C2, O3, O4) sont respectivement de 4,3 et 33,5°. De mêmes types d'attraction ont été observés dans le composé à base du Dy<sup>3+</sup> obtenu par la méthode hydrothermale avec des angles dièdres d'ordre 7,1 et 25,7° entre les groupements carboxylates et le plan pyridinique.

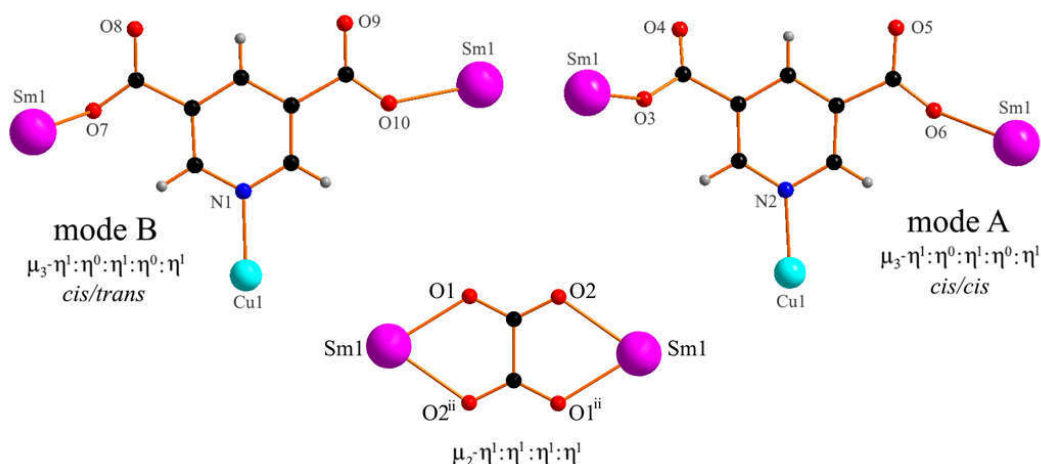


Figure V-11: Représentation des différents modes de coordination du ligand 3,5-*pdc*<sup>2-</sup> et du ligand *oxa*<sup>2-</sup>.

Tous les atomes d'oxygènes des groupements carboxylates non coordonnés sont engagés dans des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau (Tableau V-18). L'angle dièdre entre le plan du groupement carboxylate (*C2*, *O3*, *O4*) et le plan pyridinique est plus grand que son équivalent (*C8*, *O5*, *O6*), cela peut s'expliquer par le nombre de liaisons hydrogène de l'oxygène *O4*, moins important que celui de l'atome *O5*. Ainsi, l'oxygène *O4* est n'est engagé que dans deux interactions hydrogène (*O5w*<sup>iv</sup>—*H5wb*⋯*O4* et *O8w*<sup>x</sup>—*H8wa*⋯*O4*). alors que l'oxygène *O5* est engagé dans trois interactions hydrogène (*O1w*<sup>i</sup>—*H1wb*⋯*O5*, *O3w*<sup>iv</sup>—*H3wb*⋯*O5* et *O7w*<sup>vii</sup>—*H7wb*⋯). La conformation *cis/cis* de ces deux groupements carboxylates par rapport au plan pyridinique est le plus souvent due aux forces d'attraction électrostatiques entre les atomes d'oxygène des carboxylates et d'hydrogène des molécules d'eau [21,22]. Finalement, les plans des deux groupements carboxylates forment un angle dièdre de :  $\tau = 35,9^\circ$  (voir Figure V-12).

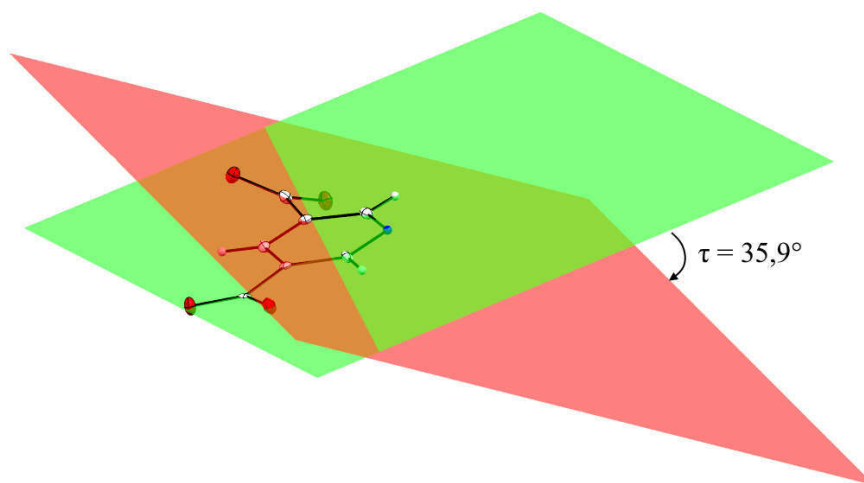


Figure V-12: Angle dièdre ente les groupements carboxylates (*C2*, *O3*, *O4*) et (*C8*, *O5*, *O6*)

Les plans des groupements carboxylates ( $C11, O7, O8$ ) et ( $C14, O9, O10$ ) quant à eux font des angles dièdres ( $11,2$  et  $12,2^\circ$ , respectivement) pratiquement identiques avec le plan pyridinique ( $N1, C9, C10, C12, C13, C15$ ). Ces types d'attraction ( $18,3$  et  $19,9^\circ$ ) sont observées entre les groupements carboxylates et les molécules d'eau pour le composé  $[\text{Sm}_2(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})(\text{H}_2\text{O})_4]2\text{H}_2\text{O}$  [18]. La conformation twistée *cis/trans* des deux groupements carboxylates est également là encore induite par les liaisons hydrogène (attractive). Chacun des atomes d'oxygène libres ( $O8$  et  $O9$ ) des deux groupements ne forme qu'une seule liaison hydrogène ( $\text{O}3\text{w}^\vee\text{---H}3\text{wa}\cdots\text{O}8$  et  $\text{O}5\text{w}^\vee\text{---H}5\text{wa}\cdots\text{O}9$ ). L'angle dièdre entre les plans des deux groupements carboxylates vaut :  $\tau = 7,4^\circ$  (voir Figure V-13).

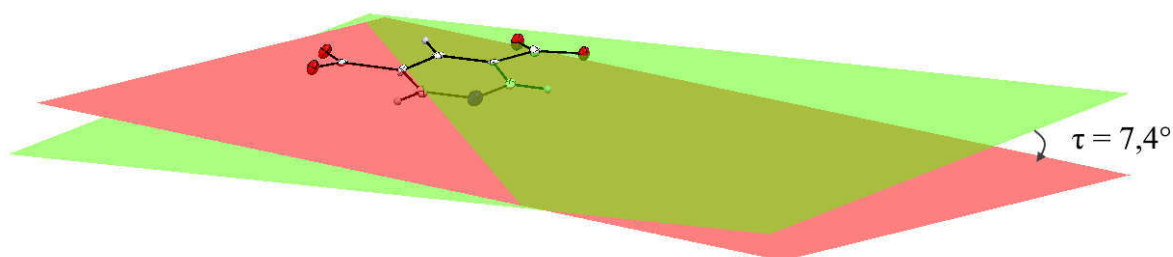


Figure V-13: Angle dièdre ente les groupements carboxylates ( $C11, O7, O8$ ) et ( $C14, O9, O10$ )

Ces deux ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  cristallographiquement indépendants avec le même mode de coordination connectent les ions  $\text{Sm}^{3+}$  pour former des chaînes  $[\text{Sm}_2(3,5\text{-pdc}^{2-})_2]_\infty$  sensiblement parallèles au plan  $(\vec{a}, \vec{c})$ . Ces chaînes sont à leur tour pontées entre elles au niveau des ions  $\text{Sm}^{3+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  respectivement par l'oxalate et les atomes d'azote  $N1$  et  $N2$  pour donner des couches bidimensionnelles infinies. La Figure V-14 schématise de telles couches. Les couches bidimensionnelles sont ensuite reliées en une structure tridimensionnelle par pontage des anions oxalates (Fig.V-15). Par souci de clarté, les molécules d'eau de cristallisation ( $\text{O}1\text{w}$  et  $\text{O}2\text{w}$ ) ont été omises sur les figures V-14 et V-15.

**Tableau V-18:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**IIa**)

| $D-H\cdots A$                   | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O1w <sup>i</sup> —H1wb···O5     | 0,85      | 2,47            | 3,236 (8)       | 150               |
| O1w <sup>i</sup> —H1wb···O6     | 0,85      | 2,59            | 3,372 (7)       | 153               |
| O1w <sup>ii</sup> —H1wa···O7    | 0,85      | 2,33            | 3,150 (8)       | 161               |
| O2w <sup>iii</sup> —H2wa···O1w  | 0,85      | 2,26            | 2,935 (9)       | 136               |
| O2w—H2wa···O1w                  | 0,85      | 2,11            | 2,825 (8)       | 141               |
| O3w <sup>iv</sup> —H3wb···O5    | 0,86      | 2,01            | 2,766 (7)       | 146               |
| O3w <sup>v</sup> —H3wa···O8     | 0,86      | 2,08            | 2,779 (7)       | 138               |
| O4w <sup>vi</sup> —H4wb···O1    | 0,87      | 2,47            | 3,041 (7)       | 123               |
| O4w <sup>vi</sup> —H4wb···O2    | 0,87      | 2,01            | 2,880 (7)       | 173               |
| O5w <sup>iv</sup> —H5wb···O4    | 0,86      | 2,10            | 2,673 (7)       | 124               |
| O5w <sup>v</sup> —H5wa···O9     | 0,86      | 2,07            | 2,643 (7)       | 124               |
| O6w—H6wb···O2w                  | 0,86      | 1,81            | 2,644 (7)       | 161               |
| O7w <sup>vii</sup> —H7wb···O5   | 0,86      | 2,41            | 3,133 (7)       | 142               |
| O7w <sup>viii</sup> —H7wa···O1w | 0,86      | 2,45            | 3,170 (8)       | 141               |
| O7w—H7wa···O2w                  | 0,86      | 2,37            | 2,878 (8)       | 118               |
| O8w <sup>ix</sup> —H8wb···O7    | 0,89      | 2,24            | 3,080 (7)       | 157               |
| O8w <sup>x</sup> —H8wa···O4     | 0,89      | 1,99            | 2,860 (7)       | 168               |

Codes de symétrie: (i)  $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (iii)  $-x+3/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (iv)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (v)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$ ; (ix)  $x+1, y-1, z$ ; (x)  $x, y-1, z$ .

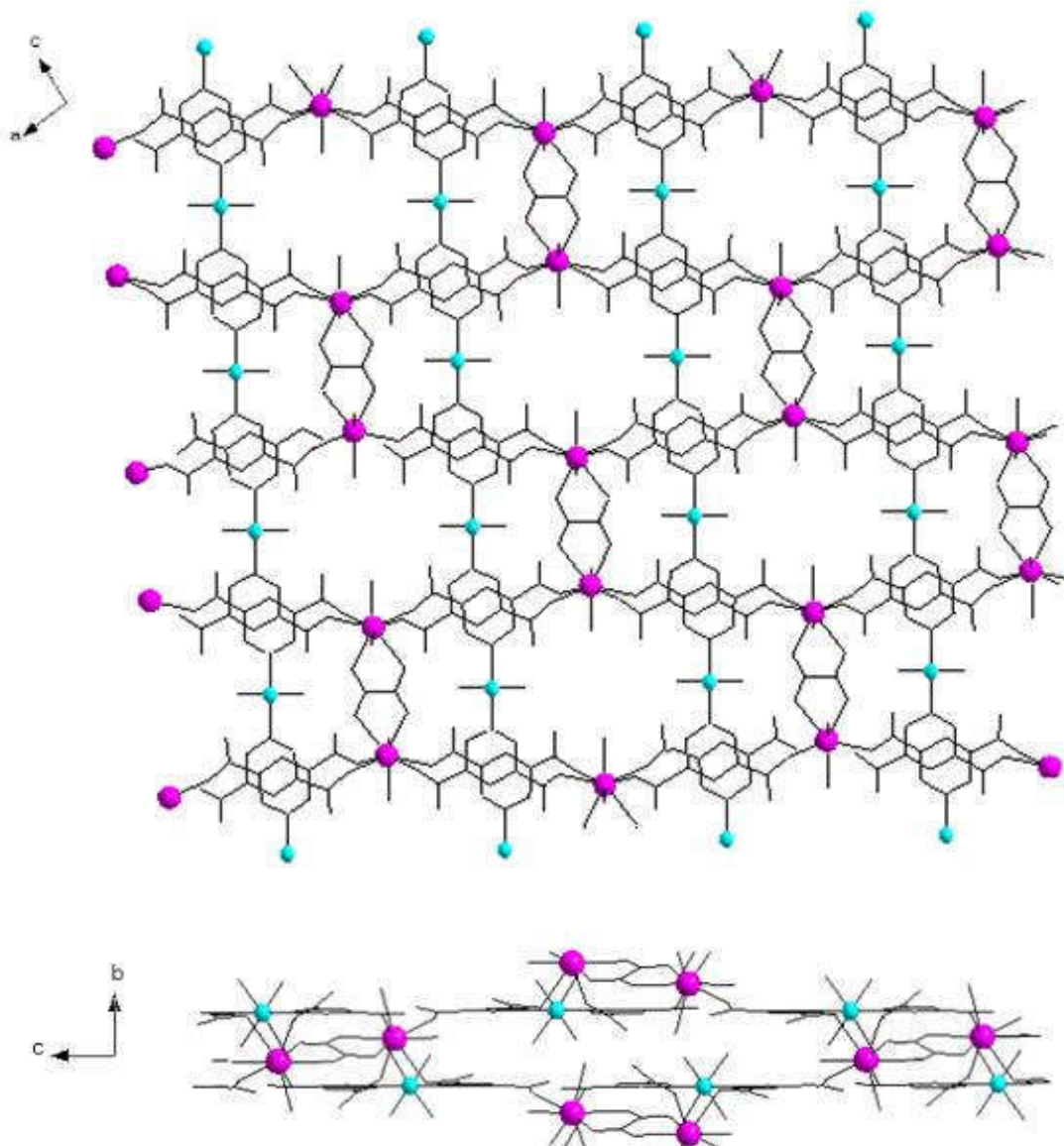


Figure V-14: Projection sur les plans  $(\vec{a}, \vec{c})$  et  $(\vec{b}, \vec{c})$  d'une couche 2D

Quatre différents types d'interactions aromatiques  $\pi$ - $\pi$  deux à deux réparties en fonction des deux ligands 3,5-pdc<sup>2-</sup> cristallographiquement indépendants peuvent être observées dans cette structure. Le cycle pyridinique (N2, C7, C3, C4, C5, C6) du ligand 3,5-pdc<sup>2-</sup> à conformation *cis/cis* est en interaction  $\pi$ - $\pi$  parallèle et décalé de 1,163 Å avec le cycle (N2, C7, C3, C4, C5, C6) de l'unité asymétrique voisine (1-x, 1-y, 1-z), à une distance centroïde-centroïde égale à 3,542 Å. Ce même cycle est aussi en interaction  $\pi$ - $\pi$  parallèle et décalé de 1,162 Å avec le cycle (N2, C7, C3, C4, C5, C6) d'une autre unité asymétrique voisine (1-x, 2-y, 1-z), caractérisée par une distance centroïde-centroïde égale à 3,447 Å.



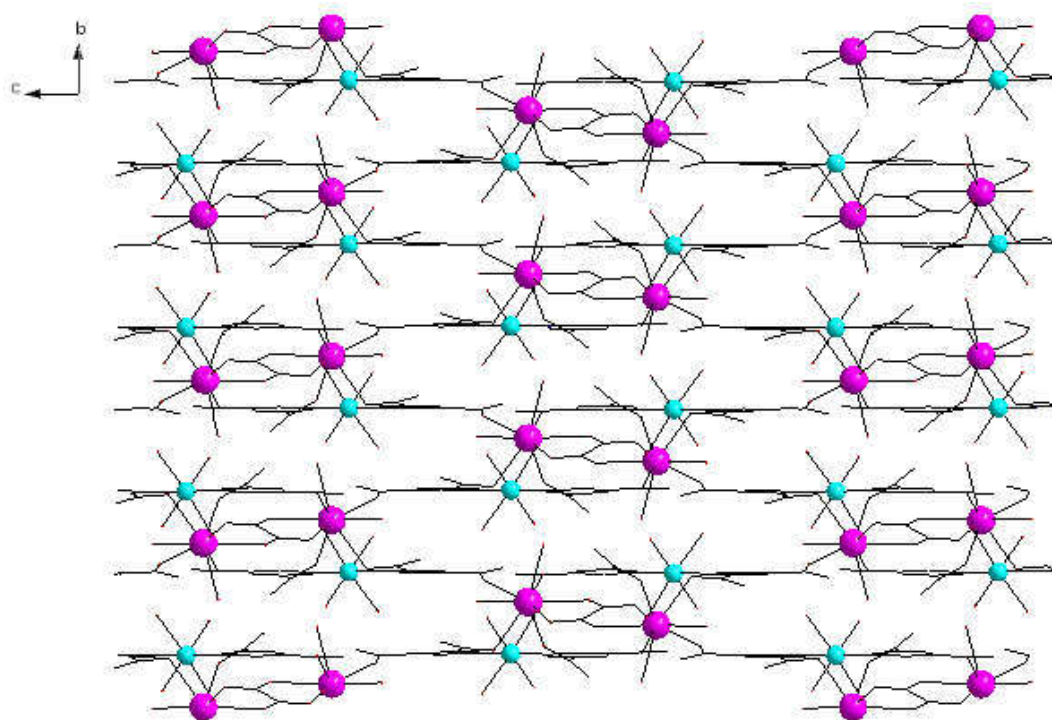


Figure V-15: Projection de la structure sur les plans  $(\vec{a}, \vec{b})$

Le cycle pyridinique ( $N1, C9, C10, C12, C13, C15$ ) du second ligand  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  à conformation *cis/trans* est lui aussi en interaction aromatique  $\pi\text{-}\pi$  parallèle et décalé de  $1,402 \text{ \AA}$  avec le cycle ( $N1, C9, C10, C12, C13, C15$ ) d'une unité asymétrique voisine ( $1/2-x, -1/2-y, 3/2-z$ ) à une distance centroïde-centroïde égale à  $3,597 \text{ \AA}$ . Les deux cycles font un angle dièdre de  $3,8^\circ$ . Le cycle ( $N1, C9, C10, C12, C13, C15$ ) est également en interaction  $\pi\text{-}\pi$  parallèle et décalé de  $1,456 \text{ \AA}$  avec le cycle ( $N1, C9, C10, C12, C13, C15$ ) d'une unité asymétrique voisine ( $1/2-x, 1/2-y, 3/2-z$ ) caractérisée par une distance centroïde-centroïde égale à  $3,597 \text{ \AA}$ . L'angle dièdre entre les plans moyens des deux cycles est égal à  $3,8^\circ$ . Toutes ces interactions aromatiques  $\pi\text{-}\pi$  viennent ainsi contribuer à la stabilité de la structure cristalline.

Ce composé est un polymère de coordination hétérométallique 3D car nous avons une extension des liaisons de coordination dans les trois directions de l'espace, renforcées par la présence d'interactions supramoléculaires pour stabiliser davantage le réseau 3D.

Les composés (**Ic**) et (**IIa**) sont pseudopolymorphes ou peuvent être considérés comme des isomères supramoléculaires [23–26]. Tous deux ont été synthétisés par diffusion lente en milieu gel d'agar-agar à température ambiante dans des tubes à essai. Il est connu que la réaction des premiers cations trivalents de la série des lanthanides avec des ligands carboxylates en milieu gel conduit souvent à des polymères de coordination qui ne peuvent être obtenus par des méthodes hydrothermales [27], ce qui indique que la cristallisation par la méthode de diffusion lente en milieu gel est une voie recommandée pour obtenir de nouvelles formes cristallines. Ces deux pseudopolymorphes sont construits à partir des mêmes ions métalliques et des mêmes ligands organiques mais cristallisent dans des groupes d'espace différents avec des paramètres de maille différents. L'unité asymétrique de chacun d'eux contient un ion  $\text{Sm}^{3+}$  et un ion  $\text{Cu}^{2+}$ , deux ligands  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  cristallographiquement indépendants, une moitié d'oxalate, deux molécules d'eau de cristallisation mais quatre molécules d'eau de coordination dans le premier et deux dans le second. La première différence du point de vue structural est donc le nombre de coordination favorisé par l'ion  $\text{Sm}^{3+}$  (CN = 9 pour **Ic** et CN = 8 pour **IIa**). En règle générale, les ions lanthanides de numéro atomique inférieur au gadolinium préfèrent un nombre de coordination élevé (CN = 9) comparé à ceux qui viennent après lui. C'est le phénomène «gadolinium break» [15,16,28] qui est le plus souvent expliqué par un encombrement stérique due à la contraction lanthanidique. A cause de ce phénomène, il est généralement admis que pour un même ligand, le changement du nombre de coordination n'est observé qu'au niveau de l'ion gadolinium  $\text{Gd}^{3+}$ . Toutefois il a aussi été observé que ce changement pouvait se produire au niveau des ions europium  $\text{Eu}^{3+}$  et samarium  $\text{Sm}^{3+}$  [19]. Les distances moyennes Sm-O (2,447 et 2,426 Å) dans les polyèdres de coordination des deux pseudopolymorphes sont très proches mais la dispersion les démarque ( $\Delta_{\text{Sm-O}}$  de 0,22 et 0,16 Å, respectivement). Pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$ , on observe des environnements de coordination identiques. Les octaèdres sont déformés à cause de l'effet Jahn-Teller. Le ligand  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  adopte des modes de coordination différents et cela conduit à des empilements polymériques spécifiques dans les deux structures. Bien qu'il y ait présence d'interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène, interactions aromatiques  $\pi\text{-}\pi$ ) dans les deux composés, le pseudopolymorphe (**Ic**) est un polymère de coordination hétérométallique  $4f\text{-}3d$  unidimensionnel alors que le second (**IIa**) est un polymère de coordination hétérométallique  $4f\text{-}3d$  tridimensionnel. En termes de densité, le pseudopolymorphe (**Ic**) est relativement moins dense que le pseudopolymorphe (**IIa**) ( $D_{\text{Ic}} = 2.103$  et  $D_{\text{IIa}} = 2.212$ , respectivement). En se basant premièrement sur le fait que le pseudopolymorphe (**Ic**) appartient déjà à une famille de composés isostructuraux allant du praséodyme au gadolinium, et deuxièmement qu'il existe dans la même famille un autre

composé similaire a (**If**) mais à base de samarium et de cobalt cristallisant dans le même groupe d'espace et ayant de plus le même nombre de coordination, nous pouvons dire que le pseudopolymorphe (**IIa**) octacoordiné est probablement moins stable que le pseudopolymorphe (**Ic**) nonacoordiné.

### V.3. MOFs [Dy(III)Ni(II)<sub>0.5</sub>(3,5-Pdc)<sub>0.5</sub>(Oxa)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>]<sub>6,5</sub>(H<sub>2</sub>O)

#### a) Détermination et affinement de la structure

Un cristal parfaitement transparent de ce dernier composé a été choisi au microscope polarisant pour notre étude structurale. Il se présente sous forme d'un prisme régulier de dimension 0,43 × 0,35 × 0,21 mm. La collecte a été réalisée à une température de 100K à l'aide du diffractomètre SuperNova de Rigaku équipé d'un détecteur de type KM4CCD/SAPHIRE (radiation Mo K $\alpha$ , monochromateur à lame de graphite). 92179 réflexions ont été enregistrées, corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et d'absorption en utilisant dans un premier temps une méthode empirique. A la fin du traitement des données une correction d'absorption en utilisant la forme du cristal a été faite à cause du coefficient d'absorption élevé du matériaux ( $\mu = 4,290 \text{ mm}^{-1}$ ). L'analyse des absences systématiques révèle une condition d'extinction  $0k0$ ,  $k = 2n$  conduisant à deux groupes spatiaux possibles. Un groupe  $P2_1$  (non centrosymétrique) et un groupe  $P2_1/m$  (centrosymétrique). Les calculs ont été effectués dans un premier temps pour le groupe d'espace chiral  $P2_1$  mais le paramètre de Flack égal à 0,5 indique que la structure n'est pas non centrosymétrique. Les calculs ont permis d'abaisser le facteur de reliabilité  $RI$  pour les 23591 réflexions  $hkl$  retenues jusqu'à la valeur 0,066. Bien que la valeur de  $RI$  soit faible, nous avons d'une part notée de fortes valeurs du facteur d'agitation thermique anisotropique de certains atomes d'oxygène des molécules d'eau de cristallisation et d'autre part on trouve un pic de densité électronique très important (6,96 e  $\text{\AA}^{-3}$ ) autour de l'atome Ow9. Les calculs ont alors été repris dans le cas du groupe d'espace  $P2_1/m$ . Bien que ce dernier soit un groupe d'espace rare (parce qu'un miroir plan n'est pas efficient pour un empilement moléculaire), il a été quand même essayé car le composé peut contenir un miroir. En résolvant la structure dans le groupe d'espace centrosymétrique  $P2_1/m$ , une structure similaire à la précédente est obtenue. Cependant, non seulement il y a du désordre au niveau des molécules d'eau, mais aussi on note toujours l'apparition de fortes densités résiduelles (pic d'intensité 4,12 e  $\text{\AA}^{-3}$ ) non situées à proximité des cations métalliques et, par conséquent, l'affinement ne converge pas de manière satisfaisante. Des corrections d'absorption basées sur la forme du monocristal (coefficient d'absorption  $\mu = 4,29 \text{ mm}^{-1}$ ) sont alors effectuées en utilisant une intégration gaussienne. Cette dernière opération n'a modifié ni les positions atomiques ni les valeurs des coefficients de

réliabilité mais la consistance des paramètres de vibration thermique a en revanche été grandement améliorée. En raison du désordre observé dans les séries de Fourier sur les atomes d'oxygène de molécules d'eau de cristallisation, l'affinement de leurs coordonnées a été effectué en utilisant des occupation partielles (50%). Plusieurs cycles d'affinement dans ce groupe  $P2_1/m$  ont été par la suite entrepris à l'aide d'une méthode de moindres carrés et ont permis d'abaisser le facteur de réliabilité jusqu'à la valeur  $R = 0.073$  pour les 13733 réflexions retenues ( $I > 2\sigma(I)$ ). Nous avons donc retenu le groupe  $P2_1/m$  vue qu'on se retrouve avec des valeurs du facteur d'agitation thermique anisotropique raisonnables et une hauteur de pic de densité résiduelle moins importante. L'ensemble des caractéristiques cristallographiques sont résumées dans le Tableau V-19. Les valeurs des coordonnées et des facteurs d'agitation thermique anisotrope des différents atomes sont présentées en annexe 4.

**Tableau V-19:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du MOF

**1-Données cristallographiques**

|  |  |
|--|--|
| Formule chimique                             | $C_{13}H_{17}NiNO_{23}Dy_2 \cdot 13(H_2O)$ |
| Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )     | 1172,69                                    |
| Système cristallin                           | Monoclinique                               |
| Groupe spatial                               | $P2_1/m$                                   |
| $a, b, c$ (Å)                                | 8,6041 (3); 23,7020 (7); 10,1650 (3)       |
| $\beta$ (°)                                  | 105,855 (3)                                |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                        | 1994,13 (11)                               |
| Z  | 2  |
| $\rho_{calc}$ ( $g/cm^3$ )                   | 1,984                                      |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ ) | 4,290                                      |
| Morphologie                                  | Prisme régulier                            |
| Dimension (mm)                               | $0,43 \times 0,35 \times 0,21$             |

**2-Conditions d'enregistrement**

|   |                          |
|---|--------------------------|
| Diffractomètre                                  | SuperNova, Dual, Atlas   |
| Radiation                                       | MoK $\alpha$ (0,71073 Å) |
| Température (K)                                 | 100                      |
| Distance cristal-détecteur (mm)                 | 53,0                     |
| Temps d'exposition (sec/°)                      | 120-300                  |
| Mode de balayage                                | Omega scan               |
| Angle de Bragg maximum (°)                      | 21,10                    |
| $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> ) | 1,007                    |
| Correction d'absorption                         | Intégration gaussienne   |
| Facteurs de transmission $T_{min} / T_{max}$    | 0,721; 1,000             |
| Nombre de réflexions enregistrées               | 92179                    |

|  |                              |
|--|------------------------------|
| Nombre de réflexions indépendantes   | 17203                        |
| Facteur d'accord interne $R_{\text{int}}$  | 0,068                        |
| <b>3-Conditions d'affinement (groupe <math>P2_1/m</math>)</b>  |                              |
| Facteurs de réliabilité $RI[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR2(F^2)$ , $S$  | 0,073; 0,185; 1,35           |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 17203                        |
| Nombre de réflexions retenues  | 13733 $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ |
| Nombre de variables affinées   | 292                          |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 4,21; -1,94                  |
| <b>4-Conditions d'affinement (groupe <math>P2_1</math>)</b>  |                              |
| Facteurs de réliabilité $RI[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR2(F^2)$ , $S$  | 0,066; 0,182; 1,12           |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 31338                        |
| Nombre de réflexions retenues  | 23591 $[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ |
| Nombre de variables affinées   | 495                          |
| Paramètre de Flack   | 0,5                          |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 6,96; -4,39                  |

### **b) Description de la structure**

Ce polymère de coordination à charpente ouverte cristallise dans le système monoclinique, groupe d'espace  $P2_1/m$  avec les paramètres de maille  $a = 8,6041(3)\text{\AA}$ ;  $b = 23,7020(7)\text{\AA}$ ;  $c = 10,1650(3)\text{\AA}$  et  $\beta = 105,855(3)^\circ$  et  $Z = 2$ . La représentation de l'unité asymétrique (Fig.V-16) met en évidence que la structure cristalline de ce composé est constituée d'un ion  $\text{Dy}^{3+}$ , d'une moitié de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , d'une moitié du ligand  $3,5\text{-}pdc^{2-}$ , de trois moitiés du ligand oxalate, de trois molécules d'eau de coordination et demie (une autour du  $\text{Dy}^{3+}$  et le reste autour du  $\text{Ni}^{2+}$ ) et enfin de six molécules d'eau de cristallisation et demie. Cinq atomes se retrouvent alors sur le plan miroir, les atomes C3 et N1 provenant du ligand  $3,5\text{-}pdc^{2-}$ , les oxygènes O2w et O6w des molécules d'eau et enfin le cation métallique  $\text{Ni}^{2+}$ .

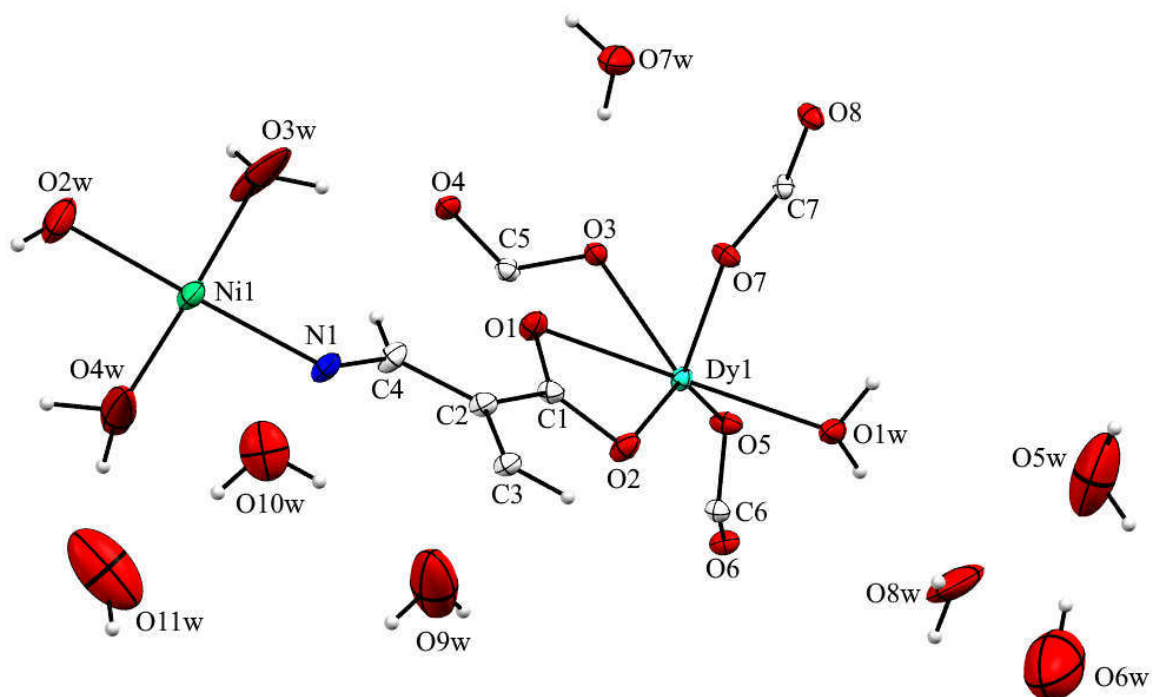


Figure V-16: Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes thermiques sont représentées à 50% de probabilité (programme Mercury).

Le  $Dy^{3+}$  est nonacoordiné par deux atomes d'oxygène (O1, O2) provenant d'un seul ligand 3,5-*pd*<sup>2-</sup>, six atomes d'oxygènes (O3, O4<sup>i</sup>, O5, O6<sup>ii</sup>, O7, O8<sup>iii</sup>) de trois ligands oxalates cristallographiquement indépendants et d'une molécule d'eau de coordination (O1w). Le polyèdre ainsi formé peut être assimilé à un antiprisme carré monocappé. Bien que la coordination huit soit la plus fréquente pour les lanthanides à faible rayon ionique, le  $Dy^{3+}$  est souvent rencontré avec une coordination neuf dans des composés à base de pyridinecarboxylates [29,30]. Les atomes qui forment les deux plans carrés de l'antiprisme sont respectivement O4w, O5, O6<sup>ii</sup>, O8<sup>iii</sup> et O2, O3, O4<sup>i</sup>, O7. L'angle dièdre formé entre ces deux plans est de  $\tau = 3,8^\circ$ .

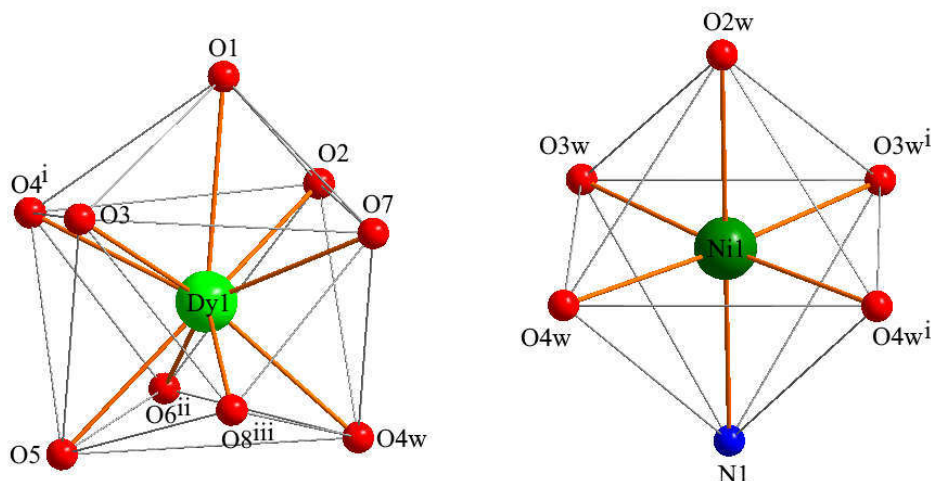


Figure V-17: Polyèdres de coordination des cations métalliques Dy<sup>3+</sup> et Ni<sup>2+</sup>

**Tableau V-20:** Distances interatomiques (Å) autour du Dy<sup>3+</sup>

|                       |           |         |           |
|-----------------------|-----------|---------|-----------|
| Dy1—O4 <sup>i</sup>   | 2,414 (3) | Dy1—O5  | 2,367 (3) |
| Dy1—O6 <sup>ii</sup>  | 2,427 (3) | Dy1—O3  | 2,385 (3) |
| Dy1—O7                | 2,403 (3) | Dy1—O1w | 2,334 (3) |
| Dy1—O8 <sup>iii</sup> | 2,414 (3) | Dy1—O2  | 2,421 (3) |
| Dy1—O1                | 2,540 (3) |         |           |

Codes de symétrie: (i)  $-x, -y, -z+2$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (iii)  $-x, -y, -z+1$ .

**Tableau V-21:** Distances interatomiques (Å) autour du Ni<sup>2+</sup>

|         |           |                      |           |
|---------|-----------|----------------------|-----------|
| Ni1—N1  | 2,081 (5) | Ni1—O3w <sup>i</sup> | 1,982 (7) |
| Ni1—O2w | 2,062 (7) | Ni1—O4w <sup>i</sup> | 1,973 (1) |
| Ni1—O3w | 1,982 (7) | Ni1—O4w              | 1,973 (1) |

Code de Symétrie: (i)  $x, -y+1/2, z$ .

Les distances Dy—O comprises entre 2,334 (3) et 2,540 (3) Å (distance moyenne de 2,4(2) Å) sont comparables à celles rapportées dans la littérature pour le composé [Dy<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>(2,3-pdc)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>10</sub>]8H<sub>2</sub>O [31].

**Tableau V-22:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du MOFs

|   |            |                           |            |
|---|------------|---------------------------|------------|
| O4 <sup>i</sup> —Dy1—O6 <sup>ii</sup>   | 69,84 (1)  | O5—Dy1—O1                 | 141,00 (1) |
| O4 <sup>i</sup> —Dy1—O1                 | 68,54 (1)  | O5—Dy1—O3                 | 80,49 (1)  |
| O4 <sup>i</sup> —Dy1—O2                 | 86,68 (1)  | O5—Dy1—O2                 | 142,46 (1) |
| O6 <sup>ii</sup> —Dy1—O1                | 112,66 (1) | O3—Dy1—O4 <sup>i</sup>    | 68,02 (1)  |
| O7—Dy1—O4 <sup>i</sup>                  | 135,88 (1) | O3—Dy1—O6 <sup>ii</sup>   | 131,93 (1) |
| O7—Dy1—O6 <sup>ii</sup>                 | 139,69 (1) | O3—Dy1—O7                 | 87,84 (1)  |
| O7—Dy1—O8 <sup>iii</sup>                | 67,06 (1)  | O3—Dy1—O8 <sup>iii</sup>  | 70,57 (1)  |
| O7—Dy1—O1                               | 68,94 (1)  | O3—Dy1—O1                 | 71,42 (1)  |
| O7—Dy1—O2                               | 76,62 (1)  | O3—Dy1—O2                 | 123,71 (1) |
| O8 <sup>iii</sup> —Dy1—O4 <sup>i</sup>  | 130,04 (1) | O2—Dy1—O1                 | 52,41 (1)  |
| O8 <sup>iii</sup> —Dy1—O6 <sup>ii</sup> | 125,68 (1) | O1w—Dy1—O4 <sup>i</sup>   | 142,27 (1) |
| O8 <sup>iii</sup> —Dy1—O1               | 121,66 (1) | O1w—Dy1—O6 <sup>ii</sup>  | 72,53 (1)  |
| O8 <sup>iii</sup> —Dy1—O2               | 140,73 (1) | O1w—Dy1—O7                | 75,36 (1)  |
| O5—Dy1—O4 <sup>i</sup>                  | 76,21 (1)  | O1w—Dy1—O8 <sup>iii</sup> | 75,91 (1)  |
| O5—Dy1—O6 <sup>ii</sup>                 | 67,88 (1)  | O1w—Dy1—O1                | 125,94 (2) |
| O5—Dy1—O7                               | 137,47 (1) | O1w—Dy1—O5                | 92,27 (2)  |
| O5—Dy1—O8 <sup>iii</sup>                | 70,49 (1)  | O1w—Dy1—O3                | 146,25 (1) |
| O2—Dy1—O6 <sup>ii</sup>                 | 74,92 (1)  | O1w—Dy1—O2                | 81,09 (2)  |

Codes de Symétrie: (i)  $-x, -y, -z+2$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (iii)  $-x, -y, -z+1$ .

L'ion Ni<sup>2+</sup> est quant à lui situé sur un plan miroir et il est hexacoordiné par cinq atomes d'oxygène (O2w, O3w, O3w<sup>i</sup>, O4w, O4w<sup>i</sup>) provenant des molécules d'eau et un atome d'azote (N1) du ligand *3,5-pdc*<sup>2-</sup>. Les quatre atomes d'oxygène (O3w, O3w<sup>i</sup>, O4w, O4w<sup>i</sup>) des molécules d'eau et les deux atomes (O2w, N1) en position spéciale (plan miroir) sont respectivement à des distances de 1,982(7), 1,973(1), 2,062(7) et 2,081(5) Å et forment un octaèdre peu déformé (Tableau V-21). Les positions axiales de l'octaèdre sont occupées par l'atome d'oxygène O2w et l'atome d'azote N1 alors que les positions équatoriales sont occupées par les atomes d'oxygène (O3w, O3w<sup>i</sup>, O4w, O4w<sup>i</sup>) des molécules d'eau.



**Tableau V-23:** Angles de liaison autour du Ni (°) avec leur déviation standard

|                           |           |  |           |
|---------------------------|-----------|--|-----------|
| O2w—Ni1—N1                | 178,5 (3) | O4w—Ni1—O2w                            | 87,8 (3)  |
| O3w—Ni1—N1                | 88,8 (2)  | O4w <sup>i</sup> —Ni1—O2w              | 87,8 (3)  |
| O3w <sup>i</sup> —Ni1—N1  | 88,8 (2)  | O4w—Ni1—O3w                            | 176,1 (8) |
| O3w—Ni1—O2w               | 90,1 (3)  | O4w <sup>i</sup> —Ni1—O3w              | 86,3 (1)  |
| O3w <sup>i</sup> —Ni1—O2w | 90,1 (3)  | O4w—Ni1—O3w <sup>i</sup>               | 86,3 (1)  |
| O3w—Ni1—O3w <sup>i</sup>  | 90,5 (1)  | O4w <sup>i</sup> —Ni1—O3w <sup>i</sup> | 176,1 (8) |
| O4w—Ni1—N1                | 93,2 (3)  | O4w—Ni1—O4w <sup>i</sup>               | 96,9 (2)  |
| O4w <sup>i</sup> —Ni1—N1  | 93,2 (3)  |  |           |

Code de Symétrie: (i)  $x, -y+1/2, z$ .

Les angles de liaison O—Ni—O et O—Ni—N sont compris respectivement entre 87,8 (3) – 176,1 (8)° et 88,8 (2) – 178,5 (3)° (Tableau V-23). Le ligand *3,5-pdc*<sup>2-</sup> adopte un seul mode de coordination puisqu'en étant orthogonal au plan miroir, ses deux groupements carboxylates sont alors symétriques. Ainsi, l'azote pyridinique coordine l'ion Ni<sup>2+</sup> et les deux groupements carboxylates coordinent les ions Dy<sup>3+</sup> trivalents de manière bidentate chélatant. Le *3,5-pdc*<sup>2-</sup> agit alors comme un ligand pentadentate avec le mode de coordination  $\mu_3\text{-}\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1:\eta^1$ . Les trois co-ligands oxalates cristallographiquement indépendants adoptent le mode de coordination bis-bidentate chélatant habituel (Fig. V-18).

Les cations Dy<sup>3+</sup> sont coordonnés par deux ligands oxalates cristallographiquement indépendants (Oxa1 et Oxa2) et la molécule d'eau O1w pour former des chaînes mononucléaires en zig-zag selon la direction  $\vec{a}$  (Fig. V-19). Ces chaînes sont à leur tour pontées suivant la direction  $\vec{c}$  au niveau des ions Dy<sup>3+</sup> par l'oxalate Oxa3 situé à la fois sur un centre d'inversion et un axe binaire hélicoïdal pour générer des couches construites sur la base d'unités [Dy(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)]<sub>6</sub> similaires à celles des oxalates de lanthanides [32].

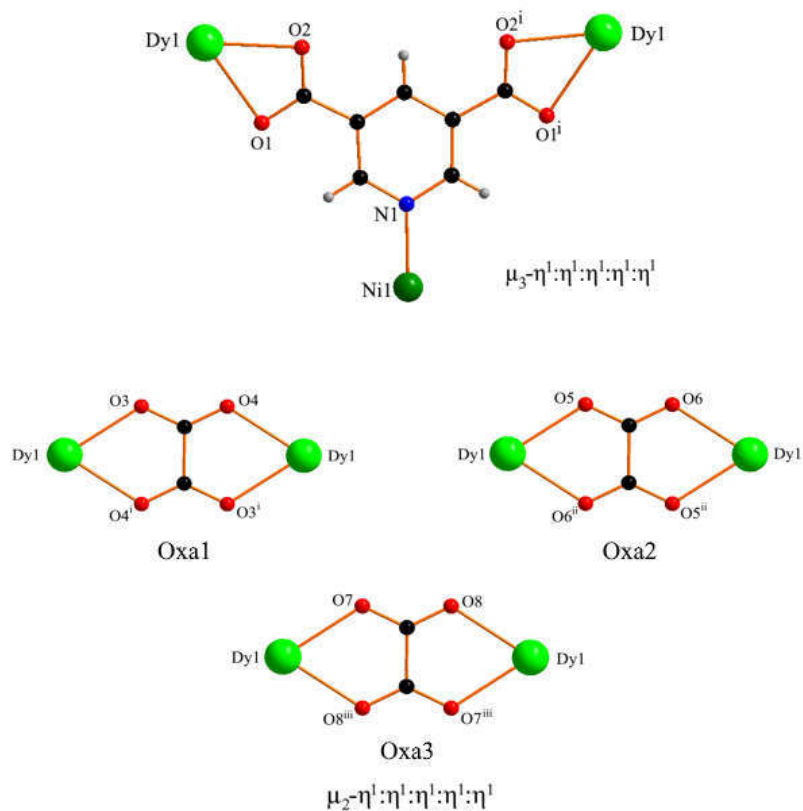


Figure V-18: Représentations des différents modes de coordination du ligand 3,5-*pdc*<sup>2-</sup> et des co-ligands *oxa*<sup>2-</sup>.

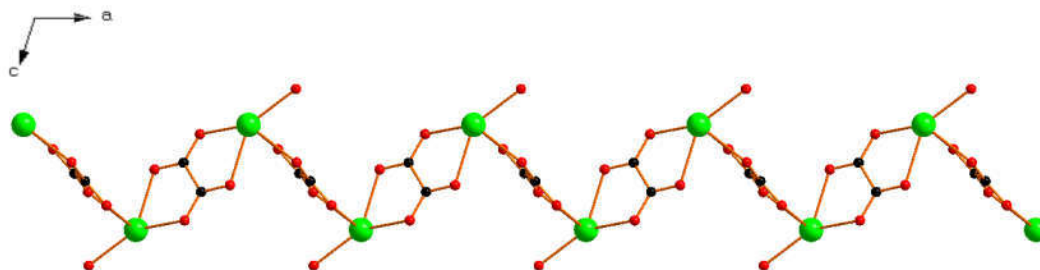


Figure V-19: Représentations de la chaîne mononucléaire se propageant suivant la direction  $\vec{a}$

Les couches ainsi générées sont constituées par une superposition de plans moléculaires en nids d'abeille et forment des canaux à section hexagonale dans lesquels sont insérées les molécules de solvant (Fig. V-20). Ces sections sont formées de six ions  $\text{Dy}^{3+}$  à leurs sommets reliés par trois anions ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) cristallographiquement indépendants (Oxa1, Oxa2 et Oxa3).

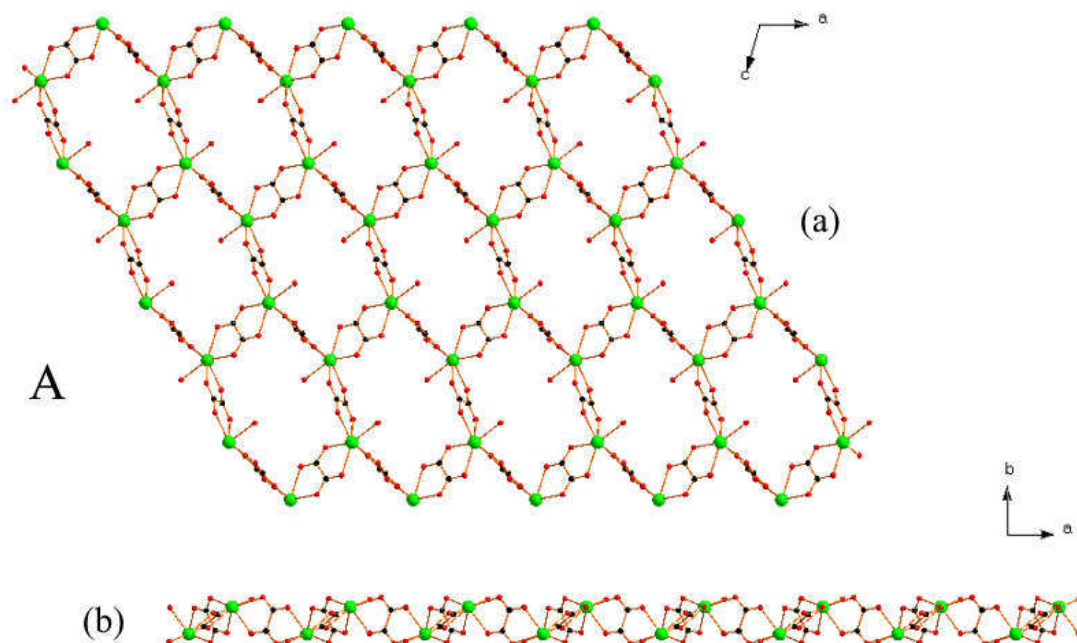


Figure V-20: (a) Projection d'une couche en forme de nids d'abeille dans le plan  $(\vec{a}, \vec{c})$  et (b) projection de la même couche dans le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$

Les couches bidimensionnelles sont par la suite interconnectées entre elles le long de l'axe  $\vec{b}$  par le ligand de base  $3,5\text{-}pdc^{2-}$  situé sur le plan miroir  $m$  pour engendrer l'architecture globale tridimensionnelle poreuse (Figure V-21). La distance entre les couches adjacentes est de 9.96 (3) Å.

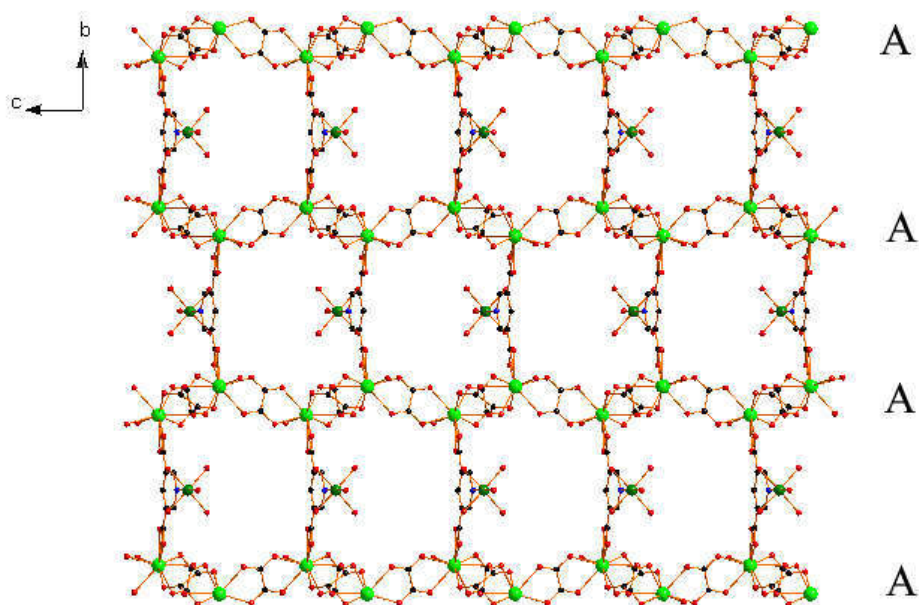


Figure V-21: Projection de la structure 3D dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  montrant le pontage des couches 2D par le ligand de base  $3,5\text{-}pdc^{2-}$

Les pores tridimensionnels interconnectés de ce composé occupent environ 43,4 % du volume de la structure avec un volume total de vide accessible au solvant égal à 865,0 Å<sup>3</sup> (programme Olex2) ce qui le classe dans la catégorie des « Metal-Organic Framework » (MOF). Les pores sont ici remplis de molécules d'eau de cristallisation désordonnées. La porosité est une propriété très intéressante des MOFs. A cet effet, plusieurs ligands organiques rigides tels que le 1,4-benzènedicarboxylate (BDC<sup>2-</sup>), le 4,5-imidazoledicarboxylate (ImDC<sup>3-</sup>), le pyridine-2,5-dicarboxylate (2,5-pdc<sup>2-</sup>), la 1,1'-phenanthroline (phen) etc... sont utilisés dans l'élaboration des MOFs pour augmenter la taille de leurs pores. Cependant, l'obtention de tels composés demeure encore un défi tant sur le point de vue de la synthèse que de la résolution structurale (faible qualité cristalline, maclage, petite taille des cristaux). Parmi les propriétés intrinsèques remarquables de certains MOFs on peut citer les propriétés magnétiques dues à certains lanthanides comme Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup> qui peuvent engendrer des interactions ferromagnétiques ou antiferromagnétiques [33]. D'autres propriétés assez intéressantes pour des applications potentielles de ces polymères de coordination à charpente ouverte sont les propriétés optiques telle que la luminescence ou les activités catalytiques. La luminescence est une propriété fascinante des lanthanides qui est accentuée dans la matériaux moléculaires par la présence de ligands chromophores. Un bon exemple de MOFs luminescent présentant une microporosité permanente accompagnée par une luminescence du Tb<sup>3+</sup> est le MIL-103, Tb(BTB)(H<sub>2</sub>O)·2(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O), (BTB<sup>3-</sup> = 1,2,3-benzènetrisbenzoate) [34]. La combinaison simultanée de la porosité et de la luminescence dans un MOF donne une propriété double qui peut être utilisée dans la détection de plusieurs espèces chimiques (cations, anions, molécules de gaz inorganique, molécules organiques volatile...). Le MOF [DyNi<sub>0.5</sub>(3,5-pdc)<sub>0.5</sub>(Oxa)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3,5</sub>]<sub>6,5</sub>H<sub>2</sub>O obtenu par diffusion lente en milieu gel durant cette thèse s'inscrit dans le même cadre que ces matériaux moléculaires multifonctionnels. Il est construit d'une part non seulement à partir d'un lanthanide trivalent Dy<sup>3+</sup> susceptible de présenter à la fois des propriétés magnétiques et de luminescence mais encore d'un ligand chromophore (pyridine-3,5-dicarboxylate) permettant de stimuler l'absorption optique des ions lanthanide pour améliorer l'intensité de la luminescence du matériau. D'autre part, il présente une structure poreuse tridimensionnelle constituée de ligands organiques rigides. Notons toutefois que la présence de certains types de métaux de transition du bloc 3d (Cu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) peut induire un quenching de la luminescence du lanthanide trivalent conduisant à une baisse du transfert d'énergie entre le ligand chromophore et les états excités du lanthanide.

## Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons présenté la synthèse par diffusion lente en milieu gel de dix nouveaux polymères de coordination hétérométallique *4f-3d* ainsi que leur caractérisation structurale basée sur des expériences de diffraction de rayons-X sur monocristal et leur étude cristallographique. Les huit premiers appartiennent à une même famille de composés isostructuraux de formule  $[\text{Ln(III)M(II)}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$  et  $\text{Gd}$ ; et  $\text{M} = \text{Cu}$  et  $\text{Co}$ ). Le neuvième,  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$ , est un composé à base de  $\text{Sm}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^{2+}$ , pseudopolymorphe à l'un des composés de la famille isostructurale, et le dernier est un MOF, un composé inédit à structure particulièrement originale :  $[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}$ . Les composés isostructuraux de la même famille  $[\text{Ln(III)M(II)}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  sont tous des polymères de coordination unidimensionnels formés de chaînes unidimensionnelles en forme de zig-zag. L'obtention de cette nouvelle famille de composés isostructuraux confirme donc la possibilité de synthèses de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* magnétiques et luminescents par la méthode gel. Le composé pseudopolymorphe  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$  est un polymère de coordination tridimensionnel constitué de couches pontées entre elles par les ligands oxalates. Le pseudopolymorphisme est un phénomène bien connu en synthèse organique, cependant la synthèse de composés pseudopolymorphes de systèmes mixtes *4f-3d* est assez rare. Enfin, le composé  $[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}$  est quant à lui un polymère de coordination à charpente ouverte formée de couches en forme de nid d'abeilles interconnectées par le ligand  $3,5\text{-pdc}^{2-}$  pour donner la structure tridimensionnelle poreuse de type MOF. Ce composé présente une topologie poreuse tridimensionnelle intéressante avec deux types de canaux. La plupart des MOFs rapportés dans la littérature sont généralement construits à partir des éléments du bloc *3d* ou du bloc *4f* avec des ligands organiques, tandis que les polymères de coordination hétérométallique *4f-3d* à structure poreuse sont assez rares. La réussite de la synthèse de ce polymère de coordination hétérométallique *4f-3d* à charpente ouverte ouvre ainsi une nouvelle voie d'exploration vers de nouveaux matériaux moléculaires poreux tridimensionnels mixtes *4f-3d* par méthode de diffusion lente en milieu gel. De toute évidence, l'utilisation de ligands organiques multifonctionnels avec des coordinats supplémentaires comme l'oxalate est une stratégie clé dans la mise au point de ces systèmes mixtes.

## Références

- [1] K. N. Jarzemska, R. Kamiński, Ł. Dobrzycki, et M. K. Cyrański, « First experimental charge density study using a Bruker CMOS-type PHOTON 100 detector: the case of ammonium tetraoxalate dihydrate », *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater*, vol. 70, n° 5, p. 847-855, 2014.
- [2] G.-X. Liu, X.-M. Ren, H. Xu, S. Nishihara, et R.-Y. Huang, « A 3D Gd–Ag coordination polymer constructed from pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and magnetic properties », *Inorg Chem Commun*, vol. 12, n° 9, p. 895-897, 2009.
- [3] X.-Q. Zhao, B. Zhao, Y. Ma, W. Shi, P. Cheng, Z.-H. Jiang, D.-Z. Liao et S.-P. Yan, « Lanthanide(III)–Cobalt(II) Heterometallic Coordination Polymers with Radical Adsorption Properties », *Inorg. Chem*, vol. 46, n° 15, p. 5832-5834, 2007.
- [4] X. Gu et D. Xue, « CCDC 622069: Experimental Crystal Structure Determination ». Cambridge Crystallographic Data Centre, 2008.
- [5] Y.-Z. Tang, H.-R. Wen, Z. Cao, X.-W. Wang, S. Huang, et C.-L. Yu, « A novel three dimensional 3d–4f heterometallic coordination framework with 2, 2'-bipyridine-3-carboxylate and oxalate ligands », *Inorg Chem Commun*, vol. 13, n° 8, p. 924-928, 2010.
- [6] D. Dang, H. Gao, Y. Bai, et G. Zhang, « Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One Coordination Polymer of Copper(II) Achieved from Pyridine-3,5-dicarboxylate », *J. Chem. Crystallogr*, vol. 40, n° 4, p. 332-336, 2010.
- [7] X.-F. Zhu, N. Wang, X.-Y. Xie, R.-B. Hou, D.-F. Zhou, Y.-F. Li, J. Hu, X.-Y. Li, H. Liu, et W. Nie, « CCDC 633052: Experimental Crystal Structure Determination ». Cambridge Crystallographic Data Centre, 2014.
- [8] Y.-X. Chi *et al.*, « Syntheses, structures and photophysical properties of Zn–Ln coordination polymers », *Polyhedron*, vol. 98, p. 154-161, 2015.
- [9] J.-Y. Wu, J.-F. Yin, T.-W. Tseng, et K.-L. Lu, « Water aggregate: Combination of octameric water cube and (H<sub>2</sub>O)<sub>20</sub> cluster within 3d–4f heterometallic metal–organic coordination networks », *Inorg Chem Commun*, vol. 11, n° 3, p. 314-317, 2008.
- [10] J. Yao, J. Guo, J. Wang, Y. Wang, L. Zhang, et C. Fan, « Template-assisted self-assembly: Synthesis, structures, and magnetic properties of lanthanide(III)-cobalt(II) coordination complexes constructed with deprotonated 3,5-pyridinedicarboxylic acid ligand », *Inorg Chem Commun*, vol. 13, n° 10, p. 1178-1183, 2010.
- [11] Y.-L. Lu, J.-Y. Wu, M.-C. Chan, S.-M. Huang, C.-S. Lin, T.-W. Chiu, Y.-H. Liu, Y.-S. Wen, C.-H. Ueng et T.-M. Chin, « Influence of Water Content on the Self-Assembly of

- Metal–Organic Frameworks Based on Pyridine-3,5-dicarboxylate », *Inorg Chem*, vol. 45, n° 6, p. 2430-2437, 2006.
- [12] A. Cheansirisomboon, C. Pakawatchai, et S. Youngme, « 2D–1D structural phase transformation of Co(ii) 3,5-pyridinedicarboxylate frameworks with chromotropism », *Dalton Transactions*, vol. 41, n° 35, p. 10698, 2012.
- [13] Z.-Q. Xia, Q. Wei, S.-P. Chen, X.-M. Feng, G. Xie, C.-F. Qiao, G.-C. Zhang, et S.-L. Gao, « Copper(II)–lanthanide(III) coordination polymers constructed from pyridine-2,5-dicarboxylic acid: Preparation, crystal structure and photoluminescence », *J. Solid State Chem*, vol. 197, p. 489-498, 2013.
- [14] R. He, Q. Liang, H.-H. Song, et Z. Wei, « A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid », *J. Struct. Chem*, vol. 21, n° 5, p. 923-929, 2010.
- [15] A. Roy et K. Nag, « Solvent extraction behavior of rare earth ions with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone—II », *J. Inorg Nucl Chem*, vol. 40, n° 2, p. 331-334, 1978.
- [16] S. P. Sinha, « Gadolinium Break, Tetrad and Double-double Effects were here, What next?? », *Helv. Chim. Acta*, vol. 58, n° 7, p. 1978-1983, 1975.
- [17] Z. Sun, H. Li, G. Sun, J. Guo, Y. Ma, et L. Li, « Design and construction of lanthanide metal-organic frameworks through mixed-ligand strategy: Sensing property of acetone and Cu 2+ », *Inorganica Chimica Acta*, vol. 469, p. 51-56, 2018.
- [18] H.-S. Huh et S. W. Lee, « Lanthanide-Oxalate Coordination Polymers Formed by Reductive Coupling of Carbon Dioxide to Oxalate:  $[\text{Ln}_2(3,5\text{-pdc})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Eu, Sm, Ho, Dy; pdc = Pyridinedicarbox », *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 27, n° 11, p. 1839-1843, 2006.
- [19] I. Persson, P. D'Angelo, S. De Panfilis, M. Sandström, et L. Eriksson, « Hydration of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution and Crystalline Hydrates Studied by EXAFS Spectroscopy and Crystallography: The Myth of the “Gadolinium Break” », *Chem. Eur. J.*, vol. 14, n° 10, p. 3056-3066, 2008.
- [20] D. Müller, C. Knoll, A. Herrmann, G. Savasci, J.M. Welch, W. Artner, J. Ofner, B. Lendl, G. Giester et P. Weinberger, « Azobis[tetrazolide]-Carbonates of the Lanthanides - Breaking the Gadolinium Break: Azobis[tetrazolide]-Carbonates of the Lanthanides - Breaking the Gadolinium Break », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, n° 19, p. 1969-1975, 2018.

- [21] J. Ebenezar, Éd., *Recent Trends in Materials Science and Applications*, vol. 189. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [22] V. T. Lim, C. I. Bayly, L. Fusti-Molnar, et D. Mobley, « Assessing the Conformational Equilibrium of Carboxylic Acid via QM and MD Studies on Acetic Acid », preprint, 2018.
- [23] B. Moulton et M. J. Zaworotko, « From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids », *Chem. Rev.*, vol. 101, n° 6, p. 1629-1658, 2001.
- [24] D. Chen, Y.-J. Liu, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, et X.-M. Chen, « Packing polymorphism of a two-dimensional copper(i) 3-amino-1,2,4-triazolate coordination polymer », *CrystEngComm*, vol. 13, n° 11, p. 3827, 2011.
- [25] Y.-Q. Tian *et al.*, « The Silica-Like Extended Polymorphism of Cobalt(II) Imidazolate Three-Dimensional Frameworks: X-ray Single-Crystal Structures and Magnetic Properties », *Chem. Eur. J.*, vol. 9, n° 22, p. 5673-5685, 2003.
- [26] J.-P. Zhang, X.-C. Huang, et X.-M. Chen, « Supramolecular isomerism in coordination polymers », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 8, p. 2385, 2009.
- [27] C. Daugebonne, A. Deluzet, M. Camara, K. Boubekour, N. Audebrand, Y. Gérault, C. Baux, et O. Guillou, « Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism », *Cryst. Growth Des.*, vol. 3, n° 6, p. 1015-1020, 2003.
- [28] T. Moeller, D. F. Martin, L. C. Thompson, R. Ferrus, G. R. Feistel, et W. J. Randall, « The Coordination Chemistry of Yttrium and the Rare Earth Metal Ions », *Chem. Rev.*, vol. 65, n° 1, p. 1-50, 1965.
- [29] S.-J. Liu, J.-M. Jia, Y. Cui, S.-D. Han, et Z. Chang, « Luminescent pillared LnIII–ZnII heterometallic coordination frameworks with two kinds of N-heterocyclic carboxylate ligands », *J. Solid State Chem.*, vol. 212, p. 58-63, 2014.
- [30] T.-H. Yang, A. R. Silva, et F.-N. Shi, « Two dimensional porous 3d–4f heterometallic coordination polymers constructed by pyridine-2,3-dicarboxylic acid », *CrystEngComm*, vol. 17, n° 20, p. 3852-3858, 2015.
- [31] J.-W. Zhang, X.-M. Kan, X.-L. Li, Y. Liu, et B.-Q. Liu, « A Series of Copper-Lanthanide Heterometallic Coordination Polymers Derived from Pyridine-2,3-dicarboxylic Acid and in situ Generated Succinic Acid », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2016, n° 7, p. 1060-1067, 2016.
- [32] M. Camara, C. Daugebonne, K. Boubekour, T. Roisnel, Y. Gérault, C. Baux, F. Le Dret, et O. Guillou, « Re-investigation of the Er<sup>3+</sup>–C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>–H<sub>2</sub>O system: from the classical



- ceramic precursor to a new nanoporous molecular material potential precursor », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 6, n° 3, p. 405-415, 2003.
- [33] X. Feng, J. Zhao, B. Liu, L. Wang, S. Ng, G. Zhang, J. Wang, X. Shi, et Y. Liu, « A Series of Lanthanide–Organic Frameworks Based on 2-Propyl-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate and Oxalate: Syntheses, Structures, Luminescence, and Magnetic Properties », *Cryst. Growth Des.*, vol. 10, n° 3, p. 1399-1408, 2010.
- [34] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, et G. Férey, « MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 37, p. 12788-12789, 2005.

## **CONCLUSION GENERALE**

## ***Conclusion et perspectives***

Les travaux de recherche réalisés lors de cette thèse avaient pour but l'obtention de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* par utilisation privilégiée de la méthode de diffusion lente en milieu gel et leur étude structurale par la technique de diffraction des rayons-X sur monocristal. Au cours de ces travaux, il a été montré que les ligands hétéro-fonctionnels sont à la base de la mise au point de nouveaux matériaux moléculaires mixtes. Bien que plusieurs polymères de coordination hétérométallique aient été rapportés dans la littérature, leur élaboration en tant que matériaux multifonctionnels reste encore à ce jour un défi majeur pour les chimistes du domaine des matériaux moléculaires. L'une des particularités les plus importantes de ces matériaux moléculaires mixtes est qu'ils combinent deux ou plusieurs propriétés physiques. Ces matériaux peuvent alors présenter simultanément des propriétés de porosité, de luminescence et/ou de magnétisme inédites avec des intérêts du point de vue fondamental qu'appliqué. La coexistence de ces propriétés est rare dans les matériaux moléculaires classiques.

Une partie du travail a porté sur la mise au point de nouveaux matériaux moléculaires mixte *4f-3d* par voie hydrothermale, qui est à ce jour l'une des méthodes de synthèse les plus utilisées pour l'élaboration de ces matériaux. Nous avons effectué plusieurs synthèses par voie hydrothermale en modifiant différents paramètres de synthèse. La tendance qui se dégage est que la plupart des composés obtenus sont des polymères de coordination mononucléaires ne comportant qu'un seul cation métallique, le lanthanide trivalent. La difficulté majeure de cette synthèse est donc la coordination de l'élément du bloc *3d* par l'azote pyridinique du ligand de base, condition essentielle pour l'obtention des matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* souhaités. L'élévation de la température réactionnelle est l'une des voies favorisant la coordination de l'élément du bloc *3d*. En augmentant la température de synthèse à 200°C, le ligand de base s'est dégradé par décarboxylation et a conduit à l'obtention d'un complexe de coordination mononucléaire à base de cobalt (II). Toutes nos tentatives d'obtention de nouveaux polymères de coordination hétérométallique mixte *4f-3d* par cette méthode se sont soldées par un échec. Toutefois, une nouvelle phase cristalline de composé mononucléaire à base de dysprosium (III) avec les ligands pyridine-2,5-dicarboxylate et oxalate,  $\text{Dy}(2,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_2$ , a été mise en évidence.

Le bilan de nos travaux consacrés à la synthèse de nouveaux matériaux moléculaires mixte *4f-3d* par diffusion lente en milieu gel à température ambiante est quant à lui extrêmement positif. Ainsi, nous avons montré dans la deuxième partie de notre étude qu'en inversant la position des réactifs chimiques dans un tube à essai il était possible d'obtenir des composés pseudopolymorphes. Nous avons donc présenté deux formes pseudopolymorphiques mononucléaires à base de cuivre (II) et de ligand pyridine-3,5-dicarboxylate. Le premier pseudopolymorphe,  $\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_2$ , avait déjà été obtenu par méthode hydrothermale mentionnée dans la littérature. Le second,  $[\text{Cu}(3,5\text{-pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{H}_2\text{O}$ , représente une nouvelle phase cristalline avec une forte teneur en molécule d'eau et une distance axiale Cu—O dans une géométrie octaédrique assez remarquable par sa longueur.

Dans la troisième partie de notre étude nous avons synthétisé et structuralement caractérisé une famille de composés :  $[\text{Ln}(\text{III})\text{M}(\text{II})(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu et Gd; et M = Cu et Co) isostructuraux comportant huit nouvelles structures de polymères de coordination hétérométalliques mixte *4f-3d* en utilisant le pyridine-3,5-dicarboxylate comme ligand de base et l'oxalate comme coordinaat supplémentaire. Ces sont des polymères de coordination unidimensionnels et leur structure cristalline est formée de chaînes en forme d'échelle. Tous ces composés sont construits à partir d'ions lanthanides appartenant à la famille des terres cériques préférant des nombres de coordination élevés (CN = 9) et cela indépendamment de la nature de l'élément de transition (cuivre (II), cobalt (II)). L'impossibilité de l'obtention de monocristaux par voie gel de polymères de coordination hétérométalliques mixte *4f-3d* à base d'ions lanthanides appartenant à la famille des terres yttriques avec les ligands pyridine-3,5-dicarboxylate et oxalate pourrait ainsi probablement s'expliquer par la contraction lanthanidique. Il a par ailleurs été possible de mettre en évidence une nouvelle phase de pseudopolymorphe mixtes *4f-3d* à base du samarium (III) et cuivre (II),  $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$ , en utilisant la pyridine-3,5-dicarboxylate comme ligand de base et l'oxalate comme co-ligand. Ce composé est un polymère de coordination tridimensionnel formé de couches parallèles pontées par les ligands oxalates. Cette forme pseudopolymorphe a été obtenue en inversant la position des réactifs chimiques dans le tube à essai. Cela confirme ainsi que ce paramètre est bien un moyen d'obtention de nouvelles formes pseudopolymorphiques en milieu gel.

En fin, nous avons synthétisé et structuralement caractérisé le premier matériau moléculaire Dy-Ni tridimensionnel :  $[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3.5}]6,5\text{H}_2\text{O}$ . Ce composé est un polymère de coordination à charpente ouverte formé de couches en forme de nid d'abeilles

interconnectées par le ligand de base pyridine-3,5-dicarboxylate pour donner une structure tridimensionnelle poreuse. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un composé de ce genre est obtenu par diffusion lente en milieu gel. Ce résultat à son tour confirme la possibilité de l'élaboration de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* poreux à haute dimensionalité par cristallogenèse en solution à basse température par méthode de diffusion lente en milieu gel. Donc, bien que la méthode de synthèse hydro(solvo)thermale soit encore aujourd'hui la voie de synthèse par excellence pour la mise au point de matériaux moléculaires mixtes *4f-3d*, la méthode gel constitue une alternative dans le cas où on ne parviendrait pas à obtenir de composés souhaités.

Au terme de cette thèse nous pouvons sans ambiguïté avancer qu'il est possible d'obtenir de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* aux propriétés physiques et chimiques inédites en utilisant la méthode de synthèse par diffusion lente en milieu gel. Cette méthode de synthèse est simple, économique, écologique et bien adaptée aux réalités des pays en voie de développement comme le Sénégal.

Nous estimons par conséquent que ces travaux de recherche doivent être poursuivis car ils ouvrent une voie pour l'élaboration de matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* difficiles voire impossibles à obtenir par les autres méthodes de synthèse conventionnelles. Concernant les matériaux obtenus, il conviendra de procéder à l'étude des propriétés de magnétisme et de luminescence de la nouvelle famille de composés isostructuraux et de la nouvelle phase de pseudopolymorphes mixtes *4f-3d* à base de samarium (III) et du cuivre (II) mais également de réaliser des études des propriétés de porosités, de luminescence et de magnétisme que pourrait présenter le polymère de coordination hétérométallique Dy-Ni à charpente ouverte,  $[\text{DyNi}_{0.5}(\text{3,5-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Concernant les synthèses elles-mêmes, il serait intéressant de poursuivre la synthèse de tels matériaux moléculaires par méthode gel en utilisant d'une part, d'autres isomères de position du ligand pyridine-3,5-dicarboxylate, ou, d'autre part, des pyrazinedicarboxylates ou des imidazolecarboxylates, toujours avec l'oxalate comme coordinaat supplémentaire. En effet, les possibilités de connecter les cations métalliques du bloc *3d* et *4f* par ces ligands hétéro-fonctionnels sont si vastes qu'une multitude de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* est réalisable. Ainsi, parmi ces matériaux, certains seront probablement de nouveaux matériaux moléculaires multifonctionnels combinant des propriétés de porosités, de luminescences et/ou de magnétismes. Enfin, il serait très intéressant d'utiliser dans ces synthèses par diffusion lente en milieu gel d'autres types de gels, ce que nous n'avons pas réalisé. Les gels chimiques (*TEOS* et *TMOS*) par exemple sont des gels dont la structure de

la matrice poreuse est très dépendante du pH du gel. Ainsi, via ce paramètre chimique, il serait possible de contrôler la structure du gel et de permettre alors d'obtenir de nouvelles phases pseudopolymorphiques mixtes *4f-3d*.

## **ANNEXE 1**

### **Compléments sur la cristallogenèse en milieu gel agar-agar**

## I.1. Synthèse des produits départ

### I.1.1. Synthèse du sel de l'acide oxalique

Une solution aqueuse de NaOH (1,48 M) est ajoutée goutte à goutte sous agitation à une solution aqueuse (75 cm<sup>3</sup>) d'acide oxalique commercial (H<sub>2</sub>Oxa) (5 g, 0.055 mol) jusqu'à l'obtention d'une solution limpide (6<pH<7) et est alors évaporée à sec. Le sel obtenu est ensuite dissous dans de l'éthanol absolu et l'addition de diéther (Et<sub>2</sub>O) permet la cristallisation du sel Na<sub>2</sub>Oxa.nH<sub>2</sub>O. La poudre est rincée à Et<sub>2</sub>O puis séchées sous vide sur du silicagel. Le rendement de la réaction est l'ordre de 96%. Ce sel est très hygroscopique et il convient de le garder à l'abri de l'humidité.

### I.1.2. Synthèse du sel de l'acide dinicotinique

Une solution aqueuse de NaOH (1,48 M) est ajoutée goutte à goutte sous agitation à une solution aqueuse (45 cm<sup>3</sup>) d'acide dinicotinique commercial (3,5-H<sub>2</sub>pdc) (3 g, 0.018 mol) jusqu'à l'obtention d'une solution limpide (6<pH<7) et est alors évaporée à sec. Le sel obtenu est ensuite dissous dans de l'éthanol absolu et l'addition de diéther (Et<sub>2</sub>O) permet la cristallisation du sel 3,5-Na<sub>2</sub>Pdc.nH<sub>2</sub>O. La poudre est rincée à Et<sub>2</sub>O puis séchées sous vide sur du silicagel. Le rendement de la réaction est l'ordre de 95%. Ce sel est très hygroscopique et il convient de le garder à l'abri de l'humidité.

## I.2. Structure, propriétés et gélification de l'agar-agar

L'agar est un produit issu d'algues rouges (Rhododéphyces) de types Gelidium, Gracilaria, Gracilariopsis, Gelidiella et Pterocladia



Gracilaria



Gelidium

Figure A-1: d'algues rouges Rhododéphyces de types Gracilaria et Gelidium,

Les algues sont des végétaux photosynthétiques vivant le plus souvent en milieu aquatique. Les algues rouges sont des algues qui se développent à des profondeurs beaucoup plus élevées comparées aux autres algues. Elles peuvent être retrouvées jusqu'à 70 m de profondeur. Etant



des organismes eucaryotes, autotrophes et comportant des chloroplastes qui contiennent de la chlorophylle, elles peuvent grâce à la photosynthèse fabriquer des molécules organiques à partir des sels minéraux, d'eau et de dioxyde de carbone et stocker ces molécules dans leurs parois cellulaires. Ainsi dans chaque paroi squelettique commune à deux cellules contigües de ces algues rouges se trouve des polysaccharides (sucres complexes constitués de polymérisation d'oses) communément appelés agar<sup>2</sup>. Un processus d'extraction industriel permet de transformer ces algues rouges en poudre blanche commercialisée sous le nom d'agar-agar.

Pour comprendre pourquoi l'agar est très utilisé comme un milieu de croissance cristallin, il nous paraît important d'étudier plus précisément sa structure chimique, et notamment ses propriétés gélifiantes.

### **I.2.1. Structure chimique**

L'agar est un biopolymère formé d'un mélange d'au moins de deux polysaccharides appelés agarose et agaropectine avec l'agarose représentant environs les 70% du mélange (20–22).

L'agarose est un polymère neutre et l'agaropectine est un polymère ayant une structure plus complexe. La structure de l'agarose fût proposée pour la première fois en 1956 par Choji Araki<sup>6,7</sup>. Ainsi, l'agar serait composé d'une famille de polymères à base d'unités répétitifs de disaccharides ou d'agarobioses qui sont le  $\beta$ -D-galactopyranose et le 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose. Ces galactanes peuvent avoir des densités de charge et des modes de substitution variés allant de demi-esters sulfatés, pyruvatés jusqu'aux méthoxyles.

### **I.2.2. Polysaccharide d'agarose**

L'agarose est obtenue par purification de l'agar de son deuxième constituant l'agaropectine dans les parois des cellules d'algues rouges par un processus de désulfuration et polymérisation enzymatique. D'après les travaux d'Araki, l'agarose est un polymère dont la structure chimique est formée par une répétition alternative de monomère d'agarose, le  $\beta$ -D-galactopyranose et le 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose autrement appelé agarobiose (Figure A-2). Il est le composé actif de l'agar-agar et est responsable de l'action gélifiante grâce surtout à ses nombreux groupements hydrophobes sous forme de radicaux  $-\text{CH}_2\text{O}^-$ . Ces groupements hydrophiles sont eux, moins nombreux. On dit alors la molécule d'agar-agar est amphipolaire puisqu'elle renferme à la fois des groupements hydrophiles et hydrophobes.

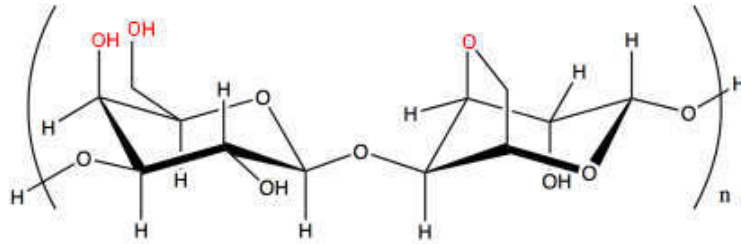


Figure A-2: (1->3)  $\beta$ -D-galactopyranose et (1->4) 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose (Agarobiose)

### I.2.3. Polysaccharide d'agaropectine

Agaropectine est le second polymère qui constitue l'agar-agar. Il reprend la même répétition de monomères que l'agarose ci-dessus, mais avec un nombre plus ou moins important de groupements hydroxyles  $-\text{OH}$  substitués dans l'agarobiose par des esters sulfates  $-\text{OSO}_3-$  (généralement en position 6), des groupements pyruvates  $-\text{OCH}_2-\text{CO}-\text{COO}-$  ou méthoxyles  $-\text{OCH}_3$ <sup>8</sup> comme cela est représenté en bleu sur les figures ci-dessous. Ces groupements sont polaires et entraînent une forte différence d'électronégativité entre les éléments. Les charges sont donc réparties de façon asymétrique. Ces substituants sont typiques du genre et de l'espèce d'algues rouges utilisées pour la fabrication de l'agar-agar. Par ailleurs, dans une même espèce ces groupements peuvent être influencés par des facteurs écologiques, le cycle de croissance de l'algue ou la saison de la collecte<sup>9</sup>. La présence de ces substituants au sein du polysaccharide de l'agaropectine l'empêche d'adopter une structure régulière de sorte qu'il ne peut contribuer de manière significative à la formation du gel.

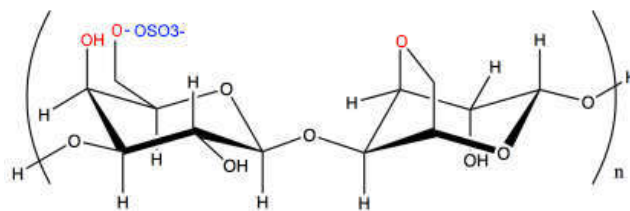


Figure A-3: (1->3)  $\beta$ -D-galactopyranose-6-sulfate et (1->4) 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose (Agarobiose sulfatée)

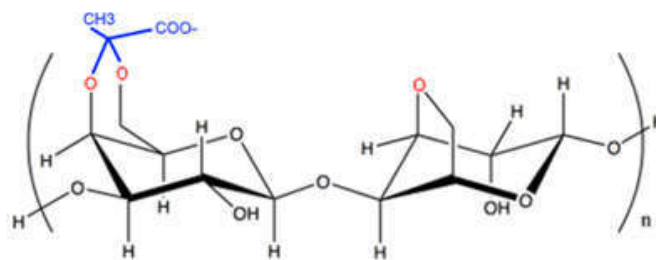


Figure A-4: (1->3) 4,6-O-(1-caroxyéthylidene)- $\beta$ -D-galactopyranose et (1->4) 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose (Agarobiose pyruvatée)

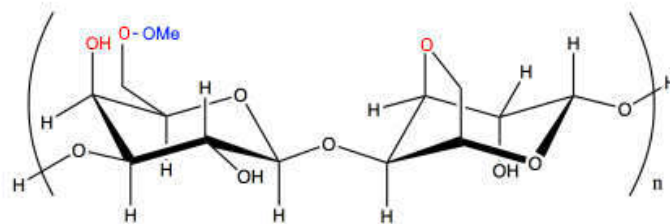


Figure A-5: (1->3) 6-O-méthyle- $\beta$ -D-galactopyranose et (1->4) 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose (6-O-méthyle Agarobiose)

La teneur en groupements sulfate, pyruvate ou méthoxyde du polysaccharide d'agar dépend généralement de la source de la matière première dont il est extrait.

Comme nous le verrons dans les paragraphes qui suivent, ces diverses formes d'agarobioses déterminent les caractéristiques physico-chimiques de l'agar-agar, comme la température de gélification, de fusion et les réactivités de l'agar-agar avec les autres produits.

#### I.2.4. Propriétés physico-chimiques

L'agar-agar est un mélange d'agarose et d'agaropectine en proportion variable selon la matière première de départ et le procédé de transformation employé. Sa gélification ne se fait que par sa teneur en agarose et ne se produit que par des liaisons hydrogène. Autrement dit, l'agarose est le responsable de l'action gélifiante de l'agar-agar grâce à l'hydrophobicité relatif de l'agarobiose se répétant de manière alternative en son sein. N'ayant pas besoin d'autres substances pour se gélifier, il a des applications potentielles dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique, en bactériologie et en cristallogenèse à basse température comme milieu de croissance cristallin. L'agarose produit des "gels physiques", ce qui signifie que ces gels aqueux ont toute leur structure formée uniquement par les molécules de polymère qui se lient entre elles grâce aux liaisons hydrogène. Grâce à cette propriété gélifiante unique, ces gels peuvent retenir à l'intérieur de leur réseau une grande quantité d'eau se déplaçant librement dans les pores. A l'inverse, les "gels chimiques" ont les molécules de polymère liées par des liaisons covalentes. La propriété la plus remarquable des "gels physiques" est leur thermoréversibilité. Ils fondent simplement en chauffant mais se gélifient à nouveau en refroidissant. Ces transformations peuvent se répéter indéfiniment en l'absence de substances agressives qui pourraient hydrolyser les molécules d'agarose ou les détruire par oxydation. Les gels chimiques tels que les silicates et les polyacrylamides dont les molécules sont reliées par des liaisons covalentes sont irréversibles. Par ailleurs, la gélification de l'agar-agar peut avoir lieu entre pH 3,5 à 10 mais le pH optimal est compris entre 5,4 et 5,7. Ces données sont toutefois variables suivant l'espèce de l'algue rouge utilisée.

### **I.2.5. Température de gélification et de fusion**

Une des propriétés très importante du gel agar-agar dérivant de sa teneur en agarose est le phénomène d'hystérèse, définie comme la différence entre la température de gélification (environ 40 °C) et celle de fonte (environ 90 °C). L'agar-agar est connu pour son hystérèse de gélification très élevée comparé autres agents gélifiants.

Comme nous avons dit précédemment, l'agarose est la fraction de l'agar responsable de sa gélification grâce à l'hydrophobicité de l'agarobiose se répétant de manière alternative. La formation d'un gel d'agar n'est uniquement réalisable que si une conformation hélicoïdale des polysaccharides d'agar-agar est possible et si ces groupements en doubles hélices peuvent s'agréger. Dans ce qui suit nous allons voir comment se déroule ce mécanisme de gélification.

### **I.2.6. Mécanisme de gélification**

La gélification de l'agar se déroule en trois (3) étapes car le gel passe par trois (3) états intermédiaires. Pour se gélifier, l'agar agar doit prendre en compte deux critères : il doit être au contact de l'eau et de la chaleur. En effet pour aboutir à la formation d'un gel, un réel jeu de température est nécessaire : tout d'abord, une température élevée (90°C) est requise pour permettre à l'agar-agar de se dissoudre dans l'eau. Ensuite une température basse (40°C) est nécessaire pour que la solution prenne la consistance d'un gel. Le gel agar-agar se forme car les forces de liaisons physiques (liaisons hydrogène) créant des zones de jonction entre les chaînes de polymères sont supérieures aux forces d'agitation thermique. Le gel peut donc être détruit si les forces d'agitation thermique ou mécanique sont supérieures aux forces de liaisons créées dans le gel.

**Première étape:** Mise en solution de l'agar-agar (état sol)

L'agar agar solide sous forme de petits grains est constitué de chaînes linéaires de polysaccharides enroulés sur eux-mêmes. En solution dans de l'eau chaude, ces chaînes se déroulent et se répartissent sous forme de pelotes statistiques ou brins de polymères individualisés<sup>10</sup> dans tout le volume de la solution due à l'agitation thermique. On obtient ainsi une solution aqueuse d'agar agar.

**Deuxième étape** : Formation de doubles hélices (état gel)

Les chaînes de polymères individualisées d'agarose s'étant dépliées, mettent en évidence deux différentes zones : une zone hydrophobe (pont 3,6-anhydro entre les carbones 3 et 6) et une zone hydrophile (groupements hydroxyles d'alcools primaires). Pour isoler leurs radicaux hydrophobes situés sur le résidu 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose du milieu liquide, ces chaînes de polymères se placent de façon parallèle, les radicaux hydrophobes tournés vers l'intérieur et cherchent à expulser l'eau (phénomène appelé synérèse). Pour chasser les molécules d'eaux plus efficacement, elles vont se rapprocher, plus elles se rapprochent, plus il se forme des liaisons hydrogènes entre elles. Il y a alors association en double hélice<sup>11</sup> des chaînes polysaccharidiques permettant d'obtenir un gel agar-agar sous forme liquide. Ces interactions physiques ne se forment que lorsque la solution est refroidie à une température inférieure 90°C.

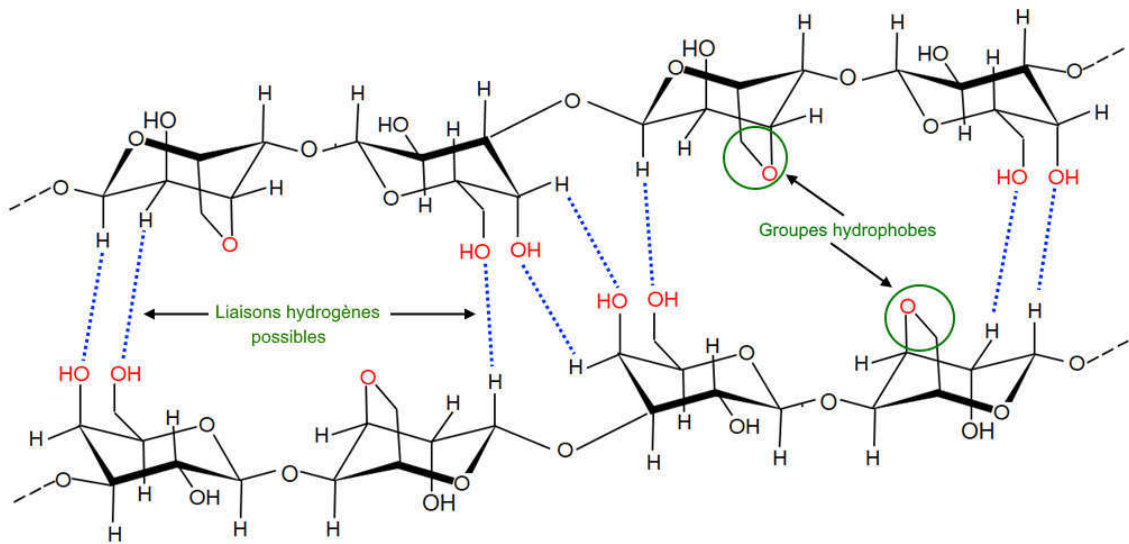


Figure A-6 : Schéma de l'établissement de liaisons hydrogènes entre deux polysaccharides d'agarose

**Troisième étape** : Agrégation des doubles hélices (état gel rigide)

Il faut savoir que le gel solide est formé lorsque la température de la solution est inférieure à 40°C. Lors de ce refroidissement, on assiste au rapprochement des groupements de polymères à doubles hélices. Des liaisons d'hydrogènes sont alors établies par les molécules d'eau avec les groupements hydroxyles portés respectivement par les carbones 2 de chacun des monosaccharides de l'agarose, le  $\beta$ -D-galactopyranose et le 3,6-anhydro- $\alpha$ -L-galactopyranose. Ces jonctions deviennent de plus en plus nombreuses au cours de la baisse de température et donnent finalement une agrégation des doubles hélices formant donc un réseau

tridimensionnel<sup>12</sup> qui va emprisonner l'eau entre ses mailles et donc la figer. Le gel solide est donc formé (Figure A-7). Cette structure tridimensionnelle formée à partir de liaisons physiques faibles, est donc visqueuse. Le mécanisme de gélification doit être contrôlé en jouant sur la densité et le vieillissement du gel car la présence de trop de liaisons entraîne un gel « dur » ou rigide empêchant donc une bonne diffusion des réactifs en son sein comme nous le verrons un peu plus loin. Et c'est cette possibilité de contrôle de la diffusion qui fait tout son intérêt comme milieu de croissance cristallin à basse température. Le gel agar-agar se liquéfie s'il est réchauffé à nouveau plus de 90°C. Et c'est cela la propriété de thermoréversibles du gel agar-agar<sup>13</sup>, c'est-à-dire qu'on peut le faire liquéfier et gélifier de manière répétitive sans diminution de sa qualité.

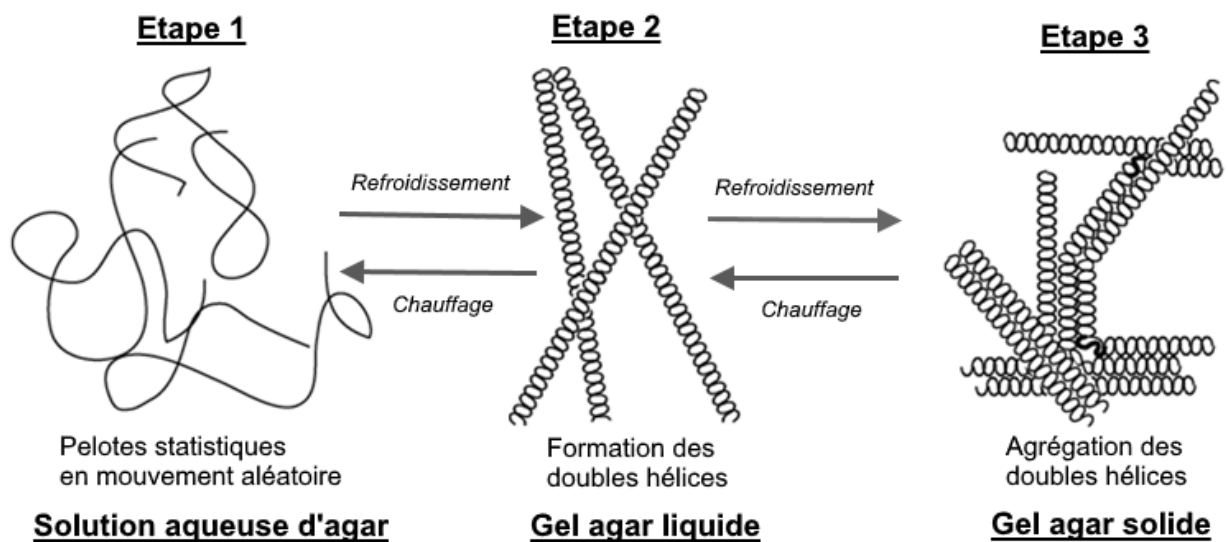


Figure A-7 : Différentes étapes exothermiques et réversibles du mécanisme de gélification de l'agar-agar

### I.3. Calcul de quelques densités du gel agar-agar

Dans la synthèse de matériaux moléculaire par la méthode de diffusion lente en milieu gel, plusieurs densités du gel physique agar-agar peuvent être utilisées: 0,1%, 0,3%, 0,5% etc....

- **Gel 0,1% :**

On pèse une masse de 20mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$m = 20\text{mg soit } 20 \cdot 10^{-3}\text{g et } V=20\text{mL soit } 20\text{cm}^3$$

$$\rho = m/v \rightarrow \rho = 20 \cdot 10^{-3}/20 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } \rho = 0,001 \text{ g.cm}^{-3}$$

La masse volumique étant souvent reliée à la densité qui ne peut être calculée que par rapport à une masse volumique de référence. Le plus souvent c'est la masse volumique de l'eau qui est fixée par convention à 1000 kg.m<sup>-3</sup> (ou 1 kg.L<sup>-1</sup> ou 1 g.cm<sup>-3</sup>).

$$D_{\text{gel}} = \rho_{\text{gel}}/\rho_{\text{eau}} \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,001 \text{ g.cm}^{-3}/1 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } D_{\text{gel}} = 0,001 \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,1\%$$

- **Gel 0,3% :**

On pèse une masse de 60mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$m = 60\text{mg soit } 60 \cdot 10^{-3}\text{g et } V=20\text{mL soit } 20\text{cm}^3$$

$$\rho = m/v \rightarrow \rho = 60 \cdot 10^{-3}/20 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } \rho = 0,003 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$D_{\text{gel}} = \rho_{\text{gel}}/\rho_{\text{eau}} \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,003 \text{ g.cm}^{-3}/1 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } D_{\text{gel}} = 0,003 \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,3\%$$

- **Gel 0,5% :**

On pèse une masse de 100mg de la poudre bactériologique agar-agar qu'on dissout dans 20mL d'eau distillée.

$$m = 100\text{mg soit } 100 \cdot 10^{-3}\text{g et } V=20\text{mL soit } 20\text{cm}^3$$

$$\rho = m/v \rightarrow \rho = 100 \cdot 10^{-3}/20 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } \rho = 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$D_{\text{gel}} = \rho_{\text{gel}}/\rho_{\text{eau}} \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,005 \text{ g.cm}^{-3}/1 \text{ g.cm}^{-3} \text{ alors } D_{\text{gel}} = 0,005 \rightarrow D_{\text{gel}} = 0,5\%$$

Voir le lien suivant pour le calcul automatique en grammes de la masse de poudre bactériologique agar-agar à peser pour préparer un gel d'une densité et d'un volume donnés  
[https://web.calpoly.edu/~bio/ubl/protocols\\_files/acalc2.htm](https://web.calpoly.edu/~bio/ubl/protocols_files/acalc2.htm)



*Figure A-8 : Synthèses par diffusion lente en milieu gel agar-agar à température ambiante avec la technique des tubes à essai*





Figure A-9 : Four du Laboratoire CRM2 pour les synthèses par méthode hydrothermale

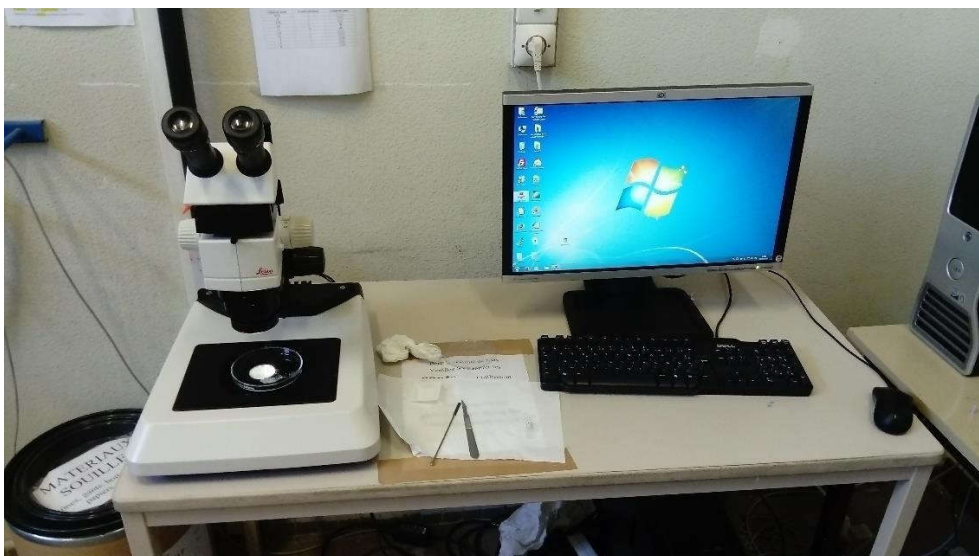


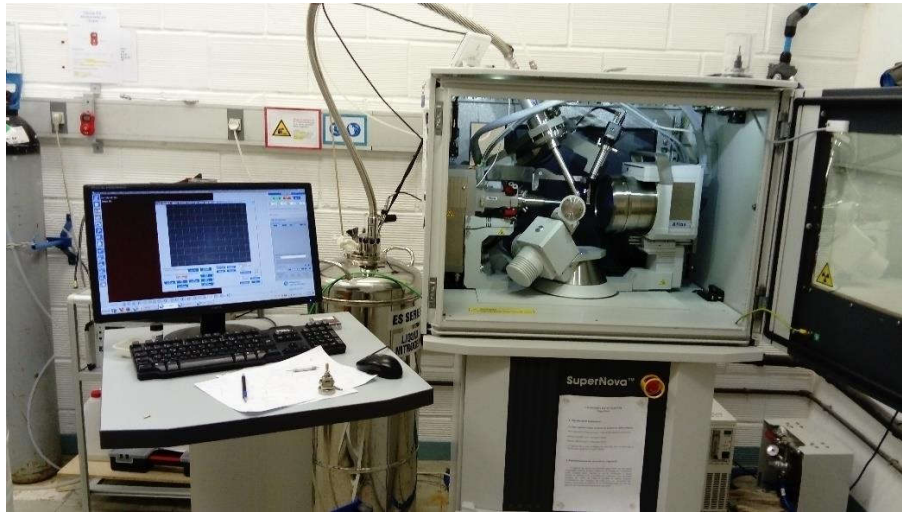
Figure A-10 : Binoculaire du Laboratoire CRM2 pour le choix des monocristaux



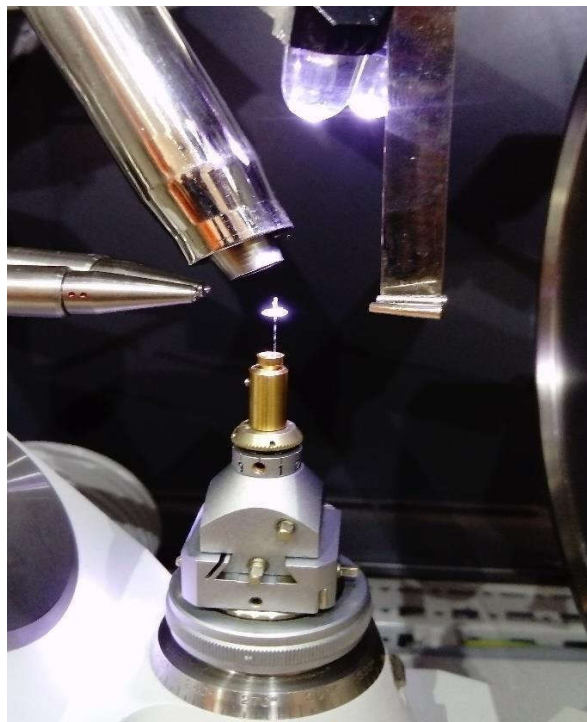
*Figure A-11 : Observation de monocristaux au binoculaire*



*Figure A-12 :Image de quelques monocristaux observés au binoculaire*



*Figure A-13 :Diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas du Laboratoire CRM2*



*Figure A-14 :Un monocristal monté sur la tête du goniomètre*

## **ANNEXE 2**

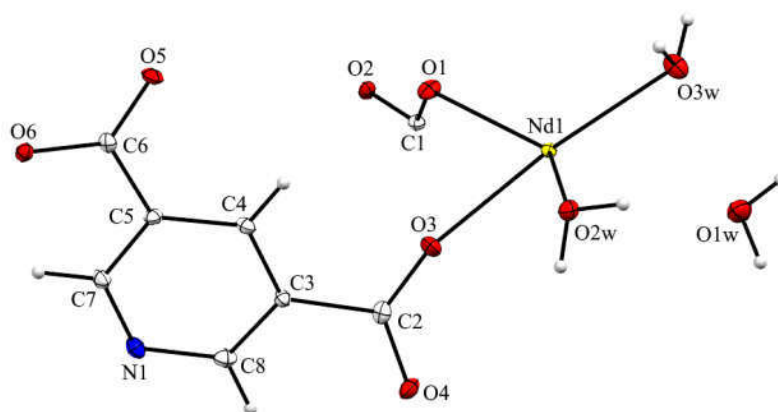
**Paramètres structuraux du modèle des composés de  
coordination mononucléaires obtenus par méthode  
hydrothermale ( chapitre III)**

**Tableau A-1:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (I)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i>   | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|-------------|-------------|--------------|----------------------------|
| <i>Nd1</i>   | 0,64490 (2) | 1,04173 (2) | 0,35951 (2)  | 0,00523 (4)                |
| <i>O1</i>    | 0,9475 (3)  | 0,9460 (2)  | 0,38792 (2)  | 0,0094 (4)                 |
| <i>O2</i>    | 1,2063 (3)  | 0,9414 (2)  | 0,47953 (2)  | 0,0071 (4)                 |
| <i>O3</i>    | 0,5817 (3)  | 0,8359 (2)  | 0,42853 (2)  | 0,0107 (4)                 |
| <i>O4</i>    | 0,5275 (3)  | 0,8038 (2)  | 0,56934 (16) | 0,0112 (4)                 |
| <i>O5</i>    | 0,8005 (3)  | 0,4207 (2)  | 0,27168 (2)  | 0,0103 (4)                 |
| <i>O6</i>    | 0,8413 (3)  | 0,2345 (2)  | 0,35616 (2)  | 0,0077 (4)                 |
| <i>O1w</i>   | 0,1036 (3)  | 1,1643 (3)  | 0,24990 (2)  | 0,0155 (5)                 |
| <i>O2w</i>   | 0,3320 (3)  | 0,9650 (2)  | 0,31090 (2)  | 0,0092 (4)                 |
| <i>O3w</i>   | 0,5121 (3)  | 1,1891 (2)  | 0,23031 (2)  | 0,0116 (4)                 |
| <i>N1</i>    | 0,8119 (3)  | 0,4454 (3)  | 0,58937 (2)  | 0,0099 (5)                 |
| <i>C1</i>    | 1,0439 (4)  | 0,9681 (3)  | 0,4616 (2)   | 0,0065 (5)                 |
| <i>C2</i>    | 0,5878 (4)  | 0,7673 (3)  | 0,4999 (2)   | 0,0079 (5)                 |
| <i>C3</i>    | 0,6736 (4)  | 0,6306 (3)  | 0,5013 (2)   | 0,0067 (5)                 |
| <i>C4</i>    | 0,7022 (4)  | 0,5669 (3)  | 0,4221 (2)   | 0,0076 (5)                 |
| <i>C5</i>    | 0,7799 (4)  | 0,4393 (3)  | 0,4273 (2)   | 0,0070 (5)                 |
| <i>C6</i>    | 0,8090 (4)  | 0,3604 (3)  | 0,3455 (2)   | 0,0069 (5)                 |
| <i>C7</i>    | 0,8340 (4)  | 0,3841 (3)  | 0,5129 (2)   | 0,0087 (5)                 |
| <i>C8</i>    | 0,7285 (4)  | 0,5659 (3)  | 0,5831 (2)   | 0,0098 (5)                 |
| <i>H4</i>    | 0,669219    | 0,609765    | 0,365455     | 0,009*                     |
| <i>H7</i>    | 0,889657    | 0,297890    | 0,516563     | 0,010*                     |
| <i>H8</i>    | 0,706050    | 0,608673    | 0,637056     | 0,012*                     |
| <i>H1wA</i>  | 0,017481    | 1,175156    | 0,279119     | 0,023*                     |
| <i>H1wB</i>  | 0,136645    | 1,240772    | 0,232504     | 0,023*                     |
| <i>H2wA</i>  | 0,270451    | 1,031383    | 0,288049     | 0,014*                     |
| <i>H2wB</i>  | 0,285660    | 0,943323    | 0,357079     | 0,014*                     |
| <i>H3wA</i>  | 0,465408    | 1,139504    | 0,186738     | 0,017*                     |
| <i>H3wB</i>  | 0,594132    | 1,231566    | 0,209391     | 0,017*                     |

**Tableau A-2:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (I)

| Atome | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Nd1   | 0,00557 (6) | 0,00560 (7) | 0,00435 (7) | 0,00036 (6) | 0,00015 (4) | -0,0002 (5) |
| O1    | 0,0089 (9)  | 0,0132 (1)  | 0,0054 (1)  | 0,0013 (8)  | -0,0010 (7) | -0,0031 (8) |
| O2    | 0,0046 (8)  | 0,0074 (9)  | 0,0094 (1)  | 0,0007 (7)  | 0,0012 (7)  | 0,0008 (7)  |
| O3    | 0,0126 (1)  | 0,0092 (1)  | 0,0108 (1)  | 0,0002 (8)  | 0,0034 (8)  | 0,0032 (8)  |
| O4    | 0,0116 (1)  | 0,0127 (1)  | 0,0095 (1)  | 0,0044 (8)  | 0,0022 (8)  | -0,0019 (8) |
| O5    | 0,0155 (1)  | 0,0104 (1)  | 0,0054 (1)  | -0,0003 (8) | 0,0034 (8)  | 0,0017 (8)  |
| O6    | 0,0078 (9)  | 0,0068 (9)  | 0,0086 (1)  | 0,0001 (7)  | 0,0014 (7)  | -0,0006 (7) |
| N1    | 0,0106 (1)  | 0,0098 (1)  | 0,0087 (1)  | 0,0007 (9)  | -0,0004 (9) | 0,0023 (9)  |
| C1    | 0,0071 (1)  | 0,0067 (1)  | 0,0056 (1)  | 0,0007 (1)  | 0,0011 (9)  | 0,0000 (9)  |
| C2    | 0,0061 (1)  | 0,0062 (1)  | 0,0107 (1)  | -0,0016 (1) | -0,0006 (1) | -0,0018 (1) |
| C3    | 0,0072 (1)  | 0,0067 (1)  | 0,0061 (1)  | 0,0002 (1)  | 0,0007 (9)  | 0,0008 (1)  |
| C4    | 0,0100 (1)  | 0,0075 (1)  | 0,0054 (1)  | -0,0018 (1) | 0,0015 (1)  | 0,0002 (9)  |
| C5    | 0,0081 (1)  | 0,0076 (1)  | 0,0056 (1)  | 0,0000 (1)  | 0,0018 (9)  | -0,0008 (9) |
| C6    | 0,0052 (1)  | 0,0057 (1)  | 0,0096 (1)  | -0,0016 (9) | 0,0002 (9)  | 0,0003 (1)  |
| C7    | 0,0122 (1)  | 0,0059 (1)  | 0,0083 (1)  | -0,0011 (1) | 0,0020 (1)  | 0,0005 (1)  |
| C8    | 0,0099 (1)  | 0,0123 (1)  | 0,0074 (1)  | -0,0004 (1) | 0,0014 (1)  | 0,0003 (1)  |
| O1w   | 0,0132 (1)  | 0,0185 (1)  | 0,0157 (1)  | 0,0039 (9)  | 0,0052 (9)  | 0,0031 (1)  |
| O2w   | 0,0070 (9)  | 0,0116 (1)  | 0,0087 (1)  | 0,0007 (8)  | 0,0000 (7)  | 0,0002 (8)  |
| O3w   | 0,0140 (1)  | 0,0109 (1)  | 0,0089 (1)  | -0,0037 (8) | -0,0020 (8) | 0,0001 (8)  |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (I), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

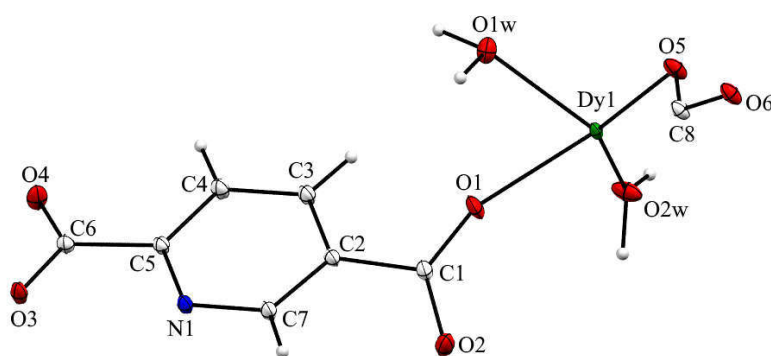
**Tableau A-3:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (II)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|--------------|--------------|-------------|---|
| <i>Dy1</i>   | 0,32677 (2)  | 0,63173 (2)  | 0,79812 (2) | 0,00594 (1)                                       |
| <i>O1</i>    | 0,62789 (1)  | 0,43626 (1)  | 0,78797 (9) | 0,01261 (1)                                       |
| <i>O2</i>    | 0,76467 (1)  | 0,27098 (1)  | 0,97597 (8) | 0,01362 (1)                                       |
| <i>O3</i>    | 1,41919 (1)  | -0,28257 (9) | 0,54835 (8) | 0,01053 (9)                                       |
| <i>O4</i>    | 1,44578 (1)  | -0,08433 (1) | 0,35509 (8) | 0,01238 (1)                                       |
| <i>O5</i>    | -0,01268 (1) | 0,66828 (9)  | 0,85561 (8) | 0,01078 (9)                                       |
| <i>O6</i>    | -0,25118 (1) | 0,59997 (9)  | 1,02430 (8) | 0,01030 (9)                                       |
| <i>O1W</i>   | 0,29593 (1)  | 0,43149 (1)  | 0,66470 (9) | 0,01253 (1)                                       |
| <i>O2W</i>   | 0,53599 (1)  | 0,78710 (1)  | 0,80334 (1) | 0,01451 (1)                                       |
| <i>N1</i>    | 1,14885 (1)  | -0,06626 (9) | 0,70646 (8) | 0,00802 (8)                                       |
| <i>C1</i>    | 0,75467 (1)  | 0,31229 (1)  | 0,84192 (9) | 0,00886 (1)                                       |
| <i>C2</i>    | 0,91101 (1)  | 0,20482 (1)  | 0,73866 (9) | 0,00810 (9)                                       |
| <i>C3</i>    | 0,96676 (1)  | 0,26728 (1)  | 0,59259 (9) | 0,00941 (1)                                       |
| <i>C4</i>    | 1,11842 (1)  | 0,16172 (1)  | 0,50491 (9) | 0,00960 (1)                                       |
| <i>C5</i>    | 1,20591 (1)  | -0,00399 (1) | 0,56650 (9) | 0,00752 (9)                                       |
| <i>C6</i>    | 1,36962 (1)  | -0,13038 (1) | 0,48119 (9) | 0,00816 (9)                                       |
| <i>C7</i>    | 1,00543 (1)  | 0,03649 (1)  | 0,79063 (9) | 0,00916 (1)                                       |
| <i>C8</i>    | -0,07571 (1) | 0,57771 (1)  | 0,96492 (9) | 0,00821 (9)                                       |
| <i>H3</i>    | 0,894 (4)    | 0,380 (4)    | 0,558 (3)   | 0,018 (6)*  |
| <i>H4</i>    | 1,164 (4)    | 0,204 (4)    | 0,401 (3)   | 0,015 (5)*  |
| <i>H7</i>    | 0,973 (4)    | -0,008 (4)   | 0,884 (3)   | 0,020 (6)*  |
| <i>H1wA</i>  | 0,393 (4)    | 0,407 (5)    | 0,577 (3)   | 0,042 (9)*  |
| <i>H1wB</i>  | 0,292 (7)    | 0,322 (3)    | 0,719 (4)   | 0,061 (13)*                                       |
| <i>H2wA</i>  | 0,612 (4)    | 0,748 (5)    | 0,881 (3)   | 0,039 (9)*  |
| <i>H2wB</i>  | 0,563 (5)    | 0,891 (2)    | 0,757 (3)   | 0,025 (7)*  |



**Tableau A-4:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (II)

| Atome | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$     | $U^{23}$     |
|-------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| Dy1   | 0,00522 (1) | 0,00450 (1) | 0,00574 (1) | -0,00003 (1) | 0,00020 (1)  | 0,00052 (1)  |
| O1    | 0,0083 (2)  | 0,0092 (2)  | 0,0157 (3)  | 0,00252 (2)  | -0,00172 (2) | -0,00101 (2) |
| O2    | 0,0177 (3)  | 0,0110 (2)  | 0,0083 (2)  | -0,0005 (2)  | -0,00010 (2) | -0,00224 (2) |
| O3    | 0,0125 (2)  | 0,00655 (2) | 0,00794 (2) | 0,00028 (2)  | 0,00083 (2)  | 0,00052 (2)  |
| O4    | 0,0151 (3)  | 0,0096 (2)  | 0,0084 (2)  | -0,00284 (2) | 0,00256 (2)  | 0,00066 (2)  |
| O5    | 0,00778 (2) | 0,0099 (2)  | 0,0110 (2)  | -0,00197 (2) | -0,00064 (2) | 0,00403 (2)  |
| O6    | 0,00629 (2) | 0,0093 (2)  | 0,0118 (2)  | -0,00116 (2) | -0,00022 (2) | 0,00235 (16) |
| O1w   | 0,0129 (2)  | 0,0109 (2)  | 0,0129 (2)  | -0,00341 (2) | 0,00106 (2)  | -0,00402 (2) |
| O2w   | 0,0156 (3)  | 0,0121 (3)  | 0,0173 (3)  | -0,0071 (2)  | -0,0084 (2)  | 0,0058 (2)   |
| N1    | 0,0081 (2)  | 0,00606 (2) | 0,00696 (2) | 0,00006 (2)  | -0,00021 (2) | 0,00024 (2)  |
| C1    | 0,0078 (2)  | 0,0068 (2)  | 0,0096 (2)  | -0,00022 (2) | -0,00016 (2) | -0,00113 (2) |
| C2    | 0,0077 (2)  | 0,0063 (2)  | 0,0080 (2)  | 0,00025 (2)  | -0,00119 (2) | -0,00042 (2) |
| C3    | 0,0096 (2)  | 0,0070 (2)  | 0,0087 (2)  | -0,00006 (2) | -0,00099 (2) | 0,00032 (2)  |
| C4    | 0,0105 (3)  | 0,0071 (2)  | 0,0081 (2)  | -0,00080 (2) | -0,00037 (2) | 0,00083 (2)  |
| C5    | 0,0077 (2)  | 0,0061 (2)  | 0,0071 (2)  | -0,00094 (2) | -0,00081 (2) | 0,00011 (2)  |
| C6    | 0,0088 (2)  | 0,0068 (2)  | 0,0070 (2)  | -0,00147 (2) | -0,00016 (2) | -0,00002 (2) |
| C7    | 0,0092 (2)  | 0,0070 (2)  | 0,0076 (2)  | 0,00076 (2)  | -0,00015 (2) | -0,00006 (2) |
| C8    | 0,0066 (2)  | 0,0073 (2)  | 0,0087 (2)  | -0,00147 (2) | -0,00094 (2) | 0,00155 (2)  |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (II), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

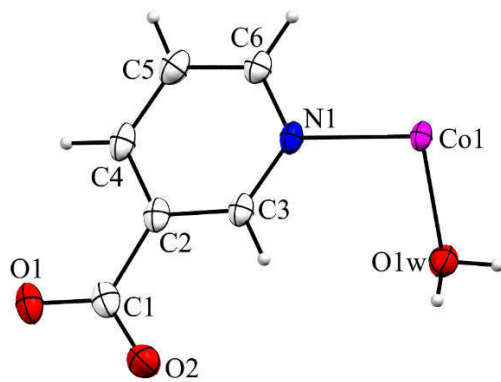


**Tableau A-5:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (III)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i> | <i>z/c</i>  | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|-------------|------------|-------------|----------------------------|
| <i>Co1</i>   | 0,000000    | 0,500000   | 0,500000    | 0,0163 (2)                 |
| <i>O1</i>    | 0,5668 (3)  | 0,500000   | 0,18582 (2) | 0,0282 (5)                 |
| <i>O2</i>    | 0,5802 (3)  | 0,500000   | 0,3639 (2)  | 0,0304 (5)                 |
| <i>Olw</i>   | 0,16499 (2) | 0,7201 (2) | 0,55791 (1) | 0,0248 (4)                 |
| <i>N1</i>    | 0,0976 (3)  | 0,500000   | 0,35221 (2) | 0,0193 (5)                 |
| <i>C1</i>    | 0,5047 (4)  | 0,500000   | 0,2704 (3)  | 0,0236 (6)                 |
| <i>C2</i>    | 0,3256 (4)  | 0,500000   | 0,2603 (2)  | 0,0203 (6)                 |
| <i>C3</i>    | 0,2553 (4)  | 0,500000   | 0,3532 (2)  | 0,0199 (6)                 |
| <i>C4</i>    | 0,2278 (4)  | 0,500000   | 0,1616 (2)  | 0,0243 (6)                 |
| <i>C5</i>    | 0,0647 (4)  | 0,500000   | 0,1603 (2)  | 0,0268 (7)                 |
| <i>C6</i>    | 0,0038 (4)  | 0,500000   | 0,2562 (2)  | 0,0220 (6)                 |
| <i>H3</i>    | 0,321002    | 0,500000   | 0,419181    | 0,024*                     |
| <i>H4</i>    | 0,270953    | 0,500000   | 0,097867    | 0,029*                     |
| <i>H5</i>    | -0,003586   | 0,500000   | 0,095299    | 0,032*                     |
| <i>H6</i>    | -0,105997   | 0,500000   | 0,254350    | 0,026*                     |
| <i>HlwA</i>  | 0,242276    | 0,667981   | 0,598846    | 0,037*                     |

**Tableau A-6:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (III)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$   | $U^{22}$   | $U^{33}$   | $U^{12}$    | $U^{13}$   | $U^{23}$    |
|--------------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| <i>Co1</i>   | 0,0205 (3) | 0,0169 (3) | 0,0125 (3) | 0,000       | 0,0063 (2) | 0,000       |
| <i>O1</i>    | 0,0341 (1) | 0,0218 (1) | 0,0330 (1) | 0,000       | 0,0189 (1) | 0,000       |
| <i>O2</i>    | 0,0250 (1) | 0,0378 (1) | 0,0289 (1) | 0,000       | 0,0050 (9) | 0,000       |
| <i>Olw</i>   | 0,0280 (8) | 0,0241 (8) | 0,0229 (8) | -0,0023 (6) | 0,0062 (6) | -0,0038 (6) |
| <i>N1</i>    | 0,0253 (1) | 0,0201 (1) | 0,0138 (1) | 0,000       | 0,0075 (9) | 0,000       |
| <i>C1</i>    | 0,0270 (1) | 0,0157 (1) | 0,0302 (2) | 0,000       | 0,0116 (1) | 0,000       |
| <i>C2</i>    | 0,0274 (1) | 0,0144 (1) | 0,0207 (1) | 0,000       | 0,0088 (1) | 0,000       |
| <i>C3</i>    | 0,0260 (1) | 0,0188 (1) | 0,0162 (1) | 0,000       | 0,0068 (1) | 0,000       |
| <i>C4</i>    | 0,0358 (2) | 0,0215 (2) | 0,0173 (1) | 0,000       | 0,0102 (1) | 0,000       |
| <i>C5</i>    | 0,0344 (2) | 0,0283 (2) | 0,0173 (1) | 0,000       | 0,0027 (1) | 0,000       |
| <i>C6</i>    | 0,0266 (1) | 0,0211 (1) | 0,0186 (1) | 0,000       | 0,0050 (1) | 0,000       |



*Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (III), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.*

### **ANNEXE 3**

**Données cristallographiques et paramètres structuraux du modèle des polymères de coordination mononucléaires à base de cations divalents obtenus par diffusion lente en milieu gel (chapitre IV)**

**Tableau A-1:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (3)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                               | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> FeNO <sub>6</sub> |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )       | 256,99  |
| Système cristallin                             | Monoclinique                                    |
| Groupe spatial                                 | C2/c  |
| a, b, c (Å)                                    | 10,0897 (1); 11,8379 (2); 7,0080 (1)            |
| β (°)  | 105,671(7)                                      |
| V (Å <sup>3</sup> )                            | 805,9(2)  |
| Z  | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )         | 2,118   |
| Coefficient d'absorption μ (mm <sup>-1</sup> ) | 0,981   |

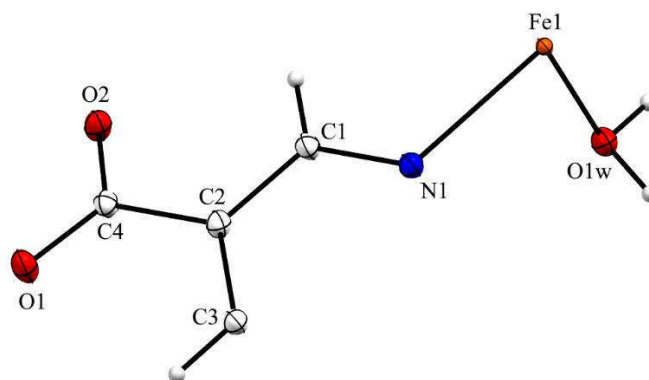
**2-Conditions d'enregistrement**

|  |  |
|--|--|
| Diffractomètre<br>detector                 | Bruker AXS CMOS-type PHOTON 100            |
| Radiation                                  | AgKα (λ = 0,56087)                         |
| Température (K)                            | 100  |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ) | 0,952                                      |
| Correction d'absorption                    | Empirique                                  |
| Nombre de réflexions enregistrées          | 13122                                      |
| Nombre de réflexions indépendantes         | 2483                                       |
| Nombre de réflexions utilisées             | 2096[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )] |
| Facteur d'accord interne R <sub>int</sub>  | 0,060                                      |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                      |
|--|----------------------|
| Facteurs de reliabilité RI [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], wR2(F <sup>2</sup> ), S           | 0,0740; 0,2057; 1,30 |
| Nombre de réflexions   | 2483                 |
| Nombre de variables affinées   | 71                   |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> ) | 6,27; -1,52          |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), SHELXL (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du composé (**I**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-2:** Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leur déviation standard

|  |           |                             |            |
|--|-----------|-----------------------------|------------|
| Fe1—O2 <sup>i</sup>                      | 2,183 (2) | Fe1—O1w <sup>iii</sup>      | 1,930 (3)  |
| Fe1—O2 <sup>ii</sup>                     | 2,183 (2) | Fe1—N1                      | 2,106 (3)  |
| Fe1—O1w                                  | 1,930 (3) |                             |            |
| O2 <sup>ii</sup> —Fe1—O2 <sup>i</sup>    | 83,98 (1) | O1w <sup>iii</sup> —Fe1—O1w | 177,07 (1) |
| O1w <sup>iii</sup> —Fe1—O2 <sup>ii</sup> | 94,28 (9) | O1w <sup>iii</sup> —Fe1—N1  | 88,53 (6)  |
| O1w—Fe1—O2 <sup>i</sup>                  | 94,29 (9) | O1w—Fe1—N1                  | 88,53 (6)  |
| O1w <sup>iii</sup> —Fe1—O2 <sup>i</sup>  | 87,90 (9) | N1—Fe1—O2 <sup>ii</sup>     | 138,01 (5) |
| O1w—Fe1—O2 <sup>ii</sup>                 | 87,90 (9) | N1—Fe1—O2 <sup>i</sup>      | 138,01 (5) |

Codes de symétrie: (i)  $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$ ; (ii)  $x+1/2, y+1/2, z$ ; (iii)  $-x+1, y, -z+3/2$ .

**Tableau A-3:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup>)

| Atome | <i>x/a</i> | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i> | <i>U<sub>iso</sub></i> */ <i>U<sub>éq</sub></i> |
|-------|------------|-------------|------------|---|
| Fe1   | 0,500000   | 0,83907 (4) | 0,750000   | 0,00483 (1)                                     |
| O1    | 0,2657 (2) | 0,31875 (2) | 0,7994 (4) | 0,0140 (4)                                      |
| O2    | 0,1440 (2) | 0,47615 (2) | 0,7463 (4) | 0,0123 (3)                                      |
| O1w   | 0,4591 (3) | 0,83489 (2) | 0,4647 (4) | 0,0134 (4)                                      |
| N1    | 0,500000   | 0,6612 (2)  | 0,750000   | 0,0097 (5)                                      |
| C1    | 0,3887 (2) | 0,6027 (2)  | 0,7661 (4) | 0,0101 (4)                                      |
| C2    | 0,3833 (2) | 0,4855 (2)  | 0,7617 (4) | 0,0093 (4)                                      |
| C3    | 0,500000   | 0,4267 (3)  | 0,750000   | 0,0093 (5)                                      |
| C4    | 0,2561 (2) | 0,4226 (2)  | 0,7700 (4) | 0,0096 (4)                                      |
| H1    | 0,312605   | 0,642464    | 0,780667   | 0,012*  |
| H3    | 0,500000   | 0,348113    | 0,750003   | 0,011*  |
| H1wA  | 0,534491   | 0,831601    | 0,426088   | 0,020*  |
| H1wB  | 0,421383   | 0,898193    | 0,412268   | 0,020*  |

**Tableau A-4:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques (Å<sup>2</sup>)

| Atome | <i>U<sup>11</sup></i> | <i>U<sup>22</sup></i> | <i>U<sup>33</sup></i> | <i>U<sup>12</sup></i> | <i>U<sup>13</sup></i> | <i>U<sup>23</sup></i> |
|-------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Fe1   | 0.00494 (2)           | 0.00366 (2)           | 0.0059 (2)            | 0.000                 | 0.00146 (1)           | 0.000                 |
| O1    | 0.0117 (7)            | 0.0091 (7)            | 0.0207 (11)           | -0.0010 (6)           | 0.0033 (7)            | 0.0017 (7)            |
| O2    | 0.0084 (7)            | 0.0115 (7)            | 0.0167 (9)            | 0.0004 (5)            | 0.0032 (6)            | 0.0018 (6)            |
| O1w   | 0.0183 (9)            | 0.0091 (7)            | 0.0145 (10)           | 0.0003 (6)            | 0.0075 (7)            | 0.0009 (6)            |
| N1    | 0.0080 (1)            | 0.0085 (1)            | 0.0126 (1)            | 0.000                 | 0.0028 (9)            | 0.000                 |
| C1    | 0.0089 (8)            | 0.0078 (8)            | 0.0136 (10)           | -0.0005 (6)           | 0.0033 (7)            | -0.0001 (7)           |
| C2    | 0.0074 (7)            | 0.0092 (8)            | 0.0109 (10)           | -0.0002 (6)           | 0.0017 (6)            | 0.0009 (7)            |

|    |             |             |             |             |            |             |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|-------------|
| C3 | 0.0077 (10) | 0.0081 (11) | 0.0123 (14) | 0.000       | 0.0028 (9) | 0.000       |
| C4 | 0.0087 (8)  | 0.0089 (8)  | 0.0113 (10) | -0.0009 (6) | 0.0026 (7) | -0.0003 (7) |

**Tableau A-5:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (4)

**1-Données cristallographiques**

|   |   |
|---|---|
| Formule chimique                                      | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> CoNO <sub>6</sub> |
| Masse moléculaire ( <i>g.mol<sup>-1</sup></i> )       | 260,07  |
| Système cristallin                                    | Monoclinique                                    |
| Groupe spatial  | C2/c  |
| <i>a, b, c</i> (Å)                                    | 10,0158 (6); 11,9020 (4); 7,2453 (4)            |
| β (°)   | 105,544 (6)                                     |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                            | 832,11 (8)                                      |
| Z   | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> ( <i>g/cm<sup>3</sup></i> )         | 2,076   |
| Coefficient d'absorption μ ( <i>mm<sup>-1</sup></i> ) | 16,359  |

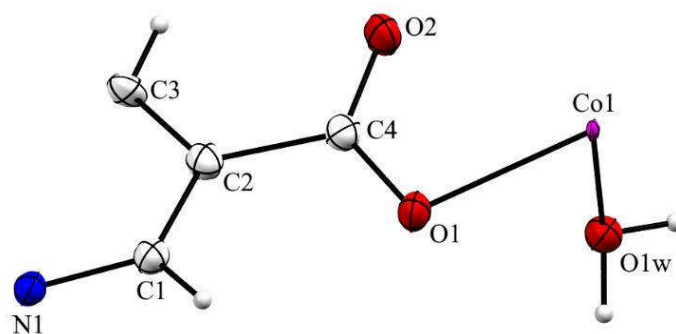
**2-Conditions d'enregistrement**

|  |   |
|--|---|
| Diffractomètre                                   | SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas   |
| Radiation  | CuKα (λ = 1,54184)                        |
| Température (K)                                  | 100                                       |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )       | 0,624                                     |
| Correction d'absorption                          | Empirique                                 |
| Nombre de réflexions enregistrées                | 4530                                      |
| Nombre de réflexions indépendantes               | 830                                       |
| Nombre de réflexions utilisées                   | 828[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )] |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub> | 0,020                                     |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], <i>wR2</i> (F <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0,046; 0,112; 1,18 |
| Nombre de réflexions   | 830                |
| Nombre de variables affinées   | 71                 |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )             | 0,60; -0.59        |

Computer programs: *Crys.Alis PRO* 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du composé (II), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-6:** Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leur déviation standard

|                                       |            |  |            |
|---------------------------------------|------------|--|------------|
| Co1—O1 <sup>i</sup>                   | 2,131 (3)  | Co1—O1W <sup>i</sup>                   | 2,044 (3)  |
| Co1—O1                                | 2,131 (3)  | Co1—N1 <sup>ii</sup>                   | 2,203 (5)  |
| Co1—O1W                               | 2,044 (3)  |  |            |
| O1 <sup>i</sup> —Co1—O1               | 84,38 (2)  | O1W—Co1—O1 <sup>i</sup>                | 96,23 (1)  |
| O1—Co1—N1 <sup>ii</sup>               | 137,81 (8) | O1W <sup>i</sup> —Co1—O1 <sup>i</sup>  | 89,41 (1)  |
| O1 <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>ii</sup> | 137,81 (8) | O1W—Co1—O1W <sup>i</sup>               | 172,39 (2) |
| O1W <sup>i</sup> —Co1—O1              | 96,23 (1)  | O1W—Co1—N1 <sup>ii</sup>               | 86,20 (9)  |
| O1W—Co1—O1                            | 89,42 (1)  | O1W <sup>i</sup> —Co1—N1 <sup>ii</sup> | 86,20 (9)  |

Codes de symétrie: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$ ; (ii)  $x-1/2, y-1/2, z$ .

**Tableau A-7:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup>)

| Atome | <i>x/a</i> | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i> | <i>U</i> <sub>iso</sub> <sup>*</sup> / <i>U</i> <sub>éq</sub> |
|-------|------------|-------------|------------|---|
| Co1   | 0,500000   | 0,34491 (6) | 0,750000   | 0,0051 (3)  |
| O1    | 0,6428 (3) | 0,4776 (3)  | 0,7495 (5) | 0,0188 (7)  |
| O2    | 0,7605 (3) | 0,3190 (3)  | 0,7995 (5) | 0,0214 (7)  |
| O1w   | 0,4611 (3) | 0,3335 (2)  | 0,4589 (4) | 0,0188 (7)  |
| N1    | 1,000000   | 0,6598 (4)  | 0,750000   | 0,0156 (1)  |
| C1    | 0,8896 (4) | 0,6014 (4)  | 0,7684 (6) | 0,0171 (9)  |
| C2    | 0,8833 (4) | 0,4846 (4)  | 0,7635 (6) | 0,0166 (9)  |
| C3    | 1,000000   | 0,4247 (5)  | 0,750000   | 0,0168 (1)  |
| C4    | 0,7542 (4) | 0,4220 (4)  | 0,7723 (6) | 0,0163 (9)  |
| H1    | 0,813626   | 0,640970    | 0,785250   | 0,020*  |
| H3    | 1,000000   | 0,346517    | 0,750001   | 0,020*  |
| H1wA  | 0,397072   | 0,284170    | 0,414575   | 0,028*  |
| H1wB  | 0,425323   | 0,395499    | 0,404925   | 0,028*  |

**Tableau A-8:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques (Å<sup>2</sup>)

| Atome | $U^{11}$   | $U^{22}$   | $U^{33}$   | $U^{12}$    | $U^{13}$   | $U^{23}$    |
|-------|------------|------------|------------|-------------|------------|-------------|
| Co1   | 0,0019 (4) | 0,0029 (4) | 0,0105 (4) | 0,000       | 0,0017 (3) | 0,000       |
| O1    | 0,0122 (1) | 0,0176 (1) | 0,0265 (2) | -0,0007 (1) | 0,0052 (1) | 0,0011 (1)  |
| O2    | 0,0178 (2) | 0,0151 (2) | 0,0308 (2) | -0,0028 (1) | 0,0059 (1) | 0,0004 (1)  |
| Olw   | 0,0172 (2) | 0,0155 (2) | 0,0223 (2) | -0,0005 (1) | 0,0031 (1) | 0,0009 (2)  |
| N1    | 0,012 (2)  | 0,013 (2)  | 0,020 (3)  | 0,000       | 0,002 (2)  | 0,000       |
| C1    | 0,013 (2)  | 0,015 (2)  | 0,022 (2)  | 0,0007 (1)  | 0,0039 (2) | 0,0009 (2)  |
| C2    | 0,016 (2)  | 0,015 (2)  | 0,019 (2)  | -0,0007 (1) | 0,0047 (2) | -0,0010 (2) |
| C3    | 0,021 (3)  | 0,008 (3)  | 0,021 (3)  | 0,000       | 0,005 (2)  | 0,000       |
| C4    | 0,015 (2)  | 0,015 (2)  | 0,018 (2)  | -0,0001 (2) | 0,0026 (2) | -0,005 (2)  |

**Tableau A-9:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (5)

**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                               | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ZnNO <sub>6</sub> |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )       | 266,51  |
| Système cristallin                             | Monoclinique                                    |
| Groupe spatial                                 | C2/c  |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)             | 10,0191(3); 11,9047(2); 7,2516(2)               |
| β (°)  | 105,588(3)                                      |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                     | 833,12(4)                                       |
| Z  | 4   |
| ρ <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )         | 2,125   |
| Coefficient d'absorption μ (mm <sup>-1</sup> ) | 4,283   |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |   |
|--|---|
| Diffractomètre                                   | SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas   |
| Radiation  | CuKα (λ = 1,54184)                        |
| Température (K)                                  | 100                                       |
| (sinθ/λ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )       | 0,624                                     |
| Correction d'absorption                          | Empirique                                 |
| Nombre de réflexions enregistrées                | 11292                                     |
| Nombre de réflexions indépendantes               | 844                                       |
| Nombre de réflexions utilisées                   | 844[F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )] |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub> | 0,024                                     |

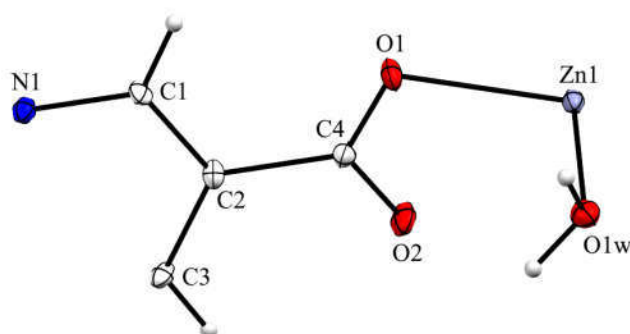
**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [F <sup>2</sup> > 2σ(F <sup>2</sup> )], <i>wR2</i> (F <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0,027; 0,073; 1,17 |
| Nombre de réflexions   | 844                |
| Nombre de variables affinées   | 71                 |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )             | 0,91; -0,83        |

Computer programs: *CrysAlis PRO* 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL*

(Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).





Représentation Mercury de l'unité asymétrique du composé (III), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-10:** Distances interatomiques (Å) et angles (°) avec leur déviation standard

|                                       |            |  |            |
|---------------------------------------|------------|--|------------|
| Zn1—O1                                | 2,1252 (2) | Zn1—O1w <sup>i</sup>                   | 2,0488 (2) |
| Zn1—O1 <sup>i</sup>                   | 2,1252 (2) | Zn1—N1 <sup>ii</sup>                   | 2,203 (3)  |
| Zn1—O1w                               | 2,0488 (2) |  |            |
| O1—Zn1—O1 <sup>i</sup>                | 84,70 (9)  | O1w <sup>i</sup> —Zn1—O1               | 96,21 (6)  |
| O1 <sup>i</sup> —Zn1—N1 <sup>ii</sup> | 137,65 (5) | O1w—Zn1—O1w <sup>i</sup>               | 172,05 (9) |
| O1—Zn1—N1 <sup>ii</sup>               | 137,65 (5) | O1w—Zn1—N1 <sup>ii</sup>               | 86,03 (5)  |
| O1w <sup>i</sup> —Zn1—O1 <sup>i</sup> | 89,67 (6)  | O1w <sup>i</sup> —Zn1—N1 <sup>ii</sup> | 86,03 (5)  |
| O1w—Zn1—O1 <sup>i</sup>               | 96,21 (6)  | C4—O1—Zn1                              | 101,31 (1) |
| O1w—Zn1—O1                            | 89,67 (6)  |  |            |

Codes de symétrie: (i)  $-x+1, y, -z+3/2$ ; (ii)  $x-1/2, y-1/2, z$ .

**Tableau A-11:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup>)

| Atome | $x/a$       | $y/b$       | $z/c$      | $U_{iso}^*/U_{ég}$ |
|-------|-------------|-------------|------------|--------------------|
| Zn1   | 0,500000    | 0,34503 (3) | 0,750000   | 0,00797 (2)        |
| O1    | 0,64289 (2) | 0,47695 (1) | 0,7499 (2) | 0,0109 (3)         |
| O2    | 0,76086 (2) | 0,31903 (1) | 0,7999 (3) | 0,0132 (4)         |
| O1w   | 0,46052 (2) | 0,33310 (1) | 0,4584 (2) | 0,0112 (4)         |
| N1    | 1,000000    | 0,6600 (2)  | 0,750000   | 0,0085 (6)         |
| C1    | 0,8891 (2)  | 0,60146 (2) | 0,7678 (3) | 0,0082 (4)         |
| C2    | 0,8834 (2)  | 0,48465 (2) | 0,7634 (3) | 0,0082 (4)         |
| C3    | 1,000000    | 0,4257 (3)  | 0,750000   | 0,0083 (6)         |
| C4    | 0,7544 (2)  | 0,42289 (2) | 0,7725 (3) | 0,0086 (4)         |
| H1    | 0,812828    | 0,640891    | 0,783880   | 0,010*             |
| H3    | 1,000000    | 0,347571    | 0,750001   | 0,010*             |
| H1wA  | 0,536589    | 0,323293    | 0,427886   | 0,017*             |
| H1wB  | 0,429846    | 0,395940    | 0,406376   | 0,017*             |

**Tableau A-12:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ )

| <i>Atome</i> | $U^{11}$   | $U^{22}$   | $U^{33}$   | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Zn1</i>   | 0,0063 (2) | 0,0063 (2) | 0,0117 (3) | 0,000       | 0,00291 (2) | 0,000       |
| <i>O1</i>    | 0,0058 (8) | 0,0106 (8) | 0,0163 (8) | -0,0008 (6) | 0,0032 (6)  | 0,0023 (6)  |
| <i>O2</i>    | 0,0118 (8) | 0,0066 (8) | 0,0211 (9) | -0,0019 (6) | 0,0043 (7)  | 0,0013 (7)  |
| <i>Olw</i>   | 0,0120 (8) | 0,0091 (8) | 0,0130 (8) | 0,0009 (6)  | 0,0041 (7)  | 0,0010 (6)  |
| <i>N1</i>    | 0,0070 (1) | 0,0067 (1) | 0,0109 (1) | 0,000       | 0,0012 (1)  | 0,000       |
| <i>C1</i>    | 0,0051 (1) | 0,0082 (1) | 0,0112 (1) | 0,0011 (8)  | 0,0018 (8)  | 0,0001 (8)  |
| <i>C2</i>    | 0,0066 (1) | 0,0084 (1) | 0,0091 (1) | -0,0015 (8) | 0,0014 (8)  | 0,0009 (8)  |
| <i>C3</i>    | 0,0093 (2) | 0,0051 (1) | 0,0099 (2) | 0,000       | 0,0016 (1)  | 0,000       |
| <i>C4</i>    | 0,0087 (1) | 0,0087 (1) | 0,0083 (1) | -0,0021 (8) | 0,0022 (8)  | -0,0009 (8) |

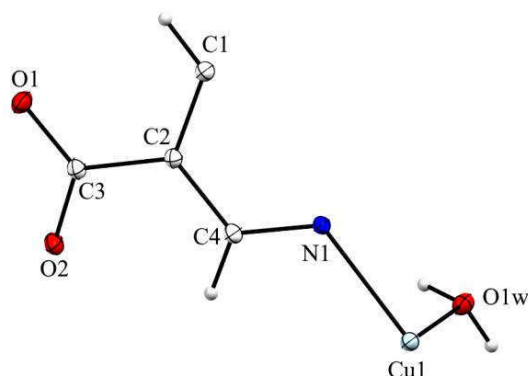
**Tableau A-13:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du pseudopolymorphe (1)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|-------------|--------------|-------------|----------------------------|
| <i>Cu1</i>   | 0,500000    | 0,16104 (2)  | 0,250000    | 0,00869 (7)                |
| <i>O1</i>    | 0,73433 (1) | 0,68143 (9)  | 0,20038 (2) | 0,0131 (2)                 |
| <i>O2</i>    | 0,85580 (1) | 0,52405 (9)  | 0,25391 (2) | 0,01091 (2)                |
| <i>Olw</i>   | 0,54157 (1) | 0,16497 (9)  | 0,53604 (2) | 0,01078 (2)                |
| <i>N1</i>    | 0,500000    | 0,33868 (14) | 0,250000    | 0,0084 (3)                 |
| <i>C1</i>    | 0,500000    | 0,57349 (17) | 0,250000    | 0,0093 (3)                 |
| <i>C2</i>    | 0,61661 (1) | 0,51450 (12) | 0,2385 (2)  | 0,0086 (2)                 |
| <i>C3</i>    | 0,74418 (1) | 0,57751 (1)  | 0,2303 (2)  | 0,0089 (2)                 |
| <i>C4</i>    | 0,61069 (1) | 0,39732 (1)  | 0,2337 (2)  | 0,0094 (2)                 |
| <i>H1</i>    | 0,499999    | 0,653559     | 0,250000    | 0,011*                     |
| <i>H4</i>    | 0,688119    | 0,356772     | 0,218255    | 0,011*                     |
| <i>HlwA</i>  | 0,572 (2)   | 0,1059 (14)  | 0,589 (3)   | 0,013*                     |
| <i>HlwB</i>  | 0,597 (2)   | 0,2147 (16)  | 0,585 (3)   | 0,013*                     |

**Tableau A-14:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du pseudopolymorphe (1)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$   |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| <i>Cu1</i>   | 0,00788 (1) | 0,00686 (1) | 0,01135 (1) | 0,000       | 0,00264 (8) | 0,000      |
| <i>O1</i>    | 0,0110 (4)  | 0,0077 (4)  | 0,0208 (5)  | -0,0009 (3) | 0,0047 (4)  | 0,0012 (4) |
| <i>O2</i>    | 0,0069 (4)  | 0,0107 (4)  | 0,0156 (5)  | -0,0004 (3) | 0,0038 (3)  | 0,0014 (4) |
| <i>Olw</i>   | 0,0110 (4)  | 0,0084 (4)  | 0,0125 (4)  | -0,0010 (3) | 0,0023 (3)  | 0,0003 (3) |
| <i>N1</i>    | 0,0063 (6)  | 0,0071 (6)  | 0,0120 (6)  | 0,000       | 0,0030 (5)  | 0,000      |
| <i>C1</i>    | 0,0073 (5)  | 0,0075 (5)  | 0,0115 (5)  | -0,0005 (4) | 0,0032 (4)  | 0,0004 (4) |
| <i>C2</i>    | 0,0089 (7)  | 0,0075 (7)  | 0,0120 (7)  | 0,000       | 0,0035 (6)  | 0,000      |
| <i>C3</i>    | 0,0070 (5)  | 0,0085 (5)  | 0,0131 (5)  | -0,0001 (4) | 0,0032 (4)  | 0,0002 (4) |

C4 0,0075 (5) 0,0091 (6) 0,0105 (5) -0,0008 (4) 0,0030 (4) 0,0005 (4)



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (1), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

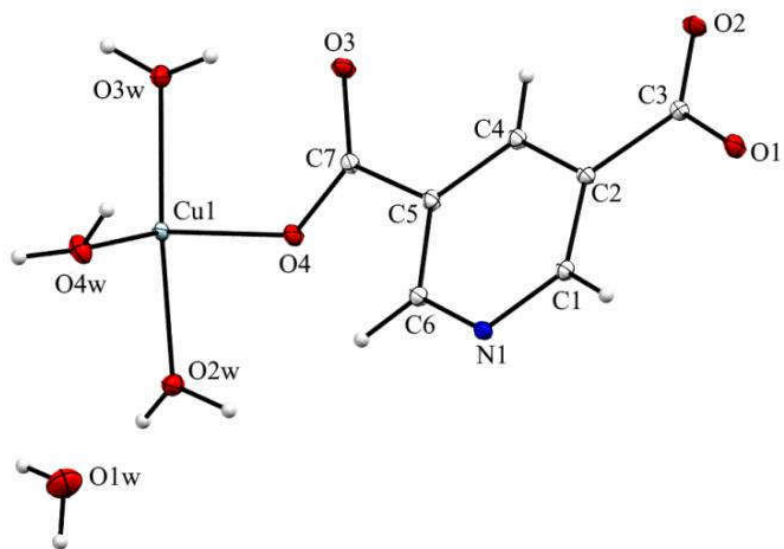
**Tableau A-15:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du pseudopolymorphe (2)

| Atome | $x/a$        | $y/b$        | $z/c$       | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|-------|--------------|--------------|-------------|----------------------------|
| Cu1   | 0,52087 (2)  | 0,21360 (2)  | 0,33173 (2) | 0,00698 (3)                |
| O1    | -0,01665 (1) | 0,69464 (6)  | 0,74934 (9) | 0,00988 (1)                |
| O2    | 0,14348 (1)  | 0,73991 (6)  | 0,59132 (9) | 0,01048 (1)                |
| O3    | 0,37187 (1)  | 0,45264 (6)  | 0,32520 (9) | 0,00946 (1)                |
| O4    | 0,43171 (1)  | 0,30926 (6)  | 0,45140 (9) | 0,00880 (1)                |
| O5w   | 0,57149 (1)  | 0,12486 (6)  | 0,49797 (9) | 0,01057 (1)                |
| O6w   | 0,49344 (1)  | 0,31153 (7)  | 0,17309 (9) | 0,01027 (1)                |
| O7w   | 0,23096 (1)  | 0,14433 (6)  | 0,28011 (1) | 0,01156 (1)                |
| O8w   | 0,82029 (2)  | -0,01960 (9) | 0,50210 (1) | 0,01990 (2)                |
| N1    | 0,10935 (1)  | 0,39131 (7)  | 0,71623 (1) | 0,00703 (1)                |
| C1    | 0,06960 (1)  | 0,49010 (8)  | 0,72713 (1) | 0,00706 (2)                |
| C2    | 0,12961 (1)  | 0,56551 (7)  | 0,64819 (1) | 0,00630 (1)                |
| C3    | 0,08167 (1)  | 0,67576 (8)  | 0,66412 (1) | 0,00684 (2)                |
| C4    | 0,22794 (1)  | 0,53694 (8)  | 0,55035 (1) | 0,00674 (2)                |
| C5    | 0,26831 (1)  | 0,43449 (7)  | 0,53766 (1) | 0,00648 (2)                |
| C6    | 0,20988 (1)  | 0,36465 (8)  | 0,62438 (1) | 0,00717 (2)                |
| C7    | 0,36478 (1)  | 0,39719 (7)  | 0,42830 (1) | 0,00661 (2)                |
| H1    | -0,004 (2)   | 0,5053 (1)   | 0,7883 (2)  | 0,007 (4)*                 |
| H4    | 0,263 (2)    | 0,5835 (1)   | 0,4938 (2)  | 0,013 (4)*                 |
| H6    | 0,239 (2)    | 0,2948 (1)   | 0,6184 (2)  | 0,010 (4)*                 |
| H5wA  | 0,646 (3)    | 0,0793 (2)   | 0,508 (2)   | 0,034 (6)*                 |

|             |            |            |            |            |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>H5wB</i> | 0,561 (3)  | 0,1501 (2) | 0,5728 (2) | 0,027 (5)* |
| <i>H6wA</i> | 0,437 (3)  | 0,2915 (2) | 0,0957 (2) | 0,025 (6)* |
| <i>H6wB</i> | 0,441 (3)  | 0,3613 (1) | 0,196 (2)  | 0,031 (6)* |
| <i>H7wA</i> | 0,1489 (2) | 0,1892 (1) | 0,263 (2)  | 0,017*     |
| <i>H7wB</i> | 0,203 (2)  | 0,0937 (1) | 0,234 (2)  | 0,032 (6)* |

**Tableau A-16:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du pseudopolymorphe (2)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Cu1</i>   | 0,01140 (6) | 0,00448 (5) | 0,00619 (5) | 0,00164 (4) | 0,00450 (4) | 0,00017 (4) |
| <i>O1</i>    | 0,0138 (3)  | 0,0071 (3)  | 0,0103 (3)  | 0,0019 (2)  | 0,0064 (3)  | -0,0002 (2) |
| <i>O2</i>    | 0,0163 (4)  | 0,0064 (3)  | 0,0102 (3)  | -0,0013 (3) | 0,0061 (3)  | 0,0013 (2)  |
| <i>O3</i>    | 0,0135 (3)  | 0,0070 (3)  | 0,0094 (3)  | 0,0012 (2)  | 0,0062 (3)  | 0,0019 (2)  |
| <i>O4</i>    | 0,0128 (3)  | 0,0061 (3)  | 0,0086 (3)  | 0,0026 (2)  | 0,0049 (3)  | 0,0002 (2)  |
| <i>O5w</i>   | 0,0159 (4)  | 0,0088 (3)  | 0,0082 (3)  | 0,0032 (3)  | 0,0053 (3)  | 0,0007 (3)  |
| <i>O6w</i>   | 0,0154 (4)  | 0,0081 (3)  | 0,0078 (3)  | 0,0028 (3)  | 0,0035 (3)  | -0,0003 (3) |
| <i>O7w</i>   | 0,0113 (3)  | 0,0079 (3)  | 0,0152 (4)  | 0,0015 (3)  | 0,0019 (3)  | -0,0015 (3) |
| <i>O8w</i>   | 0,0247 (5)  | 0,0219 (5)  | 0,0148 (4)  | -0,0017 (4) | 0,0082 (4)  | 0,0022 (4)  |
| <i>N1</i>    | 0,0092 (3)  | 0,0052 (3)  | 0,0074 (3)  | 0,0002 (3)  | 0,0034 (3)  | 0,0002 (3)  |
| <i>C1</i>    | 0,0085 (4)  | 0,0063 (4)  | 0,0070 (4)  | 0,0001 (3)  | 0,0031 (3)  | -0,0003 (3) |
| <i>C2</i>    | 0,0074 (4)  | 0,0052 (3)  | 0,0065 (4)  | -0,0002 (3) | 0,0019 (3)  | 0,0000 (3)  |
| <i>C3</i>    | 0,0088 (4)  | 0,0054 (3)  | 0,0064 (4)  | 0,0000 (3)  | 0,0017 (3)  | -0,0001 (3) |
| <i>C4</i>    | 0,0074 (4)  | 0,0059 (3)  | 0,0074 (4)  | -0,0004 (3) | 0,0026 (3)  | -0,0003 (3) |
| <i>C5</i>    | 0,0071 (4)  | 0,0058 (3)  | 0,0071 (4)  | 0,0003 (3)  | 0,0028 (3)  | -0,0005 (3) |
| <i>C6</i>    | 0,0083 (4)  | 0,0060 (4)  | 0,0078 (4)  | 0,0002 (3)  | 0,0029 (3)  | 0,0003 (3)  |
| <i>C7</i>    | 0,0072 (4)  | 0,0055 (3)  | 0,0076 (4)  | -0,0006 (3) | 0,0028 (3)  | -0,0008 (3) |



*Représentation Mercury de l'unité asymétrique du pseudopolymorphe (2), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.*

## **ANNEXE 4**

**Données cristallographiques et paramètres structuraux du modèle des polymères de coordination hétérométallique *4f-3d* obtenus par diffusion lente en milieu gel (chapitre V)**

**Tableau A-1:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**Ia**)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Pr·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire ( <i>g.mol</i> <sup>-1</sup> )           | 758.83  |
| Système cristallin   | Triclinique   |
| Groupe spatial   | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)                         | 8.5486 (1), 11.8454 (2), 13.0445 (2)  |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)                          | 104.265 (1), 104.518 (1), 95.265 (1)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                                 | 1222.59 (3)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}$ ( <i>g/cm</i> <sup>3</sup> )          | 2,061   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( <i>mm</i> <sup>-1</sup> ) | 2,94  |
| Dimension ( <i>mm</i> )                                    | 0.30 × 0.23 × 0.16  |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Diffractomètre   | Rigaku R-AXIS SPIDER IP              |
| Radiation  | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ ) |
| Température (K)  | 100                                  |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ) | 1,004                                |
| Correction d'absorption                                    | Gaussienne                           |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>          | 0.324, 1.000                         |
| Nombre de réflexions enregistrées                          | 94097                                |
| Nombre de réflexions indépendantes                         | 20621                                |
| Nombre de réflexions utilisées                             | 19268 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]       |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>           | 0,023                                |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], <i>wR2</i> ( $F^2$ ), <i>S</i>                           | 0,017; 0,044; 1,10 |
| Nombre de réflexions   | 20621              |
| Nombre de variables affinées   | 456                |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 1,49; -1,27        |

Computer programs: *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-2:** Distances interatomiques (Å) autour du Pr<sup>3+</sup> dans le composé (**Ia**)

|                      |            |                     |            |
|----------------------|------------|---------------------|------------|
| Pr1—O1               | 2,4358 (5) | Pr1—O7w             | 2,4869 (6) |
| Pr1—O3               | 2,3910 (5) | Pr1—O9w             | 2,4752 (6) |
| Pr1—O8 <sup>i</sup>  | 2,5568 (5) | Pr1—O10w            | 2,5478 (6) |
| Pr1—O8W              | 2,5003 (6) | Pr1—O7 <sup>i</sup> | 2,6078 (5) |
| Pr1—O2 <sup>ii</sup> | 2,5337 (5) |                     |            |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau V-3:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le composé (**Ia**)

|         |            |         |            |
|---------|------------|---------|------------|
| Cu1—O5w | 1,9754 (5) | Cu1—O3w | 2,4910 (6) |
| Cu1—O6w | 1,9927 (5) | Cu1—N2  | 2,0228 (5) |
| Cu1—O4w | 2,2725 (6) | Cu1—N1  | 2,0226 (5) |

**Tableau V-4:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ia**)

|                         |             |                                       |             |
|-------------------------|-------------|---------------------------------------|-------------|
| O1—Pr1—O8 <sup>i</sup>  | 132,516 (2) | O8 <sup>i</sup> —Pr1—O7 <sup>i</sup>  | 50,394 (2)  |
| O1—Pr1—O8w              | 76,97 (2)   | O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O8 <sup>i</sup> | 68,398 (2)  |
| O1—Pr1—O2 <sup>ii</sup> | 65,513 (2)  | O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O10w            | 123,767 (2) |
| O1—Pr1—O7w              | 77,60 (2)   | O2 <sup>ii</sup> —Pr1—O7 <sup>i</sup> | 95,507 (2)  |
| O1—Pr1—O9w              | 140,23 (2)  | O7W—Pr1—O8 <sup>i</sup>               | 75,174 (2)  |
| O1—Pr1—O10w             | 71,857 (2)  | O7W—Pr1—O8w                           | 137,18 (2)  |
| O1—Pr1—O7 <sup>i</sup>  | 144,22 (2)  | O7W—Pr1—O2 <sup>ii</sup>              | 67,79 (2)   |
| O3—Pr1—O1               | 83,508 (2)  | O7W—Pr1—O10w                          | 68,661 (2)  |
| O3—Pr1—O8 <sup>i</sup>  | 139,636 (2) | O7W—Pr1—O7 <sup>i</sup>               | 124,911 (2) |
| O3—Pr1—O8w              | 69,39 (2)   | O9W—Pr1—O8 <sup>i</sup>               | 73,48 (2)   |
| O3—Pr1—O2 <sup>ii</sup> | 133,584 (2) | O9W—Pr1—O8w                           | 135,90 (2)  |
| O3—Pr1—O7w              | 139,931 (2) | O9W—Pr1—O2 <sup>ii</sup>              | 136,78 (2)  |
| O3—Pr1—O9w              | 89,09 (2)   | O9W—Pr1—O7w                           | 83,62 (2)   |
| O3—Pr1—O10w             | 71,976 (2)  | O9W—Pr1—O10w                          | 68,70 (2)   |
| O3—Pr1—O7 <sup>i</sup>  | 90,253 (2)  | O9W—Pr1—O7 <sup>i</sup>               | 74,47 (2)   |

Codes de symétrie: (i)  $x+1, y+1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .



**Tableau V-5:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ia**)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O3w—Cu1—O4w | 176,54 (2) | O6w—Cu1—N2  | 90,79 (2)  |
| O3w—Cu1—N1  | 90,63 (2)  | O6w—Cu1—N1  | 88,39 (2)  |
| O3w—Cu1—N2  | 86,73 (2)  | N2—Cu1—O4w  | 89,82 (2)  |
| O5w—Cu1—O6w | 176,24 (2) | N1—Cu1—O4w  | 92,83 (2)  |
| O5w—Cu1—O4w | 87,09 (2)  | N1—Cu1—N2   | 177,22 (2) |
| O5w—Cu1—N2  | 89,01 (2)  | O3w—Cu1—O5w | 92,68 (2)  |
| O5w—Cu1—N1  | 91,97 (2)  | O3w—Cu1—O6w | 91,06(2)   |
| O6w—Cu1—O4w | 89,15 (2)  |             |            |

**Tableau V-6:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène au sein du composé (**Ia**)

| $D-H\cdots A$                          | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|--|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O6w—H6wA $\cdots$ O1w                  | 0,793 (2) | 1,956 (2)       | 2,7390 (9)      | 169,1 (2)         |
| O4w <sup>i</sup> —H4wA $\cdots$ O8     | 0,808 (2) | 1,926 (2)       | 2,7298 (1)      | 173,6 (2)         |
| O7w—H7wA $\cdots$ O2w                  | 0,820 (2) | 1,905 (2)       | 2,7190 (9)      | 172,1 (2)         |
| O2w <sup>ii</sup> —H2wA $\cdots$ O4    | 0,850 (2) | 1,962 (2)       | 2,8053 (9)      | 171,9 (2)         |
| O4w <sup>iii</sup> —H4wB $\cdots$ O9   | 0,784 (2) | 0,034 (2)       | 2,7936 (1)      | 163,3 (2)         |
| O2w <sup>iv</sup> —H2wB $\cdots$ O7    | 0,903 (2) | 1,862 (2)       | 2,7559 (9)      | 170,1 (2)         |
| O5w—H5wA $\cdots$ O2                   | 0,808 (2) | 1,885 (2)       | 2,6703 (8)      | 163,6 (2)         |
| O6w <sup>ii</sup> —H6wB $\cdots$ O5    | 0,787 (2) | 1,862 (2)       | 2,6330 (8)      | 166,4 (2)         |
| O5w <sup>i</sup> —H5wB $\cdots$ O9     | 0,833 (2) | 1,924 (2)       | 2,7334 (9)      | 163,6 (2)         |
| O3w <sup>ii</sup> —H3wA $\cdots$ O4    | 0,834 (2) | 2,032 (2)       | 2,8425 (9)      | 163,9 (2)         |
| O10w <sup>v</sup> —H10A $\cdots$ O6    | 0,777 (2) | 2,087 (2)       | 2,8500 (9)      | 167,2 (2)         |
| O10w—H10B $\cdots$ O3w                 | 0,750 (2) | 2,190 (2)       | 2,9276 (9)      | 165,0 (2)         |
| O8w <sup>vi</sup> —H8wA $\cdots$ O10   | 0,816 (2) | 1,952 (2)       | 2,7585 (9)      | 169,6 (2)         |
| O8w <sup>i</sup> —H8wB $\cdots$ O10    | 0,770 (2) | 1,994 (2)       | 2,7611 (9)      | 174,1 (2)         |
| O7w <sup>vii</sup> —H7wB $\cdots$ O9   | 0,760 (2) | 2,056 (2)       | 2,8096 (9)      | 172,0 (2)         |
| O9w <sup>iv</sup> —H9wA $\cdots$ O6    | 0,844 (2) | 1,902 (2)       | 2,7204 (1)      | 163,0 (2)         |
| O1w <sup>viii</sup> —H1wA $\cdots$ O2w | 0,874 (2) | 1,916 (2)       | 2,7633 (9)      | 164,1 (2)         |
| O1w <sup>v</sup> —H1wB $\cdots$ O4     | 0,847 (2) | 2,047 (2)       | 2,8320 (9)      | 154,1 (2)         |

|                               |           |           |            |           |
|-------------------------------|-----------|-----------|------------|-----------|
| O9w <sup>iv</sup> —H9wB···O1w | 0.870 (3) | 1,960 (3) | 2,8046 (1) | 164,0 (2) |
| O3w <sup>v</sup> —H3wB···O5   | 0.880 (2) | 1,804 (2) | 2,6762 (9) | 170,8 (2) |

Symmetry code(s): (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $x-1, y, z$ ; (iii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (vi)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (vii)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (viii)  $x, y-1, z$ .

**Tableau A-7:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents (Å<sup>2</sup>) du Composé (**Ia**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|--------------|--------------|-------------|---|
| <i>Pr1</i>   | 0,56918 (2)  | 1,04483 (2)  | 0,28336 (2) | 0,00589 (1)                                       |
| <i>Cu1</i>   | 0,27413 (2)  | 0,53556 (2)  | 0,26227 (2) | 0,00648 (1)                                       |
| <i>O1</i>    | 0,48699 (8)  | 0,90120 (5)  | 0,37309 (4) | 0,01191 (8)                                       |
| <i>O3</i>    | 0,66065 (7)  | 0,88167 (5)  | 0,17890 (5) | 0,01114 (8)                                       |
| <i>O8</i>    | -0,37436 (7) | 0,27055 (5)  | 0,34173 (5) | 0,01219 (8)                                       |
| <i>O8w</i>   | 0,83692 (8)  | 1,01085 (5)  | 0,39275 (6) | 0,01632 (1)                                       |
| <i>O2</i>    | 0,39869 (7)  | 0,87146 (5)  | 0,51270 (4) | 0,01154 (8)                                       |
| <i>O7w</i>   | 0,31234 (7)  | 1,10491 (5)  | 0,31926 (5) | 0,01363 (9)                                       |
| <i>O9w</i>   | 0,47256 (8)  | 1,10698 (6)  | 0,11358 (6) | 0,01683 (1)                                       |
| <i>O10w</i>  | 0,31763 (7)  | 0,90378 (5)  | 0,14919 (5) | 0,01103 (8)                                       |
| <i>O5w</i>   | 0,39465 (7)  | 0,64702 (5)  | 0,40661 (4) | 0,01022 (7)                                       |
| <i>O6w</i>   | 0,15704 (7)  | 0,4,1452 (5) | 0,12076 (4) | 0,01050 (7)                                       |
| <i>O4</i>    | 0,88412 (7)  | 0,81221 (5)  | 0,14964 (5) | 0,01236 (8)                                       |
| <i>O7</i>    | -0,18409 (7) | 0,18837 (5)  | 0,27868 (5) | 0,01203 (8)                                       |
| <i>O5</i>    | 0,84061 (6)  | 0,37996 (5)  | 0,02211 (5) | 0,01087 (8)                                       |
| <i>O3w</i>   | 0,15970 (7)  | 0,69515 (5)  | 0,18898 (5) | 0,01241 (8)                                       |
| <i>O6</i>    | 0,63306 (8)  | 0,26079 (5)  | 0,03540 (5) | 0,01368 (9)                                       |
| <i>O1w</i>   | 0,16348 (8)  | 0,17675 (6)  | 0,07026 (5) | 0,01610 (9)                                       |
| <i>O4w</i>   | 0,36561 (8)  | 0,38909 (6)  | 0,33351 (6) | 0,01489 (9)                                       |
| <i>O10</i>   | -0,08997 (7) | 0,81646 (5)  | 0,46513 (5) | 0,01230 (8)                                       |
| <i>O2w</i>   | 0,00558 (7)  | 0,04919 (5)  | 0,17707 (5) | 0,01450 (9)                                       |
| <i>N2</i>    | 0,07523 (7)  | 0,52023 (5)  | 0,31835 (5) | 0,00766 (7)                                       |
| <i>O9</i>    | -0,27734 (7) | 0,70911 (5)  | 0,51102 (5) | 0,01072 (8)                                       |
| <i>N1</i>    | 0,46716 (7)  | 0,55508 (5)  | 0,20120 (5) | 0,00761 (7)                                       |
| <i>C9</i>    | -0,24011 (8) | 0,27819 (5)  | 0,31875 (5) | 0,00740 (8)                                       |
| <i>C15</i>   | -0,00868 (8) | 0,41323 (5)  | 0,30425 (5) | 0,00767 (8)                                       |
| <i>C8</i>    | 0,53958 (8)  | 0,66315 (5)  | 0,20651 (5) | 0,00800 (8)                                       |
| <i>C1</i>    | 0,46699 (9)  | 0,93462 (5)  | 0,46681 (5) | 0,00926 (9)                                       |

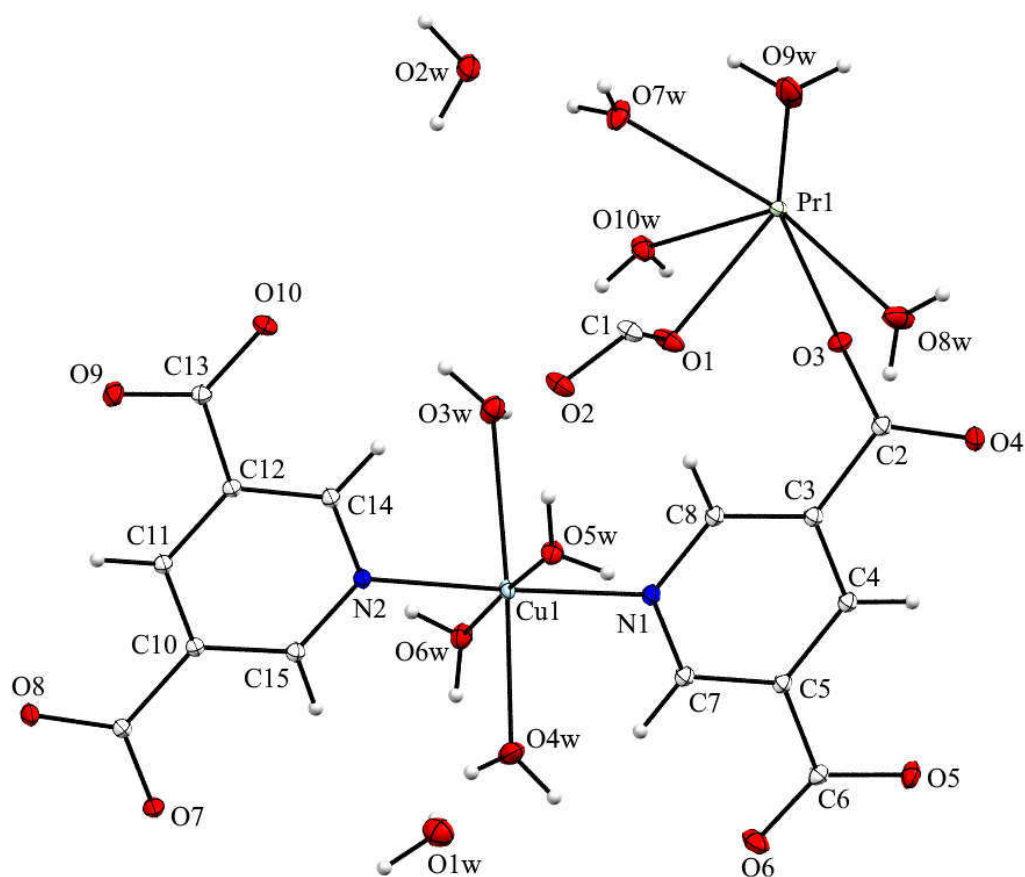
|             |              |             |             |             |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>C2</i>   | 0,74490 (8)  | 0,80091 (5) | 016526 (5)  | 0,00841 (8) |
| <i>C11</i>  | -0,19727 (8) | 0,9845 (5)  | 0,39609 (5) | 0,00752 (8) |
| <i>C10</i>  | -0,14623 (7) | 0,39885 (5) | 0,34088 (5) | 0,00698 (8) |
| <i>C3</i>   | 0,67050 (8)  | 0,67934 (5) | 0,16323 (5) | 0,00767 (8) |
| <i>C4</i>   | 0,72900 (8)  | 0,58016 (5) | 0,11466 (5) | 0,00787 (8) |
| <i>C5</i>   | 0,65395 (7)  | 0,46820 (5) | 0,10812 (5) | 0,00711 (8) |
| <i>C7</i>   | 0,52234 (8)  | 0,45958 (5) | 0,15160 (5) | 0,00785 (8) |
| <i>C6</i>   | 0,71329 (8)  | 0,36004 (5) | 0,05159 (5) | 0,00776 (8) |
| <i>C14</i>  | 0,02383 (8)  | 0,61630 (5) | 0,36991 (5) | 0,00784 (8) |
| <i>C12</i>  | -0,11146 (7) | 0,60937 (5) | 0,41059 (5) | 0,00707 (8) |
| <i>C13</i>  | -0,16298 (8) | 0,72136 (5) | 0,46715 (5) | 0,00775 (8) |
| <i>H8</i>   | 0,4996 (2)   | 0,7265 (1)  | 0,2400 (1)  | 0,011 (3)*  |
| <i>H14</i>  | 0,0821 (2)   | 0,6887 (1)  | 0,3766 (1)  | 0,009 (3)*  |
| <i>H7</i>   | 0,4734 (2)   | 0,3858 (1)  | 0,1521 (1)  | 0,013 (3)*  |
| <i>H11</i>  | -0,2861 (2)  | 0,4923 (1)  | 0,4249 (1)  | 0,015 (3)*  |
| <i>H15</i>  | 0,0249 (2)   | 0,3460 (1)  | 0,2686 (1)  | 0,012 (3)*  |
| <i>H4</i>   | 0,8127 (2)   | 0,5901 (1)  | 0,0829 (1)  | 0,017 (3)*  |
| <i>H6wA</i> | 0,165 (2)    | 0,3472 (2)  | 0,1147 (1)  | 0,024 (4)*  |
| <i>H4wA</i> | 0,444 (2)    | 0,3561 (1)  | 0,3322 (1)  | 0,022 (4)*  |
| <i>H7wA</i> | 0,222 (2)    | 1,0818 (2)  | 0,2741 (1)  | 0,027 (4)*  |
| <i>H10A</i> | 0,337 (2)    | 0,8679 (2)  | 0,0967 (1)  | 0,027 (4)*  |
| <i>H2wA</i> | -0,025 (2)   | 0,9782 (2)  | 0,1751 (1)  | 0,026 (4)*  |
| <i>H10B</i> | 0,277 (2)    | 0,8582 (2)  | 0,1698 (2)  | 0,037 (5)*  |
| <i>H4wB</i> | 0,331 (2)    | 0,3729 (2)  | 0,3792 (1)  | 0,027 (4)*  |
| <i>H2wB</i> | -0,064 (2)   | 1,0941 (2)  | 0,2024 (1)  | 0,031 (4)*  |
| <i>H5wA</i> | 0,380 (2)    | 0,7141 (1)  | 0,4285 (1)  | 0,024 (4)*  |
| <i>H6wB</i> | 0,063 (2)    | 0,4151 (2)  | 0,0970 (1)  | 0,029 (4)*  |
| <i>H5wB</i> | 0,496 (2)    | 0,6531 (2)  | 0,4302 (1)  | 0,028 (4)*  |
| <i>H3wA</i> | 0,073 (2)    | 0,7229 (2)  | 0,1860 (2)  | 0,033 (4)*  |
| <i>H8wA</i> | 0,912 (2)    | 1,0650 (2)  | 0,4280 (2)  | 0,033 (4)*  |
| <i>H8wB</i> | 0,851 (2)    | 0,9562 (2)  | 0,4137 (1)  | 0,024 (4)*  |
| <i>H7wB</i> | 0,303 (2)    | 0,1505 (2)  | 0,3688 (2)  | 0,032 (4)*  |
| <i>H9wA</i> | 0,534 (2)    | 1,1436 (2)  | 0,0867 (2)  | 0,034 (5)*  |
| <i>H1wA</i> | 0,103 (2)    | 0,1285 (2)  | 0,0913 (2)  | 0,032 (4)*  |
| <i>H1wB</i> | 0,124 (2)    | 0,1627 (2)  | 0,0012 (2)  | 0,035 (5)*  |
| <i>H9wB</i> | 0,370 (3)    | 1,1143 (2)  | 0,0936 (2)  | 0,049 (6)*  |

*H3wB*      0,148 (2)                      0,6693 (2)                      0,1178 (2)                      0,037 (5)\*

**Tableau A-8:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ia**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$     | $U^{23}$     |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Pr1</i>   | 0.00661 (1) | 0.00428 (1) | 0.00721 (1) | 0.00072 (1)  | 0.00290 (1)  | 0.00150 (1)  |
| <i>Cu1</i>   | 0.00551 (3) | 0.00629 (3) | 0.00783 (3) | 0.00000 (2)  | 0.00380 (2)  | 0.00071 (2)  |
| <i>O1</i>    | 0.0203 (2)  | 0.00703 (2) | 0.00856 (2) | -0.00008 (2) | 0.00617 (2)  | 0.00115 (1)  |
| <i>O3</i>    | 0.01129 (2) | 0.00773 (2) | 0.0157 (2)  | 0.00351 (1)  | 0.00637 (2)  | 0.00231 (2)  |
| <i>O8</i>    | 0.01008 (2) | 0.00735 (2) | 0.0217 (2)  | 0.00121 (1)  | 0.01003 (2)  | 0.00302 (2)  |
| <i>O8w</i>   | 0.0134 (2)  | 0.0104 (2)  | 0.0208 (3)  | 0.00004 (2)  | -0.00397 (2) | 0.00624 (2)  |
| <i>O2</i>    | 0.0181 (2)  | 0.00692 (2) | 0.00979 (2) | -0.00104 (2) | 0.00573 (2)  | 0.00188 (1)  |
| <i>O7w</i>   | 0.01017 (2) | 0.0127 (2)  | 0.0153 (2)  | 0.00216 (2)  | 0.00499 (2)  | -0.00247 (2) |
| <i>O9w</i>   | 0.0142 (2)  | 0.0204 (3)  | 0.0179 (2)  | -0.00010 (2) | 0.00307 (2)  | 0.0117 (2)   |
| <i>O10w</i>  | 0.01178 (2) | 0.00887 (2) | 0.01154 (2) | -0.00019 (1) | 0.00470 (2)  | 0.00047 (1)  |
| <i>O5w</i>   | 0.00872 (2) | 0.00831 (2) | 0.01138 (2) | 0.00043 (1)  | 0.00283 (1)  | -0.00092 (1) |
| <i>O6w</i>   | 0.00819 (2) | 0.01078 (2) | 0.01094 (2) | 0.00062 (1)  | 0.00264 (1)  | 0.00058 (1)  |
| <i>O4</i>    | 0.00993 (2) | 0.00965 (2) | 0.0198 (2)  | 0.00147 (1)  | 0.00863 (2)  | 0.00376 (2)  |
| <i>O7</i>    | 0.01098 (2) | 0.00627 (2) | 0.0209 (2)  | 0.00254 (1)  | 0.00916 (2)  | 0.00236 (2)  |
| <i>O5</i>    | 0.00784 (2) | 0.01202 (2) | 0.01239 (2) | 0.00185 (1)  | 0.00525 (2)  | 0.00026 (2)  |
| <i>O3w</i>   | 0.01136 (2) | 0.0154 (2)  | 0.0120 (2)  | 0.00349 (2)  | 0.00488 (2)  | 0.00452 (2)  |
| <i>O6</i>    | 0.0186 (2)  | 0.00667 (2) | 0.0176 (2)  | 0.00049 (2)  | 0.01063 (2)  | 0.00163 (2)  |
| <i>O1w</i>   | 0.0185 (2)  | 0.0152 (2)  | 0.0151 (2)  | 0.00215 (2)  | 0.00559 (2)  | 0.00445 (2)  |
| <i>O4w</i>   | 0.0160 (2)  | 0.0162 (2)  | 0.0206 (3)  | 0.00928 (2)  | 0.0111 (2)   | 0.0114 (2)   |
| <i>O10</i>   | 0.01197 (2) | 0.00603 (2) | 0.0189 (2)  | 0.00042 (1)  | 0.00538 (2)  | 0.00288 (2)  |
| <i>O2w</i>   | 0.0122 (2)  | 0.0114 (2)  | 0.0206 (2)  | 0.00149 (2)  | 0.00862 (2)  | 0.00190 (2)  |
| <i>N2</i>    | 0.00692 (2) | 0.00647 (2) | 0.01021 (2) | 0.00054 (1)  | 0.00436 (2)  | 0.00170 (1)  |
| <i>O9</i>    | 0.00971 (2) | 0.01001 (2) | 0.01323 (2) | 0.00204 (1)  | 0.00664 (2)  | 0.00107 (2)  |
| <i>N1</i>    | 0.00695 (2) | 0.00736 (2) | 0.00928 (2) | 0.00116 (1)  | 0.00419 (1)  | 0.00178 (1)  |
| <i>C9</i>    | 0.00730 (2) | 0.00599 (2) | 0.0098 (2)  | 0.00109 (2)  | 0.00384 (2)  | 0.00243 (2)  |
| <i>C15</i>   | 0.00742 (2) | 0.00649 (2) | 0.0099 (2)  | 0.00106 (2)  | 0.00421 (2)  | 0.00194 (2)  |
| <i>C8</i>    | 0.0075 (2)  | 0.00725 (2) | 0.0101 (2)  | 0.00145 (2)  | 0.00453 (2)  | 0.00194 (2)  |
| <i>C1</i>    | 0.0134 (2)  | 0.00610 (2) | 0.0081 (2)  | 0.00039 (2)  | 0.00344 (2)  | 0.00159 (2)  |
| <i>C2</i>    | 0.0085 (2)  | 0.00699 (2) | 0.0103 (2)  | 0.00120 (2)  | 0.00470 (2)  | 0.00153 (2)  |
| <i>C11</i>   | 0.00724 (2) | 0.00632 (2) | 0.0097 (2)  | 0.00081 (2)  | 0.00395 (2)  | 0.00198 (2)  |
| <i>C10</i>   | 0.00665 (2) | 0.00603 (2) | 0.0090 (2)  | 0.00097 (2)  | 0.00346 (2)  | 0.00228 (2)  |
| <i>C3</i>    | 0.00752 (2) | 0.00657 (2) | 0.0096 (2)  | 0.00112 (2)  | 0.00414 (2)  | 0.00180 (2)  |

|     |             |             |             |             |             |             |
|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C4  | 0.0076 (2)  | 0.00707 (2) | 0.0098 (2)  | 0.00137 (2) | 0.00428 (2) | 0.00184 (2) |
| C5  | 0.00677 (2) | 0.00708 (2) | 0.00789 (2) | 0.00154 (2) | 0.00318 (2) | 0.00154 (2) |
| C7  | 0.0076 (2)  | 0.00709 (2) | 0.0095 (2)  | 0.00131 (2) | 0.00401 (2) | 0.00175 (2) |
| C6  | 0.0083 (2)  | 0.00745 (2) | 0.0081 (2)  | 0.00216 (2) | 0.00346 (2) | 0.00162 (2) |
| C14 | 0.0075 (2)  | 0.00647 (2) | 0.0102 (2)  | 0.00055 (2) | 0.00410 (2) | 0.00213 (2) |
| C12 | 0.00709 (2) | 0.00586 (2) | 0.0087 (2)  | 0.00109 (2) | 0.00349 (2) | 0.00164 (2) |
| C13 | 0.00720 (2) | 0.00635 (2) | 0.0093 (2)  | 0.00122 (2) | 0.00250 (2) | 0.00120 (2) |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**1a**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-9:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**Ib**)

| <b>1-Données cristallographiques</b>   |   |
|--|---|
| Formule chimique   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Nd·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire ( <i>g.mol</i> <sup>-1</sup> )   | 762.16  |
| Système cristallin   | Triclinique   |
| Groupe spatial   | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 8.56062 (1), 11.82228 (1), 13.05521 (1)   |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)  | 104.2169 (1), 104.5297 (1), 95.2788 (9)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1223.11 (2)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}$ ( <i>g/cm</i> <sup>3</sup> )  | 2,067   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( <i>mm</i> <sup>-1</sup> )   | 3,067   |
| Dimension ( <i>mm</i> )  | 0.329 × 0.181 × 0.082   |
| <b>2-Conditions d'enregistrement</b>   |   |
| Diffractomètre   | Rigaku R-AXIS SPIDER IP   |
| Radiation  | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )  |
| Température (K)  | 100   |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 1,003   |
| Correction d'absorption  | Gaussienne  |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>  | 0.294, 1.000  |
| Nombre de réflexions enregistrées  | 134281  |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 20590   |
| Nombre de réflexions utilisées   | 19432 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]  |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0,043   |
| <b>3-Conditions d'affinement</b>   |   |
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], <i>wR2</i> ( $F^2$ ), <i>S</i>                           | 0,017; 0,043; 1,09  |
| Nombre de réflexions   | 20590   |
| Nombre de variables affinées   | 456   |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 1,03; -1,41   |

Computer programs: *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-10:** Distances interatomiques (Å) autour du Nd<sup>3+</sup> dans le composé (**Ib**)

|         |            |                     |            |
|---------|------------|---------------------|------------|
| Nd1—O3  | 2,3825 (5) | Nd1—O9 <sup>i</sup> | 2,5941 (6) |
| Nd1—O5w | 2,4758 (6) | Nd1—O10             | 2,5392 (5) |
| Nd1—O1  | 2,5233 (5) | Nd1—O7w             | 2,4621 (6) |
| Nd1—O6w | 2,5324 (6) | Nd1—O8w             | 2,4865 (6) |
| Nd1—O2  | 2,4231 (5) |                     |            |

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ .**Tableau V-11:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le composé (**Ib**)

|         |            |         |            |
|---------|------------|---------|------------|
| Cu1—O4w | 1,9946 (6) | Cu1—N2  | 2,0261 (5) |
| Cu1—N1  | 2,0244 (5) | Cu1—O2w | 2,2719 (6) |
| Cu1—O3w | 1,9796 (5) | Cu1—O1w | 2,4921 (6) |

**Tableau V-12:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ib**)

|                         |             |                         |             |
|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| O3—Nd1—O5w              | 139,94 (2)  | O2—Nd1—O5w              | 77,64 (2)   |
| O3—Nd1—O1               | 133,911 (2) | O2—Nd1—O1               | 65,838 (2)  |
| O3—Nd1—O6w              | 72,065 (2)  | O2—Nd1—O6w              | 71,795 (2)  |
| O3—Nd1—O2               | 83,644 (2)  | O2—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 144,52 (2)  |
| O3—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 89,698 (2)  | O2—Nd1—O10              | 132,754 (2) |
| O3—Nd1—O10              | 139,413 (2) | O2—Nd1—O7w              | 139,93 (2)  |
| O3—Nd1—O7w              | 88,46 (2)   | O2—Nd1—O8w              | 77,09 (2)   |
| O3—Nd1—O8w              | 69,61 (2)   | O10—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 50,745 (2)  |
| O5w—Nd1—O1              | 67,86 (2)   | O7w—Nd1—O5w             | 83,81 (2)   |
| O5w—Nd1—O6w             | 68,54 (2)   | O7w—Nd1—O1              | 137,05 (2)  |
| O5w—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 125,191 (2) | O7w—Nd1—O6w             | 68,40 (2)   |
| O5w—Nd1—O10             | 75,161 (2)  | O7w—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 74,27 (2)   |
| O5w—Nd1—O8w             | 137,18 (2)  | O7w—Nd1—O10             | 73,71 (2)   |
| O1—Nd1—O6w              | 123,886 (2) | O7w—Nd1—O8w             | 135,79 (2)  |
| O1—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 95,847 (2)  | O8w—Nd1—O1              | 70,41 (2)   |
| O1—Nd1—O10              | 68,349 (2)  | O8w—Nd1—O6w             | 132,53 (2)  |
| O6w—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 138,461 (2) | O8w—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 67,96 (2)   |

|             |             |             |           |
|-------------|-------------|-------------|-----------|
| O6w—Nd1—O10 | 129,307 (2) | O8w—Nd1—O10 | 98,13 (2) |
|-------------|-------------|-------------|-----------|

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ .

**Tableau V-13:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ib**)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O1w—Cu1—O2w | 176,59 (2) | O3w—Cu1—O4w | 176,17 (2) |
| O1w—Cu1—O3w | 92,70 (2)  | O3w—Cu1—N1  | 91,99 (2)  |
| O1w—Cu1—O4w | 91,11 (2)  | O3w—Cu1—N2  | 89,00 (2)  |
| O4w—Cu1—N1  | 88,39 (2)  | O3w—Cu1—O2w | 86,91 (2)  |
| O4w—Cu1—N2  | 90,79 (2)  | N2—Cu1—O2w  | 89,86 (2)  |
| O4w—Cu1—O2w | 89,26 (3)  | O1w—Cu1—N1  | 86,75 (2)  |
| N1—Cu1—N2   | 177,26 (2) | O1w—Cu1—N2  | 90,65 (2)  |
| N1—Cu1—O2w  | 92,74 (2)  |             |            |

**Tableau V-14:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**Ib**)

| $D-H\cdots A$                         | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O9w—H9wA $\cdots$ O4                  | 0,88 (2)  | 1,92 (2)        | 2,7981 (1)      | 170 (1)           |
| O3w <sup>i</sup> —H3wA $\cdots$ O1    | 0,83 (2)  | 1,86 (2)        | 2,6699 (1)      | 166 (1)           |
| O2w <sup>i</sup> —H2wA $\cdots$ O8    | 0,77 (2)  | 2,05 (2)        | 2,7916 (1)      | 163 (1)           |
| O3w <sup>ii</sup> —H3wB $\cdots$ O8   | 0,82 (2)  | 1,94 (2)        | 2,7360 (1)      | 162 (1)           |
| O9w—H9wB $\cdots$ O9                  | 0,92 (2)  | 1,85 (2)        | 2,7575 (1)      | 172 (1)           |
| O2w <sup>iii</sup> —H2wB $\cdots$ O10 | 0,80 (2)  | 1,94 (2)        | 2,7344 (1)      | 174 (1)           |
| O6w—H6wA $\cdots$ O1w                 | 0,73 (2)  | 2,22 (2)        | 2,9297 (1)      | 167 (1)           |
| O6w <sup>iii</sup> —H6wB $\cdots$ O6  | 0,77 (2)  | 2,11 (2)        | 2,8592 (1)      | 165 (1)           |
| O1w <sup>iv</sup> —H1wA $\cdots$ O4   | 0,81 (2)  | 2,06 (2)        | 2,8480 (1)      | 163 (1)           |
| O7w <sup>v</sup> —H7wA $\cdots$ O6    | 0,81 (2)  | 1,95 (2)        | 2,7258 (1)      | 160 (1)           |
| O10w—H10A $\cdots$ O9w                | 0,88 (2)  | 1,91 (2)        | 2,7684 (1)      | 163 (1)           |
| O10w <sup>vi</sup> —H10B $\cdots$ O4  | 0,88 (2)  | 2,03 (2)        | 2,8354 (1)      | 152 (1)           |
| O5w <sup>iv</sup> —H5wA $\cdots$ O9w  | 0,82 (2)  | 1,91 (2)        | 2,7251 (1)      | 174 (1)           |
| O7w <sup>iv</sup> —H7wB $\cdots$ O10w | 0,88 (2)  | 1,95 (2)        | 2,8104 (1)      | 169 (1)           |
| O5w <sup>vii</sup> —H5wB $\cdots$ O8  | 0,78 (2)  | 2,04 (2)        | 2,8173 (1)      | 175 (1)           |



|                                  |          |          |            |         |
|----------------------------------|----------|----------|------------|---------|
| O4w <sup>viii</sup> —H4wA···O10w | 0,81 (2) | 1,95 (2) | 2,7426 (1) | 170 (1) |
| O4w <sup>iv</sup> —H4wB···O5     | 0,80 (2) | 1,85 (2) | 2,6346 (1) | 167 (1) |
| O1w <sup>iii</sup> —H1wB···O5    | 0,88 (2) | 1,81 (2) | 2,6805 (1) | 170 (1) |
| O8w <sup>ix</sup> —H8wA···O7     | 0,79 (2) | 1,98 (2) | 2,7610 (1) | 172 (1) |
| O8w <sup>ii</sup> —H8wB···O7     | 0,80 (2) | 1,97 (2) | 2,7598 (1) | 169 (1) |

Symmetry code(s): (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x-1, y, z$ ; (v)  $x, y+1, z$ ; (vi)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (vii)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (viii)  $x-1, y-1, z$ ; (ix)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau A-15:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ib**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|--------------|-------------|-------------|---|
| <i>Nd1</i>   | -0,06956 (2) | 0,45519 (2) | 0,71548 (2) | 0,00597 (1)                                       |
| <i>Cu1</i>   | 0,22659 (2)  | 0,96499 (2) | 0,73807 (2) | 0,00647 (1)                                       |
| <i>O4w</i>   | 0,34368 (7)  | 1,08597 (5) | 0,87977 (4) | 0,01059 (8)                                       |
| <i>O3</i>    | -0,16105 (7) | 0,61752 (5) | 0,81968 (5) | 0,01121 (8)                                       |
| <i>O5w</i>   | 0,18626 (7)  | 0,39543 (5) | 0,68060 (5) | 0,01365 (9)                                       |
| <i>O8</i>    | 0,77794 (7)  | 0,79106 (5) | 0,48928 (5) | 0,01070 (8)                                       |
| <i>O5</i>    | -0,34001 (6) | 1,12075 (5) | 0,97810 (5) | 0,01087 (8)                                       |
| <i>O1</i>    | -0,10094 (8) | 0,37118 (5) | 0,51275 (4) | 0,01166 (8)                                       |
| <i>O6w</i>   | 0,18009 (7)  | 0,59526 (5) | 0,84916 (5) | 0,01105 (8)                                       |
| <i>O2</i>    | 0,01305 (8)  | 0,59881 (5) | 0,62697 (4) | 0,01182 (8)                                       |
| <i>O9</i>    | 0,68519 (7)  | 1,31316 (5) | 0,72137 (5) | 0,01194 (8)                                       |
| <i>N1</i>    | 0,03349 (7)  | 0,94529 (5) | 0,79896 (5) | 0,00766 (7)                                       |
| <i>O3w</i>   | 0,10591 (7)  | 0,85368 (5) | 0,59332 (4) | 0,01031 (7)                                       |
| <i>O4</i>    | -0,38353 (7) | 0,68744 (5) | 0,85046 (5) | 0,01249 (8)                                       |
| <i>O9w</i>   | 0,49363 (8)  | 0,45082 (6) | 0,82252 (5) | 0,01466 (9)                                       |
| <i>O1w</i>   | 0,34036 (7)  | 0,80453 (6) | 0,81079 (5) | 0,01251 (8)                                       |
| <i>N2</i>    | 0,42563 (7)  | 0,98057 (5) | 0,68207 (5) | 0,00756 (7)                                       |
| <i>O10</i>   | -0,12511 (7) | 0,23063 (5) | 0,65808 (5) | 0,01190 (8)                                       |
| <i>C5</i>    | -0,22860 (8) | 0,91999 (6) | 0,88525 (5) | 0,00793 (8)                                       |
| <i>O7</i>    | 0,59015 (7)  | 0,68369 (5) | 0,53482 (5) | 0,01231 (8)                                       |
| <i>O6</i>    | -0,13217 (8) | 1,24006 (5) | 0,96493 (5) | 0,01374 (9)                                       |
| <i>O7w</i>   | 0,02545 (8)  | 0,39454 (6) | 0,88509 (5) | 0,01653 (1)                                       |
| <i>O10w</i>  | 0,33441 (8)  | 1,32409 (6) | 0,92957 (5) | 0,01616 (1)                                       |
| <i>O2w</i>   | 0,13512 (8)  | 1,11178 (6) | 0,66702 (5) | 0,01484 (1)                                       |
| <i>C8</i>    | -0,02167 (8) | 1,04097 (6) | 0,84872 (5) | 0,00776 (8)                                       |

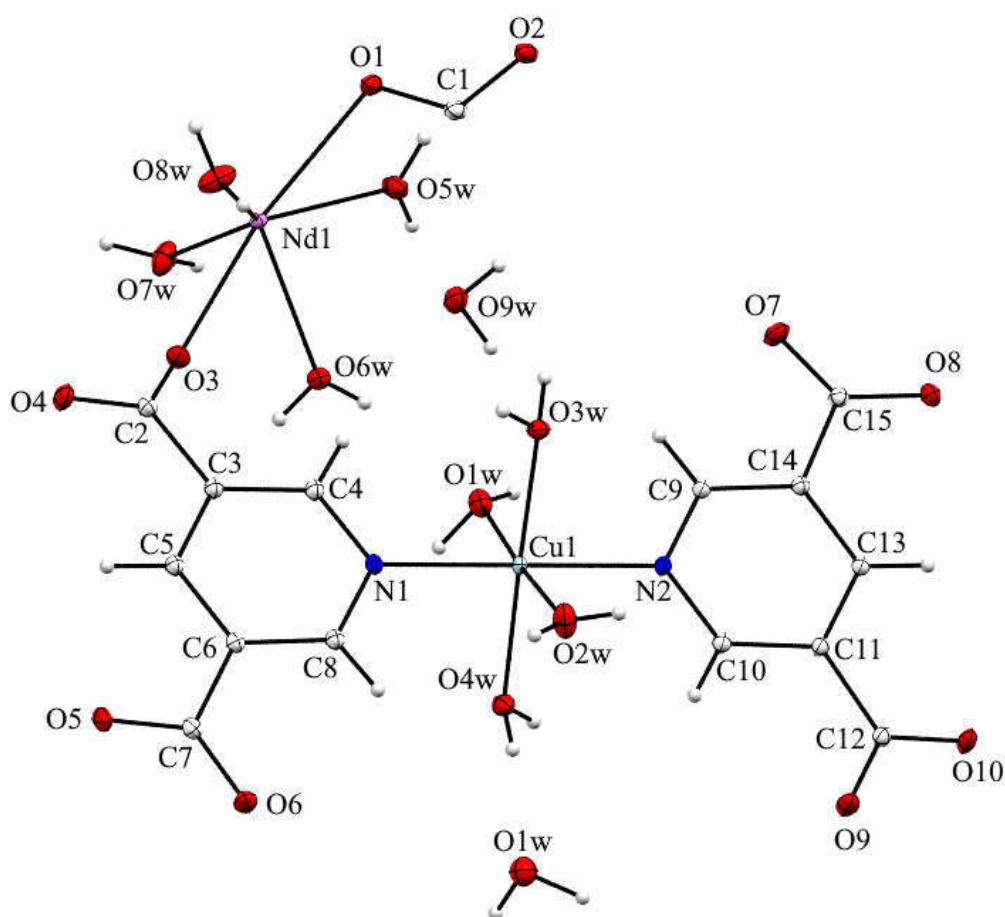
|             |              |             |             |             |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>O8w</i>  | -0,33523 (8) | 0,48864 (6) | 0,60605 (6) | 0,01643 (1) |
| <i>C10</i>  | 0,50946 (8)  | 1,08772 (6) | 0,69611 (5) | 0,00779 (8) |
| <i>C11</i>  | 0,64686 (8)  | 1,10213 (5) | 0,65930 (5) | 0,00707 (8) |
| <i>C14</i>  | 0,61210 (8)  | 0,89115 (5) | 0,58955 (5) | 0,00699 (8) |
| <i>C6</i>   | -0,15350 (8) | 1,03224 (6) | 0,89208 (5) | 0,00721 (8) |
| <i>C13</i>  | 0,09777 (8)  | 1,00231 (6) | 0,60392 (5) | 0,00754 (8) |
| <i>C9</i>   | 0,47690 (8)  | 0,88432 (6) | 0,63046 (5) | 0,00784 (8) |
| <i>C4</i>   | -0,03906 (8) | 0,83697 (6) | 0,79351 (5) | 0,00808 (8) |
| <i>C3</i>   | -0,17011 (8) | 0,82068 (6) | 0,83664 (5) | 0,00779 (8) |
| <i>C12</i>  | 0,74083 (8)  | 1,22297 (6) | 0,68125 (5) | 0,00751 (8) |
| <i>C15</i>  | 0,66342 (8)  | 0,77887 (6) | 0,53303 (5) | 0,00768 (8) |
| <i>C7</i>   | -0,21266 (8) | 1,14067 (6) | 0,94859 (5) | 0,00787 (8) |
| <i>C1</i>   | -0,03297 (9) | 0,43453 (6) | 0,46676 (5) | 0,00941 (9) |
| <i>C2</i>   | -0,24459 (8) | 0,69863 (6) | 0,83417 (5) | 0,00856 (8) |
| <i>H9</i>   | 0,4178 (2)   | 0,8100 (1)  | 0,6225 (1)  | 0,012 (3)*  |
| <i>H10</i>  | 0,4734 (2)   | 1,1527 (1)  | 0,7313 (1)  | 0,013 (3)*  |
| <i>H13</i>  | 0,7871 (2)   | 1,0093 (1)  | 0,5756 (1)  | 0,019 (3)*  |
| <i>H9wA</i> | 0,526 (2)    | 0,5241 (2)  | 0,8227 (2)  | 0,033 (4)*  |
| <i>H3wA</i> | 0,118 (2)    | 0,7844 (2)  | 0,5691 (1)  | 0,025 (4)*  |
| <i>H2wA</i> | 0,167 (2)    | 1,1261 (2)  | 0,6206 (2)  | 0,033 (5)*  |
| <i>H3wB</i> | 0,006 (2)    | 0,8477 (2)  | 0,5725 (2)  | 0,037 (5)*  |
| <i>H9wB</i> | 0,563 (2)    | 0,4050 (2)  | 0,7950 (2)  | 0,036 (5)*  |
| <i>H2wB</i> | 0,057 (2)    | 1,1434 (2)  | 0,6672 (1)  | 0,025 (4)*  |
| <i>H10A</i> | 0,398 (2)    | 1,3722 (2)  | 0,9091 (2)  | 0,039 (5)*  |
| <i>H10B</i> | 0,377 (2)    | 1,3403 (2)  | 1,0013 (2)  | 0,037 (5)*  |
| <i>H6wA</i> | 0,224 (3)    | 0,6399 (2)  | 0,8325 (2)  | 0,044 (5)*  |
| <i>H6wB</i> | 0,162 (2)    | 0,6285 (2)  | 0,9020 (2)  | 0,031 (4)*  |
| <i>H1wA</i> | 0,424 (2)    | 0,7774 (2)  | 0,8124 (2)  | 0,032 (4)*  |
| <i>H8</i>   | 0,0276 (2)   | 1,1160 (1)  | 0,8496 (1)  | 0,020 (4)*  |
| <i>H4</i>   | -0,0011 (2)  | 0,7754 (1)  | 0,7593 (1)  | 0,016 (3)*  |
| <i>H5</i>   | -0,313 (2)   | 0,9098 (1)  | 0,9167 (1)  | 0,024 (4)*  |
| <i>H7wA</i> | -0,036 (2)   | 0,3604 (1)  | 0,9103 (2)  | 0,034 (5)*  |
| <i>H5wA</i> | 0,277 (2)    | 0,4170 (2)  | 0,7258 (2)  | 0,030 (4)*  |
| <i>H7wB</i> | 0,127 (3)    | 0,3820 (2)  | 0,9038 (2)  | 0,048 (6)*  |
| <i>H5wB</i> | 0,198 (2)    | 0,3464 (2)  | 0,6318 (2)  | 0,036 (5)*  |
| <i>H4wA</i> | 0,336 (2)    | 1,1545 (2)  | 0,8860 (1)  | 0,026 (4)*  |

|             |            |            |            |            |
|-------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>H4wB</i> | 0,440 (2)  | 1,0868 (2) | 0,9032 (1) | 0,028 (4)* |
| <i>H1wB</i> | 0,352 (2)  | 0,8279 (2) | 0,8823 (2) | 0,033 (5)* |
| <i>H8wA</i> | -0,405 (2) | 0,4353 (2) | 0,5701 (2) | 0,034 (5)* |
| <i>H8wB</i> | -0,345 (2) | 0,5460 (2) | 0,5843 (1) | 0,025 (4)* |

**Tableau A-15:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ib**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$     | $U^{23}$     |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <i>Nd1</i>   | 0,00678 (1) | 0,00457 (1) | 0,00705 (1) | 0,00058 (1)  | 0,00279 (1)  | 0,00176 (1)  |
| <i>Cu1</i>   | 0,00559 (3) | 0,00672 (3) | 0,00732 (3) | -0,00005 (2) | 0,00358 (2)  | 0,00095 (2)  |
| <i>O4W</i>   | 0,00848 (2) | 0,01119 (2) | 0,01049 (2) | 0,00062 (2)  | 0,00251 (1)  | 0,00064 (2)  |
| <i>O3</i>    | 0,0117 (2)  | 0,00814 (2) | 0,0154 (2)  | 0,00356 (2)  | 0,00655 (2)  | 0,00256 (2)  |
| <i>O5W</i>   | 0,0103 (2)  | 0,0129 (2)  | 0,0152 (2)  | 0,00190 (2)  | 0,00495 (2)  | -0,00213 (2) |
| <i>O8</i>    | 0,01018 (2) | 0,01027 (2) | 0,01250 (2) | 0,00195 (2)  | 0,00635 (2)  | 0,00140 (2)  |
| <i>O5</i>    | 0,00805 (2) | 0,0126 (2)  | 0,01186 (2) | 0,00186 (2)  | 0,00519 (2)  | 0,00065 (2)  |
| <i>O1</i>    | 0,0183 (2)  | 0,00722 (2) | 0,00960 (2) | -0,00136 (2) | 0,00580 (2)  | 0,00206 (1)  |
| <i>O6W</i>   | 0,0117 (2)  | 0,00944 (2) | 0,01131 (2) | -0,00012 (2) | 0,00431 (2)  | 0,00123 (2)  |
| <i>O2</i>    | 0,0200 (2)  | 0,00725 (2) | 0,00855 (2) | -0,00010 (2) | 0,00611 (2)  | 0,00161 (1)  |
| <i>O9</i>    | 0,01136 (2) | 0,00639 (2) | 0,0201 (2)  | 0,00254 (1)  | 0,00886 (2)  | 0,00254 (2)  |
| <i>N1</i>    | 0,00728 (2) | 0,00774 (2) | 0,00884 (2) | 0,00110 (1)  | 0,00420 (2)  | 0,00196 (2)  |
| <i>O3W</i>   | 0,00915 (2) | 0,00855 (2) | 0,01111 (2) | 0,00012 (1)  | 0,00278 (2)  | -0,00054 (1) |
| <i>O4</i>    | 0,01002 (2) | 0,01030 (2) | 0,0195 (2)  | 0,00119 (2)  | 0,00850 (2)  | 0,00420 (2)  |
| <i>O9W</i>   | 0,0127 (2)  | 0,0119 (2)  | 0,0204 (2)  | 0,00150 (2)  | 0,00875 (2)  | 0,00239 (2)  |
| <i>O1W</i>   | 0,0118 (2)  | 0,0156 (2)  | 0,0117 (2)  | 0,00314 (2)  | 0,00487 (2)  | 0,00462 (2)  |
| <i>N2</i>    | 0,00714 (2) | 0,00679 (2) | 0,00960 (2) | 0,00051 (1)  | 0,00428 (2)  | 0,00211 (2)  |
| <i>O10</i>   | 0,01030 (2) | 0,00759 (2) | 0,0207 (2)  | 0,00123 (1)  | 0,00985 (2)  | 0,00372 (2)  |
| <i>C5</i>    | 0,0076 (2)  | 0,0074 (2)  | 0,0094 (2)  | 0,00126 (2)  | 0,00411 (2)  | 0,00196 (2)  |
| <i>O7</i>    | 0,0122 (2)  | 0,00631 (2) | 0,0185 (2)  | 0,00017 (2)  | 0,00531 (2)  | 0,00314 (2)  |
| <i>O6</i>    | 0,0190 (2)  | 0,00724 (2) | 0,0168 (2)  | 0,00029 (2)  | 0,01037 (2)  | 0,00190 (2)  |
| <i>O7W</i>   | 0,0142 (2)  | 0,0206 (3)  | 0,0172 (2)  | -0,0001 (2)  | 0,00325 (2)  | 0,0119 (2)   |
| <i>O10W</i>  | 0,0186 (3)  | 0,0158 (2)  | 0,0147 (2)  | 0,00184 (2)  | 0,00549 (2)  | 0,00470 (2)  |
| <i>O2W</i>   | 0,0162 (2)  | 0,0164 (2)  | 0,0202 (2)  | 0,00927 (2)  | 0,0110 (2)   | 0,0118 (2)   |
| <i>C8</i>    | 0,0076 (2)  | 0,0074 (2)  | 0,0090 (2)  | 0,00126 (2)  | 0,00399 (2)  | 0,00195 (2)  |
| <i>O8W</i>   | 0,0134 (2)  | 0,0108 (2)  | 0,0207 (3)  | -0,00017 (2) | -0,00413 (2) | 0,00651 (2)  |
| <i>C10</i>   | 0,0075 (2)  | 0,0069 (2)  | 0,0099 (2)  | 0,00096 (2)  | 0,00414 (2)  | 0,00242 (2)  |
| <i>C11</i>   | 0,0069 (2)  | 0,00614 (2) | 0,0089 (2)  | 0,00071 (2)  | 0,00335 (2)  | 0,00253 (2)  |
| <i>C14</i>   | 0,0070 (2)  | 0,00611 (2) | 0,0082 (2)  | 0,00091 (2)  | 0,00324 (2)  | 0,00155 (2)  |

|     |            |             |             |             |             |             |
|-----|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| C6  | 0,0070 (2) | 0,0073 (2)  | 0,00765 (2) | 0,00136 (2) | 0,00304 (2) | 0,00168 (2) |
| C13 | 0,0073 (2) | 0,0067 (2)  | 0,0093 (2)  | 0,00068 (2) | 0,00375 (2) | 0,00216 (2) |
| C9  | 0,0077 (2) | 0,0068 (2)  | 0,0098 (2)  | 0,00057 (2) | 0,00403 (2) | 0,00213 (2) |
| C4  | 0,0079 (2) | 0,0074 (2)  | 0,0098 (2)  | 0,00123 (2) | 0,00430 (2) | 0,00210 (2) |
| C3  | 0,0076 (2) | 0,0073 (2)  | 0,0092 (2)  | 0,00109 (2) | 0,00405 (2) | 0,00202 (2) |
| C12 | 0,0076 (2) | 0,00628 (2) | 0,0096 (2)  | 0,00103 (2) | 0,00363 (2) | 0,00273 (2) |
| C15 | 0,0072 (2) | 0,0066 (2)  | 0,0089 (2)  | 0,00107 (2) | 0,00237 (2) | 0,00148 (2) |
| C7  | 0,0084 (2) | 0,0080 (2)  | 0,0076 (2)  | 0,00212 (2) | 0,00303 (2) | 0,00169 (2) |
| C1  | 0,0140 (2) | 0,0064 (2)  | 0,0078 (2)  | 0,00028 (2) | 0,00363 (2) | 0,00181 (2) |
| C2  | 0,0092 (2) | 0,0072 (2)  | 0,0099 (2)  | 0,00120 (2) | 0,00463 (2) | 0,00172 (2) |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**Ib**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-16:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**Id**)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                                   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Eu·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )           | 769.88  |
| Système cristallin                                 | Triclinique   |
| Groupe spatial                                     | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)                 | 8.5858 (2), 11.7948 (3), 12.9857 (3)  |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)                  | 104.457 (1), 104.881 (1), 94.881 (1)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                         | 1215.54 (5)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )          | 2,104   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 1,88  |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |  |
|--|--|
| Diffractomètre   | Bruker AXS CMOS-type PHOTON 100 detector |
| Radiation  | AgK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.56087)      |
| Température (K)  | 100                                      |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ) | 1,008                                    |
| Correction d'absorption                                    | Multi-scan <i>SADABS</i> 2016/2          |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>          | 0.927, 1.000                             |
| Nombre de réflexions enregistrées                          | 85114                                    |
| Nombre de réflexions indépendantes                         | 19769                                    |
| Nombre de réflexions utilisées                             | 13554 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]           |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>           | 0,080                                    |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], <i>wR2</i> ( $F^2$ ), <i>S</i>                           | 0,053; 0,126; 1,03 |
| Nombre de réflexions   | 19769              |
| Nombre de variables affinées   | 377                |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 3,81; -4,00        |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-17:** Distances interatomiques (Å) autour du Nd<sup>3+</sup> dans le composé (**Id**)

|                     |           |          |           |
|---------------------|-----------|----------|-----------|
| Eu1—O3              | 2,378 (5) | Eu1—O10  | 2,544 (6) |
| Eu1—O1              | 2,434 (4) | Eu1—O7w  | 2,545 (6) |
| Eu1—O2 <sup>i</sup> | 2,515 (6) | Eu1—O8w  | 2,462 (6) |
| Eu1—O9              | 2,619 (6) | Eu1—O10w | 2,499 (6) |
| Eu1—O9w             | 2,493 (6) |          |           |

Code de symétrie: (i)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .**Tableau V-18:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le composé (**Id**)

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Cu1—O3w | 1,984 (5) | Cu1—N1  | 2,030 (5) |
| Cu1—O4w | 1,965 (5) | Cu1—O5w | 2,265 (5) |
| Cu1—N2  | 2,028 (5) | Cu1—O6w | 2,475 (5) |

**Tableau V-19:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Id**)

|                         |            |                          |            |
|-------------------------|------------|--------------------------|------------|
| O3—Eu1—O1               | 83,78 (2)  | O9w—Eu1—O2 <sup>i</sup>  | 67,80 (2)  |
| O3—Eu1—O2 <sup>i</sup>  | 133,48 (1) | O9w—Eu1—O9               | 125,47 (2) |
| O3—Eu1—O9               | 89,86 (2)  | O9w—Eu1—O10              | 75,72 (2)  |
| O3—Eu1—O9w              | 139,85 (1) | O9w—Eu1—O7w              | 68,06 (2)  |
| O3—Eu1—O10              | 139,24 (1) | O9w—Eu1—O10w             | 137,47 (2) |
| O3—Eu1—O7w              | 72,50 (2)  | O10—Eu1—O9               | 50,39 (1)  |
| O3—Eu1—O8w              | 89,15 (2)  | O10—Eu1—O7w              | 129,55 (1) |
| O3—Eu1—O10w             | 69,06 (2)  | O7w—Eu1—O9               | 139,30 (1) |
| O1—Eu1—O2 <sup>i</sup>  | 65,44 (2)  | O8w—Eu1—O2 <sup>i</sup>  | 136,77 (2) |
| O1—Eu1—O9               | 144,44 (1) | O8w—Eu1—O9               | 74,24 (2)  |
| O1—Eu1—O9w              | 76,98 (2)  | O8w—Eu1—O9w              | 83,94 (2)  |
| O1—Eu1—O10              | 132,66 (1) | O8w—Eu1—O10              | 73,19 (2)  |
| O1—Eu1—O7w              | 71,33 (2)  | O8w—Eu1—O7w              | 69,25 (2)  |
| O1—Eu1—O8w              | 140,26 (1) | O8w—Eu1—O10w             | 135,32 (1) |
| O1—Eu1—O10w             | 77,61 (2)  | O10w—Eu1—O2 <sup>i</sup> | 70,77 (2)  |
| O2 <sup>i</sup> —Eu1—O9 | 95,70 (2)  | O10w—Eu1—O9              | 67,49 (2)  |

|                          |            |              |            |
|--------------------------|------------|--------------|------------|
| O2 <sup>i</sup> —Eu1—O10 | 68,66 (1)  | O10w—Eu1—O10 | 97,98 (2)  |
| O2 <sup>i</sup> —Eu1—O7w | 123,24 (1) | O10w—Eu1—O7w | 132,44 (2) |

Code de symétrie: (i)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .

**Tableau V-20:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Id**)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O3w—Cu1—N2  | 90,37 (2)  | O4w—Cu1—N1  | 91,7 (2)   |
| O3w—Cu1—N1  | 88,87 (2)  | O4w—Cu1—O5w | 87,37 (2)  |
| O3w—Cu1—O5w | 88,99 (2)  | N2—Cu1—N1   | 177,24 (8) |
| O4w—Cu1—O3w | 176,36 (8) | N2—Cu1—O5w  | 89,69 (2)  |
| O4w—Cu1—N2  | 89,56 (2)  | N1—Cu1—O5w  | 92,96 (2)  |
| O6w—Cu1—N2  | 86,78 (2)  | O3w—Cu1—O6w | 91,09 (2)  |
| O6w—Cu1—N1  | 90,58 (2)  | O4w—Cu1—O6w | 92,54 (2)  |
| O6w—Cu1—O5w | 176,47 (2) |             |            |

**Tableau V-21:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**Id**)

| $D-H\cdots A$                         | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O1w <sup>i</sup> —H1wA $\cdots$ O9    | 0,83 (4)  | 1,94 (4)        | 2,753 (8)       | 169 (4)           |
| O1w <sup>i</sup> —H1wB $\cdots$ O4    | 0,84 (3)  | 1,96 (4)        | 2,799 (8)       | 174 (5)           |
| O3w—H3wA $\cdots$ O2w                 | 0,86 (3)  | 1,93 (4)        | 2,727 (8)       | 155 (4)           |
| O4w—H4wA $\cdots$ O2                  | 0,85 (4)  | 1,99 (4)        | 2,652 (7)       | 133 (4)           |
| O9w—H9wA $\cdots$ O1w                 | 0,87 (4)  | 1,97 (4)        | 2,717 (8)       | 144 (4)           |
| O9w <sup>ii</sup> —H9wB $\cdots$ O7w  | 0,87 (4)  | 2,55 (4)        | 2,293 (9)       | 145 (3)           |
| O9w <sup>iii</sup> —H9wB $\cdots$ O7  | 0,87 (4)  | 2,08 (4)        | 2,788 (8)       | 139 (4)           |
| O2w <sup>iv</sup> —H2wA $\cdots$ O4   | 0,86 (2)  | 2,04 (3)        | 2,819 (8)       | 155 (4)           |
| O2w—H2wB $\cdots$ O3w                 | 0,81 (4)  | 2,48 (5)        | 2,727 (8)       | 100 (4)           |
| O2w <sup>v</sup> —H2wB $\cdots$ O8w   | 0,81 (4)  | 2,42 (4)        | 2,813 (8)       | 111 (4)           |
| O10w <sup>vi</sup> —H10A $\cdots$ O8  | 0,87 (4)  | 1,97 (4)        | 2,745 (8)       | 148 (4)           |
| O10w <sup>vii</sup> —H10B $\cdots$ O8 | 0,87 (4)  | 2,01 (4)        | 2,754 (8)       | 143 (4)           |
| O6w <sup>iv</sup> —H6wA $\cdots$ O5   | 0,82 (3)  | 1,84 (4)        | 2,665 (7)       | 175 (5)           |
| O6w <sup>i</sup> —H6wB $\cdots$ O4    | 0,82 (4)  | 2,06 (4)        | 2,840 (8)       | 161 (4)           |

|                                |          |          |           |         |
|--------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O5w <sup>viii</sup> —H5wA···O7 | 0,86 (4) | 2,06 (4) | 2,789 (8) | 143 (4) |
| O5w <sup>v</sup> —H5wB···O10   | 0,86 (4) | 2,11 (4) | 2,724 (8) | 127 (4) |
| O7w—H7wA···O1                  | 0,86 (4) | 2,56 (4) | 2,905 (8) | 105 (4) |
| O7w—H7wA···O6w                 | 0,86 (4) | 2,14 (4) | 2,930 (8) | 151 (4) |
| O7w—H7wB···O3                  | 0,87 (4) | 2,60 (4) | 2,916 (8) | 103 (4) |
| O7w <sup>iv</sup> —H7wB···O6   | 0,87 (4) | 1,98 (4) | 2,836 (8) | 168 (4) |
| O8w <sup>ii</sup> —H8wA···O2w  | 0,86 (4) | 2,01 (4) | 2,813 (8) | 156 (4) |

Symmetry code(s): (i)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $-x, -y, -z$ ; (iv)  $x-1, y, z$ ; (v)  $x, y+1, z$ ; (vi)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (vii)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (viii)  $x-1, y-1, z$ ; (ix)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .

**Tableau A-22:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Id**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|-------------|--------------|-------------|---|
| <i>Eu1</i>   | 1,06923 (2) | 0,54485 (2)  | 0,78334 (2) | 0,00626 (3)                                       |
| <i>Cu1</i>   | 0,77418 (4) | 0,03564 (3)  | 0,76230 (2) | 0,00391 (5)                                       |
| <i>O5</i>    | 1,3410 (2)  | -0,11995 (2) | 0,52234 (2) | 0,0078 (3)  |
| <i>O1w</i>   | 0,5057 (3)  | 0,54919 (2)  | 0,67706 (2) | 0,0113 (3)  |
| <i>H1wA</i>  | 0,439 (5)   | 0,587 (3)    | 0,700 (4)   | 0,017*  |
| <i>H1wB</i>  | 0,476 (5)   | 0,4771 (2)   | 0,670 (4)   | 0,017*  |
| <i>O3w</i>   | 0,6567 (2)  | -0,08560 (2) | 0,62064 (2) | 0,0077 (3)  |
| <i>H3wA</i>  | 0,682311    | -0,153734    | 0,623237    | 0,012*  |
| <i>H3wB</i>  | 0,690081    | -0,071742    | 0,567478    | 0,012*  |
| <i>O4w</i>   | 0,8953 (2)  | 0,14752 (2)  | 0,90644 (2) | 0,0076 (3)  |
| <i>H4wB</i>  | 0,905220    | 0,112510     | 0,957404    | 0,011*  |
| <i>H4wA</i>  | 0,839185    | 0,201671     | 0,924053    | 0,011*  |
| <i>O3</i>    | 1,1608 (3)  | 0,38181 (2)  | 0,67901 (2) | 0,0084 (3)  |
| <i>O1</i>    | 0,9872 (3)  | 0,40135 (2)  | 0,87313 (2) | 0,0091 (3)  |
| <i>O7</i>    | 0,2226 (2)  | 0,20941 (2)  | 1,01128 (2) | 0,0075 (3)  |
| <i>O2</i>    | 0,8981 (3)  | 0,37150 (2)  | 1,01285 (2) | 0,0083 (3)  |
| <i>N2</i>    | 0,5758 (3)  | 0,02040 (2)  | 0,81842 (2) | 0,0044 (3)  |
| <i>O6</i>    | 1,1326 (3)  | -0,23900 (2) | 0,53507 (2) | 0,0107 (3)  |
| <i>O8</i>    | 0,4099 (3)  | 0,31644 (2)  | 0,96499 (2) | 0,0089 (3)  |
| <i>N1</i>    | 0,9670 (3)  | 0,05522 (2)  | 0,70122 (2) | 0,0046 (3)  |
| <i>O9</i>    | 1,3157 (3)  | 0,68841 (2)  | 0,77861 (2) | 0,0091 (3)  |
| <i>O9w</i>   | 0,8122 (3)  | 0,60468 (2)  | 0,81935 (2) | 0,0105 (3)  |



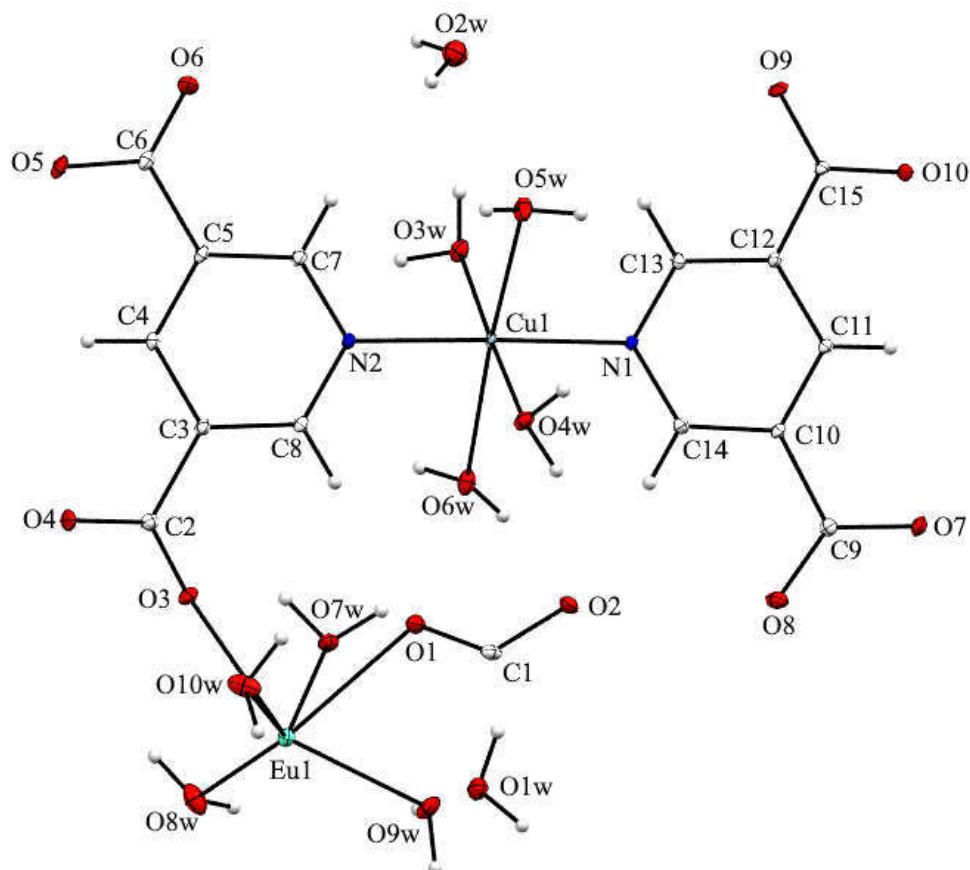
|             |            |              |             |            |
|-------------|------------|--------------|-------------|------------|
| <i>H9wA</i> | 0,739066   | 0,598147     | 0,757301    | 0,016*     |
| <i>H9wB</i> | 0,828086   | 0,679596     | 0,853732    | 0,016*     |
| <i>O2w</i>  | 0,6629 (3) | -0,32364 (2) | 0,57042 (2) | 0,0132 (4) |
| <i>H2wA</i> | 0,638 (6)  | -0,343 (4)   | 0,5012 (2)  | 0,020*     |
| <i>H2wB</i> | 0,749 (4)  | -0,281 (4)   | 0,603 (3)   | 0,020*     |
| <i>O6w</i>  | 0,6599 (3) | 0,19495 (2)  | 0,68911 (2) | 0,0093 (3) |
| <i>H6wA</i> | 0,659 (5)  | 0,176 (4)    | 0,6235 (2)  | 0,014*     |
| <i>H6wB</i> | 0,580 (4)  | 0,227 (4)    | 0,692 (3)   | 0,014*     |
| <i>O5w</i>  | 0,8654 (3) | -0,11132 (2) | 0,83342 (2) | 0,0112 (3) |
| <i>H5wA</i> | 0,839750   | -0,107799    | 0,893926    | 0,017*     |
| <i>H5wB</i> | 0,970598   | -0,099940    | 0,854224    | 0,017*     |
| <i>O10</i>  | 1,1253 (3) | 0,77042 (2)  | 0,84149 (2) | 0,0094 (3) |
| <i>O7w</i>  | 0,8176 (3) | 0,40371 (2)  | 0,64942 (2) | 0,0082 (3) |
| <i>H7wA</i> | 0,775342   | 0,361128     | 0,683799    | 0,012*     |
| <i>H7wB</i> | 0,845500   | 0,352351     | 0,599828    | 0,012*     |
| <i>O8w</i>  | 0,9732 (3) | 0,6073 (2)   | 0,61358 (2) | 0,0132 (4) |
| <i>H8wA</i> | 0,869681   | 0,606448     | 0,597950    | 0,020*     |
| <i>H8wB</i> | 0,985554   | 0,555671     | 0,557842    | 0,020*     |
| <i>C8</i>   | 1,0396 (3) | 0,1630 (2)   | 0,70639 (2) | 0,0053 (3) |
| <i>H8</i>   | 1,000928   | 0,229582     | 0,740055    | 0,006*     |
| <i>O4</i>   | 1,3843 (2) | 0,31221 (2)  | 0,64946 (2) | 0,0096 (3) |
| <i>O10w</i> | 1,3375 (3) | 0,51077 (2)  | 0,89266 (2) | 0,0124 (3) |
| <i>HI0A</i> | 1,323889   | 0,452343     | 0,921011    | 0,019*     |
| <i>HI0B</i> | 1,380811   | 0,571302     | 0,950738    | 0,019*     |
| <i>C5</i>   | 1,1541 (3) | -0,0317 (2)  | 0,60807 (2) | 0,0049 (3) |
| <i>C10</i>  | 0,3886 (3) | 0,10934 (2)  | 0,91075 (2) | 0,0046 (3) |
| <i>C12</i>  | 0,3539 (3) | -0,10135 (2) | 0,84099 (2) | 0,0046 (3) |
| <i>C4</i>   | 1,2292 (3) | 0,0803 (2)   | 0,61459 (2) | 0,0055 (3) |
| <i>H4</i>   | 1,317573   | 0,088459     | 0,586525    | 0,007*     |
| <i>C11</i>  | 0,3031 (3) | -0,00139 (2) | 0,89614 (2) | 0,0048 (3) |
| <i>HI1</i>  | 0,213191   | -0,008454    | 0,922892    | 0,006*     |
| <i>C13</i>  | 0,4909 (3) | -0,0868 (2)  | 0,80415 (2) | 0,0051 (3) |
| <i>HI3</i>  | 0,525549   | -0,154076    | 0,767993    | 0,006*     |
| <i>C14</i>  | 0,5234 (3) | 0,1161 (2)   | 0,86979 (2) | 0,0056 (3) |
| <i>HI4</i>  | 0,579269   | 0,190637     | 0,878665    | 0,007*     |
| <i>C3</i>   | 1,1705 (3) | 0,1792 (2)   | 0,66334 (2) | 0,0053 (3) |

|            |            |             |             |            |
|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <i>C7</i>  | 1,0227 (3) | -0,0404 (2) | 0,65151 (2) | 0,0054 (3) |
| <i>H7</i>  | 0,971493   | -0,115342   | 0,645894    | 0,006*     |
| <i>C15</i> | 1,2597 (3) | 0,77822 (2) | 0,81870 (2) | 0,0046 (3) |
| <i>C1</i>  | 0,9671 (3) | 0,4349 (2)  | 0,96713 (2) | 0,0063 (3) |
| <i>C9</i>  | 0,3370 (3) | 0,2214 (2)  | 0,96710 (2) | 0,0054 (3) |
| <i>C6</i>  | 1,2132 (3) | -0,1398 (2) | 0,55165 (2) | 0,0058 (3) |
| <i>C2</i>  | 1,2453 (3) | 0,3012 (2)  | 0,66560 (2) | 0,0062 (3) |

**Tableau A-23:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Id**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| Eu1          | 0,00609 (5) | 0,00636 (5) | 0,00705 (4) | 0,00138 (3)  | 0,00286 (4) | 0,00206 (3) |
| Cu1          | 0,00212 (1) | 0,00447 (1) | 0,00503 (1) | -0,00017 (8) | 0,00229 (9) | 0,00006 (9) |
| O5           | 0,0042 (7)  | 0,0102 (7)  | 0,0085 (6)  | 0,0014 (6)   | 0,0033 (6)  | 0,0000 (6)  |
| O1w          | 0,0094 (9)  | 0,0096 (8)  | 0,0156 (8)  | 0,0009 (6)   | 0,0070 (7)  | 0,0014 (7)  |
| O3w          | 0,0046 (8)  | 0,0097 (7)  | 0,0075 (6)  | 0,0010 (6)   | 0,0012 (6)  | 0,0004 (6)  |
| O4w          | 0,0055 (8)  | 0,0072 (7)  | 0,0089 (7)  | 0,0009 (6)   | 0,0023 (6)  | 0,0000 (6)  |
| O3           | 0,0082 (8)  | 0,0066 (7)  | 0,0120 (7)  | 0,0037 (6)   | 0,0051 (6)  | 0,0024 (6)  |
| O1           | 0,0160 (10) | 0,0064 (7)  | 0,0056 (6)  | 0,0010 (6)   | 0,0048 (6)  | 0,0015 (5)  |
| O7           | 0,0062 (8)  | 0,0082 (7)  | 0,0084 (6)  | 0,0014 (6)   | 0,0043 (6)  | 0,0004 (6)  |
| O2           | 0,0121 (9)  | 0,0056 (7)  | 0,0072 (6)  | -0,0012 (6)  | 0,0039 (6)  | 0,0014 (5)  |
| N2           | 0,0030 (8)  | 0,0036 (7)  | 0,0063 (7)  | -0,0001 (5)  | 0,0022 (6)  | 0,0001 (6)  |
| O6           | 0,0136 (9)  | 0,0062 (7)  | 0,0137 (7)  | 0,0002 (6)   | 0,0077 (7)  | 0,0014 (6)  |
| O8           | 0,0067 (8)  | 0,0054 (7)  | 0,0144 (8)  | 0,0005 (6)   | 0,0029 (6)  | 0,0024 (6)  |
| N1           | 0,0033 (8)  | 0,0045 (7)  | 0,0057 (6)  | -0,0001 (6)  | 0,0022 (6)  | 0,0001 (6)  |
| O9           | 0,0074 (8)  | 0,0047 (7)  | 0,0171 (8)  | 0,0033 (6)   | 0,0074 (7)  | 0,0020 (6)  |
| O9w          | 0,0069 (8)  | 0,0103 (8)  | 0,0113 (7)  | 0,0018 (6)   | 0,0029 (6)  | -0,0028 (6) |
| O2w          | 0,0144 (1)  | 0,0132 (9)  | 0,0119 (8)  | 0,0016 (7)   | 0,0037 (7)  | 0,0034 (7)  |
| O6w          | 0,0066 (8)  | 0,0136 (8)  | 0,0086 (7)  | 0,0028 (6)   | 0,0030 (6)  | 0,0032 (6)  |
| O5w          | 0,0110 (9)  | 0,0136 (8)  | 0,0157 (8)  | 0,0078 (7)   | 0,0084 (7)  | 0,0093 (7)  |
| O10          | 0,0071 (8)  | 0,0056 (7)  | 0,0177 (8)  | 0,0009 (6)   | 0,0084 (7)  | 0,0024 (6)  |
| O7w          | 0,0089 (8)  | 0,0062 (7)  | 0,0082 (6)  | -0,0003 (6)  | 0,0031 (6)  | -0,0007 (6) |
| O8w          | 0,0095 (9)  | 0,0183 (9)  | 0,0129 (8)  | -0,0004 (7)  | 0,0013 (7)  | 0,0092 (7)  |
| C8           | 0,0043 (9)  | 0,0055 (8)  | 0,0070 (7)  | 0,0017 (6)   | 0,0023 (7)  | 0,0022 (7)  |
| O4           | 0,0059 (8)  | 0,0084 (7)  | 0,0166 (8)  | 0,0007 (6)   | 0,0074 (7)  | 0,0029 (6)  |
| O10w         | 0,0090 (9)  | 0,0094 (8)  | 0,0151 (8)  | -0,0003 (6)  | -0,0040 (7) | 0,0049 (7)  |
| C5           | 0,0031 (9)  | 0,0063 (8)  | 0,0051 (7)  | 0,0016 (6)   | 0,0015 (7)  | 0,0009 (6)  |

|     |            |            |            |            |            |            |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C10 | 0,0040 (9) | 0,0042 (8) | 0,0062 (7) | 0,0016 (6) | 0,0021 (7) | 0,0016 (6) |
| C12 | 0,0041 (9) | 0,0042 (8) | 0,0058 (7) | 0,0007 (6) | 0,0024 (7) | 0,0008 (6) |
| C4  | 0,0041 (9) | 0,0060 (8) | 0,0070 (8) | 0,0010 (6) | 0,0028 (7) | 0,0016 (7) |
| C11 | 0,0043 (9) | 0,0044 (8) | 0,0066 (7) | 0,0014 (6) | 0,0025 (7) | 0,0020 (6) |
| C13 | 0,0035 (9) | 0,0049 (8) | 0,0075 (8) | 0,0008 (6) | 0,0021 (7) | 0,0021 (7) |
| C14 | 0,0050 (9) | 0,0047 (8) | 0,0071 (8) | 0,0002 (6) | 0,0025 (7) | 0,0012 (7) |
| C3  | 0,0040 (9) | 0,0053 (8) | 0,0063 (7) | 0,0009 (6) | 0,0022 (7) | 0,0006 (6) |
| C7  | 0,0047 (9) | 0,0060 (8) | 0,0060 (7) | 0,0015 (6) | 0,0024 (7) | 0,0013 (7) |
| C15 | 0,0037 (9) | 0,0039 (8) | 0,0066 (7) | 0,0012 (6) | 0,0020 (7) | 0,0016 (6) |
| C1  | 0,0086 (1) | 0,0039 (8) | 0,0053 (7) | 0,0005 (7) | 0,0007 (7) | 0,0007 (6) |
| C9  | 0,0041 (9) | 0,0055 (8) | 0,0058 (7) | 0,0004 (6) | 0,0009 (7) | 0,0008 (6) |
| C6  | 0,0057 (9) | 0,0074 (9) | 0,0050 (7) | 0,0028 (7) | 0,0021 (7) | 0,0017 (7) |
| C2  | 0,0060 (9) | 0,0055 (8) | 0,0068 (8) | 0,0006 (7) | 0,0024 (7) | 0,0008 (7) |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**Id**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-24:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**Ie**)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                                   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Gd·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )           | 775.17  |
| Système cristallin                                 | Triclinique   |
| Groupe spatial                                     | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)                 | 8,5612 (2); 11,7436 (3); 13,0297 (3)  |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)                  | 104,134 (2); 104,602 (2); 95,129 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                         | 1213,30 (5)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )          | 2,122   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 3,685   |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Atlas               |
| Radiation  | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ ) |
| Température (K)  | 100                                  |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ) | 1,004                                |
| Correction d'absorption                                    | Empirique                            |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>          | 0.927, 1.000                         |
| Nombre de réflexions enregistrées                          | 70506                                |
| Nombre de réflexions indépendantes                         | 20359                                |
| Nombre de réflexions utilisées                             | 16232 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]       |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>           | 0,053                                |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], <i>wR2</i> ( $F^2$ ), <i>S</i>                           | 0,045; 0,139; 0,91 |
| Nombre de réflexions   | 20359              |
| Nombre de variables affinées   | 368                |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 5,01; -5,31        |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), SHELXL (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-25:** Distances interatomiques (Å) autour du Gd<sup>3+</sup> dans le composé (**Ie**)

|                      |            |          |            |
|----------------------|------------|----------|------------|
| Gd1—O1               | 2,3736 (2) | Gd1—O8w  | 2,4226 (2) |
| Gd1—O2 <sup>i</sup>  | 2,4863 (2) | Gd1—O7w  | 2,4941 (2) |
| Gd1—O7 <sup>ii</sup> | 2,5620 (2) | Gd1—O10w | 2,4336 (2) |
| Gd1—O3               | 2,3378 (2) | Gd1—O9w  | 2,4075 (2) |
| Gd1—O8 <sup>ii</sup> | 2,4889 (2) |          |            |

Code de symétrie: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $x-1, y-1, z$ .

**Tableau V-26:** Distances interatomiques (Å) autour du Cu<sup>2+</sup> dans le composé (**Ie**)

|         |            |         |            |
|---------|------------|---------|------------|
| Cu1—O4w | 1,9831 (2) | Cu1—N2  | 2,0243 (2) |
| Cu1—O3w | 1,9922 (2) | Cu1—N1  | 2,0218 (2) |
| Cu1—O5w | 2,2653 (2) | Cu1—O6w | 2,4891 (2) |

**Tableau V-27:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ie**)

|                                       |            |                           |            |
|---------------------------------------|------------|---------------------------|------------|
| O1—Gd1—O2 <sup>i</sup>                | 67,05 (5)  | O8 <sup>ii</sup> —Gd1—O7w | 129,07 (6) |
| O1—Gd1—O7 <sup>ii</sup>               | 145,17 (6) | O8w—Gd1—O2 <sup>i</sup>   | 68,01 (6)  |
| O1—Gd1—O8 <sup>ii</sup>               | 133,46 (5) | O8w—Gd1—O7 <sup>ii</sup>  | 125,53 (6) |
| O1—Gd1—O8w                            | 78,19 (6)  | O8w—Gd1—O8 <sup>ii</sup>  | 74,96 (5)  |
| O1—Gd1—O7w                            | 71,52 (6)  | O8w—Gd1—O7w               | 68,53 (6)  |
| O1—Gd1—O10w                           | 77,46 (6)  | O8w—Gd1—O10w              | 137,25 (7) |
| O1—Gd1—O9w                            | 139,48 (6) | O7w—Gd1—O7 <sup>ii</sup>  | 137,33 (6) |
| O2 <sup>i</sup> —Gd1—O7 <sup>ii</sup> | 96,45 (5)  | O10w—Gd1—O7w              | 133,10 (6) |
| O2 <sup>i</sup> —Gd1—O8 <sup>ii</sup> | 67,87 (6)  | O10w—Gd1—O2 <sup>i</sup>  | 70,29 (7)  |
| O2 <sup>i</sup> —Gd1—O7w              | 124,37 (5) | O10w—Gd1—O7 <sup>ii</sup> | 67,96 (6)  |
| O3—Gd1—O1                             | 83,91 (6)  | O10w—Gd1—O8 <sup>ii</sup> | 97,79 (6)  |
| O3—Gd1—O2 <sup>i</sup>                | 134,98 (6) | O9w—Gd1—O2 <sup>i</sup>   | 137,32 (6) |
| O3—Gd1—O7 <sup>ii</sup>               | 88,26 (5)  | O9w—Gd1—O7 <sup>ii</sup>  | 73,46 (6)  |
| O3—Gd1—O8 <sup>ii</sup>               | 138,70 (5) | O9w—Gd1—O8 <sup>ii</sup>  | 74,14 (6)  |
| O3—Gd1—O8w                            | 140,22 (6) | O9w—Gd1—O8w               | 84,23 (6)  |
| O3—Gd1—O7w                            | 72,17 (6)  | O9w—Gd1—O10w              | 135,20 (7) |

|             |           |             |           |
|-------------|-----------|-------------|-----------|
| O3—Gd1—O10w | 70,30 (7) | O9w—Gd1—O7w | 68,10 (6) |
| O3—Gd1—O9w  | 86,94 (7) |             |           |

Code de symétrie: (i)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (ii)  $x-1, y-1, z$ .

**Tableau V-28:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ie**)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O4w—Cu1—O3w | 175,74 (8) | O3w—Cu1—N2  | 90,89 (7)  |
| O4w—Cu1—O5w | 86,31 (8)  | O3w—Cu1—N1  | 88,41 (7)  |
| O4w—Cu1—N2  | 88,92 (7)  | N2—Cu1—O5w  | 90,01 (7)  |
| O4w—Cu1—N1  | 91,96 (7)  | N1—Cu1—O5w  | 92,39 (7)  |
| O3w—Cu1—O5w | 89,43 (8)  | N1—Cu1—N2   | 177,50 (7) |
| O6w—Cu1—N2  | 87,07 (7)  | O3w—Cu1—O6w | 91,42 (7)  |
| O6w—Cu1—N1  | 90,54 (7)  | O4w—Cu1—O6w | 92,83 (7)  |
| O6w—Cu1—O5w | 176,97 (7) |             |            |

**Tableau V-29:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**Ie**)

| $D-H\cdots A$                          | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|--|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O4w <sup>i</sup> —H4wA $\cdots$ O9     | 0,86 (2)  | 1,96 (2)        | 2,741 (2)       | 149 (2)           |
| O4w—H4wB $\cdots$ O1                   | 0,86 (2)  | 2,45 (2)        | 3,288 (3)       | 150 (2)           |
| O4w—H4wB $\cdots$ O2                   | 0,86 (2)  | 1,96 (2)        | 2,664 (2)       | 138 (2)           |
| O3w—H3wA $\cdots$ O1w                  | 0,88 (2)  | 1,91 (2)        | 2,748 (3)       | 158 (2)           |
| O3w <sup>ii</sup> —H3wB $\cdots$ O5    | 0,88 (2)  | 1,81 (2)        | 2,634 (2)       | 156 (2)           |
| O8w <sup>iii</sup> —H8wA $\cdots$ O2   | 0,85 (2)  | 2,37 (2)        | 2,746 (2)       | 107 (2)           |
| O8w <sup>iv</sup> —H8wA $\cdots$ O9    | 0,85 (2)  | 2,06 (2)        | 2,829 (3)       | 150 (2)           |
| O8w—H8wB $\cdots$ O2w                  | 0,85 (2)  | 2,35 (2)        | 2,725 (3)       | 107 (2)           |
| O7w—H7wB $\cdots$ O3                   | 0,87 (2)  | 2,55 (2)        | 2,848 (3)       | 101 (2)           |
| O7w <sup>v</sup> —H7wB $\cdots$ O6     | 0,87 (2)  | 2,00 (2)        | 2,860 (3)       | 169 (2)           |
| O9w <sup>vi</sup> —H9wA $\cdots$ O1w   | 0,88 (2)  | 1,94 (2)        | 2,816 (3)       | 170 (2)           |
| O9w <sup>vi</sup> —H9wB $\cdots$ O6    | 0,88 (2)  | 1,97 (2)        | 2,737 (3)       | 145 (2)           |
| O10w <sup>iii</sup> —H10A $\cdots$ O10 | 0,85 (2)  | 1,98 (2)        | 2,766 (3)       | 153 (2)           |
| O10w <sup>i</sup> —H10B $\cdots$ O10   | 0,86 (2)  | 2,16 (2)        | 2,749 (3)       | 125 (2)           |

|                                 |          |          |           |         |
|---------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O6w <sup>ii</sup> —H6wA···O4    | 0,85 (2) | 2,12 (2) | 2,851 (3) | 144 (2) |
| O5w <sup>vii</sup> —H5wA···O9   | 0,85 (2) | 2,00 (2) | 2,773 (3) | 150 (2) |
| O2w—H2wA···O8w                  | 0,85 (2) | 1,92 (2) | 2,725 (3) | 156 (2) |
| O2w <sup>vi</sup> —H2wB···O7    | 0,85 (2) | 1,91 (2) | 2,757 (3) | 172 (2) |
| O1w <sup>v</sup> —H1wA···O4     | 0,85 (2) | 2,05 (2) | 2,840 (3) | 154 (2) |
| O1w <sup>viii</sup> —H1wB···O2w | 0,85 (2) | 1,96 (2) | 2,771 (3) | 160 (2) |
| O4w <sup>i</sup> —H4wA···O9     | 0,86 (2) | 1,96 (2) | 2,741 (2) | 149 (2) |

Symmetry code(s): (i)  $x-1, y, z$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (v)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (vi)  $x, y-1, z$ ; (vii)  $x+2, y+1, z+1$ ; (viii)  $x, y+1, z$ .

**Tableau A-30:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ie**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>    | <i>z/c</i>   | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|--------------|---------------|--------------|---|
| <i>Gd1</i>   | 0,43017 (2)  | -0,04399 (2)  | 0,71251 (2)  | 0,00902 (3)                                       |
| <i>Cu1</i>   | 0,72903 (3)  | 0,46680 (2)   | 0,73904 (2)  | 0,00874 (4)                                       |
| <i>O1</i>    | 0,5131 (2)   | 0,09861 (15)  | 0,62731 (13) | 0,0138 (3)  |
| <i>O2</i>    | 0,5990 (2)   | 0,13003 (15)  | 0,48693 (13) | 0,0142 (3)  |
| <i>O6</i>    | 0,3697 (2)   | 0,74284 (15)  | 0,96540 (16) | 0,0163 (3)  |
| <i>O7</i>    | 1,1876 (2)   | 0,81782 (15)  | 0,72120 (15) | 0,0136 (2)  |
| <i>O3</i>    | 0,3385 (2)   | 0,11513 (15)  | 0,81506 (14) | 0,0140 (3)  |
| <i>O5</i>    | 0,16186 (19) | 0,62311 (16)  | 0,97894 (14) | 0,0136 (3)  |
| <i>O8</i>    | 1,3763 (2)   | 0,73463 (15)  | 0,65749 (15) | 0,0141 (3)  |
| <i>O4w</i>   | 0,60808 (19) | 0,35635 (15)  | 0,59311 (13) | 0,0128 (2)  |
| <i>H4wA</i>  | 0,504474     | 0,358193      | 0,580165     | 0,019*  |
| <i>H4wB</i>  | 0,615690     | 0,283661      | 0,593647     | 0,019*  |
| <i>O3w</i>   | 0,8454 (2)   | 0,58769 (16)  | 0,88112 (13) | 0,0135 (2)  |
| <i>H3wA</i>  | 0,830811     | 0,659804      | 0,877522     | 0,020*  |
| <i>H3wB</i>  | 0,951709     | 0,591652      | 0,894773     | 0,020*  |
| <i>O8w</i>   | 0,6814 (2)   | -0,10405 (16) | 0,68102 (15) | 0,0149 (3)  |
| <i>H8wA</i>  | 0,660248     | -0,153740     | 0,617745     | 0,022*  |
| <i>H8wB</i>  | 0,720804     | -0,142777     | 0,726064     | 0,022*  |
| <i>O7w</i>   | 0,6750 (2)   | 0,09433 (16)  | 0,84549 (14) | 0,0139 (2)  |
| <i>H7wA</i>  | 0,742822     | 0,055023      | 0,879272     | 0,021*  |
| <i>H7wB</i>  | 0,647453     | 0,141005      | 0,898979     | 0,021*  |

|             |            |               |              |            |
|-------------|------------|---------------|--------------|------------|
| <i>O10w</i> | 0,1705 (2) | -0,01261 (17) | 0,60276 (17) | 0,0188 (3) |
| <i>H10A</i> | 0,114351   | -0,079522     | 0,561950     | 0,028*     |
| <i>H10B</i> | 0,187804   | 0,024772      | 0,556991     | 0,028*     |
| <i>O9w</i>  | 0,5189 (2) | -0,10110 (17) | 0,88065 (15) | 0,0169 (3) |
| <i>H9wA</i> | 0,616376   | -0,122441     | 0,888417     | 0,025*     |
| <i>H9wB</i> | 0,456556   | -0,166115     | 0,878204     | 0,025*     |
| <i>O9</i>   | 1,2796 (2) | 0,29143 (15)  | 0,48935 (14) | 0,0131 (2) |
| <i>O10</i>  | 1,0907 (2) | 0,18357 (15)  | 0,53405 (15) | 0,0150 (3) |
| <i>O6W</i>  | 0,8414 (2) | 0,30406 (17)  | 0,81063 (14) | 0,0150 (3) |
| <i>H6WA</i> | 0,943062   | 0,302038      | 0,833179     | 0,022*     |
| <i>H6WB</i> | 0,799120   | 0,249618      | 0,750652     | 0,022*     |
| <i>O5W</i>  | 0,6360 (2) | 0,61414 (17)  | 0,66832 (16) | 0,0173 (3) |
| <i>H5WA</i> | 0,687796   | 0,626419      | 0,622990     | 0,026*     |
| <i>H5WB</i> | 0,660116   | 0,679569      | 0,719401     | 0,026*     |
| <i>O4</i>   | 0,1188 (2) | 0,18648 (16)  | 0,84998 (15) | 0,0152 (3) |
| <i>O2W</i>  | 0,9901 (2) | -0,04896 (17) | 0,82136 (17) | 0,0174 (3) |
| <i>H2WA</i> | 0,891722   | -0,081148     | 0,787238     | 0,026*     |
| <i>H2WB</i> | 1,047203   | -0,095469     | 0,792091     | 0,026*     |
| <i>O1W</i>  | 0,8277 (2) | 0,82657 (18)  | 0,92937 (16) | 0,0189 (3) |
| <i>HIWA</i> | 0,872648   | 0,835066      | 0,997453     | 0,028*     |
| <i>HIWB</i> | 0,898242   | 0,864038      | 0,908741     | 0,028*     |
| <i>N2</i>   | 0,9277 (2) | 0,48308 (16)  | 0,68303 (14) | 0,0100 (2) |
| <i>N1</i>   | 0,5358 (2) | 0,44662 (15)  | 0,79939 (14) | 0,0096 (2) |
| <i>C1</i>   | 0,5324 (3) | 0,06567 (17)  | 0,53341 (17) | 0,0111 (3) |
| <i>C13</i>  | 1,2418 (2) | 0,72693 (17)  | 0,68095 (16) | 0,0095 (3) |
| <i>C8</i>   | 0,4628 (2) | 0,33725 (18)  | 0,79277 (16) | 0,0102 (3) |
| <i>H8</i>   | 0,501408   | 0,270961      | 0,758514     | 0,012*     |
| <i>C12</i>  | 1,1487 (2) | 0,60522 (17)  | 0,65953 (16) | 0,0094 (2) |
| <i>C5</i>   | 0,3483 (2) | 0,53347 (18)  | 0,89229 (15) | 0,0094 (3) |
| <i>C14</i>  | 1,0115 (2) | 0,59108 (17)  | 0,69691 (16) | 0,0098 (3) |
| <i>H14</i>  | 0,976534   | 0,658410      | 0,732682     | 0,012*     |
| <i>C7</i>   | 0,4803 (2) | 0,54257 (17)  | 0,84916 (16) | 0,0099 (3) |
| <i>H7</i>   | 0,532195   | 0,617836      | 0,854916     | 0,012*     |
| <i>C9</i>   | 1,1646 (2) | 0,27937 (18)  | 0,53293 (16) | 0,0100 (3) |
| <i>C6</i>   | 0,2890 (2) | 0,64311 (18)  | 0,94923 (16) | 0,0099 (3) |
| <i>C11</i>  | 1,1992 (2) | 0,50459 (18)  | 0,60381 (16) | 0,0100 (3) |

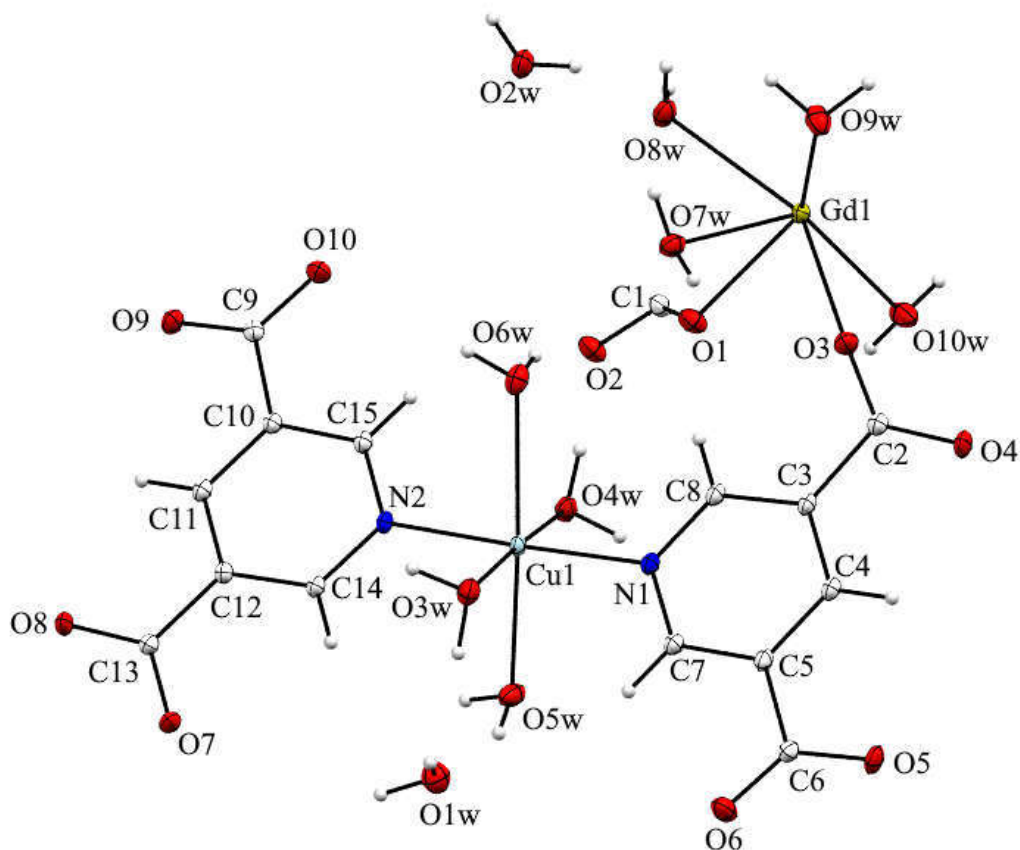


|            |            |              |              |            |
|------------|------------|--------------|--------------|------------|
| <i>H11</i> | 1,288799   | 0,512099     | 0,576442     | 0,012*     |
| <i>C3</i>  | 0,3312 (2) | 0,32035 (18) | 0,83573 (16) | 0,0099 (3) |
| <i>C15</i> | 0,9790 (2) | 0,38602 (18) | 0,63133 (16) | 0,0102 (3) |
| <i>H15</i> | 0,922411   | 0,311407     | 0,622958     | 0,012*     |
| <i>C2</i>  | 0,2561 (2) | 0,19710 (18) | 0,83193 (17) | 0,0110 (3) |
| <i>C4</i>  | 0,2728 (2) | 0,42050 (18) | 0,88508 (16) | 0,0101 (3) |
| <i>H4</i>  | 0,183915   | 0,411945     | 0,913012     | 0,012*     |
| <i>C10</i> | 1,1139 (2) | 0,39274 (17) | 0,58966 (15) | 0,0090 (2) |

**Tableau A-31:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ie**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Gd1</i>   | 0,00859 (4) | 0,00851 (4) | 0,01118 (4) | 0,00165 (2) | 0,00468 (3) | 0,00293 (3) |
| <i>Cu1</i>   | 0,00649 (8) | 0,00973 (9) | 0,01082 (9) | 0,00061 (7) | 0,00519 (7) | 0,00173 (7) |
| <i>O1</i>    | 0,0200 (7)  | 0,0102 (6)  | 0,0117 (5)  | 0,0007 (5)  | 0,0071 (5)  | 0,0019 (4)  |
| <i>O2</i>    | 0,0197 (7)  | 0,0106 (6)  | 0,0127 (6)  | -0,0011 (5) | 0,0069 (5)  | 0,0027 (4)  |
| <i>O6</i>    | 0,0210 (7)  | 0,0099 (6)  | 0,0215 (7)  | 0,0021 (5)  | 0,0128 (6)  | 0,0034 (5)  |
| <i>O7</i>    | 0,0120 (6)  | 0,0099 (6)  | 0,0217 (7)  | 0,0038 (4)  | 0,0095 (5)  | 0,0040 (5)  |
| <i>O3</i>    | 0,0150 (6)  | 0,0109 (6)  | 0,0179 (6)  | 0,0033 (5)  | 0,0086 (5)  | 0,0026 (5)  |
| <i>O5</i>    | 0,0088 (5)  | 0,0170 (7)  | 0,0155 (6)  | 0,0029 (5)  | 0,0067 (5)  | 0,0019 (5)  |
| <i>O8</i>    | 0,0114 (6)  | 0,0105 (6)  | 0,0237 (7)  | 0,0016 (4)  | 0,0112 (5)  | 0,0046 (5)  |
| <i>O4W</i>   | 0,0104 (5)  | 0,0115 (6)  | 0,0150 (6)  | 0,0009 (4)  | 0,0050 (5)  | -0,0004 (4) |
| <i>O3W</i>   | 0,0100 (5)  | 0,0152 (6)  | 0,0142 (6)  | 0,0013 (5)  | 0,0038 (5)  | 0,0020 (5)  |
| <i>O8W</i>   | 0,0114 (6)  | 0,0144 (6)  | 0,0179 (6)  | 0,0027 (5)  | 0,0063 (5)  | 0,0000 (5)  |
| <i>O7W</i>   | 0,0152 (6)  | 0,0140 (6)  | 0,0158 (6)  | 0,0062 (5)  | 0,0078 (5)  | 0,0055 (5)  |
| <i>O10W</i>  | 0,0148 (7)  | 0,0131 (7)  | 0,0248 (8)  | -0,0005 (5) | -0,0018 (6) | 0,0074 (6)  |
| <i>O9W</i>   | 0,0153 (7)  | 0,0193 (7)  | 0,0173 (7)  | -0,0002 (6) | 0,0034 (5)  | 0,0094 (6)  |
| <i>O9</i>    | 0,0124 (6)  | 0,0125 (6)  | 0,0161 (6)  | 0,0029 (5)  | 0,0084 (5)  | 0,0020 (5)  |
| <i>O10</i>   | 0,0138 (6)  | 0,0093 (6)  | 0,0221 (7)  | 0,0013 (5)  | 0,0071 (5)  | 0,0028 (5)  |
| <i>O6W</i>   | 0,0117 (6)  | 0,0203 (7)  | 0,0136 (6)  | 0,0026 (5)  | 0,0050 (5)  | 0,0043 (5)  |
| <i>O5W</i>   | 0,0185 (7)  | 0,0186 (7)  | 0,0243 (8)  | 0,0104 (6)  | 0,0139 (6)  | 0,0128 (6)  |
| <i>O4</i>    | 0,0107 (6)  | 0,0148 (6)  | 0,0231 (7)  | 0,0016 (5)  | 0,0108 (5)  | 0,0047 (5)  |
| <i>O2W</i>   | 0,0125 (6)  | 0,0164 (7)  | 0,0248 (8)  | 0,0021 (5)  | 0,0100 (6)  | 0,0037 (6)  |
| <i>O1W</i>   | 0,0195 (8)  | 0,0199 (8)  | 0,0179 (7)  | 0,0020 (6)  | 0,0069 (6)  | 0,0051 (6)  |
| <i>N2</i>    | 0,0082 (5)  | 0,0106 (6)  | 0,0139 (6)  | 0,0020 (4)  | 0,0067 (5)  | 0,0041 (5)  |
| <i>N1</i>    | 0,0083 (5)  | 0,0102 (6)  | 0,0116 (6)  | 0,0017 (4)  | 0,0052 (4)  | 0,0026 (4)  |
| <i>C1</i>    | 0,0132 (7)  | 0,0080 (6)  | 0,0123 (7)  | 0,0004 (5)  | 0,0046 (5)  | 0,0025 (5)  |

|     |            |            |            |            |            |            |
|-----|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| C13 | 0,0092 (6) | 0,0087 (6) | 0,0123 (6) | 0,0024 (5) | 0,0050 (5) | 0,0037 (5) |
| C8  | 0,0078 (6) | 0,0112 (7) | 0,0127 (7) | 0,0024 (5) | 0,0053 (5) | 0,0026 (5) |
| C12 | 0,0083 (6) | 0,0093 (6) | 0,0120 (6) | 0,0017 (5) | 0,0048 (5) | 0,0037 (5) |
| C5  | 0,0076 (6) | 0,0111 (7) | 0,0107 (6) | 0,0021 (5) | 0,0046 (5) | 0,0028 (5) |
| C14 | 0,0088 (6) | 0,0096 (6) | 0,0129 (6) | 0,0022 (5) | 0,0062 (5) | 0,0031 (5) |
| C7  | 0,0092 (6) | 0,0095 (6) | 0,0121 (6) | 0,0021 (5) | 0,0056 (5) | 0,0022 (5) |
| C9  | 0,0092 (6) | 0,0092 (6) | 0,0118 (6) | 0,0011 (5) | 0,0039 (5) | 0,0026 (5) |
| C6  | 0,0097 (6) | 0,0100 (6) | 0,0110 (6) | 0,0031 (5) | 0,0044 (5) | 0,0027 (5) |
| C11 | 0,0088 (6) | 0,0106 (7) | 0,0119 (6) | 0,0022 (5) | 0,0053 (5) | 0,0028 (5) |
| C3  | 0,0074 (6) | 0,0106 (7) | 0,0129 (7) | 0,0021 (5) | 0,0055 (5) | 0,0027 (5) |
| C15 | 0,0086 (6) | 0,0100 (6) | 0,0134 (7) | 0,0012 (5) | 0,0059 (5) | 0,0030 (5) |
| C2  | 0,0094 (6) | 0,0103 (7) | 0,0145 (7) | 0,0018 (5) | 0,0058 (5) | 0,0030 (5) |
| C4  | 0,0080 (6) | 0,0116 (7) | 0,0122 (6) | 0,0023 (5) | 0,0054 (5) | 0,0032 (5) |
| C10 | 0,0086 (6) | 0,0085 (6) | 0,0108 (6) | 0,0016 (5) | 0,0046 (5) | 0,0024 (5) |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**Ie**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-32: Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (Ig)****1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                             | $C_{15}H_{22}CoN_2O_{18}Eu \cdot 2(H_2O)$ |
| Masse moléculaire ( $g \cdot mol^{-1}$ )     | 765.27                                    |
| Système cristallin                           | Triclinique                               |
| Groupe spatial                               | <i>P</i> -1                               |
| $a, b, c$ (Å)                                | 8.6337 (3), 11.4647 (5), 13.0911 (5)      |
| $\alpha, \beta, \gamma$ (°)                  | 102.313 (4), 105.355 (3), 92.793 (3)      |
| $V$ (Å <sup>3</sup> )                        | 1213.16 (9)                               |
| Z  | 2   |
| $\rho_{calc}$ ( $g/cm^3$ )                   | 2,095                                     |
| Coefficient d'absorption $\mu$ ( $mm^{-1}$ ) | 3,345                                     |

**2-Conditions d'enregistrement**

|   |   |
|---|---|
| Diffractomètre                                  | SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas |
| Radiation                                       | MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )    |
| Température (K)                                 | 100                                     |
| $(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å <sup>-1</sup> ) | 0.860                                   |
| Correction d'absorption                         | Emirique                                |
| $T_{min}, T_{max}$                              | 0.029, 1.000                            |
| Nombre de réflexions enregistrées               | 30871                                   |
| Nombre de réflexions indépendantes              | 12283                                   |
| Nombre de réflexions utilisées                  | 9640 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]           |
| Facteur d'accord interne $R_{int}$              | 0.081                                   |

**3-Conditions d'affinement**

|   |                     |
|---|---------------------|
| Facteurs de reliabilité $RI[F^2 > 2\sigma(F^2)], wR2(F^2), S$   | 0,045; 0,115; 1,106 |
| Nombre de réflexions  | 12283               |
| Nombre de variables affinées  | 366                 |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{max}, \Delta\rho_{min}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ ) | 2,65; -2,60         |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), SHELXL (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-33:** Distances interatomiques (Å) autour du Eu<sup>3+</sup> dans le composé (**Ig**)

|          |           |                      |           |
|----------|-----------|----------------------|-----------|
| Eu1—O3   | 2,348 (2) | Eu1—O9 <sup>i</sup>  | 2,497 (3) |
| Eu1—O1   | 2,391 (3) | Eu1—O2 <sup>ii</sup> | 2,507 (2) |
| Eu1—O8w  | 2,411 (3) | Eu1—O9w              | 2,509 (3) |
| Eu1—O7w  | 2,432 (2) | Eu1—O10 <sup>i</sup> | 2,565 (3) |
| Eu1—O10w | 2.439 (3) |                      |           |

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

**Tableau V-34:** Distances interatomiques (Å) autour du Co<sup>2+</sup> dans le composé (**Ig**)

|         |           |         |           |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Co1—O5w | 2,059 (2) | Co1—O3w | 2,134 (3) |
| Co1—O4w | 2,084 (3) | Co1—N2  | 2,139 (3) |
| Co1—O6w | 2,095 (2) | Co1—N1  | 2,145 (3) |

**Tableau V-35:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ig**)

|                          |            |  |            |
|--------------------------|------------|--|------------|
| O3—Eu1—O1                | 85,5 (9)   | O7w—Eu1—O2 <sup>ii</sup>               | 68,30 (9)  |
| O3—Eu1—O8w               | 86,05 (9)  | O10w—Eu1—O2 <sup>ii</sup>              | 69,81 (1)  |
| O1—Eu1—O8w               | 138,91 (9) | O9 <sup>i</sup> —Eu1—O2 <sup>ii</sup>  | 67,74 (8)  |
| O3—Eu1—O7w               | 141,58 (9) | O3—Eu1—O9w                             | 73,92 (8)  |
| O1—Eu1—O7w               | 77,95 (9)  | O1—Eu1—O9w                             | 70,89 (9)  |
| O8W—Eu1—O7w              | 83,91 (9)  | O8w—Eu1—O9w                            | 68,16 (9)  |
| O3—Eu1—O10w              | 70,41 (10) | O7w—Eu1—O9w                            | 67,91 (8)  |
| O1—Eu1—O10w              | 78,44 (10) | O10w—Eu1—O9w                           | 134,02 (1) |
| O8w—Eu1—O10w             | 135,12 (9) | O9 <sup>i</sup> —Eu1—O9w               | 129,48 (8) |
| O7w—Eu1—O10w             | 137,33 (9) | O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O9w              | 123,41 (8) |
| O3—Eu1—O9 <sup>i</sup>   | 137,22 (8) | O3—Eu1—O10 <sup>i</sup>                | 86,50 (8)  |
| O1—Eu1—O9 <sup>i</sup>   | 132,65 (8) | O1—Eu1—O10 <sup>i</sup>                | 146,07 (9) |
| O8w—Eu1—O9 <sup>i</sup>  | 75,17 (9)  | O8w—Eu1—O10 <sup>i</sup>               | 73,22 (9)  |
| O7w—Eu1—O9 <sup>i</sup>  | 74,89 (8)  | O7w—Eu1—O10 <sup>i</sup>               | 125,19 (9) |
| O10w—Eu1—O9 <sup>i</sup> | 96,50 (1)  | O10w—Eu1—O10 <sup>i</sup>              | 67,85 (1)  |
| O3—Eu1—O2 <sup>ii</sup>  | 135,03 (9) | O9 <sup>i</sup> —Eu1—O10 <sup>i</sup>  | 51,52 (7)  |
| O1—Eu1—O2 <sup>ii</sup>  | 66,41 (8)  | O2 <sup>ii</sup> —Eu1—O10 <sup>i</sup> | 97,22 (8)  |

O8w—Eu1—O2<sup>ii</sup>                    138,02 (10)                    O9w—Eu1—O10<sup>i</sup>                    137,45 (8)

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

**Tableau V-36:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ig**)

|             |            |            |            |
|-------------|------------|------------|------------|
| O5w—Co1—O4w | 86,14 (1)  | O6w—Co1—N2 | 89,74 (1)  |
| O5w—Co1—O6w | 173,68 (1) | O3w—Co1—N2 | 89,54 (1)  |
| O4w—Co1—O6w | 87,76 (1)  | O5w—Co1—N1 | 92,32 (1)  |
| O5w—Co1—O3w | 94,97 (1)  | O4w—Co1—N1 | 90,08 (1)  |
| O4w—Co1—O3w | 178,64 (1) | O6w—Co1—N1 | 89,35 (1)  |
| O6w—Co1—O3w | 91,11 (1)  | O3w—Co1—N1 | 90,66 (1)  |
| O5w—Co1—N2  | 88,57 (1)  | N2—Co1—N1  | 179,07 (1) |
| O4w—Co1—N2  | 89,70 (1)  |            |            |

**Tableau V-37:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**Ig**)

| $D-H\cdots A$                         | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| O3w—H3wA $\cdots$ O9w                 | 0,87 (3)  | 2,27 (3)        | 3,055 (3)       | 150 (3)           |
| O3w <sup>i</sup> —H3wB $\cdots$ O5    | 0,87 (3)  | 1,87 (3)        | 2,621 (3)       | 145 (3)           |
| O8w—H8wA $\cdots$ O2w                 | 0,88 (3)  | 1,97 (3)        | 2,794 (4)       | 157 (3)           |
| O8w <sup>ii</sup> —H8wB $\cdots$ O6   | 0,87 (3)  | 1,95 (3)        | 2,746 (4)       | 150 (3)           |
| O8w <sup>iii</sup> —H8wB $\cdots$ O10 | 0,87 (3)  | 2,57 (3)        | 2,969 (4)       | 109 (3)           |
| O9w—H9wA $\cdots$ O8w                 | 0,89 (3)  | 2,42 (3)        | 2,758 (4)       | 102 (3)           |
| O9w <sup>i</sup> —H9wB $\cdots$ O6    | 0,90 (3)  | 2,01 (3)        | 2,785 (3)       | 143 (3)           |
| O6w <sup>iv</sup> —H6wB $\cdots$ O2w  | 0,85 (3)  | 2,03 (3)        | 2,777 (4)       | 146 (3)           |
| O7w <sup>v</sup> —H7wA $\cdots$ O8    | 0,85 (3)  | 2,03 (3)        | 2,799 (3)       | 150 (3)           |
| O7w—H7wB $\cdots$ O1w                 | 0,85 (3)  | 2,14 (3)        | 2,723 (4)       | 126 (3)           |
| O10w <sup>vi</sup> —H10A $\cdots$ O7  | 0,86 (3)  | 2,01 (3)        | 2,755 (4)       | 143 (3)           |
| O10w—H10B $\cdots$ O3                 | 0,87 (3)  | 2,47 (3)        | 2,761 (4)       | 100 (3)           |
| O4w <sup>vii</sup> —H4wA $\cdots$ O8  | 0,85 (3)  | 1,95 (3)        | 2,722 (4)       | 150 (3)           |
| O5w <sup>vi</sup> —H5wA $\cdots$ O8   | 0,87 (3)  | 2,02 (3)        | 2,787 (4)       | 147 (3)           |
| O5w—H5wB $\cdots$ O1                  | 0,87 (3)  | 2,41 (3)        | 3,179 (3)       | 148 (3)           |

|                                |          |          |           |         |
|--------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O5w—H5wB···O2                  | 0,87 (3) | 1,96 (3) | 2,672 (3) | 138 (3) |
| O2w <sup>ii</sup> —H2wA···O6w  | 0,85 (3) | 1,97 (3) | 2,777 (4) | 158 (3) |
| O2w <sup>viii</sup> —H2wB···O4 | 0,85 (3) | 2,17 (3) | 2,943 (4) | 152 (3) |
| O1w <sup>ix</sup> —H1wA···O4   | 0,85 (3) | 1,95 (3) | 2,804 (4) | 167 (3) |
| O1w <sup>ii</sup> —H1wB···O10  | 0,85 (3) | 1,95 (3) | 2,777 (4) | 159 (3) |

Symmetry code(s): (i)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x, y-1, z$ ; (iii)  $x-1, y-1, z$ ; (iv)  $x, y+1, z$ ; (v)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $-x+1, -y, -z+2$ ; (ix)  $x+1, y, z$ .

**Tableau A-38:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ig**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|-------------|--------------|-------------|---|
| <i>Eu1</i>   | 0,42865 (2) | -0,04289 (2) | 0,71340 (2) | 0,00689 (4)                                       |
| <i>Co1</i>   | 0,73256 (5) | 0,46527 (4)  | 0,73995 (3) | 0,00609 (8)                                       |
| <i>O4</i>    | 0,1024 (3)  | 0,1940 (2)   | 0,8370 (2)  | 0,0130 (5)  |
| <i>O5</i>    | 0,1667 (3)  | 0,6357 (2)   | 0,98763 (2) | 0,0096 (4)  |
| <i>O3w</i>   | 0,8303 (3)  | 0,3216 (2)   | 0,80696 (2) | 0,0099 (4)  |
| <i>H3wA</i>  | 0,753656    | 0,266617     | 0,800954    | 0,015*  |
| <i>H3wB</i>  | 0,872994    | 0,346141     | 0,876840    | 0,015*  |
| <i>O6</i>    | 0,3770 (3)  | 0,7495 (2)   | 0,9778 (2)  | 0,0128 (5)  |
| <i>O8</i>    | 1,2830 (3)  | 0,2950 (2)   | 0,47935 (2) | 0,0108 (4)  |
| <i>O10</i>   | 1,1966 (3)  | 0,8195 (2)   | 0,7286 (2)  | 0,0110 (4)  |
| <i>O9</i>    | 1,3846 (3)  | 0,7330 (2)   | 0,6646 (2)  | 0,0101 (4)  |
| <i>O8w</i>   | 0,5222 (3)  | -0,1002 (3)  | 0,8843 (2)  | 0,0140 (5)  |
| <i>H8wA</i>  | 0,608505    | -0,137739    | 0,886442    | 0,021*  |
| <i>H8wB</i>  | 0,451825    | -0,153933    | 0,890401    | 0,021*  |
| <i>O7</i>    | 1,0908 (3)  | 0,1840 (2)   | 0,5139 (2)  | 0,0129 (5)  |
| <i>O3</i>    | 0,3243 (3)  | 0,1158 (2)   | 0,8104 (2)  | 0,0119 (5)  |
| <i>O9w</i>   | 0,6687 (3)  | 0,0951 (2)   | 0,84027 (2) | 0,0114 (5)  |
| <i>H9wA</i>  | 0,719478    | 0,063095     | 0,894926    | 0,017*  |
| <i>H9wB</i>  | 0,638680    | 0,162155     | 0,875412    | 0,017*  |
| <i>O6w</i>   | 0,8539 (3)  | 0,5913 (2)   | 0,88418 (2) | 0,0113 (5)  |
| <i>H6wA</i>  | 0,843912    | 0,565696     | 0,939056    | 0,017*  |
| <i>H6wB</i>  | 0,807045    | 0,655276     | 0,887855    | 0,017*  |
| <i>O1</i>    | 0,5055 (3)  | 0,1007 (2)   | 0,62238 (2) | 0,0121 (5)  |
| <i>O7w</i>   | 0,6819 (3)  | -0,1070 (2)  | 0,6858 (2)  | 0,0128 (5)  |
| <i>H7wA</i>  | 0,663741    | -0,175850    | 0,641899    | 0,019*  |

|             |            |             |             |            |
|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <i>H7wB</i> | 0,741940   | -0,118215   | 0,745111    | 0,019*     |
| <i>O4w</i>  | 0,6422 (3) | 0,6082 (3)  | 0,6766 (2)  | 0,0126 (5) |
| <i>H4wA</i> | 0,679783   | 0,614335    | 0,623662    | 0,019*     |
| <i>H4wB</i> | 0,678526   | 0,674166    | 0,723942    | 0,019*     |
| <i>O5w</i>  | 0,6098 (3) | 0,3572 (2)  | 0,59018 (2) | 0,0113 (5) |
| <i>H5wA</i> | 0,506291   | 0,362115    | 0,576730    | 0,017*     |
| <i>H5wB</i> | 0,617316   | 0,281831    | 0,590463    | 0,017*     |
| <i>O2w</i>  | 0,8373 (3) | -0,1628 (3) | 0,9389 (2)  | 0,0164 (5) |
| <i>H2wA</i> | 0,865665   | -0,231833   | 0,918080    | 0,025*     |
| <i>H2wB</i> | 0,871798   | -0,147076   | 1,008006    | 0,025*     |
| <i>O1w</i>  | 0,9883 (3) | -0,0444 (3) | 0,8199 (2)  | 0,0154 (5) |
| <i>H1wA</i> | 1,035787   | 0,026181    | 0,832915    | 0,023*     |
| <i>H1wB</i> | 1,059096   | -0,090378   | 0,808203    | 0,023*     |
| <i>N1</i>   | 0,5287 (3) | 0,4495 (3)  | 0,8027 (2)  | 0,0077 (5) |
| <i>O2</i>   | 0,5975 (3) | 0,1288 (2)  | 0,48408 (2) | 0,0132 (5) |
| <i>N2</i>   | 0,9374 (3) | 0,4835 (3)  | 0,6795 (2)  | 0,0085 (5) |
| <i>O10w</i> | 0,1668 (3) | -0,0115 (3) | 0,6009 (2)  | 0,0187 (6) |
| <i>H10A</i> | 0,179325   | 0,039966    | 0,563343    | 0,028*     |
| <i>H10B</i> | 0,109305   | 0,022486    | 0,641513    | 0,028*     |
| <i>C9</i>   | 1,1680 (4) | 0,2811 (3)  | 0,5200 (2)  | 0,0082 (5) |
| <i>C10</i>  | 1,1205 (4) | 0,3946 (3)  | 0,5827 (2)  | 0,0075 (5) |
| <i>C6</i>   | 0,2934 (4) | 0,6521 (3)  | 0,9585 (2)  | 0,0074 (5) |
| <i>C12</i>  | 1,1565 (4) | 0,6064 (3)  | 0,6607 (2)  | 0,0069 (5) |
| <i>C4</i>   | 0,2662 (4) | 0,4281 (3)  | 0,8856 (2)  | 0,0075 (5) |
| <i>H4</i>   | 0,177357   | 0,421298    | 0,912311    | 0,009*     |
| <i>C2</i>   | 0,2432 (4) | 0,2025 (3)  | 0,8254 (3)  | 0,0086 (5) |
| <i>C3</i>   | 0,3201 (4) | 0,3254 (3)  | 0,8335 (2)  | 0,0080 (5) |
| <i>C5</i>   | 0,3452 (4) | 0,5401 (3)  | 0,8973 (2)  | 0,0075 (5) |
| <i>C11</i>  | 1,2054 (4) | 0,5060 (3)  | 0,6015 (2)  | 0,0080 (5) |
| <i>H11</i>  | 1,294240   | 0,513932    | 0,574908    | 0,010*     |
| <i>C7</i>   | 0,4783 (4) | 0,5470 (3)  | 0,8561 (2)  | 0,0075 (5) |
| <i>H7</i>   | 0,534010   | 0,621942    | 0,865975    | 0,009*     |
| <i>C8</i>   | 0,4512 (4) | 0,3415 (3)  | 0,7929 (3)  | 0,0088 (5) |
| <i>H8</i>   | 0,487071   | 0,273742    | 0,756937    | 0,011*     |
| <i>C13</i>  | 1,0221 (4) | 0,5908 (3)  | 0,6976 (2)  | 0,0083 (5) |
| <i>H13</i>  | 0,989196   | 0,657812    | 0,736805    | 0,010*     |

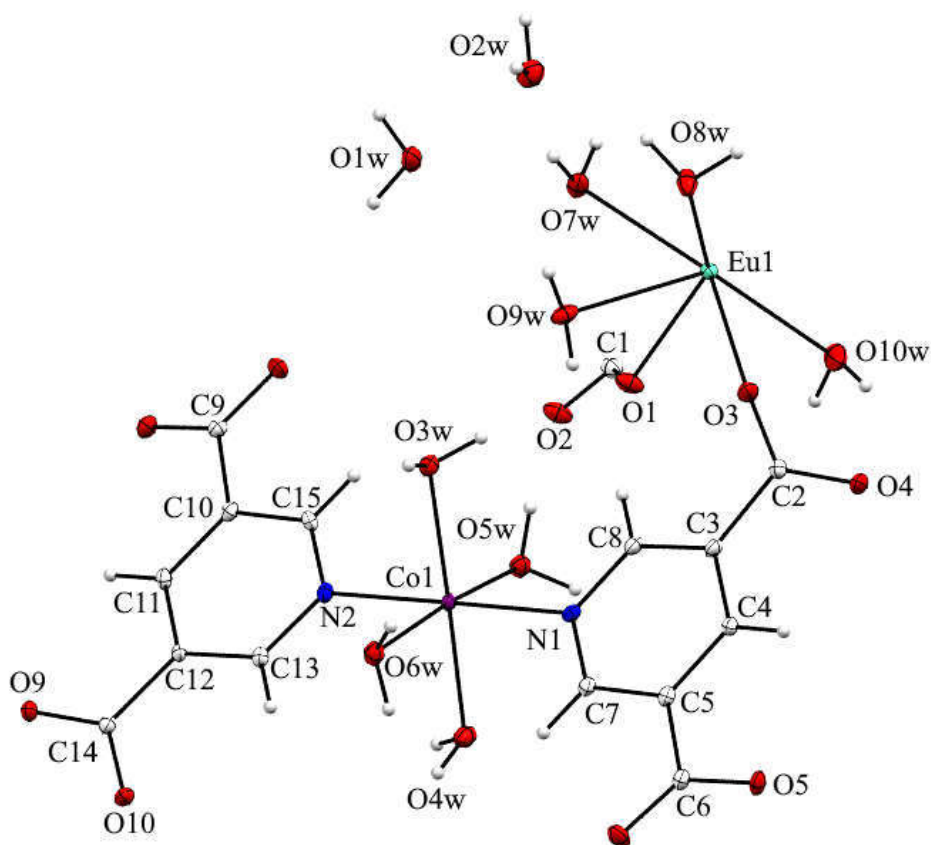
|            |            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>C15</i> | 0,9867 (4) | 0,3873 (3) | 0,6238 (2) | 0,0082 (5) |
| <i>HI5</i> | 0,929760   | 0,312373   | 0,611862   | 0,010*     |
| <i>C14</i> | 1,2503 (4) | 0,7270 (3) | 0,6872 (2) | 0,0078 (5) |
| <i>C1</i>  | 0,5302 (4) | 0,0660 (3) | 0,5307 (3) | 0,0102 (6) |

**Tableau A-39:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ig**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Eu1</i>   | 0,00620 (7) | 0,00597 (7) | 0,00828 (6) | 0,00037 (5) | 0,00215 (5) | 0,00117 (5) |
| <i>Co1</i>   | 0,00442 (2) | 0,0064 (2)  | 0,00746 (2) | 0,00045 (1) | 0,00233 (1) | 0,00081 (1) |
| <i>O4</i>    | 0,0076 (1)  | 0,0098 (1)  | 0,0230 (1)  | 0,0018 (9)  | 0,0066 (9)  | 0,0035 (9)  |
| <i>O5</i>    | 0,0058 (9)  | 0,0122 (1)  | 0,0100 (9)  | 0,0010 (9)  | 0,0030 (8)  | -0,0003 (8) |
| <i>O3w</i>   | 0,0082 (1)  | 0,0118 (1)  | 0,0105 (9)  | 0,0019 (9)  | 0,0029 (8)  | 0,0036 (8)  |
| <i>O6</i>    | 0,0140 (1)  | 0,0078 (1)  | 0,0162 (1)  | -0,0016 (9) | 0,0071 (9)  | -0,0009 (9) |
| <i>O8</i>    | 0,0096 (1)  | 0,0118 (1)  | 0,0128 (1)  | 0,0030 (9)  | 0,0066 (9)  | 0,0019 (8)  |
| <i>O10</i>   | 0,0089 (1)  | 0,0080 (1)  | 0,0175 (1)  | 0,0028 (9)  | 0,0060 (9)  | 0,0028 (9)  |
| <i>O9</i>    | 0,0071 (1)  | 0,0086 (1)  | 0,0159 (1)  | 0,0005 (8)  | 0,0057 (9)  | 0,0027 (8)  |
| <i>O8w</i>   | 0,0098 (1)  | 0,0190 (1)  | 0,0146 (1)  | -0,0012 (1) | 0,0020 (9)  | 0,0094 (1)  |
| <i>O7</i>    | 0,0096 (1)  | 0,0076 (1)  | 0,0201 (1)  | -0,0011 (9) | 0,0039 (9)  | 0,0012 (9)  |
| <i>O3</i>    | 0,0102 (1)  | 0,0090 (1)  | 0,0172 (1)  | 0,0021 (9)  | 0,0065 (9)  | 0,0014 (9)  |
| <i>O9w</i>   | 0,0144 (1)  | 0,0134 (1)  | 0,0098 (9)  | 0,0072 (1)  | 0,0062 (9)  | 0,0052 (8)  |
| <i>O6w</i>   | 0,0091 (1)  | 0,0120 (1)  | 0,0110 (9)  | 0,0001 (9)  | 0,0017 (8)  | 0,0007 (8)  |
| <i>O1</i>    | 0,0190 (1)  | 0,0082 (1)  | 0,0098 (9)  | 0,0005 (1)  | 0,0064 (9)  | 0,0008 (8)  |
| <i>O7w</i>   | 0,0098 (1)  | 0,0118 (1)  | 0,0134 (1)  | 0,0007 (9)  | 0,0029 (9)  | -0,0041 (9) |
| <i>O4w</i>   | 0,0114 (1)  | 0,0135 (1)  | 0,0168 (1)  | 0,0045 (1)  | 0,0073 (9)  | 0,0071 (9)  |
| <i>O5w</i>   | 0,0094 (1)  | 0,0107 (1)  | 0,0123 (1)  | 0,0011 (9)  | 0,0024 (8)  | 0,0002 (8)  |
| <i>O2w</i>   | 0,0159 (1)  | 0,0176 (1)  | 0,0143 (1)  | 0,0031 (1)  | 0,0024 (1)  | 0,0027 (1)  |
| <i>O1w</i>   | 0,0103 (1)  | 0,0126 (1)  | 0,0241 (1)  | 0,0007 (1)  | 0,0090 (1)  | 0,0011 (1)  |
| <i>N1</i>    | 0,0068 (1)  | 0,0075 (1)  | 0,0094 (1)  | 0,0024 (9)  | 0,0031 (9)  | 0,0017 (9)  |
| <i>O2</i>    | 0,0205 (1)  | 0,0088 (1)  | 0,0103 (1)  | 0,0002 (1)  | 0,0051 (9)  | 0,0016 (8)  |
| <i>N2</i>    | 0,0055 (1)  | 0,0093 (1)  | 0,0106 (1)  | 0,0004 (9)  | 0,0027 (9)  | 0,0020 (9)  |
| <i>O10w</i>  | 0,0113 (1)  | 0,0186 (2)  | 0,0222 (1)  | -0,0009 (1) | -0,0043 (1) | 0,0083 (1)  |
| <i>C9</i>    | 0,0072 (1)  | 0,0079 (1)  | 0,0095 (1)  | 0,0016 (1)  | 0,0028 (1)  | 0,0016 (1)  |
| <i>C10</i>   | 0,0067 (1)  | 0,0088 (1)  | 0,0072 (1)  | 0,0020 (1)  | 0,0023 (1)  | 0,0012 (1)  |
| <i>C6</i>    | 0,0056 (1)  | 0,0092 (1)  | 0,0069 (1)  | 0,0010 (1)  | 0,0017 (9)  | 0,0007 (1)  |
| <i>C12</i>   | 0,0043 (1)  | 0,0061 (1)  | 0,0093 (1)  | -0,0003 (1) | 0,0014 (9)  | 0,0006 (9)  |
| <i>C4</i>    | 0,0061 (1)  | 0,0078 (1)  | 0,0096 (1)  | 0,0014 (1)  | 0,0033 (1)  | 0,0027 (1)  |



|     |            |            |            |             |            |            |
|-----|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| C2  | 0,0076 (1) | 0,0080 (1) | 0,0110 (1) | 0,0007 (1)  | 0,0039 (1) | 0,0024 (1) |
| C3  | 0,0061 (1) | 0,0085 (1) | 0,0096 (1) | 0,0026 (1)  | 0,0030 (1) | 0,0012 (1) |
| C5  | 0,0055 (1) | 0,0090 (1) | 0,0079 (1) | 0,0010 (1)  | 0,0017 (1) | 0,0018 (1) |
| C11 | 0,0058 (1) | 0,0097 (1) | 0,0086 (1) | 0,0000 (1)  | 0,0031 (1) | 0,0016 (1) |
| C7  | 0,0055 (1) | 0,0086 (1) | 0,0076 (1) | 0,0008 (1)  | 0,0014 (9) | 0,0010 (1) |
| C8  | 0,0065 (1) | 0,0094 (2) | 0,0106 (1) | 0,0027 (1)  | 0,0026 (1) | 0,0022 (1) |
| C13 | 0,0058 (1) | 0,0082 (1) | 0,0106 (1) | 0,0002 (1)  | 0,0024 (1) | 0,0020 (1) |
| C15 | 0,0061 (1) | 0,0069 (1) | 0,0111 (1) | -0,0017 (1) | 0,0020 (1) | 0,0021 (1) |
| C14 | 0,0059 (1) | 0,0081 (1) | 0,0089 (1) | 0,0013 (1)  | 0,0016 (1) | 0,0014 (1) |
| C1  | 0,0106 (1) | 0,0082 (2) | 0,0099 (1) | -0,0010 (1) | 0,0006 (1) | 0,0014 (1) |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**1g**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.

**Tableau A-40:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements du composé (**Ih**)**1-Données cristallographiques**

|  |   |
|--|---|
| Formule chimique                                   | C <sub>15</sub> H <sub>22</sub> CoN <sub>2</sub> O <sub>18</sub> Gd·2(H <sub>2</sub> O) |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )           | 770.56  |
| Système cristallin                                 | Triclinique   |
| Groupe spatial                                     | <i>P</i> -1   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)                 | 8.6365 (2), 11.4530 (2), 13.0842 (2)  |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)                  | 102.414 (2), 105.338 (2), 92.828 (2)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                         | 1211.16 (4)   |
| <i>Z</i>   | 2   |
| $\rho_{\text{calc}}$ (g/cm <sup>3</sup> )          | 2,113   |
| Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) | 23,811  |
| Dimension (mm)                                     | 0.25 × 0.19 × 0.10  |

**2-Conditions d'enregistrement**

|  |   |
|--|---|
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Cu at home/near, Atlas |
| Radiation  | CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.54184)     |
| Température (K)  | 100                                     |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> ) | 0.628                                   |
| Correction d'absorption                                    | Gaussienne                              |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>          | 0.029, 1.000                            |
| Nombre de réflexions enregistrées                          | 30540                                   |
| Nombre de réflexions indépendantes                         | 4924                                    |
| Nombre de réflexions utilisées                             | 4822 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]           |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>           | 0,036                                   |

**3-Conditions d'affinement**

|  |                    |
|--|--------------------|
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ], <i>wR2</i> ( $F^2$ ), <i>S</i>                           | 0,023; 0,061; 1,06 |
| Nombre de réflexions   | 4924               |
| Nombre de variables affinées   | 366                |
| Densités résiduelles maximale et minimale $\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ (e Å <sup>-3</sup> ) | 0,70; -0,91        |

Programmes informatiques: ShelXT (Sheldrick, 2015), SHELXL (Sheldrick, 2015), Olex2 (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau V-41:** Distances interatomiques (Å) autour du Gd<sup>3+</sup> dans le composé (**Ih**)

|                      |             |                      |             |
|----------------------|-------------|----------------------|-------------|
| Gd1—O10 <sup>i</sup> | 2,5545 (18) | Gd1—O8w              | 2,3963 (18) |
| Gd1—O9 <sup>i</sup>  | 2,4822 (17) | Gd1—O3               | 2,3344 (18) |
| Gd1—O9w              | 2,4747 (18) | Gd1—O2 <sup>ii</sup> | 2,4935 (19) |
| Gd1—O7w              | 2,4162 (19) | Gd1—O10w             | 2,429 (2)   |
| Gd1—O1               | 2,3791 (18) |                      |             |

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .**Tableau V-42:** Distances interatomiques (Å) autour du Co<sup>2+</sup> dans le composé (**Ih**)

|         |             |         |             |
|---------|-------------|---------|-------------|
| Co1—O5w | 2,1348 (18) | Co1—O6w | 2,0845 (18) |
| Co1—O4w | 2,0900 (18) | Co1—N1  | 2,144 (2)   |
| Co1—O3w | 2,0623 (18) | Co1—N2  | 2,141 (2)   |

**Tableau V-43:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ih**)

|                                       |            |  |            |
|---------------------------------------|------------|--|------------|
| O9 <sup>i</sup> —Gd1—O10 <sup>i</sup> | 51,61 (6)  | O8w—Gd1—O10 <sup>i</sup>               | 73,12 (6)  |
| O9 <sup>i</sup> —Gd1—O2 <sup>ii</sup> | 67,91 (6)  | O8w—Gd1—O9 <sup>i</sup>                | 75,18 (6)  |
| O10w—Gd1—O2 <sup>ii</sup>             | 69,80 (7)  | O8w—Gd1—O9w                            | 68,09 (6)  |
| O9w—Gd1—O10 <sup>i</sup>              | 137,31 (6) | O8w—Gd1—O7w                            | 84,18 (7)  |
| O9w—Gd1—O9 <sup>i</sup>               | 129,36 (6) | O8w—Gd1—O2 <sup>ii</sup>               | 138,35 (7) |
| O9w—Gd1—O2 <sup>ii</sup>              | 123,61 (6) | O8w—Gd1—O10w                           | 134,71 (7) |
| O1—Gd1—O10w                           | 78,45 (7)  | O3—Gd1—O10 <sup>i</sup>                | 86,26 (6)  |
| O7w—Gd1—O10 <sup>i</sup>              | 125,18 (6) | O3—Gd1—O9 <sup>i</sup>                 | 137,04 (6) |
| O7w—Gd1—O9 <sup>i</sup>               | 74,76 (6)  | O3—Gd1—O9w                             | 73,98 (6)  |
| O7w—Gd1—O9w                           | 68,10 (6)  | O3—Gd1—O7w                             | 141,83 (6) |
| O7w—Gd1—O2 <sup>ii</sup>              | 68,36 (7)  | O3—Gd1—O1                              | 85,90 (7)  |
| O7w—Gd1—O10w                          | 137,44 (7) | O3—Gd1—O8w                             | 85,77 (7)  |
| O1—Gd1—O10 <sup>i</sup>               | 145,87 (6) | O3—Gd1—O2 <sup>ii</sup>                | 134,91 (7) |
| O1—Gd1—O9 <sup>i</sup>                | 132,77 (6) | O3—Gd1—O10w                            | 70,27 (7)  |
| O1—Gd1—O9w                            | 71,11 (6)  | O2 <sup>ii</sup> —Gd1—O10 <sup>i</sup> | 97,22 (6)  |
| O1—Gd1—O7w                            | 78,16 (7)  | O10w—Gd1—O10 <sup>i</sup>              | 67,63 (6)  |

|                         |            |                          |            |
|-------------------------|------------|--------------------------|------------|
| O1—Gd1—O8w              | 139,09 (7) | O10w—Gd1—O9 <sup>i</sup> | 96,54 (6)  |
| O1—Gd1—O2 <sup>ii</sup> | 66,36 (6)  | O10w—Gd1—O9w             | 134,09 (6) |

Code de symétrie: (i)  $x-1, y-1, z$ ; (ii)  $-x+1, -y, -z+1$ .

**Tableau V-44:** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard du composé (**Ih**)

|             |            |             |            |
|-------------|------------|-------------|------------|
| O5w—Co1—N1  | 90,48 (7)  | O3w—Co1—N1  | 92,33 (8)  |
| O5w—Co1—N2  | 89,66 (7)  | O3w—Co1—N2  | 88,50 (8)  |
| O4w—Co1—O5w | 91,30 (7)  | O6w—Co1—O5w | 178,73 (8) |
| O4w—Co1—N1  | 88,94 (8)  | O6w—Co1—O4w | 87,67 (8)  |
| O4w—Co1—N2  | 90,22 (8)  | O6w—Co1—N1  | 90,24 (8)  |
| O3w—Co1—O5w | 94,71 (7)  | O6w—Co1—N2  | 89,60 (8)  |
| O3w—Co1—O4w | 173,84 (8) | N2—Co1—N1   | 179,15 (8) |
| O3w—Co1—O6w | 86,30 (8)  |             |            |

**Tableau V-45:** Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène du composé (**Ih**)

| $D-H \cdots A$                        | $D-H$ (Å) | $H \cdots A$ (Å) | $D \cdots A$ (Å) | $D-H \cdots A$ (°) |
|---------------------------------------|-----------|------------------|------------------|--------------------|
| O5w <sup>i</sup> —H5wA $\cdots$ O5    | 0,86 (1)  | 1,77 (3)         | 2,621 (3)        | 171 (1)            |
| O5w <sup>ii</sup> —H5wB $\cdots$ O4   | 0,86 (1)  | 2,15 (3)         | 2,821 (3)        | 135 (1)            |
| O4w—H4wA $\cdots$ O2w                 | 0,88 (1)  | 1,97 (3)         | 2,777 (3)        | 153 (1)            |
| O4w <sup>ii</sup> —H4wB $\cdots$ O5   | 0,88 (1)  | 1,86 (3)         | 2,662 (3)        | 152 (1)            |
| O9w—H9wA $\cdots$ O3                  | 0,86 (1)  | 2,60 (3)         | 2,896 (3)        | 102 (1)            |
| O9w <sup>i</sup> —H9wA $\cdots$ O6    | 0,86 (1)  | 1,95 (3)         | 2,789 (3)        | 167 (1)            |
| O9w—H9wB $\cdots$ O1                  | 0,85 (1)  | 2,46 (3)         | 2,823 (3)        | 106 (1)            |
| O9w—H9wB $\cdots$ O5w                 | 0,85 (1)  | 2,30 (3)         | 3,074 (3)        | 152 (1)            |
| O7w <sup>iii</sup> —H7wA $\cdots$ O6w | 0,86 (1)  | 2,59 (3)         | 3,221 (3)        | 132 (1)            |
| O7w <sup>iv</sup> —H7wA $\cdots$ O8   | 0,86 (1)  | 2,03 (3)         | 2,796 (3)        | 149 (1)            |
| O7w—H7wB $\cdots$ O1w                 | 0,86 (1)  | 2,15 (3)         | 2,740 (3)        | 126 (1)            |
| O3w <sup>v</sup> —H3wA $\cdots$ O8    | 0,88 (1)  | 2,00 (3)         | 2,781 (3)        | 148 (1)            |
| O3w—H3wB $\cdots$ O1                  | 0,87 (1)  | 2,47 (3)         | 3,184 (3)        | 139 (1)            |
| O3w—H3wB $\cdots$ O2                  | 0,87 (1)  | 1,93 (3)         | 2,667 (3)        | 141 (1)            |

|                                 |          |          |           |         |
|---------------------------------|----------|----------|-----------|---------|
| O10w <sup>vi</sup> —H10A···O7   | 0,87 (1) | 2,03 (3) | 2,772 (3) | 142 (1) |
| O10w <sup>v</sup> —H10B···O7    | 0,87 (1) | 2,02 (3) | 2,747 (3) | 141 (1) |
| O6w <sup>v</sup> —H6wA···O9     | 0,86 (1) | 2,01 (3) | 2,700 (3) | 136 (1) |
| O6w <sup>vii</sup> —H6wB···O8   | 0,86 (1) | 2,06 (3) | 2,722 (3) | 133 (1) |
| O8w <sup>iii</sup> —H8wA···O2w  | 0,88 (1) | 1,93 (3) | 2,797 (3) | 169 (1) |
| O8w <sup>iii</sup> —H8wB···O6   | 0,88 (1) | 1,98 (3) | 2,741 (3) | 145 (1) |
| O8w <sup>viii</sup> —H8wB···O10 | 0,88 (1) | 2,59 (3) | 2,951 (3) | 106 (1) |
| O2w <sup>i</sup> —H2wA···O4     | 0,85 (1) | 2,20 (3) | 2,957 (3) | 149 (1) |
| O2w <sup>ix</sup> —H2wB···O1W   | 0,85 (1) | 1,98 (3) | 2,805 (3) | 163 (1) |
| O1w <sup>ii</sup> —H1wA···O4    | 0,85 (1) | 1,95 (3) | 2,791 (3) | 172 (1) |
| O1w <sup>iii</sup> —H1wB···O10  | 0,85 (1) | 1,92 (3) | 2,769 (3) | 173 (1) |

Symmetry code(s): (i)  $-x+1, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $x, y-1, z$ ; (iv)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (vii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (viii)  $x-1, y-1, z$ ; (ix)  $x, y+1, z$ .

**Tableau A-46:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ih**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|-------------|--------------|-------------|---|
| <i>Gd1</i>   | 0,42839 (2) | -0,04271 (2) | 0,71271 (2) | 0,00562 (6)                                       |
| <i>Co1</i>   | 0,73288 (4) | 0,46590 (3)  | 0,74000 (3) | 0,00469 (8)                                       |
| <i>O8</i>    | 1,2836 (2)  | 0,29462 (2)  | 0,47976 (2) | 0,0100 (3)  |
| <i>O7</i>    | 1,0917 (2)  | 0,18375 (2)  | 0,51446 (2) | 0,0126 (4)  |
| <i>O10</i>   | 1,1963 (2)  | 0,82086 (2)  | 0,72756 (2) | 0,0105 (4)  |
| <i>O4</i>    | 0,1028 (2)  | 0,19361 (2)  | 0,83623 (2) | 0,0163 (4)  |
| <i>O6</i>    | 0,3773 (2)  | 0,75072 (2)  | 0,97768 (2) | 0,0121 (4)  |
| <i>O5w</i>   | 0,8299 (2)  | 0,32170 (2)  | 0,80657 (2) | 0,0102 (3)  |
| <i>H5wA</i>  | 0,841416    | 0,338004     | 0,875821    | 0,015*  |
| <i>H5wB</i>  | 0,927059    | 0,316275     | 0,801772    | 0,015*  |
| <i>O9</i>    | 1,3842 (2)  | 0,73409 (2)  | 0,66470 (2) | 0,0107 (4)  |
| <i>O5</i>    | 0,1670 (2)  | 0,63639 (2)  | 0,98788 (2) | 0,0095 (3)  |
| <i>O4w</i>   | 0,8527 (2)  | 0,59186 (2)  | 0,88439 (2) | 0,0109 (4)  |
| <i>H4wA</i>  | 0,838381    | 0,665344     | 0,877821    | 0,016*  |
| <i>H4wB</i>  | 0,957491    | 0,591684     | 0,897891    | 0,016*  |
| <i>O9w</i>   | 0,6650 (2)  | 0,09356 (2)  | 0,83860 (2) | 0,0104 (4)  |
| <i>H9wA</i>  | 0,635898    | 0,138272     | 0,890042    | 0,016*  |
| <i>H9wB</i>  | 0,696811    | 0,142929     | 0,805853    | 0,016*  |

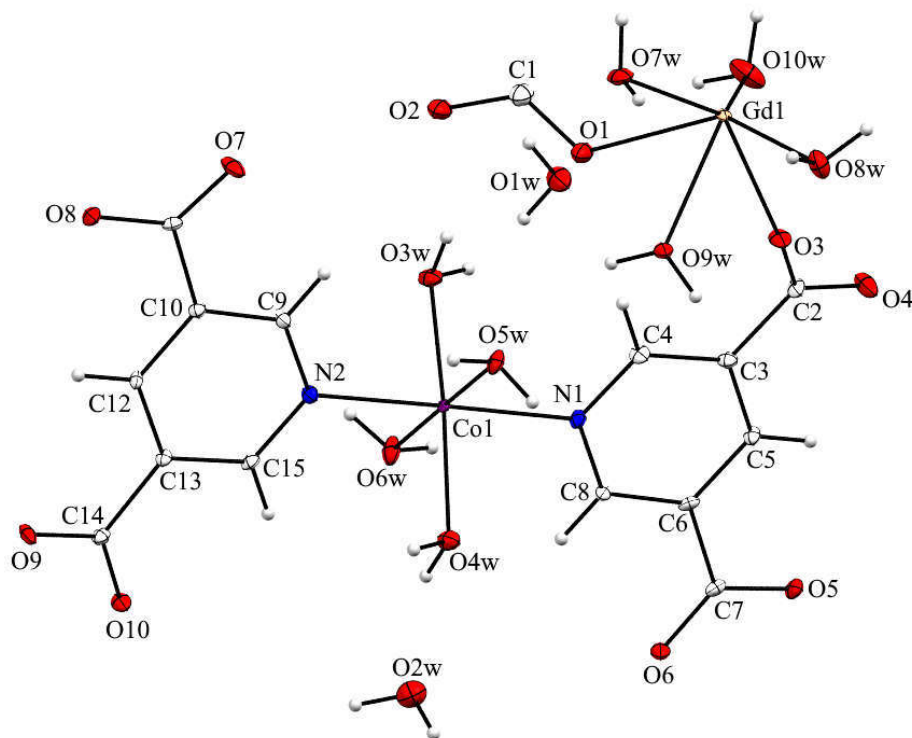
|             |            |              |             |            |
|-------------|------------|--------------|-------------|------------|
| <i>O7w</i>  | 0,6797 (2) | -0,10737 (2) | 0,68562 (2) | 0,0135 (4) |
| <i>H7wA</i> | 0,661955   | -0,177385    | 0,642095    | 0,020*     |
| <i>H7wB</i> | 0,740747   | -0,117960    | 0,745584    | 0,020*     |
| <i>O1</i>   | 0,5052 (2) | 0,09990 (2)  | 0,62199 (2) | 0,0137 (4) |
| <i>O3w</i>  | 0,6098 (2) | 0,35705 (2)  | 0,58991 (2) | 0,0119 (4) |
| <i>H3wA</i> | 0,505167   | 0,355001     | 0,579398    | 0,018*     |
| <i>H3wB</i> | 0,626531   | 0,281925     | 0,587165    | 0,018*     |
| <i>O6w</i>  | 0,6429 (2) | 0,60911 (2)  | 0,67685 (2) | 0,0128 (4) |
| <i>H6wA</i> | 0,542385   | 0,610984     | 0,674537    | 0,019*     |
| <i>H6wB</i> | 0,642100   | 0,596858     | 0,609341    | 0,019*     |
| <i>O8w</i>  | 0,5193 (2) | -0,09876 (2) | 0,88318 (2) | 0,0146 (4) |
| <i>H8wA</i> | 0,615350   | -0,123700    | 0,891381    | 0,022*     |
| <i>H8wB</i> | 0,458581   | -0,162046    | 0,884098    | 0,022*     |
| <i>O3</i>   | 0,3242 (2) | 0,11536 (2)  | 0,80885 (2) | 0,0125 (4) |
| <i>O2w</i>  | 0,8341 (3) | 0,83787 (2)  | 0,93849 (2) | 0,0182 (4) |
| <i>H2wA</i> | 0,879841   | 0,852025     | 1,006652    | 0,027*     |
| <i>H2wB</i> | 0,897725   | 0,875581     | 0,913842    | 0,027*     |
| <i>N1</i>   | 0,5296 (2) | 0,45000 (2)  | 0,80306 (2) | 0,0071 (4) |
| <i>O2</i>   | 0,5976 (3) | 0,12868 (2)  | 0,48383 (2) | 0,0154 (4) |
| <i>O1w</i>  | 0,9888 (2) | -0,04403 (2) | 0,81943 (2) | 0,0173 (4) |
| <i>H1wA</i> | 1,015331   | 0,028539     | 0,819801    | 0,026*     |
| <i>H1wB</i> | 1,046114   | -0,089719    | 0,788539    | 0,026*     |
| <i>N2</i>   | 0,9375 (2) | 0,48400 (2)  | 0,67902 (2) | 0,0070 (4) |
| <i>O10w</i> | 0,1679 (2) | -0,01163 (2) | 0,60058 (2) | 0,0208 (4) |
| <i>H10A</i> | 0,122669   | -0,077978    | 0,553167    | 0,031*     |
| <i>H10B</i> | 0,180711   | 0,037591     | 0,560683    | 0,031*     |
| <i>C3</i>   | 0,3204 (3) | 0,3259 (2)   | 0,8326 (2)  | 0,0072 (5) |
| <i>C12</i>  | 1,2057 (3) | 0,5065 (2)   | 0,60126 (2) | 0,0059 (4) |
| <i>H12</i>  | 1,294407   | 0,514440     | 0,574623    | 0,007*     |
| <i>C13</i>  | 1,1565 (3) | 0,6065 (2)   | 0,66065 (2) | 0,0057 (4) |
| <i>C10</i>  | 1,1195 (3) | 0,3945 (2)   | 0,58253 (2) | 0,0064 (5) |
| <i>C11</i>  | 1,1684 (3) | 0,2813 (2)   | 0,52043 (2) | 0,0067 (5) |
| <i>C5</i>   | 0,2658 (3) | 0,4278 (2)   | 0,8850 (2)  | 0,0069 (4) |
| <i>H5</i>   | 0,176930   | 0,420542     | 0,911629    | 0,008*     |
| <i>C7</i>   | 0,2928 (3) | 0,6524 (2)   | 0,95821 (2) | 0,0070 (5) |
| <i>C6</i>   | 0,3457 (3) | 0,5410 (2)   | 0,89723 (2) | 0,0065 (5) |

|            |            |            |             |            |
|------------|------------|------------|-------------|------------|
| <i>C4</i>  | 0,4516 (3) | 0,3412 (2) | 0,7922 (2)  | 0,0078 (5) |
| <i>H4</i>  | 0,487252   | 0,273381   | 0,756094    | 0,009*     |
| <i>C14</i> | 1,2502 (3) | 0,7279 (2) | 0,68600 (2) | 0,0067 (5) |
| <i>C15</i> | 1,0216 (3) | 0,5916 (2) | 0,69667 (2) | 0,0069 (5) |
| <i>H15</i> | 0,987717   | 0,659103   | 0,734744    | 0,008*     |
| <i>C8</i>  | 0,4778 (3) | 0,5477 (2) | 0,85624 (2) | 0,0063 (4) |
| <i>H8</i>  | 0,532920   | 0,622884   | 0,865904    | 0,008*     |
| <i>C9</i>  | 0,9870 (3) | 0,3877 (2) | 0,6232 (2)  | 0,0069 (5) |
| <i>H9</i>  | 0,929789   | 0,312701   | 0,611071    | 0,008*     |
| <i>C2</i>  | 0,2424 (3) | 0,2014 (2) | 0,8240 (2)  | 0,0091 (5) |
| <i>C1</i>  | 0,5300 (3) | 0,0658 (2) | 0,5310 (2)  | 0,0129 (5) |

**Tableau A-47:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ih**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$     |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| <i>Gd1</i>   | 0,00699 (8) | 0,00232 (8) | 0,00781 (8) | 0,00052 (5) | 0,00352 (5) | -0,00004 (5) |
| <i>Co1</i>   | 0,00464 (2) | 0,00376 (2) | 0,00628 (2) | 0,00059 (1) | 0,00354 (1) | -0,00002 (1) |
| <i>O8</i>    | 0,0098 (8)  | 0,0085 (8)  | 0,0129 (9)  | 0,0019 (7)  | 0,0075 (7)  | -0,0002 (7)  |
| <i>O7</i>    | 0,0107 (9)  | 0,0048 (8)  | 0,0220 (1)  | -0,0001 (7) | 0,0063 (7)  | 0,0005 (7)   |
| <i>O10</i>   | 0,0102 (8)  | 0,0062 (8)  | 0,0167 (9)  | 0,0021 (7)  | 0,0084 (7)  | 0,0001 (7)   |
| <i>O4</i>    | 0,0116 (9)  | 0,0077 (9)  | 0,0318 (1)  | 0,0009 (7)  | 0,0131 (8)  | 0,0006 (8)   |
| <i>O6</i>    | 0,0176 (9)  | 0,0056 (8)  | 0,0148 (9)  | -0,0003 (7) | 0,0105 (7)  | -0,0009 (7)  |
| <i>O5w</i>   | 0,0095 (8)  | 0,0130 (9)  | 0,0113 (9)  | 0,0047 (7)  | 0,0072 (7)  | 0,0035 (7)   |
| <i>O9</i>    | 0,0099 (9)  | 0,0043 (8)  | 0,0201 (9)  | 0,0002 (7)  | 0,0097 (7)  | 0,0012 (7)   |
| <i>O5</i>    | 0,0075 (8)  | 0,0108 (8)  | 0,0109 (8)  | 0,0019 (7)  | 0,0058 (7)  | -0,0001 (7)  |
| <i>O4</i>    | 0,0084 (8)  | 0,0100 (8)  | 0,0131 (9)  | 0,0013 (7)  | 0,0037 (7)  | -0,0004 (7)  |
| <i>O9w</i>   | 0,0128 (9)  | 0,0060 (8)  | 0,0127 (9)  | -0,0003 (7) | 0,0076 (7)  | -0,0016 (7)  |
| <i>O7w</i>   | 0,0124 (9)  | 0,0104 (9)  | 0,0153 (9)  | 0,0006 (7)  | 0,0062 (7)  | -0,0051 (7)  |
| <i>O1</i>    | 0,0223 (1)  | 0,0084 (8)  | 0,0120 (9)  | 0,0006 (7)  | 0,0084 (8)  | 0,0017 (7)   |
| <i>O3w</i>   | 0,0086 (8)  | 0,0101 (9)  | 0,0150 (9)  | 0,0012 (7)  | 0,0051 (7)  | -0,0032 (7)  |
| <i>O6w</i>   | 0,0131 (9)  | 0,0139 (9)  | 0,0177 (9)  | 0,0067 (7)  | 0,0108 (7)  | 0,0078 (7)   |
| <i>O8w</i>   | 0,0130 (9)  | 0,0157 (9)  | 0,0168 (1)  | -0,0015 (7) | 0,0039 (7)  | 0,0084 (8)   |
| <i>O3</i>    | 0,0143 (9)  | 0,0049 (8)  | 0,0204 (1)  | 0,0025 (7)  | 0,0109 (8)  | -0,0006 (7)  |
| <i>O2w</i>   | 0,0195 (1)  | 0,0178 (10) | 0,0167 (1)  | 0,0031 (8)  | 0,0053 (8)  | 0,0022 (8)   |
| <i>N1</i>    | 0,0067 (9)  | 0,0075 (9)  | 0,0081 (1)  | 0,0021 (8)  | 0,0038 (8)  | 0,0020 (8)   |
| <i>O2</i>    | 0,0246 (1)  | 0,0081 (9)  | 0,0140 (9)  | -0,0008 (8) | 0,0080 (8)  | 0,0008 (7)   |
| <i>O1w</i>   | 0,0148 (1)  | 0,0123 (9)  | 0,0269 (1)  | 0,0025 (8)  | 0,0127 (8)  | 0,0001 (8)   |

|      |            |            |            |             |             |             |
|------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| N2   | 0,0062 (9) | 0,0064 (9) | 0,0088 (1) | 0,0010 (8)  | 0,0029 (8)  | 0,0016 (8)  |
| O10w | 0,0173 (1) | 0,0126 (9) | 0,0275 (1) | -0,0026 (8) | -0,0037 (8) | 0,0078 (8)  |
| C3   | 0,0070 (1) | 0,0063 (1) | 0,0077 (1) | 0,0016 (9)  | 0,0020 (9)  | 0,0004 (9)  |
| C12  | 0,0064 (1) | 0,0065 (1) | 0,0068 (1) | 0,0016 (9)  | 0,0040 (9)  | 0,0028 (9)  |
| C13  | 0,0060 (1) | 0,0056 (1) | 0,0064 (1) | 0,0020 (9)  | 0,0025 (9)  | 0,0019 (8)  |
| C10  | 0,0066 (1) | 0,0062 (1) | 0,0068 (1) | 0,0012 (9)  | 0,0023 (9)  | 0,0015 (9)  |
| C11  | 0,0076 (1) | 0,0055 (1) | 0,0063 (1) | 0,0019 (9)  | 0,0017 (9)  | -0,0005 (8) |
| C5   | 0,0067 (1) | 0,0069 (1) | 0,0081 (1) | 0,0022 (9)  | 0,0033 (9)  | 0,0023 (9)  |
| C7   | 0,0093 (1) | 0,0074 (1) | 0,0044 (1) | 0,0033 (9)  | 0,0021 (9)  | 0,0008 (9)  |
| C6   | 0,0077 (1) | 0,0067 (1) | 0,0037 (1) | 0,0025 (9)  | 0,0003 (9)  | -0,0005 (9) |
| C4   | 0,0069 (1) | 0,0069 (1) | 0,0101 (1) | 0,0031 (9)  | 0,0031 (9)  | 0,0016 (9)  |
| C14  | 0,0079 (1) | 0,0059 (1) | 0,0067 (1) | 0,0020 (9)  | 0,0028 (9)  | 0,0012 (9)  |
| C15  | 0,0066 (1) | 0,0076 (1) | 0,0065 (1) | 0,0023 (9)  | 0,0029 (9)  | 0,0003 (9)  |
| C8   | 0,0091 (1) | 0,0044 (1) | 0,0067 (1) | 0,0013 (9)  | 0,0038 (9)  | 0,0017 (9)  |
| C9   | 0,0067 (1) | 0,0054 (1) | 0,0083 (1) | -0,0004 (9) | 0,0022 (9)  | 0,0012 (9)  |
| C2   | 0,0089 (1) | 0,0072 (1) | 0,0130 (1) | 0,0022 (9)  | 0,0072 (9)  | 0,0010 (9)  |
| C1   | 0,0169 (1) | 0,0106 (1) | 0,0118 (1) | 0,0026 (1)  | 0,0050 (1)  | 0,0023 (1)  |



Représentation Mercury de l'unité asymétrique du Composé (**Id**), les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité.



**Tableau A-48:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ic**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i>  | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|--------------|-------------|-------------|----------------------------|
| <i>Sm1</i>   | 0,56992 (2)  | 1,04435 (2) | 0,28621 (2) | 0,00741 (1)                |
| <i>Cu1</i>   | 0,27216 (2)  | 0,53400 (2) | 0,26135 (2) | 0,00804 (2)                |
| <i>O8</i>    | -0,37499 (1) | 0,26720 (9) | 0,34269 (9) | 0,01251 (1)                |
| <i>O3</i>    | 0,66112 (1)  | 0,88386 (9) | 0,18282 (9) | 0,01232 (1)                |
| <i>O7w</i>   | 0,31668 (1)  | 1,10484 (9) | 0,31910 (9) | 0,01421 (2)                |
| <i>H7wA</i>  | 0,297493     | 1,080145    | 0,373336    | 0,021*                     |
| <i>H7wB</i>  | 0,233894     | 1,067773    | 0,262162    | 0,021*                     |
| <i>O10w</i>  | 0,83201 (1)  | 1,01201 (1) | 0,39607 (1) | 0,01745 (2)                |
| <i>H10A</i>  | 0,905851     | 1,014635    | 0,360271    | 0,026*                     |
| <i>H10B</i>  | 0,822741     | 0,39329     | 0,402434    | 0,026*                     |
| <i>O5</i>    | 0,83937 (1)  | 0,37782 (9) | 0,02150 (8) | 0,01243 (1)                |
| <i>O2</i>    | 0,39934 (1)  | 0,87051 (8) | 0,51270 (8) | 0,01245 (1)                |
| <i>O8w</i>   | 0,32218 (1)  | 0,90517 (9) | 0,15277 (8) | 0,01196 (1)                |
| <i>H8wA</i>  | 0,279670     | 0,855314    | 0,185254    | 0,018*                     |
| <i>H8wB</i>  | 0,349774     | 0,855279    | 0,097855    | 0,018*                     |
| <i>O1</i>    | 0,48727 (1)  | 0,90124 (9) | 0,37289 (8) | 0,01263 (2)                |
| <i>O3w</i>   | 0,15506 (1)  | 0,41266 (9) | 0,11947 (8) | 0,01204 (1)                |
| <i>H3wA</i>  | 0,181641     | 0,343000    | 0,121935    | 0,018*                     |
| <i>H3wB</i>  | 0,189966     | 0,427799    | 0,065785    | 0,018*                     |
| <i>O9w</i>   | 0,47833 (1)  | 1,10354 (1) | 0,11769 (9) | 0,01615 (1)                |
| <i>H9wA</i>  | 0,371421     | 1,091191    | 0,095299    | 0,024*                     |
| <i>H9wB</i>  | 0,506894     | 1,056775    | 0,064571    | 0,024*                     |
| <i>O4</i>    | 0,88229 (1)  | 0,81311 (9) | 0,14977 (9) | 0,01368 (2)                |
| <i>O9</i>    | -0,27925 (1) | 0,70854 (9) | 0,51042 (8) | 0,01232 (1)                |
| <i>O4w</i>   | 0,39280 (1)  | 0,64522 (9) | 0,40650 (8) | 0,01156 (1)                |
| <i>H4wA</i>  | 0,495532     | 0,635484    | 0,423304    | 0,017*                     |
| <i>H4wB</i>  | 0,356472     | 0,626895    | 0,458455    | 0,017*                     |
| <i>O6</i>    | 0,63139 (1)  | 0,25842 (9) | 0,03492 (9) | 0,01500 (2)                |
| <i>O7</i>    | -0,18661 (1) | 0,18395 (9) | 0,27814 (9) | 0,01304 (2)                |
| <i>O10</i>   | -0,09008 (1) | 0,81638 (9) | 0,46595 (9) | 0,01374 (2)                |
| <i>O1w</i>   | 0,16885 (2)  | 0,17435 (1) | 0,07020 (9) | 0,01686 (2)                |
| <i>H1wA</i>  | 0,262921     | 0,205379    | 0,118683    | 0,025*                     |
| <i>H1wB</i>  | 0,119887     | 0,130412    | 0,101349    | 0,025*                     |

|             |              |             |             |             |
|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>O2w</i>  | 0,00872 (1)  | 1,04931 (1) | 0,17822 (1) | 0,01532 (2) |
| <i>H2wA</i> | -0,063093    | 1,089492    | 0,200136    | 0,023*      |
| <i>H2wB</i> | -0,029073    | 0,975794    | 0,171403    | 0,023*      |
| <i>O6w</i>  | 0,15895 (1)  | 0,69594 (1) | 0,18936 (8) | 0,01397 (2) |
| <i>H6wA</i> | 0,159545     | 0,664774    | 0,121612    | 0,021*      |
| <i>H6wB</i> | 0,067038     | 0,722257    | 0,189481    | 0,021*      |
| <i>O5w</i>  | 0,36405 (1)  | 0,38629 (1) | 0,33171 (1) | 0,01628 (2) |
| <i>H5wA</i> | 0,330493     | 0,385815    | 0,389992    | 0,024*      |
| <i>H5wB</i> | 0,471224     | 0,401367    | 0,357494    | 0,024*      |
| <i>N2</i>   | 0,07339 (1)  | 0,51810 (9) | 0,31739 (9) | 0,00907 (1) |
| <i>N1</i>   | 0,46536 (1)  | 0,55418 (9) | 0,20081 (8) | 0,00910 (1) |
| <i>C11</i>  | -0,24146 (1) | 0,27488 (1) | 0,31885 (9) | 0,00887 (2) |
| <i>C4</i>   | 0,53838 (2)  | 0,66299 (1) | 0,20695 (1) | 0,00974 (2) |
| <i>H4</i>   | 0,499067     | 0,730755    | 0,241864    | 0,012*      |
| <i>C2</i>   | 0,74390 (2)  | 0,80224 (1) | 0,16678 (1) | 0,00973 (2) |
| <i>C15</i>  | 0,02199 (1)  | 0,61466 (1) | 0,36918 (1) | 0,00940 (2) |
| <i>H15</i>  | 0,080123     | 0,690846    | 0,378198    | 0,011*      |
| <i>C7</i>   | 0,71189 (2)  | 0,35803 (1) | 0,05102 (9) | 0,00931 (2) |
| <i>C3</i>   | 0,66946 (1)  | 0,67961 (1) | 0,16393 (1) | 0,00922 (2) |
| <i>C8</i>   | 0,52082 (1)  | 0,45830 (1) | 0,15086 (1) | 0,00930 (2) |
| <i>H8</i>   | 0,467402     | 0,381569    | 0,144885    | 0,011*      |
| <i>C12</i>  | -0,19861 (1) | 0,49635 (1) | 0,39609 (1) | 0,00935 (2) |
| <i>H12</i>  | -0,290329    | 0,488641    | 0,424020    | 0,011*      |
| <i>C9</i>   | -0,01061 (1) | 0,41061 (1) | 0,30334 (1) | 0,00934 (2) |
| <i>H9</i>   | 0,025298     | 0,341996    | 0,266719    | 0,011*      |
| <i>C14</i>  | -0,16416 (1) | 0,72086 (1) | 0,46716 (1) | 0,00927 (2) |
| <i>C10</i>  | -0,14790 (1) | 0,39592 (1) | 0,34028 (9) | 0,00853 (2) |
| <i>C1</i>   | 0,46713 (2)  | 0,93437 (1) | 0,46680 (1) | 0,01058 (2) |
| <i>C6</i>   | 0,65278 (1)  | 0,46690 (1) | 0,10775 (9) | 0,00851 (1) |
| <i>C13</i>  | -0,11315 (1) | 0,60785 (1) | 0,41030 (9) | 0,00854 (2) |
| <i>C5</i>   | 0,72802 (1)  | 0,57961 (1) | 0,11480 (1) | 0,00954 (2) |
| <i>H5</i>   | 0,818899     | 0,588341    | 0,086234    | 0,011*      |

---

**Tableau A-49:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**Ic**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$    | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| <i>Sm1</i>   | 0,00759 (2) | 0,00700 (2) | 0,00854 (2) | 0,00147 (1) | 0,00347 (2) | 0,00246 (1) |
| <i>Cu1</i>   | 0,00672 (5) | 0,00873 (5) | 0,00932 (5) | 0,00067 (4) | 0,00456 (4) | 0,00157 (4) |
| <i>O8</i>    | 0,0105 (3)  | 0,0101 (3)  | 0,0196 (4)  | 0,0016 (3)  | 0,0093 (3)  | 0,0040 (3)  |
| <i>O3</i>    | 0,0122 (3)  | 0,0097 (3)  | 0,0168 (4)  | 0,0039 (3)  | 0,0071 (3)  | 0,0028 (3)  |
| <i>O7w</i>   | 0,0105 (3)  | 0,0142 (4)  | 0,0159 (4)  | 0,0023 (3)  | 0,0053 (3)  | -0,0009 (3) |
| <i>O10w</i>  | 0,0138 (4)  | 0,0129 (4)  | 0,0223 (5)  | 0,0007 (3)  | -0,0026 (3) | 0,0072 (3)  |
| <i>O5</i>    | 0,0090 (3)  | 0,0146 (4)  | 0,0139 (3)  | 0,0027 (3)  | 0,0062 (3)  | 0,0012 (3)  |
| <i>O2</i>    | 0,0186 (4)  | 0,0088 (3)  | 0,0104 (3)  | -0,0002 (3) | 0,0059 (3)  | 0,0025 (2)  |
| <i>O8w</i>   | 0,0125 (4)  | 0,0116 (3)  | 0,0120 (3)  | 0,0021 (3)  | 0,0047 (3)  | 0,0022 (3)  |
| <i>O1</i>    | 0,0198 (4)  | 0,0092 (3)  | 0,0093 (3)  | 0,0003 (3)  | 0,0062 (3)  | 0,0017 (2)  |
| <i>O3w</i>   | 0,0106 (3)  | 0,0128 (3)  | 0,0119 (3)  | 0,0016 (3)  | 0,0037 (3)  | 0,0014 (3)  |
| <i>O9w</i>   | 0,0129 (4)  | 0,0212 (5)  | 0,0160 (4)  | 0,0005 (3)  | 0,0029 (3)  | 0,0101 (3)  |
| <i>O4</i>    | 0,0105 (3)  | 0,0122 (4)  | 0,0207 (4)  | 0,0018 (3)  | 0,0086 (3)  | 0,0046 (3)  |
| <i>O9</i>    | 0,0112 (3)  | 0,0131 (4)  | 0,0140 (3)  | 0,0028 (3)  | 0,0073 (3)  | 0,0023 (3)  |
| <i>O4w</i>   | 0,0099 (3)  | 0,0111 (3)  | 0,0123 (3)  | 0,0011 (3)  | 0,0036 (3)  | 0,0003 (3)  |
| <i>O6</i>    | 0,0197 (4)  | 0,0090 (3)  | 0,0187 (4)  | 0,0013 (3)  | 0,0113 (4)  | 0,0024 (3)  |
| <i>O7</i>    | 0,0115 (3)  | 0,0086 (3)  | 0,0212 (4)  | 0,0030 (3)  | 0,0091 (3)  | 0,0030 (3)  |
| <i>O10</i>   | 0,0125 (4)  | 0,0081 (3)  | 0,0207 (4)  | 0,0005 (3)  | 0,0058 (3)  | 0,0034 (3)  |
| <i>O1w</i>   | 0,0177 (4)  | 0,0171 (4)  | 0,0157 (4)  | 0,0021 (3)  | 0,0048 (3)  | 0,0048 (3)  |
| <i>O2w</i>   | 0,0126 (4)  | 0,0138 (4)  | 0,0203 (4)  | 0,0019 (3)  | 0,0084 (3)  | 0,0023 (3)  |
| <i>O6w</i>   | 0,0122 (4)  | 0,0182 (4)  | 0,0128 (3)  | 0,0034 (3)  | 0,0053 (3)  | 0,0047 (3)  |
| <i>O5w</i>   | 0,0174 (4)  | 0,0181 (4)  | 0,0215 (4)  | 0,0094 (3)  | 0,0114 (4)  | 0,0117 (4)  |
| <i>N2</i>    | 0,0082 (3)  | 0,0090 (3)  | 0,0114 (3)  | 0,0014 (3)  | 0,0053 (3)  | 0,0028 (3)  |
| <i>N1</i>    | 0,0080 (3)  | 0,0099 (3)  | 0,0107 (3)  | 0,0017 (3)  | 0,0048 (3)  | 0,0028 (3)  |
| <i>C11</i>   | 0,0084 (4)  | 0,0084 (4)  | 0,0108 (4)  | 0,0017 (3)  | 0,0040 (3)  | 0,0032 (3)  |
| <i>C4</i>    | 0,0095 (4)  | 0,0094 (4)  | 0,0117 (4)  | 0,0023 (3)  | 0,0052 (3)  | 0,0028 (3)  |
| <i>C2</i>    | 0,0094 (4)  | 0,0090 (4)  | 0,0114 (4)  | 0,0015 (3)  | 0,0046 (3)  | 0,0023 (3)  |
| <i>C15</i>   | 0,0089 (4)  | 0,0089 (4)  | 0,0116 (4)  | 0,0014 (3)  | 0,0049 (3)  | 0,0030 (3)  |
| <i>C7</i>    | 0,0098 (4)  | 0,0097 (4)  | 0,0092 (3)  | 0,0027 (3)  | 0,0041 (3)  | 0,0022 (3)  |
| <i>C3</i>    | 0,0081 (4)  | 0,0097 (4)  | 0,0107 (4)  | 0,0018 (3)  | 0,0043 (3)  | 0,0026 (3)  |
| <i>C8</i>    | 0,0090 (4)  | 0,0094 (4)  | 0,0107 (4)  | 0,0019 (3)  | 0,0049 (3)  | 0,0027 (3)  |
| <i>C12</i>   | 0,0084 (4)  | 0,0093 (4)  | 0,0111 (4)  | 0,0014 (3)  | 0,0045 (3)  | 0,0024 (3)  |
| <i>C9</i>    | 0,0087 (4)  | 0,0091 (4)  | 0,0115 (4)  | 0,0018 (3)  | 0,0048 (3)  | 0,0029 (3)  |
| <i>C14</i>   | 0,0085 (4)  | 0,0087 (4)  | 0,0106 (4)  | 0,0020 (3)  | 0,0031 (3)  | 0,0020 (3)  |

|            |            |            |            |            |            |            |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| <i>C10</i> | 0,0076 (4) | 0,0087 (4) | 0,0104 (4) | 0,0011 (3) | 0,0043 (3) | 0,0030 (3) |
| <i>C1</i>  | 0,0136 (4) | 0,0088 (4) | 0,0092 (4) | 0,0011 (3) | 0,0037 (3) | 0,0023 (3) |
| <i>C6</i>  | 0,0081 (4) | 0,0090 (4) | 0,0094 (3) | 0,0019 (3) | 0,0039 (3) | 0,0025 (3) |
| <i>C13</i> | 0,0087 (4) | 0,0081 (4) | 0,0101 (4) | 0,0016 (3) | 0,0048 (3) | 0,0025 (3) |
| <i>C5</i>  | 0,0089 (4) | 0,0100 (4) | 0,0110 (4) | 0,0018 (3) | 0,0051 (3) | 0,0027 (3) |

**Tableau A-50:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**If**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>  | <i>z/c</i>  | <i>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>éq</sub></i> |
|--------------|--------------|-------------|-------------|---|
| <i>Sm1</i>   | 0,57152 (2)  | 1,04321 (2) | 0,28593 (2) | 0,00696 (2)                                       |
| <i>Co1</i>   | 0,26810 (3)  | 0,53496 (2) | 0,26026 (2) | 0,00670 (3)                                       |
| <i>O5</i>    | 0,83411 (2)  | 0,36483 (1) | 0,01260 (1) | 0,0108 (2)  |
| <i>O8</i>    | -0,28295 (2) | 0,70518 (1) | 0,52050 (1) | 0,0111 (2)  |
| <i>O5w</i>   | 0,39104 (2)  | 0,64426 (1) | 0,40958 (1) | 0,0116 (2)  |
| <i>H5wA</i>  | 0,492043     | 0,633475    | 0,425328    | 0,017*  |
| <i>H5wB</i>  | 0,359010     | 0,623061    | 0,460756    | 0,017*  |
| <i>O6w</i>   | 0,17105 (2)  | 0,67819 (1) | 0,19288 (1) | 0,0112 (2)  |
| <i>H6wA</i>  | 0,073432     | 0,686201    | 0,198969    | 0,017*  |
| <i>H6wB</i>  | 0,156168     | 0,661729    | 0,122347    | 0,017*  |
| <i>O6</i>    | 0,62329 (2)  | 0,25101 (1) | 0,02196 (1) | 0,0131 (2)  |
| <i>O3</i>    | 0,67544 (2)  | 0,88371 (1) | 0,18844 (1) | 0,0127 (2)  |
| <i>O3w</i>   | 0,14754 (2)  | 0,40947 (1) | 0,11641 (1) | 0,0112 (2)  |
| <i>H3wA</i>  | 0,188710     | 0,342354    | 0,114832    | 0,017*  |
| <i>H3wB</i>  | 0,164311     | 0,431894    | 0,061091    | 0,017*  |
| <i>O4</i>    | 0,89807 (2)  | 0,80592 (1) | 0,16246 (1) | 0,0143 (2)  |
| <i>O9</i>    | -0,38411 (2) | 0,26806 (1) | 0,33502 (1) | 0,0106 (2)  |
| <i>O1</i>    | 0,49473 (2)  | 0,89982 (1) | 0,37824 (1) | 0,0132 (2)  |
| <i>O7</i>    | -0,09076 (2) | 0,81611 (1) | 0,48559 (1) | 0,0131 (2)  |
| <i>O4w</i>   | 0,35762 (2)  | 0,39195 (1) | 0,32372 (1) | 0,0130 (2)  |
| <i>H4wA</i>  | 0,333289     | 0,392750    | 0,383076    | 0,019*  |
| <i>H4wB</i>  | 0,460727     | 0,401828    | 0,342944    | 0,019*  |
| <i>O10</i>   | -0,19521 (2) | 0,18212 (1) | 0,27141 (1) | 0,0113 (2)  |
| <i>O1w</i>   | 0,16235 (2)  | 0,16317 (1) | 0,06108 (1) | 0,0167 (2)  |
| <i>H1wA</i>  | 0,104759     | 0,163990    | -0,002342   | 0,025*  |
| <i>H1wB</i>  | 0,223256     | 0,229215    | 0,082077    | 0,025*  |
| <i>O7w</i>   | 0,31764 (2)  | 1,10818 (1) | 0,31431 (1) | 0,0137 (2)  |

|             |              |             |             |            |
|-------------|--------------|-------------|-------------|------------|
| <i>H7wA</i> | 0,335958     | 1,163356    | 0,374655    | 0,021*     |
| <i>H7wB</i> | 0,260434     | 1,049699    | 0,325405    | 0,021*     |
| <i>O10w</i> | 0,33164 (2)  | 0,90495 (1) | 0,15900 (1) | 0,0117 (2) |
| <i>H10A</i> | 0,247820     | 0,944731    | 0,141853    | 0,018*     |
| <i>H10B</i> | 0,298403     | 0,853400    | 0,191871    | 0,018*     |
| <i>O2</i>   | 0,40128 (2)  | 0,87188 (1) | 0,51594 (1) | 0,0138 (2) |
| <i>O9w</i>  | 0,47676 (2)  | 1,10228 (1) | 0,11495 (1) | 0,0149 (2) |
| <i>H9wA</i> | 0,466622     | 1,041242    | 0,060228    | 0,022*     |
| <i>H9wB</i> | 0,549746     | 1,152641    | 0,107687    | 0,022*     |
| <i>N2</i>   | 0,06351 (2)  | 0,51736 (1) | 0,32118 (1) | 0,0086 (2) |
| <i>N1</i>   | 0,47139 (2)  | 0,55072 (1) | 0,19700 (1) | 0,0086 (2) |
| <i>O2w</i>  | 0,01035 (2)  | 1,04430 (1) | 0,18010 (1) | 0,0154 (2) |
| <i>H2wA</i> | 0,092650     | 1,063055    | 0,235277    | 0,023*     |
| <i>H2wB</i> | -0,060959    | 1,085490    | 0,198770    | 0,023*     |
| <i>O8w</i>  | 0,83433 (2)  | 1,01065 (1) | 0,39859 (1) | 0,0192 (3) |
| <i>H8wA</i> | 0,901032     | 1,073228    | 0,412710    | 0,029*     |
| <i>H8wB</i> | 0,874597     | 0,955800    | 0,361844    | 0,029*     |
| <i>C10</i>  | -0,11913 (2) | 0,60609 (1) | 0,41774 (1) | 0,0080 (2) |
| <i>C12</i>  | -0,20545 (2) | 0,49465 (1) | 0,39892 (1) | 0,0085 (2) |
| <i>H12</i>  | -0,294092    | 0,486659    | 0,425470    | 0,010*     |
| <i>C13</i>  | -0,15618 (2) | 0,39485 (1) | 0,33924 (1) | 0,0077 (2) |
| <i>C9</i>   | -0,16740 (2) | 0,71883 (2) | 0,47973 (1) | 0,0088 (2) |
| <i>C14</i>  | -0,24977 (2) | 0,27386 (1) | 0,31330 (1) | 0,0080 (2) |
| <i>C7</i>   | 0,7078 (2)   | 0,34926 (2) | 0,04191 (1) | 0,0084 (2) |
| <i>C4</i>   | 0,54941 (2)  | 0,65904 (2) | 0,20738 (1) | 0,0089 (2) |
| <i>H4</i>   | 0,514035     | 0,726814    | 0,243359    | 0,011*     |
| <i>C15</i>  | -0,02059 (2) | 0,41009 (2) | 0,30348 (1) | 0,0088 (2) |
| <i>H15</i>  | 0,013385     | 0,342874    | 0,265575    | 0,011*     |
| <i>C5</i>   | 0,73498 (2)  | 0,57237 (1) | 0,11455 (1) | 0,0086 (2) |
| <i>H5</i>   | 0,823760     | 0,579549    | 0,087989    | 0,010*     |
| <i>C6</i>   | 0,65514 (2)  | 0,45992 (1) | 0,10260 (1) | 0,0081 (2) |
| <i>C3</i>   | 0,68031 (2)  | 0,67426 (1) | 0,16685 (1) | 0,0085 (2) |
| <i>C8</i>   | 0,52344 (2)  | 0,45342 (2) | 0,14411 (1) | 0,0084 (2) |
| <i>H8</i>   | 0,468745     | 0,378388    | 0,134914    | 0,010*     |
| <i>C2</i>   | 0,7580 (2)   | 0,79805 (2) | 0,17436 (1) | 0,0096 (2) |
| <i>C11</i>  | 0,01357 (2)  | 0,61328 (2) | 0,37682 (1) | 0,0088 (2) |

|            |            |             |             |            |
|------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <i>H11</i> | 0,070228   | 0,688212    | 0,388668    | 0,011*     |
| <i>C1</i>  | 0,4702 (2) | 0,93413 (2) | 0,46916 (1) | 0,0115 (3) |

**Tableau A-51:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**If**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| <i>Sm1</i>   | 0,00817 (3) | 0,00510 (3) | 0,00780 (3) | 0,00007 (2)  | 0,00277 (2) | 0,00136 (2) |
| <i>Co1</i>   | 0,00658 (7) | 0,00610 (8) | 0,00778 (8) | -0,00002 (6) | 0,00314 (6) | 0,00117 (6) |
| <i>O5</i>    | 0,0093 (4)  | 0,0120 (5)  | 0,0113 (5)  | 0,0013 (4)   | 0,0048 (4)  | 0,0006 (4)  |
| <i>O8</i>    | 0,0112 (5)  | 0,0105 (5)  | 0,0130 (5)  | 0,0016 (4)   | 0,0068 (4)  | 0,0016 (4)  |
| <i>O5w</i>   | 0,0102 (5)  | 0,0114 (5)  | 0,0113 (5)  | -0,0010 (4)  | 0,0029 (4)  | -0,0004 (4) |
| <i>O6w</i>   | 0,0105 (5)  | 0,0134 (5)  | 0,0111 (5)  | 0,0031 (4)   | 0,0046 (4)  | 0,0036 (4)  |
| <i>O6</i>    | 0,0178 (6)  | 0,0075 (5)  | 0,0153 (6)  | -0,0010 (4)  | 0,0086 (5)  | 0,0007 (4)  |
| <i>O3</i>    | 0,0131 (5)  | 0,0083 (5)  | 0,0177 (6)  | 0,0021 (4)   | 0,0071 (4)  | 0,0017 (4)  |
| <i>O3w</i>   | 0,0103 (5)  | 0,0111 (5)  | 0,0114 (5)  | 0,0001 (4)   | 0,0028 (4)  | 0,0012 (4)  |
| <i>O4</i>    | 0,0108 (5)  | 0,0095 (5)  | 0,0245 (7)  | 0,0003 (4)   | 0,0094 (5)  | 0,0025 (5)  |
| <i>O9</i>    | 0,0104 (5)  | 0,0067 (4)  | 0,0169 (5)  | 0,0003 (4)   | 0,0075 (4)  | 0,0028 (4)  |
| <i>O1</i>    | 0,0234 (6)  | 0,0077 (5)  | 0,0094 (5)  | 0,0001 (4)   | 0,0065 (4)  | 0,0017 (4)  |
| <i>O7</i>    | 0,0126 (5)  | 0,0074 (5)  | 0,0188 (6)  | -0,0010 (4)  | 0,0045 (4)  | 0,0019 (4)  |
| <i>O4w</i>   | 0,0138 (5)  | 0,0136 (5)  | 0,0164 (6)  | 0,0049 (4)   | 0,0086 (4)  | 0,0079 (4)  |
| <i>O10</i>   | 0,0111 (5)  | 0,0071 (5)  | 0,0165 (5)  | 0,0010 (4)   | 0,0066 (4)  | 0,0010 (4)  |
| <i>O1w</i>   | 0,0175 (6)  | 0,0167 (6)  | 0,0151 (6)  | 0,0012 (5)   | 0,0035 (5)  | 0,0035 (5)  |
| <i>O7w</i>   | 0,0118 (5)  | 0,0121 (5)  | 0,0153 (6)  | -0,0003 (4)  | 0,0055 (4)  | -0,0025 (4) |
| <i>O10w</i>  | 0,0133 (5)  | 0,0111 (5)  | 0,0114 (5)  | 0,0012 (4)   | 0,0054 (4)  | 0,0016 (4)  |
| <i>O2</i>    | 0,0228 (6)  | 0,0086 (5)  | 0,0099 (5)  | -0,0027 (4)  | 0,0056 (4)  | 0,0020 (4)  |
| <i>O9w</i>   | 0,0134 (5)  | 0,0183 (6)  | 0,0135 (5)  | -0,0022 (5)  | 0,0026 (4)  | 0,0075 (5)  |
| <i>N2</i>    | 0,0081 (5)  | 0,0079 (5)  | 0,0103 (5)  | -0,0002 (4)  | 0,0042 (4)  | 0,0014 (4)  |
| <i>N1</i>    | 0,0082 (5)  | 0,0085 (5)  | 0,0100 (5)  | 0,0007 (4)   | 0,0039 (4)  | 0,0022 (4)  |
| <i>O2w</i>   | 0,0117 (5)  | 0,0144 (6)  | 0,0207 (6)  | 0,0010 (4)   | 0,0081 (5)  | 0,0010 (5)  |
| <i>O8w</i>   | 0,0152 (6)  | 0,0141 (6)  | 0,0237 (7)  | -0,0020 (5)  | -0,0043 (5) | 0,0078 (5)  |
| <i>C10</i>   | 0,0082 (5)  | 0,0072 (5)  | 0,0088 (5)  | -0,0002 (4)  | 0,0035 (4)  | 0,0012 (4)  |
| <i>C12</i>   | 0,0082 (5)  | 0,0080 (6)  | 0,0103 (6)  | 0,0004 (4)   | 0,0039 (4)  | 0,0029 (4)  |
| <i>C13</i>   | 0,0083 (5)  | 0,0061 (5)  | 0,0090 (5)  | 0,0002 (4)   | 0,0033 (4)  | 0,0019 (4)  |
| <i>C9</i>    | 0,0090 (5)  | 0,0071 (5)  | 0,0097 (6)  | 0,0001 (4)   | 0,0025 (4)  | 0,0009 (4)  |
| <i>C14</i>   | 0,0080 (5)  | 0,0059 (5)  | 0,0099 (6)  | -0,0008 (4)  | 0,0024 (4)  | 0,0020 (4)  |
| <i>C7</i>    | 0,0103 (5)  | 0,0086 (6)  | 0,0070 (5)  | 0,0020 (4)   | 0,0031 (4)  | 0,0025 (4)  |
| <i>C4</i>    | 0,0090 (5)  | 0,0077 (6)  | 0,0108 (6)  | 0,0013 (4)   | 0,0041 (4)  | 0,0019 (4)  |

|            |            |            |            |             |            |            |
|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|
| <i>C15</i> | 0,0089 (5) | 0,0083 (6) | 0,0096 (6) | 0,0003 (4)  | 0,0035 (4) | 0,0017 (4) |
| <i>C5</i>  | 0,0084 (5) | 0,0076 (6) | 0,0103 (6) | 0,0009 (4)  | 0,0040 (4) | 0,0020 (4) |
| <i>C6</i>  | 0,0088 (5) | 0,0072 (5) | 0,0085 (5) | 0,0010 (4)  | 0,0031 (4) | 0,0014 (4) |
| <i>C3</i>  | 0,0084 (5) | 0,0074 (5) | 0,0101 (6) | 0,0004 (4)  | 0,0037 (4) | 0,0017 (4) |
| <i>C8</i>  | 0,0085 (5) | 0,0084 (6) | 0,0086 (5) | 0,0002 (4)  | 0,0034 (4) | 0,0014 (4) |
| <i>C2</i>  | 0,0098 (6) | 0,0077 (6) | 0,0125 (6) | 0,0007 (5)  | 0,0054 (5) | 0,0018 (5) |
| <i>C11</i> | 0,0077 (5) | 0,0083 (6) | 0,0103 (6) | -0,0003 (4) | 0,0032 (4) | 0,0018 (4) |
| <i>C1</i>  | 0,0177 (7) | 0,0071 (6) | 0,0088 (6) | -0,0002 (5) | 0,0031 (5) | 0,0013 (5) |

**Tableau A-52:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**IIa**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>  | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|-------------|--------------|-------------|----------------------------|
| <i>Sm1</i>   | 0,90159 (3) | 0,42993 (5)  | 0,59880 (2) | 0,00600 (9)                |
| <i>Cu1</i>   | 0,38408 (6) | 0,74539 (12) | 0,62520 (3) | 0,00613 (2)                |
| <i>O7</i>    | -0,0265 (4) | 0,7271 (7)   | 0,65226 (2) | 0,0098 (9)                 |
| <i>O7w</i>   | 0,8236 (4)  | 0,4220 (8)   | 0,67612 (2) | 0,0143 (1)                 |
| <i>H7wA</i>  | 0,833878    | 0,305443     | 0,690524    | 0,022*                     |
| <i>H7wB</i>  | 0,755302    | 0,431986     | 0,667606    | 0,022*                     |
| <i>O8w</i>   | 0,9392 (4)  | 0,0833 (8)   | 0,5761 (2)  | 0,0178 (1)                 |
| <i>H8wA</i>  | 0,889054    | 0,037766     | 0,550620    | 0,027*                     |
| <i>H8wB</i>  | 0,934612    | -0,001275    | 0,601500    | 0,027*                     |
| <i>O1</i>    | 1,0498 (4)  | 0,5525 (8)   | 0,56451 (2) | 0,0120 (9)                 |
| <i>O5</i>    | 0,3995 (4)  | 0,7335 (8)   | 0,38211 (2) | 0,0113 (1)                 |
| <i>O3</i>    | 0,7863 (4)  | 0,7015 (8)   | 0,57463 (2) | 0,0118 (1)                 |
| <i>O9</i>    | 0,3199 (4)  | 0,7207 (7)   | 0,86331 (2) | 0,0097 (9)                 |
| <i>O8</i>    | -0,0292 (4) | 0,6694 (8)   | 0,73463 (2) | 0,0123 (1)                 |
| <i>O6w</i>   | 0,4802 (4)  | 0,5275 (7)   | 0,66163 (2) | 0,0113 (1)                 |
| <i>H6wA</i>  | 0,454678    | 0,481565     | 0,687050    | 0,017*                     |
| <i>H6wB</i>  | 0,540819    | 0,579179     | 0,675952    | 0,017*                     |
| <i>O2</i>    | 1,1285 (4)  | 0,5815 (8)   | 0,49652 (2) | 0,0122 (9)                 |
| <i>O10</i>   | 0,4655 (4)  | 0,7990 (7)   | 0,83295 (2) | 0,0108 (9)                 |
| <i>O6</i>    | 0,2645 (4)  | 0,7399 (8)   | 0,42371 (2) | 0,0114 (1)                 |
| <i>O4</i>    | 0,7741 (4)  | 0,8882 (7)   | 0,50403 (2) | 0,0123 (1)                 |
| <i>O4w</i>   | 0,2895 (4)  | 0,4773 (7)   | 0,58471 (2) | 0,0113 (1)                 |
| <i>H4wA</i>  | 0,330600    | 0,401814     | 0,569799    | 0,017*                     |
| <i>H4wB</i>  | 0,240001    | 0,518266     | 0,559128    | 0,017*                     |

|             |            |            |             |              |
|-------------|------------|------------|-------------|--------------|
| <i>O5w</i>  | 0,2822 (4) | 0,9542 (8) | 0,58997 (2) | 0,0168 (1)   |
| <i>H5wA</i> | 0,227644   | 0,960202   | 0,604226    | 0,025*       |
| <i>H5wB</i> | 0,256342   | 0,915307   | 0,559306    | 0,025*       |
| <i>O3w</i>  | 0,5014 (4) | 0,9850 (8) | 0,66976 (2) | 0,0169 (1)   |
| <i>H3wA</i> | 0,475060   | 1,032574   | 0,694676    | 0,025*       |
| <i>H3wB</i> | 0,504846   | 1,088492   | 0,650476    | 0,025*       |
| <i>O1w</i>  | 0,7257 (5) | 0,4523 (9) | 0,8206 (2)  | 0,0249 (1)   |
| <i>H1wA</i> | 0,680294   | 0,394765   | 0,835299    | 0,037*       |
| <i>H1wB</i> | 0,749268   | 0,550835   | 0,840216    | 0,037*       |
| <i>N2</i>   | 0,4601 (4) | 0,7485 (8) | 0,56537 (2) | 0,0041 (1) * |
| <i>O2w</i>  | 0,6647 (5) | 0,6215 (9) | 0,7216 (2)  | 0,0213 (1)   |
| <i>H2wA</i> | 0,651044   | 0,583457   | 0,750116    | 0,032*       |
| <i>H2wB</i> | 0,684156   | 0,744690   | 0,723638    | 0,032*       |
| <i>N1</i>   | 0,3020 (5) | 0,7430 (9) | 0,6836 (2)  | 0,0126 (1)   |
| <i>C11</i>  | 0,0184 (5) | 0,7112 (1) | 0,6992 (2)  | 0,0096 (1)   |
| <i>C8</i>   | 0,3626 (5) | 0,7358 (9) | 0,4223 (2)  | 0,0071 (1)   |
| <i>C14</i>  | 0,3678 (5) | 0,7555 (9) | 0,8277 (2)  | 0,0079 (1)   |
| <i>C15</i>  | 0,3569 (5) | 0,7489 (1) | 0,7322 (2)  | 0,0077 (1)   |
| <i>H15</i>  | 0,432737   | 0,755393   | 0,738653    | 0,009*       |
| <i>C9</i>   | 0,1960 (5) | 0,7365 (1) | 0,6735 (2)  | 0,0080 (1)   |
| <i>H9</i>   | 0,158949   | 0,732805   | 0,638811    | 0,010*       |
| <i>C2</i>   | 0,7349 (5) | 0,7866 (1) | 0,5351 (2)  | 0,0087 (1)   |
| <i>C1</i>   | 1,0514 (5) | 0,5386 (1) | 0,5176 (2)  | 0,0083 (1)   |
| <i>C7</i>   | 0,5659 (5) | 0,7586 (1) | 0,5694 (2)  | 0,0084 (1)   |
| <i>H7</i>   | 0,610165   | 0,758974   | 0,602574    | 0,010*       |
| <i>C6</i>   | 0,3978 (5) | 0,7397 (1) | 0,5176 (2)  | 0,0074 (1)   |
| <i>H6</i>   | 0,322525   | 0,728842   | 0,514358    | 0,009*       |
| <i>C3</i>   | 0,6138 (5) | 0,7684 (1) | 0,5269 (2)  | 0,0073 (1)   |
| <i>C5</i>   | 0,4400 (5) | 0,7460 (9) | 0,4735 (2)  | 0,0068 (1)   |
| <i>C13</i>  | 0,3040 (5) | 0,7456 (1) | 0,7733 (2)  | 0,0061 (1)   |
| <i>C12</i>  | 0,1935 (5) | 0,7393 (9) | 0,7634 (2)  | 0,0074 (1)   |
| <i>H12</i>  | 0,155646   | 0,737905   | 0,790730    | 0,009*       |
| <i>C4</i>   | 0,5501 (5) | 0,7614 (1) | 0,4779 (2)  | 0,0081 (1)   |
| <i>H4</i>   | 0,581021   | 0,766990   | 0,448222    | 0,010*       |
| <i>C10</i>  | 0,1383 (5) | 0,7350 (9) | 0,7126 (2)  | 0,0073 (1)   |

---



**Tableau A-53:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**IIa**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| <i>Sm1</i>   | 0,00565 (2) | 0,00822 (2) | 0,00433 (2) | -0,00024 (2) | 0,00148 (1) | 0,00080 (1) |
| <i>Cu1</i>   | 0,0070 (3)  | 0,0080 (4)  | 0,0044 (3)  | 0,0011 (3)   | 0,0036 (3)  | 0,0008 (3)  |
| <i>O7</i>    | 0,009 (2)   | 0,013 (2)   | 0,008 (2)   | -0,0004 (2)  | 0,0020 (2)  | 0,0002 (2)  |
| <i>O7w</i>   | 0,017 (2)   | 0,016 (2)   | 0,010 (2)   | -0,001 (2)   | 0,0047 (2)  | 0,002 (2)   |
| <i>O8w</i>   | 0,012 (2)   | 0,009 (2)   | 0,025 (3)   | -0,003 (2)   | -0,012 (2)  | -0,004 (2)  |
| <i>O1</i>    | 0,011 (2)   | 0,016 (2)   | 0,009 (2)   | -0,001 (2)   | 0,0021 (2)  | -0,0006 (2) |
| <i>O5</i>    | 0,011 (2)   | 0,016 (2)   | 0,008 (2)   | 0,0007 (2)   | 0,0043 (2)  | 0,0007 (2)  |
| <i>O3</i>    | 0,010 (2)   | 0,016 (2)   | 0,009 (2)   | 0,0039 (2)   | -0,0002 (2) | 0,0021 (2)  |
| <i>O9</i>    | 0,012 (2)   | 0,012 (2)   | 0,007 (2)   | -0,0042 (2)  | 0,0051 (2)  | -0,0012 (2) |
| <i>O8</i>    | 0,011 (2)   | 0,018 (3)   | 0,008 (2)   | -0,001 (2)   | 0,0044 (2)  | 0,0010 (2)  |
| <i>O6w</i>   | 0,012 (2)   | 0,012 (2)   | 0,010 (2)   | 0,0009 (2)   | 0,0016 (2)  | 0,0005 (2)  |
| <i>O2</i>    | 0,010 (2)   | 0,019 (2)   | 0,008 (2)   | -0,003 (2)   | 0,0019 (2)  | 0,000 (2)   |
| <i>O10</i>   | 0,010 (2)   | 0,013 (2)   | 0,009 (2)   | -0,0028 (2)  | 0,0022 (2)  | -0,0006 (2) |
| <i>O6</i>    | 0,010 (2)   | 0,016 (3)   | 0,009 (2)   | -0,0026 (2)  | 0,0039 (2)  | -0,0031 (2) |
| <i>O4</i>    | 0,015 (2)   | 0,011 (2)   | 0,011 (2)   | -0,0012 (2)  | 0,0042 (2)  | 0,0023 (2)  |
| <i>O4w</i>   | 0,011 (2)   | 0,013 (2)   | 0,010 (2)   | -0,0002 (2)  | 0,0022 (2)  | 0,0008 (2)  |
| <i>O5w</i>   | 0,023 (3)   | 0,020 (3)   | 0,010 (2)   | 0,014 (2)    | 0,009 (2)   | 0,004 (2)   |
| <i>O3w</i>   | 0,026 (3)   | 0,015 (3)   | 0,013 (2)   | -0,005 (2)   | 0,011 (2)   | -0,003 (2)  |
| <i>O1w</i>   | 0,029 (3)   | 0,017 (3)   | 0,026 (3)   | -0,001 (2)   | 0,001 (2)   | -0,004 (2)  |
| <i>O2w</i>   | 0,026 (3)   | 0,019 (3)   | 0,019 (3)   | 0,000 (2)    | 0,003 (2)   | -0,001 (2)  |
| <i>N1</i>    | 0,017 (3)   | 0,013 (3)   | 0,010 (3)   | -0,003 (2)   | 0,007 (2)   | 0,002 (2)   |
| <i>C11</i>   | 0,008 (3)   | 0,009 (3)   | 0,011 (3)   | 0,000 (2)    | 0,001 (2)   | -0,002 (2)  |
| <i>C8</i>    | 0,012 (3)   | 0,001 (3)   | 0,009 (3)   | -0,001 (2)   | 0,004 (2)   | -0,002 (2)  |
| <i>C14</i>   | 0,014 (3)   | 0,003 (3)   | 0,006 (3)   | 0,002 (2)    | 0,002 (2)   | -0,001 (2)  |
| <i>C15</i>   | 0,009 (3)   | 0,008 (3)   | 0,007 (3)   | 0,000 (2)    | 0,003 (2)   | 0,001 (2)   |
| <i>C9</i>    | 0,011 (3)   | 0,005 (3)   | 0,007 (3)   | -0,002 (2)   | 0,000 (2)   | 0,000 (2)   |
| <i>C2</i>    | 0,008 (3)   | 0,011 (3)   | 0,007 (3)   | -0,001 (2)   | 0,001 (2)   | -0,003 (2)  |
| <i>C1</i>    | 0,009 (3)   | 0,006 (3)   | 0,010 (3)   | 0,000 (2)    | 0,003 (2)   | 0,001 (2)   |
| <i>C7</i>    | 0,011 (3)   | 0,006 (3)   | 0,008 (3)   | 0,001 (2)    | 0,001 (2)   | -0,001 (2)  |
| <i>C6</i>    | 0,011 (3)   | 0,005 (3)   | 0,006 (3)   | 0,002 (2)    | 0,002 (2)   | -0,001 (2)  |
| <i>C3</i>    | 0,008 (3)   | 0,004 (3)   | 0,009 (3)   | 0,000 (2)    | 0,001 (2)   | 0,001 (2)   |
| <i>C5</i>    | 0,010 (3)   | 0,002 (3)   | 0,009 (3)   | -0,001 (2)   | 0,003 (2)   | 0,000 (2)   |
| <i>C13</i>   | 0,007 (3)   | 0,007 (3)   | 0,004 (3)   | -0,003 (2)   | 0,001 (2)   | -0,001 (2)  |
| <i>C12</i>   | 0,014 (3)   | 0,002 (3)   | 0,007 (3)   | 0,000 (2)    | 0,004 (2)   | 0,000 (2)   |

|            |           |           |           |           |           |            |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| <i>C4</i>  | 0,012 (3) | 0,006 (3) | 0,007 (3) | 0,002 (2) | 0,002 (2) | 0,001 (2)  |
| <i>C10</i> | 0,011 (3) | 0,004 (3) | 0,008 (3) | 0,002 (2) | 0,002 (2) | -0,002 (2) |

**Tableau A-54:** Coordonnées atomiques et paramètres d'agitation thermique isotropiques équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**IIIa**)

| <i>Atome</i> | <i>x/a</i>   | <i>y/b</i>   | <i>z/c</i>  | $U_{iso}^*/U_{\acute{e}q}$ |
|--------------|--------------|--------------|-------------|----------------------------|
| <i>Dy1</i>   | 0,18372 (2)  | 0,03987 (2)  | 0,79467 (2) | 0,00996 (4)                |
| <i>Ni1</i>   | -0,44434 (1) | 0,250000     | 0,99359 (1) | 0,01868 (2)                |
| <i>O4</i>    | -0,1774 (4)  | -0,03957 (2) | 0,9693 (3)  | 0,0151 (5)                 |
| <i>O6</i>    | 0,5556 (3)   | -0,06827 (1) | 1,0580 (3)  | 0,0118 (4)                 |
| <i>O7</i>    | -0,0008 (4)  | 0,06506 (1)  | 0,5792 (3)  | 0,0132 (5)                 |
| <i>C7</i>    | -0,0402 (4)  | 0,02921 (2)  | 0,4849 (4)  | 0,0100 (5)                 |
| <i>O8</i>    | -0,1377 (4)  | 0,03591 (1)  | 0,3701 (3)  | 0,0134 (5)                 |
| <i>O1</i>    | -0,0470 (4)  | 0,09967 (1)  | 0,8291 (4)  | 0,0153 (5)                 |
| <i>O5</i>    | 0,3458 (4)   | -0,03857 (1) | 0,8900 (3)  | 0,0142 (5)                 |
| <i>O3</i>    | -0,0204 (4)  | -0,02136 (1) | 0,8313 (3)  | 0,0124 (4)                 |
| <i>O9w</i>   | 0,2487 (1)   | 0,1512 (4)   | 1,1558 (1)  | 0,082 (3)                  |
| <i>H9wA</i>  | 0,260058     | 0,178270     | 1,212417    | 0,122*                     |
| <i>H9wB</i>  | 0,329182     | 0,129041     | 1,180505    | 0,122*                     |
| <i>C4</i>    | -0,1735 (5)  | 0,20161 (2)  | 0,8956 (5)  | 0,0151 (6)                 |
| <i>H4</i>    | -0,219733    | 0,167762     | 0,911778    | 0,018*                     |
| <i>O1w</i>   | 0,3490 (4)   | 0,0622 (2)   | 0,6543 (4)  | 0,0234 (8)                 |
| <i>H1wA</i>  | 0,311701     | 0,046907     | 0,575746    | 0,035*                     |
| <i>H1wB</i>  | 0,441920     | 0,047030     | 0,686007    | 0,035*                     |
| <i>O2</i>    | 0,1711 (4)   | 0,14173 (1)  | 0,8060 (4)  | 0,0161 (5)                 |
| <i>C5</i>    | -0,0575 (5)  | -0,01773 (2) | 0,9429 (4)  | 0,0109 (5)                 |
| <i>O7w</i>   | -0,3023 (6)  | -0,0316 (3)  | 0,6110 (5)  | 0,398 (14)                 |
| <i>H7wA</i>  | -0,383881    | -0,044501    | 0,633223    | 0,060*                     |
| <i>H7wB</i>  | -0,225570    | -0,033302    | 0,684167    | 0,060*                     |
| <i>N1</i>    | -0,2407 (6)  | 0,250000     | 0,9206 (7)  | 0,0167 (9)                 |
| <i>C3</i>    | 0,0323 (6)   | 0,250000     | 0,8219 (6)  | 0,0124 (8)                 |
| <i>H3</i>    | 0,123598     | 0,249999     | 0,789669    | 0,015*                     |
| <i>O10w</i>  | -0,0657 (9)  | 0,1432 (2)   | 1,2125 (7)  | 0,0451 (1)                 |
| <i>H10A</i>  | -0,043599    | 0,157851     | 1,291809    | 0,068*                     |
| <i>H10B</i>  | 0,018042     | 0,143607     | 1,183581    | 0,068*                     |
| <i>O2w</i>   | -0,6500 (9)  | 0,250000     | 1,0606 (9)  | 0,043 (2)                  |

|             |             |              |            |            |
|-------------|-------------|--------------|------------|------------|
| <i>H2w</i>  | -0,666424   | 0,283160     | 1,092089   | 0,065*     |
| <i>C1</i>   | 0,0327 (5)  | 0,14393 (2)  | 0,8259 (4) | 0,0115 (5) |
| <i>O3w</i>  | -0,5393 (9) | 0,1906 (5)   | 0,8582 (2) | 0,155 (7)  |
| <i>H3wA</i> | -0,572153   | 0,161625     | 0,898742   | 0,232*     |
| <i>H3wB</i> | -0,466347   | 0,174590     | 0,823153   | 0,232*     |
| <i>C2</i>   | -0,0375 (5) | 0,19968 (17) | 0,8464 (4) | 0,0124 (5) |
| <i>O4w</i>  | -0,3627 (2) | 0,3123 (1)   | 1,1226 (2) | 0,293 (2)  |
| <i>H4wA</i> | -0,278107   | 0,303140     | 1,211735   | 0,439*     |
| <i>H4wB</i> | -0,437501   | 0,332058     | 1,171014   | 0,439*     |
| <i>C6</i>   | 0,4709 (4)  | -0,03092 (2) | 0,9847 (4) | 0,0102 (5) |
| <i>O5w</i>  | 0,5608 (1)  | 0,1008 (5)   | 0,3593 (1) | 0,087 (3)  |
| <i>H5wA</i> | 0,497180    | 0,106272     | 0,280226   | 0,131*     |
| <i>H5wB</i> | 0,649013    | 0,116129     | 0,356155   | 0,131*     |
| <i>O6w</i>  | 0,713 (2)   | 0,250000     | 0,4263 (2) | 0,117 (7)  |
| <i>H6w</i>  | 0,643638    | 0,228033     | 0,375849   | 0,175*     |
| <i>O8w</i>  | 0,6511 (8)  | 0,0848 (5)   | 0,6539 (9) | 0,091 (4)  |
| <i>H8wA</i> | 0,719216    | 0,086537     | 0,732135   | 0,136*     |
| <i>H8wB</i> | 0,611813    | 0,117457     | 0,631199   | 0,136*     |
| <i>O11w</i> | -0,0136 (2) | 0,1759 (4)   | 1,4788 (9) | 0,088 (3)  |
| <i>H11A</i> | 0,067494    | 0,197311     | 1,509017   | 0,132*     |
| <i>H11B</i> | 0,008249    | 0,146399     | 1,528034   | 0,132*     |

---

**Tableau A-55:** paramètres d'agitation thermique anisotropiques ( $\text{\AA}^2$ ) du Composé (**IIIa**)

| <i>Atome</i> | $U^{11}$    | $U^{22}$    | $U^{33}$    | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$    |
|--------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
| <i>Dy1</i>   | 0,00991 (6) | 0,00930 (6) | 0,01109 (6) | -0,00029 (5) | 0,00363 (4) | 0,00014 (6) |
| <i>Ni1</i>   | 0,0112 (3)  | 0,0242 (4)  | 0,0221 (4)  | 0,000        | 0,0070 (3)  | 0,000       |
| <i>O4</i>    | 0,0136 (1)  | 0,0188 (1)  | 0,0139 (1)  | -0,0069 (1)  | 0,0056 (9)  | -0,0018 (1) |
| <i>O6</i>    | 0,0105 (1)  | 0,0089 (1)  | 0,0146 (1)  | 0,0009 (8)   | 0,0010 (8)  | 0,0026 (8)  |
| <i>O7</i>    | 0,0156 (1)  | 0,0115 (1)  | 0,0109 (1)  | 0,0010 (9)   | 0,0007 (9)  | -0,0027 (8) |
| <i>C7</i>    | 0,0109 (1)  | 0,0106 (1)  | 0,0089 (1)  | 0,0005 (9)   | 0,0034 (9)  | 0,0006 (9)  |
| <i>O8</i>    | 0,0143 (1)  | 0,0134 (1)  | 0,0108 (1)  | 0,0030 (9)   | 0,0006 (8)  | -0,0013 (9) |
| <i>O1</i>    | 0,0157 (1)  | 0,0099 (1)  | 0,0224 (1)  | -0,0017 (9)  | 0,0089 (1)  | -0,0009 (1) |
| <i>O5</i>    | 0,0138 (1)  | 0,0105 (1)  | 0,0155 (1)  | -0,0002 (9)  | -0,0009 (8) | -0,0013 (1) |
| <i>O3</i>    | 0,0136 (1)  | 0,0140 (1)  | 0,0102 (1)  | -0,0037 (9)  | 0,0042 (8)  | -0,0018 (9) |
| <i>O9w</i>   | 0,116 (8)   | 0,059 (5)   | 0,095 (7)   | -0,037 (5)   | 0,072 (6)   | -0,035 (5)  |
| <i>C4</i>    | 0,0117 (1)  | 0,0105 (1)  | 0,0242 (2)  | 0,0016 (1)   | 0,0068 (1)  | 0,0029 (1)  |
| <i>O1w</i>   | 0,0151 (1)  | 0,042 (2)   | 0,0137 (1)  | -0,0116 (1)  | 0,0058 (1)  | -0,0055 (1) |
| <i>O2</i>    | 0,0119 (1)  | 0,0111 (1)  | 0,0265 (2)  | 0,0004 (9)   | 0,0072 (1)  | -0,0009 (1) |
| <i>C5</i>    | 0,0119 (1)  | 0,0101 (1)  | 0,0104 (1)  | -0,0014 (1)  | 0,0027 (1)  | -0,0005 (1) |
| <i>O7w</i>   | 0,0223 (2)  | 0,077 (4)   | 0,0192 (2)  | -0,017 (2)   | 0,0049 (1)  | -0,011 (2)  |
| <i>N1</i>    | 0,0113 (2)  | 0,0134 (2)  | 0,028 (3)   | 0,000        | 0,0091 (2)  | 0,000       |
| <i>C3</i>    | 0,0095 (2)  | 0,0105 (2)  | 0,017 (2)   | 0,000        | 0,0034 (2)  | 0,000       |
| <i>O10w</i>  | 0,066 (4)   | 0,024 (2)   | 0,049 (3)   | 0,010 (2)    | 0,022 (3)   | 0,010 (2)   |
| <i>O2w</i>   | 0,024 (3)   | 0,070 (6)   | 0,043 (4)   | 0,000        | 0,020 (3)   | 0,000       |
| <i>C1</i>    | 0,0114 (2)  | 0,0092 (1)  | 0,0130 (2)  | 0,0001 (1)   | 0,0022 (1)  | -0,0007 (1) |
| <i>O3w</i>   | 0,056 (4)   | 0,144 (9)   | 0,302 (2)   | -0,077 (5)   | 0,113 (7)   | -0,192 (1)  |
| <i>C2</i>    | 0,0111 (1)  | 0,0091 (1)  | 0,0168 (2)  | 0,0000 (1)   | 0,0033 (1)  | -0,0001 (1) |
| <i>O4w</i>   | 0,130 (9)   | 0,52 (3)    | 0,300 (2)   | -0,228 (2)   | 0,178 (1)   | -0,37 (2)   |
| <i>C6</i>    | 0,0102 (1)  | 0,0086 (1)  | 0,0110 (1)  | 0,0004 (9)   | 0,0018 (9)  | -0,0005 (9) |
| <i>O5w</i>   | 0,092 (7)   | 0,070 (6)   | 0,131 (9)   | 0,011 (5)    | 0,083 (7)   | 0,013 (6)   |
| <i>O6w</i>   | 0,078 (1)   | 0,21 (2)    | 0,068 (1)   | 0,000        | 0,025 (8)   | 0,000       |
| <i>O8w</i>   | 0,022 (3)   | 0,191 (1)   | 0,057 (5)   | -0,039 (5)   | 0,008 (3)   | -0,011 (6)  |
| <i>O11w</i>  | 0,168 (1)   | 0,040 (4)   | 0,046 (4)   | 0,015 (5)    | 0,013 (5)   | 0,013 (3)   |

## Résumé

Il est désormais possible, en utilisant la méthode de synthèse par diffusion lente en milieu gel, d'élaborer de nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* tridimensionnels présentant des propriétés physiques et chimiques très intéressantes. La méthode gel est une technique de synthèse simple, économique, écologique et respectueux de l'environnement qui jusque-là n'avait généralement été utilisée que pour la mise au point de matériaux moléculaires mononucléaires. Au cours de cette thèse doctorale en cotutelle entre l'Université Assane Seck de Ziguinchor (Sénégal) et l'Université de Lorraine (France), il a été possible de mettre en évidence plusieurs nouvelles phases cristallines inédites de matériaux moléculaires. Dix nouveaux matériaux moléculaires mixtes *4f-3d* ont été synthétisés par voie gel et structuralement caractérisés par diffraction des rayons-X sur monocristal. Huit d'entre eux appartiennent à une même famille de composés isostructuraux  $[\text{Ln(III)M(II)}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  et  $\text{Gd}$ ; et  $\text{M} = \text{Cu}$  et  $\text{Co}$ ) pouvant être décrits comme des polymères de coordination unidimensionnels constitués de chaînes «illimitées» en forme d'échelle. Les deux derniers, quant à eux, sont des polymères de coordination tridimensionnels. Le composé à base du  $\text{Sm}^{3+}$  et du  $\text{Cu}^{2+}$   $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$  est un pseudopolymorphe à un des composés de la famille isostructurale. Il est constitué de couches parallèles pontées par les ligands oxalates pour engendrer la structure tridimensionnelle finale. Quant au composé à base du  $\text{Dy}^{3+}$  et du  $\text{Ni}^{2+}$   $[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}$ , il s'agit d'un polymère de coordination à charpente ouverte (MOFs). Il est formé de couches en forme de nid d'abeilles construites avec trois types de ligand oxalate interconnectées par le ligand de base pyridine-3,5-dicarboxylate pour donner une structure tridimensionnelle poreuse.

**Mots clés :** Milieu gel, Matériaux moléculaires, Systèmes mixtes *4f-3d*, Lanthanides, Diffraction des rayons-X

## Abstract

New tridimensional *4f-3d* molecular materials can be obtained through crystal growth in gel medium. A simple, economic, ecologic and environmentally friendly synthesis method that has been used until recently for the growth of mononuclear crystalline molecular materials. During this international joint PhD between Assane Seck Ziguinchor University (Senegal) and Lorraine University (France), it was possible to synthesize several novel crystalline phases of molecular materials. Ten new *4f-3d* heteronuclear molecular materials was obtained by slow diffusion in gel medium and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. Eight of them belong to the same family of isostructural compounds  $[\text{Ln(III)M(II)}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  and  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$ ) and can be described as one-dimensional coordination polymers. Their structure is composed of dinuclear chains sandwiching oxalate ligands and the three-dimensional network is ensured by hydrogen bonds of water molecules assisted by  $\pi\text{-}\pi^*$  stacking interactions. The last two are three-dimensional coordination polymers. The one based on  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$   $[\text{SmCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_6]2\text{H}_2\text{O}$  is a pseudopolymorph to a compound belonging to the family of isostructural compounds. Its structure consists of parallel layers bridged by oxalate ligands to generate a final three-dimensional network. As for the compound based on  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$   $[\text{DyNi}_{0.5}(3,5\text{-pdc})_{0.5}(\text{Oxa})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]6,5\text{H}_2\text{O}$  it is a Metal-Organic Framework (MOFs). Its structure is formed of honeycomb layers constructed with three types of oxalate ligand interconnected by the core ligand pyridine-3,5-dicarboxylate to give rise to a porous three-dimensional structure.

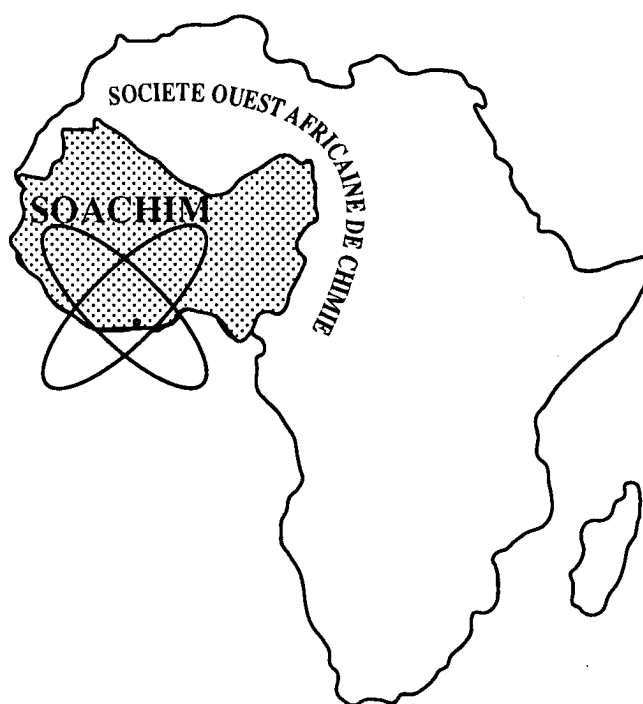
**Key words:** Gel medium, Molecular materials, Mixed systems *4f-3d*, Lanthanides, X-ray diffraction

*Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel Nd(III)-Cu(II) heterometallic coordination polymer based on pyridine-3,5-dicarboxylate and oxalate ligands*

**Mamoudou Diallo, Magatte Camara, Nicolas Claiser,  
Insa Badiane, Claude Lecomte, Mohamed Souhassou,  
D. Luneau,**

*Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2018), 046 : 59 - 67  
23<sup>ème</sup> Année, Décembre 2018



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2  
Cote INIST (CNRS France) : <27680>  
Site Web: <http://www.soachim.org>

## **Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a novel Nd(III)-Cu(II) heterometallic coordination polymer based on pyridine-3,5-dicarboxylate and oxalate ligands**

**Mamoudou Diallo<sup>a,b</sup>, Magatte Camara<sup>a\*</sup>, Nicolas Claiser<sup>b</sup>, Insa Badiane<sup>a</sup>, Claude Lecomte<sup>b</sup>, Mohamed Souhassou<sup>b</sup>, D. Luneau<sup>c</sup>,**

<sup>[a]</sup> *LCPM—Groupe ‘‘Matériaux Inorganiques: Chimie Douce et Cristallographie’’, Université Assane SECK de Ziguinchor, BP 523 Ziguinchor, Sénégal*

<sup>[b]</sup> *Laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, CRM2, UMR 7036, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine et CNRS, BP70239, F54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

<sup>[c]</sup> *Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, Groupe de Cristallographie et Ingénierie Moléculaire (UMR 5615), Université Claude Bernard Lyon 1.69622 Villeurbanne cedex*

(Reçu le 28/10/2018 – Accepté après corrections le 26/01/2019)

**Abstract:** A novel 3d–4f heterometallic coordination polymer,  $\{[\text{NdCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3,5-pdc=pyridine-3,5 dicarboxylate, Oxa=oxalate), has been successfully synthesized through slow diffusion in agar-agar gel medium and characterized by X-ray single-crystal diffraction at 100K. The structure is composed of infinite dinuclear chains sandwiching oxalate ligands. The three-dimensional network is ensured by hydrogen bonds involving water molecules and stabilized by  $\pi$ - $\pi^*$  stacking interactions. Magnetic properties of the complex were investigated by variable temperature magnetic susceptibility and reveal the occurrence of overall antiferromagnetic interactions within  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  dinuclear units through the exchange pathway provided by the oxalate bridges.

**Keywords:** Slow diffusion, Agar-agar gel medium, Neodymium – Copper mixed compound, molecular materials.

## **Synthèse, caractérisation structurale et étude des propriétés magnétiques d’un nouveau polymère de coordination hétérométallique Nd(III)-Cu(II) à base du ligand 3,5-pyridinedicarboxylate et du ligand oxalate**

**Résumé:** Un nouveau polymère de coordination hétérométallique Nd(III)-Cu(II)  $\{[\text{NdCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_8]2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (3,5-pdc=pyridine-3,5 dicarboxylate, Oxa=oxalate) a été obtenu par diffusion lente en milieu gel agar-agar et structuralement caractérisé par la diffraction des rayons-X sur monocristal à une température de 100K. La structure du composé est constituée de chaînes binucléaires reliées entre elles par des ligands oxalates et la cohésion de la structure est assurée par les liaisons hydrogène impliquant des molécules d’eau associée à des interactions  $\pi$ - $\pi^*$ . L’étude des propriétés magnétiques du composé réalisée, en mesurant la variation de la susceptibilité magnétique  $\chi T$  en fonction de la température, montre qu’il présente un comportement antiferromagnétique entre les centres dinucléaires  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  pontés par les ligands oxalates.

**Mots-clés :** Diffusion lente, Milieu gel agar-agar, Composés mixtes néodyme-cuivre, matériaux moléculaires.

\* Corresponding author : [mcamara@univ-zig.sn](mailto:mcamara@univ-zig.sn); Tel. (+221) 77 608 03 01. Fax: (+221) 33 991 68 09 To whom correspondence should be addressed

## 1. Introduction

The field of coordination polymers has experienced impressive growth in the past decade. The process of mixing readily available metal ions with organic linkers has captured the imagination of chemists and materials scientists worldwide due to their application for catalysis, separation, magnetism and sensor technologies<sup>[1,2]</sup>. Within this context, lanthanide-transition metals (3d–4f) heterometallic coordination polymers, featuring the characteristics of both 3d- and 4f-block elements, are particularly notable because they not only inherit the intrinsic properties of 3d- and 4f-block coordination polymers but also extract some unique cooperative properties<sup>[3]</sup>. Currently, such compounds have attracted enormous interest in magnetism due to the development of new functional molecule-based materials<sup>[4]</sup>. However, they remain largely unexplored owing to their synthetic challenges<sup>[5,6]</sup>. Various multifunctional nitrogen-containing organic ligands such as imidazolecarbonates, pyridinedicarboxylates, pyridinephosphonates and triazolcarbonates are employed to help overcome these difficulties. Dinicotinate or pyridine-3,5-dicarboxylate(3,5-pcd<sup>2-</sup>) is one of these ligands largely employed to construct 3d–4f heterometallic coordination polymers because it can coordinate both transition metal ions through its pyridine nitrogen and trivalent lanthanides ions with its opposite side carboxylate groups in a bridging and/or chelating mode, acting as a rigid V-shaped organic linker<sup>[6,7]</sup>. Other types of ligands frequently utilized in the construction of 3d–4f heterometallic complexes are auxiliary ligands. The most popular ones documented in the literature are oxalate, 1,2-benzenedicarboxylate and 1,3-benzenedicarboxylate<sup>[8–10]</sup>. The introduction of oxalate as a co-ligand, for instance, helps not only to control the structural stability of complexes but also to exclude water molecules from the first coordination sphere of the lanthanide ions. Hence it serves as an excellent spacer within 3D structures. Herein, we report the synthesis, crystal structure and magnetic properties of a new Nd(III)-Cu(II) heterometallic coordination polymer of formula [NdCu(3,5-pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>].2H<sub>2</sub>O.

## 2. Experimental

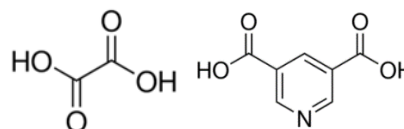
### 2.1. Materials

Dinicotinic acid, oxalic acid, copper(II) nitrate, neodymium(III) nitrate, and potassium hydroxide were obtained from Aldrich Chemical Co. Agar-agar powder was purchased from Acros Organics

and all products were used without further purification. All other chemicals and solvents were reagent grade.

### 2.2. Preparation of Ligands

The ligands used in this study are shown in Figure 1. Sodium pyridine-3,5-dicarboxylate and sodium oxalate were prepared according to the procedure described in reference<sup>[11]</sup>. An aqueous solution of 1.48 M NaOH was added dropwise to an aqueous solution (75 cm<sup>3</sup>) of oxalic acid (5 g, 0.055 mol) until a pH value between 6 and 7 is attained, the solution is then evaporated to dryness at 90°C using a rotary evaporator. The obtained salt is dissolved in ether and absolute ethanol for crystallization. The powder is finally washed with diethyl ether then dried under vacuum over silica gel. Similarly was prepared the sodium pyridine-3,5 dicarboxylate.



*Figure 1: Chemical formulas of oxalic acid (left) and pyridine-3,5 dicarboxylic acid (right)*

### 2.3. Preparation of the complex

Gelation of agar-agar was made according to established procedure<sup>[12,13]</sup> and complexation according to the literature<sup>[14,15]</sup>. To prepare a gel of 0.5% density, 50mg of agar-agar powder was dissolved in 10mL of demineralized water. While the mixture was boiled under stirring, sodium pyridine-3,5 dicarboxylate (0.0211g, 0.10 mmol) and sodium oxalate (0.0134g, 0.10 mmol) are added and the warm solution is poured in a test tube for gelation about 24 hours at room temperature. After gelation, a solution of NdCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0.0359g, 0.10 mmol) and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.x H<sub>2</sub>O (0.0187g, 0.10 mmol) in 10 mL H<sub>2</sub>O was slowly layered on top of the gel in a test tube. After a few weeks of diffusion at room temperature, blue single crystals were obtained in the gel/solution interface.

### 2.4. Crystal Structure Determination and Refinement

The single crystal X-ray diffraction data were collected with Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda$ = 0.71073 Å) using a Rigaku SuperNova diffractometer. The sample was cooled down to 100 K using an N<sub>2</sub> Oxford cryostream cooling device. The SuperNova control software, CrysAlisPro<sup>[16]</sup>, was used for data



collection and also for indexing the diffraction peaks. The same software was used for data reduction (Intensity integrating, scaling and averaging). The structure was solved by direct methods and refined by full-matrix least-squares method using SHELXT and SHELXL programs respectively<sup>[17]</sup> with Olex2 interface<sup>[18]</sup>. Atomic displacement parameters of all the non-H atoms were refined in the anisotropic approximation. The refinement was conducted against  $F^2$  of all reflections with 2 sigma cutoff ( $I > 2 \cdot \sigma(I)$ ). We have used constraints for accurate description of O-H bond length treatments. One coordination water molecule (O7W) on the  $Nd^{3+}$  ion shows has been disordered that has been refined over two positions. The final geometrical calculations and graphical illustrations were carried out with *Mercury*<sup>[19]</sup> and *DIAMOND* program<sup>[20]</sup>. A summary of the crystal data and refinement conditions are reported in Table I, whereas selected bond lengths and angles are given in Table II.

## 2.5 Magnetic measurements

Magnetic susceptibility measurement was carried out on a polycrystalline sample with a Quantum Design MPMS-XL5 superconducting quantum interference device (SQUID) magnetometer equipped with a magnet-reset at a temperature range of 1.8-400 K in the field of 0-5 T. The values of the experimental magnetic susceptibility data were corrected for the

diamagnetic contribution of the constituent atoms, as well as for the magnetization sample holder.

## 3. Results and discussion:

Single crystal X-ray diffraction studies revealed that this compound is a three-dimensional heterometallic coordination framework constructed from dinuclear chains interconnected by oxalate ligands and water molecules. It crystallizes in the triclinic P-1 space group, its asymmetric unit consists of one unique  $Nd^{3+}$  cation, one  $Cu^{2+}$  cation, two independent 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligands, half an oxalate ligand, eight coordination water molecules and two lattice water molecules (Figure 2).

The  $Nd^{3+}$  ion is nine-coordinated by 9 oxygen atoms: (O3, O9, and O10) of 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligands, (O1 and O2) of oxalate ligand and four (O5W, O6W, O7W and O8W) from coordination water molecules (Figure 3 left). All these donor atoms construct a distorted monocapped square antiprism around the trivalent  $Nd^{3+}$  cation. The Nd–O bond distances are in the range of 2.3825(5) – 2.5941(6) Å, all these values are comparable to those observed in similar lanthanides-pyridinecarboxylates complexes<sup>[21–24]</sup>. The bond angles O–Nd1–O are in the range of 65.838 (17) – 139.94 (2)(°). The square-planar base of Nd(1) polyhedron is defined by [O8W, O9, O10 and O1 oxygen atoms while the upper square-planar is built by O2, O3, O5W and O7W oxygen atoms (Figure 3, left). The dihedral angle between the two square bases is 8.249 ° and the antiprism is capped by the O6W water molecule.

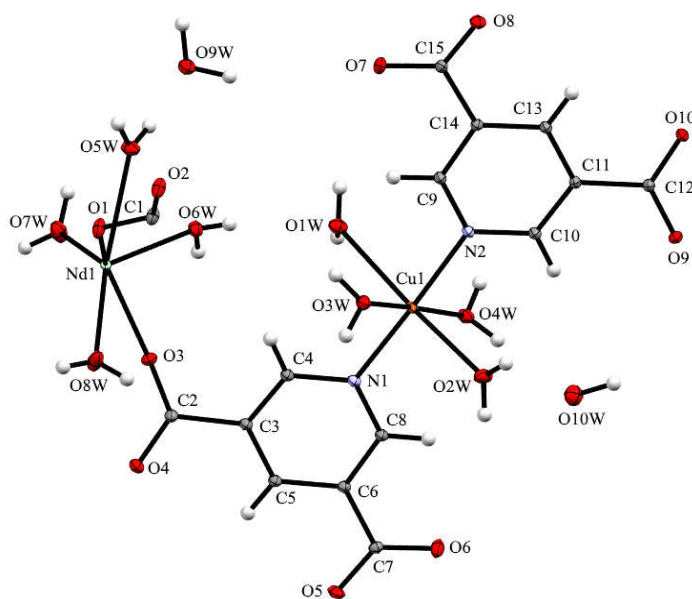
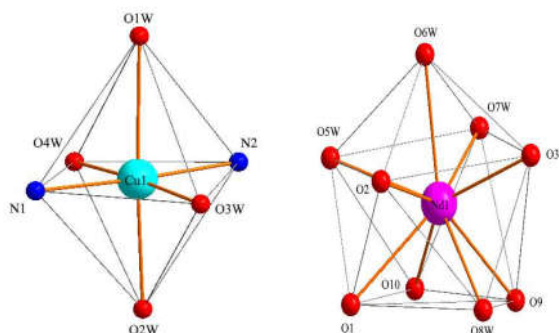


Figure2: Mercury representation of the asymmetric unit at 100K (50% probability ellipsoids)

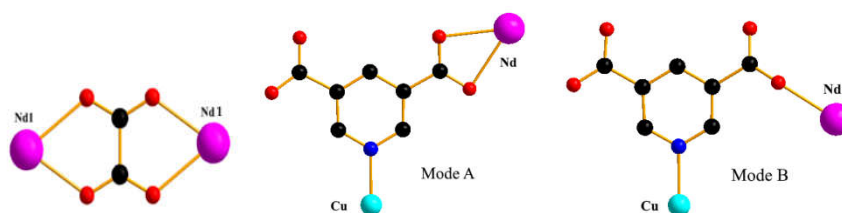


**Figure 3:** Coordination polyhedron of Nd<sup>3+</sup> (left) and Cu<sup>2+</sup> ions (right)

The geometry of copper Cu<sup>2+</sup> ion is a six-coordinate elongated octahedron (Figure 3, right). It is surrounded by four oxygen atoms from coordination water molecules O1W, O2W, O3W and O4W and two nitrogen atoms N1 and N2 from two different 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligands. N1, O3W, N2 and O4W atoms are in the equatorial plane and O1W

and O2W in the axial position. The Cu–O bonds length is ranging from 1.9796(5) to 2.4918(6) Å (table II) and the Cu–N bond length are 2.0244 (5) and 2.0261 (5) Å for Cu–N1 and Cu–N2, respectively. The mean value of the axial Cu–O water bonded length 2.3818(6) Å is larger than the equatorial bond length 1.9871(6) Å due to the Jahn-Teller effect (Table II). All these structural features are comparable with those previously reported in related Cu<sup>2+</sup> complexes containing 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligand<sup>[25,26]</sup>. The 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligand exhibits two kinds of different coordination modes A and B as depicted in the Figure 4. In coordination mode A, the nitrogen atom coordinates the copper center and one of the carboxylate groups chelate the neodymium center in the  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^0$ : $\eta^0$  bridging mode. In coordination mode B, the ring nitrogen coordinates the copper center whereas one of the carboxylate groups coordinates the neodymium center with the  $\mu_2$ - $\eta^1$ : $\eta^1$ : $\eta^0$ : $\eta^0$ : $\eta^0$  bridging mode.

| Table I. Crystal data and Details of Structure Determination  |   |
|---|---|
| Chemical formula  | C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> CuN <sub>2</sub> NdO <sub>17</sub> ·3(H <sub>2</sub> O) |
| <i>M<sub>r</sub></i> (g.mol <sup>-1</sup> )   | 760.14  |
| Crystal system, space group   | Triclinic, <i>P</i> -1  |
| Temperature (K)   | 100   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)  | 8.5606(1), 11.8223(1), 13.0552(1)   |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)   | 104.217(1), 104.530(1), 95.2788(9)  |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )  | 1223.11(2)  |
| <i>Z</i>  | 2   |
| Radiation type  | Mo <i>K</i> $\alpha$  |
| $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 3.07  |
| Crystal size (mm)   | 0.33 × 0.18 × 0.08  |
| Diffractometer  | SuperNova, Dual, Cu at zero, Atlas  |
| <i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>   | 0.294, 1.000  |
| No. of measured, independent and observed [ <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )] reflections                             | 134213, 20585, 19427  |
| <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0.043   |
| ( <i>sin</i> $\theta$ / $\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 1.003   |
| <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> | 0.018, 0.045, 1.08  |
| No. of reflections  | 19427   |
| No. of parameters   | 452   |
| No. of restraints   | 18  |
| H-atom treatment  | All H-atom parameters refined   |
| $\Delta\rho_{max}$ , $\Delta\rho_{min}$ (e Å <sup>-3</sup> )  | 0.98, -1.40   |



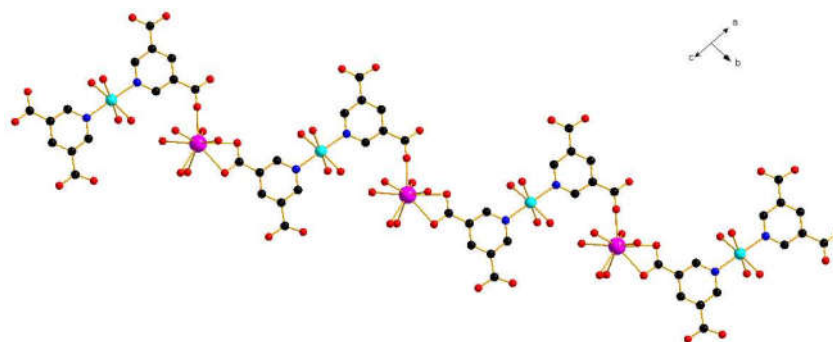
**Figure 4:** The two coordination modes of dinicotinate and oxalate ligands

With these two coordination modes along with coordination water molecules, the metal centers are bridged to form a one-dimensional zigzag dinuclear  $[\text{NdCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_8]$  heterometallic organic chains (Figure 5). These one-dimensional chains are further interlinked by oxalate ligands through bis-chelating coordination mode to form a two-dimensional ladder-like framework (Figure 6).

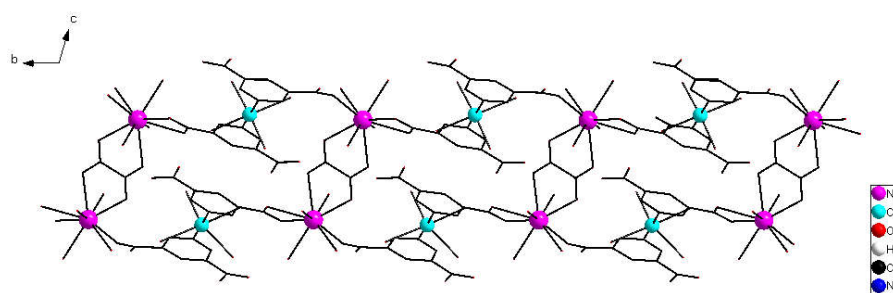
The values of the intrachain distances  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  [13.9438(1) Å] and  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  [13.9438(1) Å] are greater than those of the interchain  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  distances [6.3446(1) Å and 8.8121(1) Å, respectively] the shortest intrachain  $\text{Nd}^{3+}$ - $\text{Cu}^{2+}$  separation is 6.2273(1) Å. Due to the presence of uncoordinated water molecules acting as space-filling particles between the chains, are involved in the three-dimension network formed through hydrogen bonding interactions (see Table VI). Another interesting feature of the

structure of this compound is the presence of  $\pi$ - $\pi^*$  stacking interactions between the aromatic rings of 3,5-pdc<sup>2-</sup> ligands. The centroid-centroid distances within the chains are 3.693 Å and those between two adjacent chains are 3.639 Å (Figure 7). These distances are a slightly larger than the standard face-to-face  $\pi$ - $\pi^*$  interactions between the pyridine rings (3.45 Å), but they are similar to values reported in the literature for structures involving the same organic ligand<sup>[25,27]</sup>. The hydrogen bonds of water molecules assisted by these  $\pi$ - $\pi^*$  stacking interactions ensure the overall cohesion and the stability of the tridimensional network of the polymeric structure.

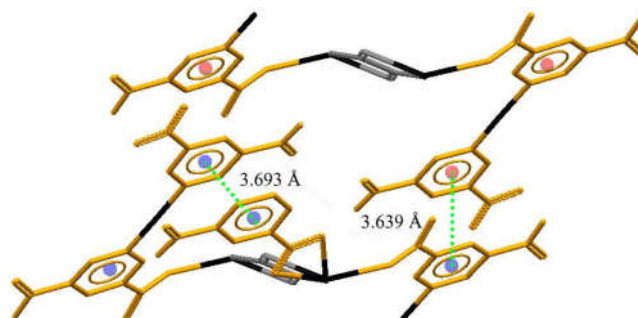
To the best of our knowledge, this compound is the first 3d-4f heterometallic coordination framework based on Neodymium-3,5-pdc-Copper chains and oxalate ligands.



**Figure 5:** Representation of the zigzag dinuclear  $[\text{NdCu}(3,5\text{-pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_8]_\infty$  chain



**Figure 6:** Ladder-like chain  $[\text{Nd}_2\text{Cu}_2(3,5\text{-pdc})_4(\text{H}_2\text{O})_{16}]_\infty$  in the  $(\vec{b}, \vec{c})$  plane



**Figure 7:**  $\pi$ - $\pi^*$  stacking interactions of dinicotinate aromatic rings (all water molecules were hidden for clarity)

The temperature dependence of the magnetic susceptibility for the compound was measured in the temperature range of 1.8-400 K with an applied field of 0-5 T. The plot of  $\chi T$  versus  $T$  for the compound is shown in Figure 8. At room temperature, the product  $\chi T$  is 1.67 emu K mol<sup>-1</sup>. This is smaller than the expected value (2.02 emu K mol<sup>-1</sup>) for one Cu<sup>2+</sup> (0.375 emu K mol<sup>-1</sup>) and one Nd<sup>3+</sup> (~1.64 emu K mol<sup>-1</sup>; S = 3/2, L = 6,4I9/2, J = 9/2, g = 8/11) without any interaction. Then  $\chi T$

decrease almost linearly down to 2K where it is 0.8 emu K mol<sup>-1</sup>. This behavior indicates the existence of antiferromagnetic interaction that may be between the Nd<sup>3+</sup> ions bridged by the oxalate anions. If the Nd<sup>3+</sup> ions are antiferromagnetically coupled we can expect to have at low temperature the value for only one Cu<sup>2+</sup> (0.375 emu K mol<sup>-1</sup>) but the value at 2K is larger. The field dependence of the magnetization is very small.

**Table II.** Selected interatomic distances (Å) and angles in degree(°)

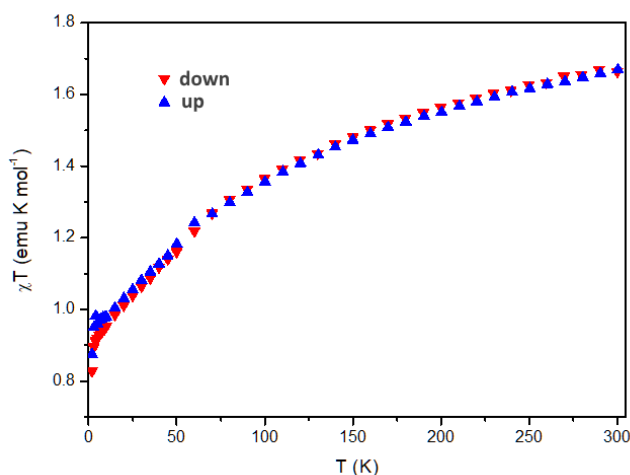
|                         |             |                         |            |
|-------------------------|-------------|-------------------------|------------|
| Nd1—O3                  | 2.3825 (5)  | Nd1—O8W                 | 2.4865 (6) |
| Nd1—O5W                 | 2.4757 (6)  | Cu1—O1W                 | 2.4918 (6) |
| Nd1—O1                  | 2.5233 (5)  | Cu1—O2W                 | 2.2719 (6) |
| Nd1—O6W                 | 2.5324 (6)  | Cu1—O3W                 | 1.9796 (5) |
| Nd1—O2                  | 2.4231 (5)  | Cu1—O4W                 | 1.9946 (6) |
| Nd1—O9 <sup>i</sup>     | 2.5941 (6)  | Cu1—N1                  | 2.0244 (5) |
| Nd1—O10                 | 2.5392 (5)  | Cu1—N2                  | 2.0261 (5) |
| Nd1—O7W                 | 2.4621 (6)  |                         |            |
| O3—Nd1—O5W              | 139.94 (2)  | O2—Nd1—O7W              | 139.93 (2) |
| O3—Nd1—O1               | 133.911 (2) | O2—Nd1—O8W              | 77.09 (2)  |
| O3—Nd1—O6W              | 72.065 (2)  | O10—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 50.745 (1) |
| O3—Nd1—O2               | 83.644 (2)  | O7W—Nd1—O5W             | 83.81 (2)  |
| O3—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 89.698 (2)  | O7W—Nd1—O1              | 137.05 (2) |
| O3—Nd1—O10              | 139.413 (2) | O7W—Nd1—O6W             | 68.40 (2)  |
| O3—Nd1—O7W              | 88.46 (2)   | O7W—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 74.27 (2)  |
| O3—Nd1—O8W              | 69.61 (2)   | O7W—Nd1—O10             | 73.71 (2)  |
| O5W—Nd1—O1              | 67.86 (2)   | O7W—Nd1—O8W             | 135.79 (2) |
| O5W—Nd1—O6W             | 68.54 (2)   | O8W—Nd1—O1              | 70.41 (2)  |
| O5W—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 125.190 (2) | O8W—Nd1—O6W             | 132.53 (2) |
| O5W—Nd1—O10             | 75.161 (2)  | O8W—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 67.96 (2)  |
| O5W—Nd1—O8W             | 137.18 (2)  | O8W—Nd1—O10             | 98.13 (2)  |
| O1—Nd1—O6W              | 123.886 (2) | O4W—Cu1—N1              | 88.39 (2)  |
| O1—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 95.847 (2)  | O4W—Cu1—N2              | 90.80 (2)  |
| O1—Nd1—O10              | 68.349 (2)  | O4W—Cu1—O2W             | 89.26 (3)  |
| O6W—Nd1—O9 <sup>i</sup> | 138.461 (2) | N1—Cu1—N2               | 177.26 (2) |
| O6W—Nd1—O10             | 129.307 (2) | N1—Cu1—O2W              | 92.74 (2)  |
| O2—Nd1—O5W              | 77.64 (2)   | O3W—Cu1—O4W             | 176.17 (2) |
| O2—Nd1—O1               | 65.838 (1)  | O3W—Cu1—N1              | 91.99 (2)  |
| O2—Nd1—O6W              | 71.795 (2)  | O3W—Cu1—N2              | 89.00 (2)  |
| O2—Nd1—O9 <sup>i</sup>  | 144.52 (2)  | O3W—Cu1—O2W             | 86.91 (2)  |
| O2—Nd1—O10              | 132.755 (2) | N2—Cu1—O2W              | 89.86 (2)  |

Symmetry code(s): (i)  $x-1, y-1, z$ .

**Tableau III:** Hydrogen-bond geometry (Å, °)

| $D-H \cdots A$                                  | $D-H$ | $H \cdots A$ | $D \cdots A$ | $D-H \cdots A$ |
|---|-------|--------------|--------------|----------------|
| O3 <i>W</i> —H3 <i>WA</i> ···O1 <sup>ii</sup>   | 0.947 | 1.741        | 2.669        | 165.7 (2)      |
| O2 <i>W</i> —H2 <i>WA</i> ···O8 <sup>ii</sup>   | 0.937 | 1.884        | 2.790        | 162.2 (2)      |
| O3 <i>W</i> —H3 <i>WB</i> ···O8 <sup>ii</sup>   | 0.862 | 1.904        | 2.736        | 162.1 (2)      |
| O9 <i>W</i> —H9 <i>WB</i> ···O9                 | 0.964 | 1.801        | 2.757        | 170.7 (2)      |
| O2 <i>W</i> —H2 <i>WB</i> ···O10 <sup>iii</sup> | 0.960 | 1.777        | 2.733        | 174.2 (2)      |
| O6 <i>W</i> —H6 <i>WA</i> ···O1 <i>W</i>        | 0.960 | 1.990        | 2.928        | 165.4 (2)      |
| O6 <i>W</i> —H6 <i>WB</i> ···O6 <sup>v</sup>    | 0.937 | 1.935        | 2.858        | 168.1 (2)      |
| O1 <i>W</i> —H1 <i>WA</i> ···O4                 | 0.962 | 1.914        | 2.847        | 162.8 (2)      |
| O10 <i>W</i> —H10 <i>A</i> ···O9 <i>W</i>       | 0.958 | 1.840        | 2.768        | 162.4 (2)      |
| O10 <i>W</i> —H10 <i>B</i> ···O4 <sup>ii</sup>  | 0.955 | 1.948        | 2.835        | 153.6 (2)      |
| O5 <i>W</i> —H5 <i>WA</i> ···O9 <sup>v</sup>    | 0.946 | 1.782        | 2.724        | 174.1 (2)      |
| O5 <i>W</i> —H5 <i>WB</i> ···O8 <sup>iii</sup>  | 0.966 | 1.852        | 2.816        | 176.9 (2)      |
| O4 <i>W</i> —H4 <i>WA</i> ···O10 <sup>i</sup>   | 0.945 | 1.813        | 2.742        | 167.2 (2)      |
| O4 <i>W</i> —H4 <i>WB</i> ···O5                 | 0.944 | 1.713        | 2.634        | 164.0 (2)      |
| O1 <i>W</i> —H1 <i>WB</i> ···O5 <sup>v</sup>    | 0.959 | 1.730        | 2.680        | 170.3 (2)      |
| O8 <i>W</i> —H8 <i>WA</i> ···O7 <sup>x</sup>    | 0.937 | 1.830        | 2.760        | 171.4 (2)      |
| O8 <i>W</i> —H8 <i>WB</i> ···O7 <sup>ii</sup>   | 0.935 | 1.829        | 2.759        | 173.4 (2)      |

Symmetrycodes: (i)  $x-1, y-1, z$ ; (ii)  $-x, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $x, y-1, z$ ; (iv)  $-x, -y, -z$ ; (v)  $x-1, y, z$ ; (vi)  $x, y+1, z$ ; (vii)  $-x+1, -y+1, -z$ ; (viii)  $-x, -y+2, -z+1$ ; (ix)  $-x+1, -y+2, -z+1$ .



**Figure 8:** Temperature dependence of the product of the magnetic susceptibility( $\chi T$ ) with temperature.

#### 4. Conclusion

In summary, we have synthesized and characterized a new 3d–4f heterometallic coordination polymer containing mixed 3,5-pdc<sup>2-</sup> and oxalate ligands from slow diffusion in agar-agar gel media. The compound presents a three-dimensional network in which infinite one-dimensional [NdCu(3,5-pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>] chains are interlinked by oxalate ligands to form ladder-like chains compound comprising 3d and 4f metal ions. The  $\pi$ - $\pi$ \* stacking interactions between the aromatic rings contribute significantly to the stabilization of the three-dimensional structure. The magnetic properties of the compound were investigated by variable temperature magnetic susceptibility and suggest that overall antiferromagnetic interactions are present between the Nd<sup>3+</sup> ions bridged by oxalate ligands. The systematic investigation of this complex not only provides examples of 3d–4f heterometallic coordination polymers but also opens up alternative approaches for constructing new functional materials.

#### 5. Supporting information

Full details of the X-ray structure determination of [NdCu(3,5-pdc)<sub>2</sub>(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>].2H<sub>2</sub>O have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center under the depository number CCDC-1871649, and can be obtained free of charge at [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) [or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (internet.) +44-1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk], on request, from the authors and the reference to this publication.

#### 6. Acknowledgment:

The Cultural Action and Co-operation Department (SCAC) of the French embassy in Dakar are gratefully acknowledged for financial support. The Service Commun de Diffraction X, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine/CNRS, is also acknowledged for providing access to crystallographic facilities.

#### 7. References

[1] Ricco R, Pfeiffer C, Sumida K, Sumbly C-J, Falcaro P, Furukawa S. Emerging applications of metal–organic frameworks. *CrystEngComm* (2016) 18(35), 6532–6542.  
 [2] Peng G, Ma L, Liu B, Cai J-B, Deng H. Syntheses, structures and photoluminescence of Ln(III)–Cu(I) coordination polymers based on benzimidazole-5-

carboxylate and oxalate ligands. *InorgChem Commun* (2010) 13(5), 599–602.

[3] Shima T, Luo Y, Stewart T, Bau R, McIntyre GJ, Mason SA. Molecular heterometallic hydride clusters composed of rare-earth and d-transition metals. *Nat Chem* (2011) 3(10), 814–820.

[4] Maity M, Majee MC, Kundu S, Samanta SK, Sañudo EC, Ghosh S. Pentanuclear 3d–4f Heterometal Complexes of M<sup>II</sup><sub>3</sub>Ln<sup>III</sup><sub>2</sub> (M = Ni, Cu, Zn and Ln = Nd, Gd, Tb) Combinations: Syntheses, Structures, Magnetism, and Photoluminescence Properties. *InorgChem*(2015) 54(20), 9715–9726.

[5] Liu G-X, Ren X-M, Xu H, Nishihara S, Huang R-Y. A 3D Gd–Ag coordination polymer constructed from pyridine-3,5-dicarboxylic acid: Synthesis, crystal structure and magnetic properties. *InorgChemCommun* (2009) 12(9), 895–897.

[6] Lin X-M, Ying Y, Chen L, Fang H-C, Zhou Z-Y, Zhan Q-G. 3D pillar-layered 4d–4f heterometallic coordination polymers based on pyridine-3,5-dicarboxylate and oxalate mixed ligands. *InorgChemCommun*(2009) 12(4), 316–320.

[7] Min D, Yoon SS, Jung D-Y, Lee CY, Kim Y, Han WS. One-dimensional copper–pyridinedicarboxylate polymer containing square-planar Cu(II) centers exhibiting antiferromagnetic coupling. *InorganicaChimActa* (2001) 324(1–2), 293–299.

[8] Zhang L-Y, Lu L-P, Zhu M-L, Feng S-S. Self-assembly of lanthanide(III) coordination polymers from a bifunctional 2-(pyridin-2-yl)-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate ligand with the assistance of oxalate: syntheses, structures, luminescence, and magnetic properties. *CrystEngComm*. (2017) 19(14), 1953–1964.

[9] Feng X, Zhao J, Liu B, Wang L, Ng S, Zhang G. A Series of Lanthanide–Organic Frameworks Based on 2-Propyl-1H-imidazole-4,5-dicarboxylate and Oxalate: Syntheses, Structures, Luminescence, and Magnetic Properties. *Cryst Growth Des* (2010) 10(3), 1399–1408.

[10] Xing B, Li H-Y, Zhu Y-Y, Zhao Z, Sun Z-G, Yang D. Two fluorescent lead phosphonates for highly selective sensing of nitroaromatics (NACs), Fe<sup>3+</sup> and MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> ions. *RSC Adv* (2016) 6(111), 110255–110265.

[11] Luo Y, Bernot K, Calvez G, Freslon S, Daiguebonne C, Guillou O. 1,2,4,5-Benzene-tetra-carboxylic acid: a versatile ligand for high dimensional lanthanide-based coordination polymers. *CrystEngComm* (2013) 15(10), 1882.

[12] Daiguebonne C, Deluzet A, Camara M, Boubekeur K, Audebrand N, Géralt Y. Lanthanide-Based Molecular Materials: Gel Medium Induced Polymorphism. *Cryst Growth Des*(2003) 3(6), 1015–1020.

[13] Henisch HK. *Crystals in gels and Liesegang rings: in vitro veritas*. Cambridge [England], Cambridge University Press 1988, 197 p, New York.

[14] Carlucci L, Ciani G, García-Ruiz JM, Moret M, Proserpio DM, Rizzato S. Crystallization Behavior of Coordination Polymers. 1. Kinetic and Thermodynamic Features of 1,3-Bis(4-pyridyl)propane/MCl<sub>2</sub> Systems. *Cryst Growth Des* (2009) 9(12), 5024–5034.



- [15] Díaz-Gallifa P, Fabelo O, Pasán J, Cañadillas-Delgado L, Lloret F, Julve M. Two-Dimensional 3d–4f Heterometallic Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures, and Magnetic Properties of Six New Co(II)–Ln(III) Compounds. *InorgChem* (2014) 53(12), 6299–308.
- [16] Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, (2015)
- [17] Sheldrick GM. SHELX & SHELXTL. *ActaCryst* (2008).
- [18] Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *ActaCryst* (2015) A71, 59–75.
- [19] Macrae C-F, Bruno I-J, Chisholm J-A, Edgington P-R, McCabe P, Pidcock J. *ApplCryst.*(2008) 41, 466–470.
- [20] Brandenburg K, Putz H. *Diamond. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany*1999
- [21] Yi J, Fu Z, Liao S. A new 3-D microporous Ln(III)–Cu(I) framework constructed by pyridine-3,5-dicarboxylate. *J Coord Chem* (2009) 62(14), 2290–8.
- [22] Zhao X-Q, Zhao B, Ma Y, Shi W, Cheng P, Jiang Z-H. Lanthanide(III)–Cobalt(II) Heterometallic Coordination Polymers with Radical Adsorption Properties. *Inorg Chem* (2007) 46(15), 5832–4.
- [23] Gu X, Xue D. CCDC 622069: Experimental Crystal Structure Determination. Cambridge Crystallographic Data Centre (2008)
- [24] Tang Y-Z, Wen H-R, Cao Z, Wang X-W, Huang S, Yu C-L. A novel three dimensional 3d–4f heterometallic coordination framework with 2, 2'-bipyridine-3-carboxylate and oxalate ligands. *Inorg Chem Commun* (2010) 13(8), 924–8.
- [25] Dang D, Gao H, Bai Y, Zhang G. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Properties of One Coordination Polymer of Copper(II) Achieved from Pyridine-3,5-dicarboxylate. *J ChemCrystallogr* (2010) 40(4), 332–6.
- [26] Zhu X-F, Wang N, Xie X-Y, Hou R-B, Zhou D-F, Li Y-F. CCDC 633052: Experimental Crystal Structure Determination. Cambridge Crystallographic Data Centre (2014).
- [27] Lu Y-L, Wu J-Y, Chan M-C, Huang S-M, Lin C-S, Chiu T-W. Influence of Water Content on the Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks Based on Pyridine-3,5-dicarboxylate. *InorgChem* (2006) 45(6), 2430–7.

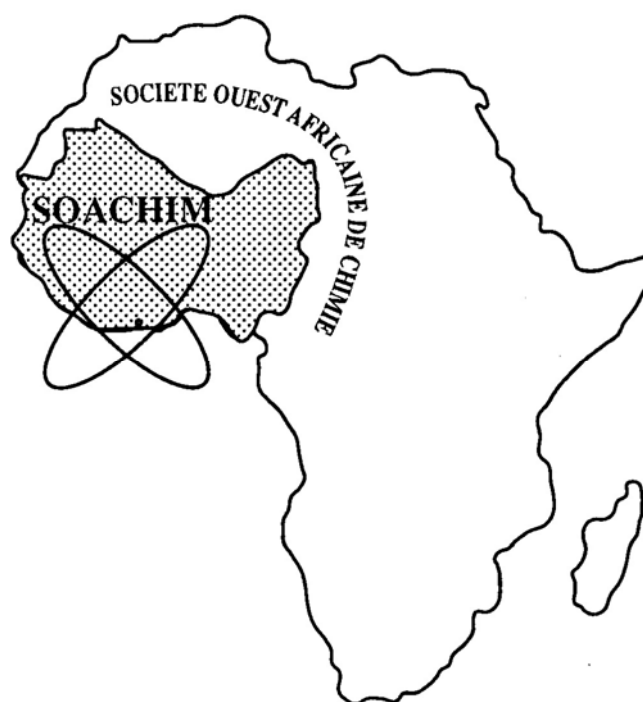
# *Synthèse et caractérisation structurale d'un nouveau polymère de coordination à base du Dy(III) avec les ligands 2,5-pyridinedicarboxylate et oxalate*

**Mamoudou Diallo, Magatte Camara, Nicolas Claiser,  
Albert Manga Badiane, Mohamed Souhassou,  
Claude Lecomte**

## *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie*

*J. Soc. Ouest-Afr. Chim.*(2019), 048 : 26 - 33

24<sup>ème</sup> Année, Décembre 2019



ISSN 0796-6687

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

Site Web: <http://www.soachim.org>



## **Synthèse et caractérisation structurale d'un nouveau polymère de coordination à base du Dy(III) avec les ligands 2,5-pyridinedicarboxylate et oxalate**

**Mamoudou Diallo<sup>†‡</sup>, Magatte Camara<sup>†\*</sup>, Nicolas Claiser<sup>‡</sup>, Albert Manga Badiane<sup>†</sup>, Mohamed Souhassou<sup>‡</sup>, Claude Lecomte<sup>‡</sup>**

<sup>†</sup> LCPM—Groupe "Matériaux Inorganiques : Chimie Douce et Cristallographie", Université Assane Seck de Ziguinchor, BP 523 Ziguinchor, Sénégal

<sup>‡</sup>Laboratoire Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations, CRM2, UMR 7036, Institut Jean Barriol, Université de Lorraine et CNRS, BP70239, F54506 Vandœuvre-lès-Nancy France

**(Reçu le 21/11/2019 – Accepté après corrections le 01/02/ 2020)**

**Résumé :** Un nouveau polymère de coordination homo-métallique  $[\text{Dy}(2,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (avec 2,5-Pdc = 2,5-pyridinedicarboxylate et Oxa = oxalate) a été obtenu par voie hydrothermale et structuralement caractérisé par la diffraction des rayons-X sur monocristal à une température de 100K. Le composé présente une structure bidimensionnelle formé de chaînes en forme de zig-zag par les ligands 2,5-pyridinedicarboxylates. Ces chaînes sont ensuite reliées entre elles par les ligands oxalates pour donner les couches bidimensionnelles stabilisées par les interactions supramoléculaires.

**Mots clés:** Diffraction des rayons-X, Lanthanides, Polymères de coordination, Synthèse hydrothermale, 2,5-pyridinedicarboxylate.

## **Synthesis and structural characterization of a novel coordination polymer base on Dy(III) with pyridine-2,5-dicarboxylate and oxalate ligands**

**Abstract :** Direct reaction of pyridine-2,5-dicarboxylic acid ( $\text{H}_22,5\text{-Pdc}$ ) and oxalic acid ( $\text{H}_2\text{Oxa}$ ) with  $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  under hydrothermal conditions gave a novel 2D coordination polymer,  $[\text{Dy}(2,5\text{-Pdc})(\text{Oxa})_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_2]$  and structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. In this compound, pyridine-2,5-dicarboxylate ligands link  $\text{Dy}^{3+}$  ions to give infinite zig-zag chains which are further bridged by bis-bidentate oxalate ligands to form 2D layers. The pseud-3D network of the polymeric structure is engendered by supramolecular interactions.

**Keywords:** X-ray diffraction, Lanthanides, Coordination polymers, Hydrothermal synthesis, 2,5 pyridinedicarboxylate.

---

\* Auteur de correspondance : [magatte.camara@univ-zig.sn](mailto:magatte.camara@univ-zig.sn)

## 1. Introduction

Les polymères de coordination à base de lanthanides sont très étudiés de nos jours pour leurs propriétés optiques, magnétiques et catalytiques [1-3]. L'élaboration de ces matériaux par la méthode hydrothermale est très réputée et reste encore aujourd'hui la méthode de synthèse la plus utilisée pour la mise au point des polymères de coordination [4-6]. En principe, la conception rationnelle de structures polymériques avec une grande variété de topologies peut être réalisée par une sélection judicieuse de cations métalliques et de ligands organiques. Les pyridinecarboxylates sont d'excellent ligands rigides et hétéro-fonctionnels utilisés pour la construction de structure poreuse de haute dimensionnalité [7,8]. L'acide 2,5-Pyridinedicarboxylique à l'image des autres pyridinedicarboxylates est un ligand multidentate très utilisé pour l'assemblage de nouvelles architectures supramoléculaires avec différents cations métalliques via des modes de coordination flexibles et versatiles [9-11]. Comparé aux autres pyridinedicarboxylates, il semble pouvoir se coordonner facilement aux cations métalliques pour former des structures infinies, car ses groupements carboxylates placés à 180° peuvent conduire à des charpentes ouvertes et plus stables [8]. Il est aussi utilisé en tant que chromophore dans la mise au point des matériaux luminescents puisqu'il représente un bon composé pour l'induction de l'effet d'antenne et le transfert de l'énergie absorbée vers les centres métalliques, améliorant ainsi les propriétés photoluminescentes des matériaux [12]. Malgré le bon nombre de polymères de coordination avec ce ligand, peu de travaux ont été consacrés à la conception et à l'élaboration de nouveaux polymères de coordination utilisant l'oxalate comme coordinant supplémentaire pour améliorer leurs propriétés physiques [13,14]. Ceci nous a conduit à entreprendre la synthèse par voie hydrothermale d'un nouveau polymère de coordination avec le ligand pyridine-2,5-dicarboxylate tout en utilisant l'oxalate comme coordinat supplémentaire. Nous présentons ici la synthèse et la description structurale (100K) d'un polymère de coordination à base du Dy<sup>3+</sup> de formule [Dy(2,5-Pdc)(Oxa)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (avec 2,5-Pdc = 2,5-pyridinedicarboxylate et Oxa = oxalate).

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Produits chimiques

L'acide 2,5-Pyridinedicarboxylique, l'acide oxalique, le chlorure de dysprosium(III) hexahydraté et l'hydroxyde de potassium ont été obtenus

d'Aldrich Chemical Co. Tous les produits ont été utilisés sans purification supplémentaire.

### 2.2. Synthèse du composé

Une mise en présence directe de deux solutions aqueuses de 2,5 ml d'acide oxalique (0,015 g, 0,166 mmol) et 2,5 mL de DyCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,025 g, 0,138 mmol) a conduit à une solution de couleur vert clair. L'acide pyridine-2,5-dicarboxylique (0,019 g, 0,111 mmol) est dissous dans 1 mL d'eau et 0,7 mL de NaOH (1 mol.L<sup>-1</sup>) et est ajouté à la solution de départ sous agitation. La solution finale est scellée dans un autoclave en Téflon et chauffée à 150°C pendant 6 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est filtré et les cristaux obtenus sont lavés avec la solution mère et séchés à l'air.

### 2.3. Étude cristallographique et détermination structurale

Le monocristal choisi pour l'étude structurale se présente sous la forme d'un prisme régulier de dimension 0,28 × 0,25 × 0,14 mm. Les intensités des réflexions ont été mesurées à une température de 100 K à l'aide d'un diffractomètre SuperNova, Dual, Atlas de Rigaku équipé d'un détecteur de type KM4CCD/SAPPHIRE (radiation Mo K $\alpha$ , monochromateur à lame de graphite,  $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). L'angle maximum de mesure était :  $\theta = 53,90^\circ$ . Seules ont été retenues les réflexions dont l'intensité satisfait au test  $I > 2\sigma I$ . Les 13148 réflexions indépendantes sélectionnées ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation à l'aide des programmes inclus dans le logiciel *CrysAlis PRO* [15]. Le phénomène d'absorption a été corrigé en utilisant une intégration Gaussienne basée sur la morphologie du cristal (coefficient d'absorption  $\mu = 6,99 \text{ mm}^{-1}$ ). La structure a été résolue et affinée respectivement par les méthodes de l'espace dual (*intrinsic phasing*, programme SHELXT) et des *moindres carrées* (programme SHELXTL) [16] incluses dans Olex2 [17]. Après plusieurs cycles d'affinement les facteurs résiduels non pondéré *RI* et pondéré *wR2* se sont stabilisés respectivement à des faibles valeurs (0,021 et 0,052). Les atomes d'hydrogène « organiques » ont été placés aux positions calculées et affinées en mode « riding » avec une distance carbone hydrogène égale à 0,95 Å et des facteurs d'agitation thermiques égaux à ceux des atomes de carbones auxquels ils sont associés affectés du coefficient 1,2 ( $U_{iso}(H) = 1,2U_{eq}(C)$ ). Quant aux atomes d'hydrogène des molécules d'eau ils ont été repérés dans les cartes de différence de Fourier et affinés isotropiquement. Le pic résiduel le

plus intense à une valeur égale à 3,81 e.Å<sup>-3</sup> et se trouve près de l'atome de dysprosium. Les représentations cristallographiques ont été réalisées à l'aide des programmes *Mercury* [18] et *Diamond* [19]. L'ensemble des caractéristiques cristallographiques

du composé sont résumées dans le **Tableau I**. Programmes informatiques utilisés : *CrysAlis PRO* 1.171.38.46 (Rigaku OD, 2015), *ShelXT* (Sheldrick, 2015), *SHELXL* (Sheldrick, 2015), *Olex2* (Dolomanov *et al.*, 2009).

**Tableau I:** Données cristallographiques et conditions d'enregistrements

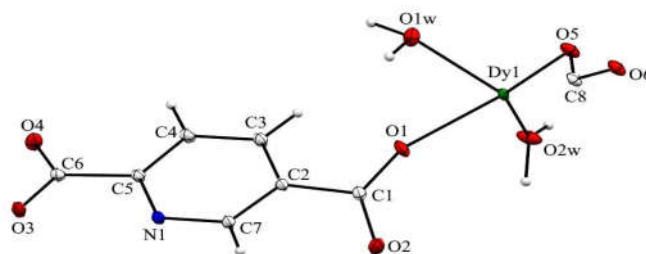
| <b>1-Données cristallographiques</b>   |  |
|--|--|
| Formule chimique   | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> DyNO <sub>8</sub>              |
| Masse moléculaire (g.mol <sup>-1</sup> )   | 407,65   |
| Système cristallin   | Triclinique  |
| Groupe spatial   | <i>P</i> $\bar{1}$   |
| <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)   | 7,4384 (1); 8,4391 (1); 9,4554 (1)                           |
| $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ (°)  | 77,959 (1); 76,536 (1); 70,046 (1)                           |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 537,14 (1)   |
| <i>Z</i>   | 2  |
| $\rho_{calc}$ (g/cm <sup>3</sup> )   | 2,520  |
| Coefficient d'absorption $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )   | 6,99   |
| Morphologie  | Prisme   |
| Dimension (mm)   | 0,28 × 0,25 × 0,14   |
| <b>2-Conditions d'enregistrement</b>   |  |
| Diffractomètre   | SuperNova, Dual, Atlas                                       |
| Radiation  | Mo <i>K</i> $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073 Å)                |
| Température (K)  | 100  |
| Distance cristal-détecteur (mm)  | 53,07  |
| Temps d'exposition (sec/°)   | 18 et 20   |
| Mode de balayage   | Omega scan   |
| Angle de Bragg maximum (°)   | 53,907   |
| Facteurs de transmission <i>T</i> <sub>min</sub> / <i>T</i> <sub>max</sub>   | 0,257; 0,924   |
| ( $\sin\theta/\lambda$ ) <sub>max</sub> (Å <sup>-1</sup> )   | 1,137  |
| Correction d'absorption  | Intégration Gaussienne                                       |
| Nombre de réflexions enregistrées  | 74639  |
| Nombre de réflexions indépendantes   | 13148  |
| Facteur d'accord interne <i>R</i> <sub>int</sub>   | 0,042  |
| <b>3-Conditions d'affinement</b>   |  |
| Facteurs de reliabilité <i>RI</i> [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )], <i>wR2</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ), <i>S</i> | 0,021; 0,052; 1,07   |
| Nombre de réflexions   | 13148  |
| Nombre de réflexions utilisées   | 12746 [ <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> )] |
| Nombre de variables affinées   | 191  |
| Densités résiduelles maximale et minimale Δρ <sub>max</sub> , Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )                                     | 3,81; -4,44  |

### 3. Résultats et Discussion

Le composé cristallise dans le système triclinique groupe d'espace  $P\bar{1}$  avec les paramètres de maille :  $a = 7,4384$  (1);  $b = 8,4391$  (1);  $c = 9,4554$  (1);  $\alpha = 77,959$  (1)°;  $\beta = 76,536$  (1)°;  $\gamma = 70,046$  (1)° et  $Z = 2$ . La représentation de l'unité asymétrique du complexe montre (Figure 1) qu'elle est constituée d'un atome de Dy, d'un ligand 2,5-pyridinedicarboxylate, d'une moitié d'oxalate et de deux molécules d'eau de coordination. L'ion  $Dy^{3+}$  est hexacoordiné par un atome d'azote ( $N1^{ii}$ ) provenant du ligand pyridinedicarboxylate, trois atomes d'oxygène ( $O1$ ,  $O2^{iii}$ ,  $O3^{ii}$ ) provenant du même ligand, deux atomes d'oxygène ( $O5$ ,  $O6^i$ ) provenant de l'oxalate et enfin deux atomes

d'oxygène ( $O1w$ ,  $O2w$ ) provenant des molécules d'eau de coordination.

Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un antiprisme carré distordu (Figure 2) à cause de la coordinance élevée et constituée par des oxygènes de ligands différents présentant plusieurs modes de coordination. Ces deux plans carrés (carré haut :  $O1$ ,  $O2^{iii}$ ,  $O6^i$  et  $O2w$ ; carré bas :  $O3^{ii}$ ,  $O5$ ,  $N1^{ii}$  et  $O1w$ ) forment un angle dièdre de 7,6°. La distance  $Dy-N$  est égale à 2,512 (7) Å alors que les contacts  $Dy-O$  sont compris entre 2.279 (7) et 2.406 (8) Å (Tableau II) et sont comparables à celles observées dans les structures des composés analogues rapportées dans la littérature. Les angles  $O-Dy-O$  sont compris entre 67,82 (2) et 144,45 (5)° et les angles  $O-Dy-N$  sont eux compris entre 65,24 (2) et 142,95 (3)° (Tableau III).



**Figure 1:** Représentation de l'unité asymétrique, les ellipsoïdes thermiques sont représentés à 50% de probabilité (programme Mercury).

**Tableau II :** Distances interatomiques (Å) autour du  $Dy^{3+}$

|                     |           |                       |           |
|---------------------|-----------|-----------------------|-----------|
| Dy1—O5              | 2,380 (7) | Dy1—O3 <sup>ii</sup>  | 2,333 (7) |
| Dy1—O6 <sup>i</sup> | 2,429 (7) | Dy1—O2w               | 2,367 (8) |
| Dy1—O1w             | 2,406 (8) | Dy1—O2 <sup>iii</sup> | 2,319 (7) |
| Dy1—O1              | 2,279 (7) | Dy1—N1 <sup>ii</sup>  | 2,512 (7) |

Codes de symétrie: (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x-1, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

**Tableau III :** Angles de liaison sélectionnés (°) avec leur déviation standard

|                                       |            |   |            |
|---------------------------------------|------------|---|------------|
| O5—Dy1—O6 <sup>i</sup>                | 67,82 (2)  | O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O1w               | 72,23 (3)  |
| O5—Dy1—O1w                            | 77,45 (3)  | O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O2w               | 78,43 (3)  |
| O1w—Dy1—O6 <sup>i</sup>               | 72,16 (3)  | O2w—Dy1—O5                              | 137,38 (3) |
| O1—Dy1—O5                             | 144,45 (3) | O2w—Dy1—O6 <sup>i</sup>                 | 128,84 (3) |
| O1—Dy1—O6 <sup>i</sup>                | 79,84 (3)  | O2w—Dy1—O1w                             | 141,53 (3) |
| O1—Dy1—O1w                            | 78,98 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O5               | 77,00 (3)  |
| O1—Dy1—O3 <sup>ii</sup>               | 86,87 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O6 <sup>i</sup>  | 74,22 (3)  |
| O1—Dy1—O2w                            | 75,04 (3)  | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O1w              | 143,47 (3) |
| O1—Dy1—O2 <sup>iii</sup>              | 108,71 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O3 <sup>ii</sup> | 141,97 (3) |
| O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O5              | 110,47 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—O2w              | 72,89 (3)  |
| O3 <sup>ii</sup> —Dy1—O6 <sup>i</sup> | 143,73 (3) | O1—Dy1—N1 <sup>i</sup>                  | 142,95 (3) |
| O5—Dy1—N1 <sup>i</sup>                | 71,50 (2)  | O3 <sup>i</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup>    | 65,24 (2)  |
| O6 <sup>ii</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup> | 136,95 (2) | O2w—Dy1—N1 <sup>i</sup>                 | 75,77 (3)  |
| O1w—Dy1—N1 <sup>i</sup>               | 112,13 (3) | O2 <sup>iii</sup> —Dy1—N1 <sup>i</sup>  | 83,64 (3)  |

Codes de symétrie: (i)  $-x, -y+1, -z+2$ ; (ii)  $x-1, y+1, z$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+2$ .

Dans la structure de ce composé le ligand 2,5-pyridinedicarboxylate (2,5-Pdc<sup>2-</sup>) adopte un seul mode de coordination (Figure 3), bidentate pontant de manière *cis-trans* à travers un groupement carboxylate ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) et chélatant par la formation avec le métal d'un cycle à 5 via l'oxygène O3<sup>ii</sup> de l'autre groupement carboxylate et l'azote pyridinique N1<sup>ii</sup> ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ ). L'oxalate C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> quant à lui adopte son mode de coordination habituel  $\mu$ -4 *bis-bidentate pontant-chélatant* ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ ) - ( $\eta^1-\eta^1-\mu_1$ )- $\mu_2$ . Le groupement carboxylate bidentate pontant ( $\eta^1-\eta^1-\mu_2$ ) sort plus du plan du noyau pyridinique car il coordine deux centres métalliques et a une coordination plus élevée que le second groupement carboxylate ( $\eta^0-\eta^1-\mu_1$ ) qui est contraint par l'azote pyridinique à rester dans le plan du noyau. Par conséquent, ils forment un angle dièdre important :  $\tau = 32.8^\circ$  (Figure 4).

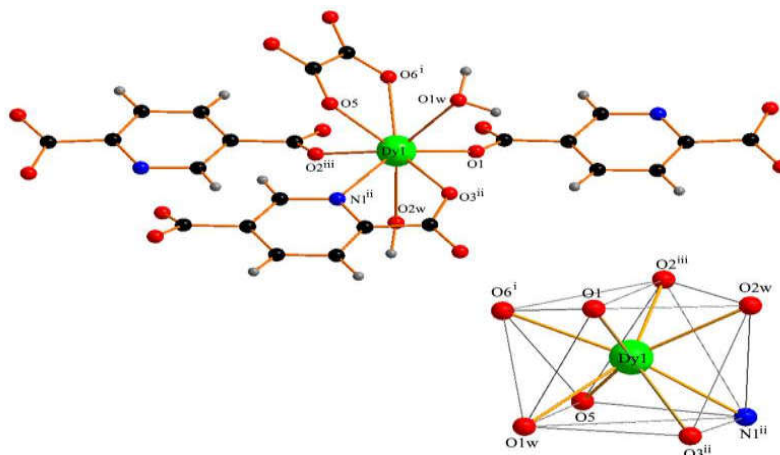
La structure cristalline peut être décrite sur la base de chaînes infinies [Dy<sub>2</sub>(2,5-Pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub> sensiblement parallèles au plan (010) et se développant suivant l'axe  $\vec{a}$  (Fig.5). Ces chaînes sont à leurs tours interconnectées par l'oxalate pour donner des couches bidimensionnelles dans le plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ).

Lorsqu'il est utilisé comme co-ligand dans la construction de polymères de coordination, l'oxalate

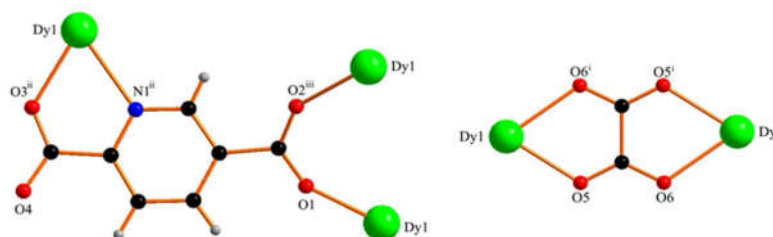
se présente souvent comme un ligand interconnecteur reliant les chaînes et les couches entre elles pour donner la structure tridimensionnelle finale. Il est rencontré, en particulier, dans le composé mixte *4f-3d* à base du Nd<sup>3+</sup> et Cu<sup>2+</sup> avec le ligand isonicotinate [20], le composé mixte *4f-4d* à base du La<sup>3+</sup> et Ag<sup>+</sup> toujours avec l'isonicotinate [21] comme ligand de base et le composé de cadmium avec l'imidazole [22].

Ces couches sont ensuite stabilisées par un réseau de liaisons O—H...O intra-couches fortes impliquant les molécules d'eau de coordination (O1w et O2w) et les atomes d'oxygène des groupements carboxylates du ligand 2,5-Pdc<sup>2-</sup> (O3, O4) et du ligand oxalate (O6). Les distances entre l'atome donneur D, l'atome d'hydrogène et l'accepteur A ainsi que les angles D—H...A sont rassemblés dans le Tableau IV. Le réseau est également stabilisé par des faibles interactions aromatiques ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*) avec un motif en face à face (« offset »).

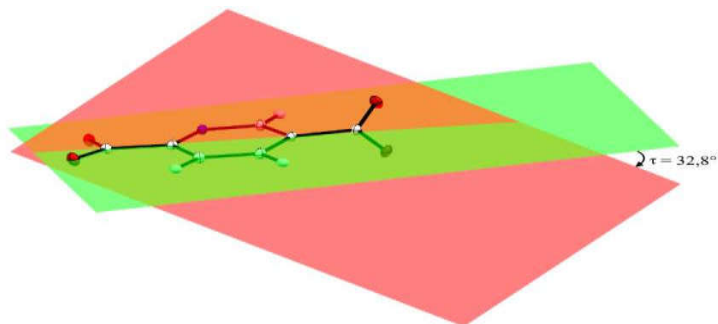
La distance centroïde-centroïde Cg(I)—Cg(J) vaut 3.98 Å (Figure 7). L'architecture tridimensionnelle finale de la structure étant engendrée par des couches 2D avec des interactions supramoléculaires, ce composé peut être décrit comme un polymère de coordination bidimensionnel.



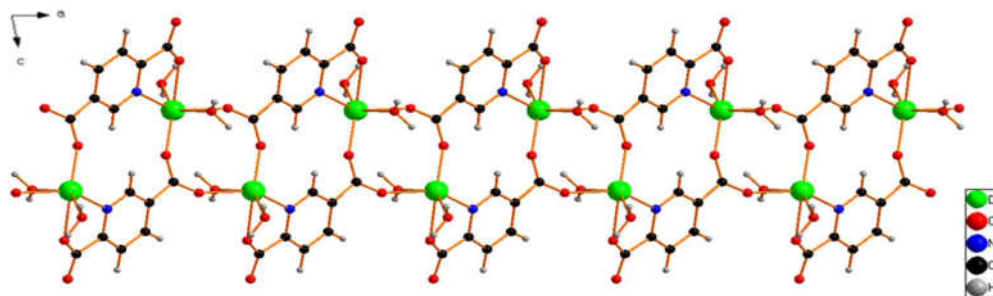
**Figure 2 :** Environnement et polyèdre de coordination de Dy<sup>3+</sup>



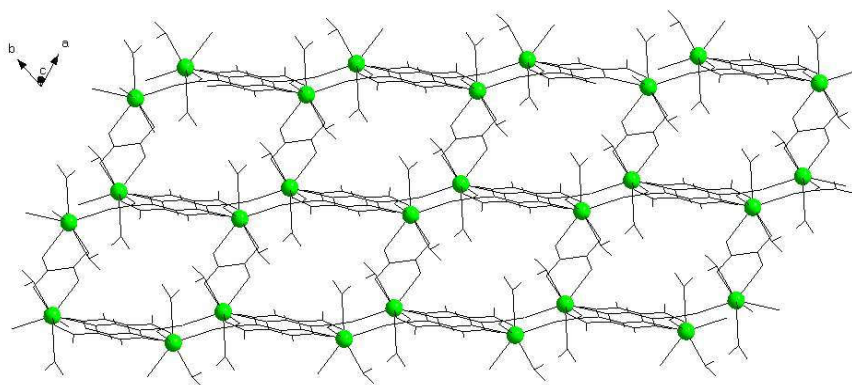
**Figure 3:** Modes de coordination des ligands 2,5-Pdc<sup>2-</sup> et C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>



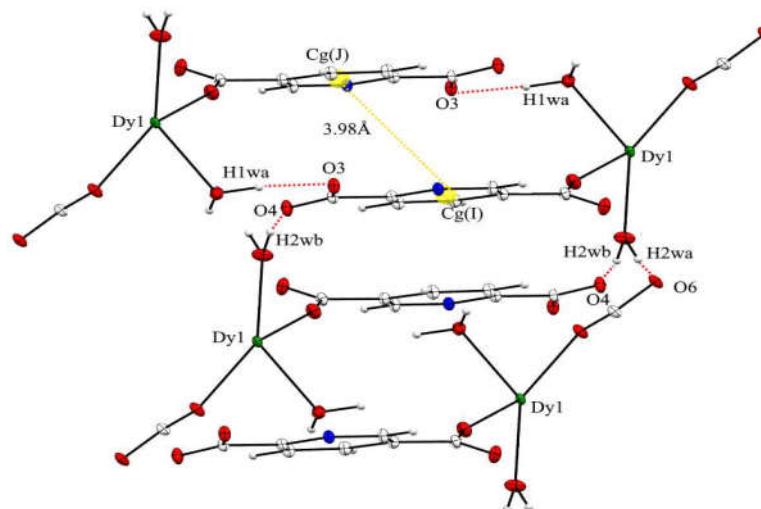
**Figure 4:** Angle dièdre ente les groupements carboxylates de 2,5-Pdc<sup>2-</sup>



**Figure 5:** Projection, sur le plan (010), d'une chaîne infinie [Dy<sub>2</sub>(2,5-Pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>



**Figure 6 :** Projection, sur le plan ( $\vec{a}, \vec{b}$ ) une couche 2D construite par les ligands oxalates et 3 chaînes [Dy<sub>2</sub>(2,5-Pdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>∞</sub>.



**Figure 7 :** Représentation des interactions  $\pi$ - $\pi$  dans le composé



**Tableau IV** : Distances et angles caractérisant les liaisons hydrogène

| $D-H\cdots A$             | $D-H$ (Å) | $H\cdots A$ (Å) | $D\cdots A$ (Å) | $D-H\cdots A$ (°) |
|---------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|
| $O1w^i-H1wA\cdots O3$     | 0,97 (3)  | 1,79 (3)        | 2,7164 (11)     | 158 (3)           |
| $O1w^i-H1wA\cdots O4$     | 0,97 (3)  | 2,58 (4)        | 2,9205 (12)     | 101 (2)           |
| $O2w^{ii}-H2wA\cdots O6$  | 0,97 (3)  | 1,87 (3)        | 2,7969 (12)     | 160 (4)           |
| $O2w^{iii}-H2wB\cdots O4$ | 0,96 (2)  | 1,74 (2)        | 2,6691 (12)     | 162 (3)           |
| $O1w^i-H1wB\cdots O4$     | 0,97 (3)  | 2,37 (3)        | 2,9205 (12)     | 116 (3)           |

Codes de symétrie: (i)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (ii)  $x+1, y, z$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

#### 4. Conclusion

En résumé, nous avons décrit la formation d'un nouveau polymère de coordination à base du dysprosium avec le 2,5-pyridinedicarboxylate et l'oxalate en utilisant la synthèse hydrothermale. Le composé obtenu présente une structure bidimensionnelle dans laquelle des chaînes infinies sont interconnectées par des ligands oxalates pour former des couches bidimensionnelles. Ces couches sont à leur tours liées entre elles par les molécules d'eau et les interactions  $\pi-\pi$  pour donner la structure polymérique finale.

#### 5. Remerciements

Nous remercions le Laboratoire CRM2 de Nancy (France) pour avoir mis à notre disposition le plateau technique du Service Commun de Diffraction X pour la caractérisation structurale. La Coopération française (Service Culturel d'Action et de Coopération de l'ambassade de France à Dakar) est aussi remerciée pour son soutien financier.

#### 6. Informations Complémentaires

Tous les détails sur la détermination structurale du composé  $[NdCu(3,5-pdc)_2(Oxa)_{0,5}(H_2O)_8].2H_2O$  ont été déposés auprès du Cambridge Crystallographic Data Center sous le numéro de dépôt CCDC- 1967327, et peuvent être obtenus gratuitement sur [www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html](http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html) [ou auprès du Cambridge Crystallographic Data Center, 12, Union Road, Cambridge CB2 IEZ, UK; fax: (international) + 44-1223 / 336-033; E-mail: [deposit@ccdc.cam.ac.uk](mailto:deposit@ccdc.cam.ac.uk)], sur demande, des auteurs et la référence à cette publication.

#### 7. Bibliographie

[1]. Lin X-M, Zhou X-X, Fang H-C, Zeng R-H, Xiao X, Cai Y-P, Syntheses and characterization of three lanthanide(III) complexes containing pyridine-3,5-

dicarboxylic acid and oxalic acid ligands. *Journal of Coordination Chemistry* (2009) 62(17), 2796-2803.

[2]. Wang X-W, Li X, Chen J-Z, Zheng G, Hong H-L, Novel (3,4)- and (4,5)-Connected Lanthanide Metal–Organic Frameworks. *Eur J Inorg Chem* (2008)1, 98-105.

[3]. Liu Y-T, Du Y-Q, Wu X, et al, A series of lanthanide complexes based on pyridine-3,5-dicarboxylate and succinate ligands: syntheses, structures and properties. *CrystEngComm* (2014)16, 6797-6802..

[4]. Cancino P, Santibañez L, Fuentealba P, Olea C, Vega A, Spodine E, Heterometallic  $Cu^{II}/Ln^{III}$  polymers active in the catalytic aerobic oxidation of cycloalkenes under solvent-free conditions. *Dalton Transactions* (2018)47, 13360-13367.

[5]. Liu X-W, Guo R, Liu H, et al, Two series of novel 3D potentially porous heterometallic Cu–Ln coordination frameworks assembled by 3,4-pyridinedicarboxylic acid with different topologies and channels: syntheses, structures, luminescence and magnetic properties. *RSC Advances* (2015)5, 15059-15068.

[6]. Sun Y, Zhou H-C, Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks. *Science and Technology of Advanced Materials* (2015)16, 054202.

[7]. Lin J, Cui Y, Ke C, et al, Isostructural lanthanide metal-organic frameworks comprised of left-handed helical chains: Synthesis, structure and luminescent properties. *Inorganic Chemistry Communications* (2018)90, 69-72.

[8]. Wang C-G, Xing Y-H, Li Z-P, et al, A Series of Three-Dimensional Lanthanide-Rigid-Flexible Frameworks: Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of Coordination Polymers with 2,5-Pyridine Dicarboxylic Acid and Adipic Acid. *Crystal Growth & Design* (2009)9(3), 1525-1530.

[9]. He R, Liang Q, Song H-H, Wei Z, A series of three-dimensional 3d–4f heterometallic coordination frameworks based on pyridinedicarboxylic acid. *Structural Chemistry* (2010) 21(5), 923-929.

[10]. Wang Z, Xing YH, Wang CG, Zeng XQ, Ge MF, Niu SY, Synthesis and X-ray crystal structures of a series of 3d–4f lanthanide complexes: lanthanide(III)–copper(II) coordination polymers with 2,5-pyridinedicarboxylic acid ligand. *Transition Metal Chemistry* (2009)34(6), 655-661.

[11]. Lush SF, Shen FM. Poly[[octaaquatetrakis( $\mu_3$ -pyridine-2,5 dicarboxylato)copper(II)diytterbium(III)] monohydrate]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online* (2011)67(5), m615-m616.

[12]. Soares-Santos PCR, Cunha-Silva L, Paz FAA, et al, Photoluminescent 3D Lanthanide–Organic

Frameworks with 2,5-Pyridinedicarboxylic and 1,4-Phenylenediacetic Acids. *Crystal Growth & Design* (2008) 8(7), 2505-2516.

[13]. Wang N, Yue S, Wu H, Li Z, Li X, Liu Y, Hydrothermal synthesis, crystal structure and magnetic characterization of two 4f–3d heterometallic coordination polymers. *Inorganica Chimica Acta* (2010) 363(5), 1008-1012.

[14]. Du G, Kan X. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of two 3d–4f heterometallic coordination polymers. *Polyhedron* (2011) 30(18), 3197-3201 .

[15]. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlis PRO. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England (2015).

[16]. Sheldrick GM. SHELX 1& SHELXTL. *Acta Cryst.* (2008)A64, 112-122.

[17]. Dolomanov OV, Bourhis LJ, Gildea RJ, Howard JAK, Puschmann H. *OLEX2*, a complete structure solution, refinement and analysis program. *J Appl Crystallogr* (2009) 42(2), 339-341.

[18]. Macrae CF, Bruno IJ, Chisholm JA, et al, Mercury CSD 2.0 - New Features for the Visualization and Investigation of Crystal Structures. *J Appl Cryst* (2008)41, 466-470.

[19]. Klaus B. Diamond. Germany (2004) (Crystal Impact GbR,CRYSTAL IMPACT).

[20]. Gu X, Xue D, Incorporating Metal Clusters into Three-Dimensional Ln(III)–Cu(I) Coordination Frameworks through Linear Ligands. *Crystal Growth & Design* (2007)7(9), 1726-1732.

[21]. Li Z-Y, Dai J-W, Yue S-T, Liu Y-L, Novel three-dimensional Ln–Ag 4d–4f heteropentametallic helix-based microporous metal–organic framework with unprecedented (3,4,5,6)-connected topology constructed from isonicotinate ligand. *CrystEngComm* (2010) 12, 2014-2017.

[22]. Rao CNR, Natarajan S, Vaidhyanathan R, Metal Carboxylates with Open Architectures. *Angew Chem Int Ed.* (2004), 43(12), 1466-149





## Synthesis and crystal structure of a new coordination polymer based on lanthanum and 1,4-phenylenediacetate ligands

Magatte Camara, Insa Badiane, Mamoudou Diallo, Carole Daiguebonne and Olivier Guillou

Acta Cryst. (2019). E75, 378–382



IUCr Journals

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.





# Synthesis and crystal structure of a new coordination polymer based on lanthanum and 1,4-phenylenediacetate ligands

Magatte Camara,<sup>a\*</sup> Insa Badiane,<sup>a</sup> Mamoudou Diallo,<sup>a</sup> Carole Daguebonne<sup>b</sup> and Olivier Guillou<sup>b</sup>

Received 6 February 2019  
Accepted 15 February 2019

<sup>a</sup>Université Assane Seck de Ziguinchor, LCPM-Groupe Matériaux Inorganiques Chimie Douce et Cristallographie, BP 523 Ziguinchor, Senegal, and <sup>b</sup>Université de Rennes, INSA Rennes, CNRS UMR 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, F-35708 Rennes, France. \*Correspondence e-mail: magatte.camara@univ-zig.sn

Edited by A. Van der Lee, Université de Montpellier II, France

**Keywords:** lanthanum ion; coordination polymer; crystal structure.

**CCDC reference:** 1875083

**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

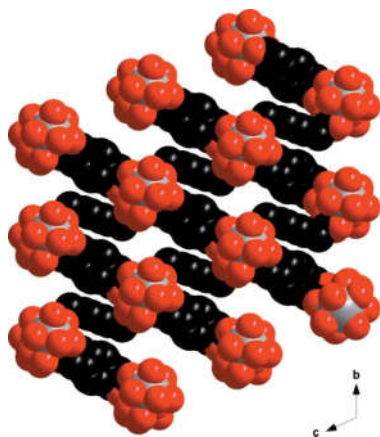
Reaction in gel between the sodium salt of 1,4-phenylenediacetic acid ( $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{H}_8\text{-Na}_2p\text{-pda}$ ) and lanthanum chloride yields single crystals of the three-dimensional coordination polymer poly[[tetraaquatris( $\mu$ -1,4-phenylenediacetato)dilanthanum(III)] octahydrate],  $\{[\text{La}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ . The  $\text{La}^{\text{III}}$  coordination polyhedron can be described as a slightly distorted monocapped square antiprism. One of the two  $p\text{-pda}^{2-}$  ligands is bound to four  $\text{La}^{\text{III}}$  ions and the other to two  $\text{La}^{\text{III}}$  ions. Each  $\text{La}^{\text{III}}$  atom is coordinated by five ligands, thereby generating a metal–organic framework with potential porosity properties.

## 1. Chemical context

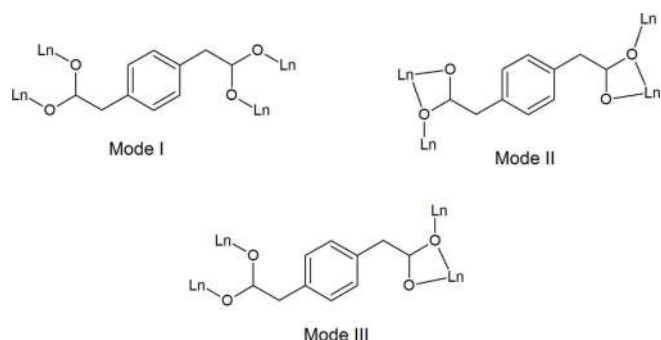
In recent years, one of the most important fields of research in coordination chemistry and crystal engineering has been the design of metal–organic frameworks (MOFs), because of their intriguing network topologies and possible applications in gas storage (Eddaoudi *et al.*, 2002; Reneike *et al.*, 1999; Luo *et al.*, 2011*a,b*; Kustaryono *et al.*, 2010), catalysis (Lee *et al.*, 2009), separation (Hamon *et al.*, 2009), luminescence (Cui *et al.*, 2012; Daguebonne *et al.*, 2008; Binnemans, 2009;) and molecular magnetism (Calvez *et al.*, 2008; Sessoli *et al.*, 2009). Our group has been involved in this field for more than a decade (Freslon *et al.*, 2014; Fan *et al.*, 2014; Luo *et al.*, 2011*a,b*; Badiane *et al.*, 2017*a,b*). The search for new ligands that can lead to new structural networks and/or new physical properties is a continuous concern (Qiu *et al.*, 2007; Fan *et al.*, 2015).

For the synthesis of MOFs, usually two complementary molecular precursors, a cation with vacant coordination sites and a bridging anion, are used to form the coordination polymer. This procedure offers the prospect of rationally designing extended solids with interesting properties. Most of the organic ligands used in MOF chemistry are rigid aromatic carboxylates (Luo *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2009). Compared to the rigid ligands, using flexible ligands such as 1,2- (Xin *et al.*, 2011), 1,3- (Wang *et al.*, 2012) or 1,4-phenylenediacetate (Fabelo *et al.*, 2009*a,b*) to construct coordination polymers seems to be more difficult, and developing synthetic methodologies is still a challenge. However, flexibility of the ligand can promote structural and functional diversity.

Numerous coordination polymers have been reported so far that involve *d*-block metal ions such as  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Singh & Barua, 2009; Fabelo *et al.*, 2009*a,b*; Chen *et al.*, 2010*a,b,c*),  $\text{Zn}^{\text{II}}$  (Singh



OPEN ACCESS

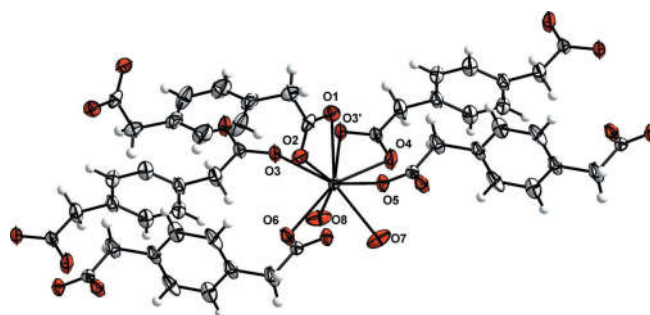
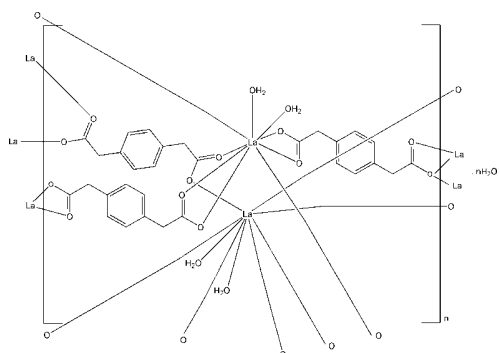


**Figure 1**  
Bonding modes in lanthanide-containing coordination polymers with 1,4-phenylenediacetate ligands ( $p\text{-pda}^{2-}$ ) reported in the literature to date.

& Barua, 2009),  $\text{Cd}^{\text{II}}$  (Chen *et al.*, 2010*a,b,c*; Singh & Barua, 2009; Li *et al.*, 2009),  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Singh & Barua, 2009; Chen *et al.*, 2010*a,b,c*),  $\text{Co}^{\text{II}}$  (Fabelo *et al.*, 2009*a,b*; Chen *et al.*, 2010*a,b,c*; Uebler & LaDuca, 2012; Li *et al.*, 2009) and  $\text{Ni}^{\text{II}}$  (Chen *et al.*, 2010*a,b,c*; Uebler & LaDuca, 2012; Li *et al.*, 2009). Lanthanide(III) ions have higher and variable coordination numbers (generally between 7 and 12) and incorporate in addition, apart from the main ligands, ancillary ligands such as water molecules into the lanthanide coordination sphere. A large number of studies have been reported on lanthanide coordination polymers based on 1,4-phenylenediacetic acid (Singh & Barua, 2009; Fabelo *et al.*, 2009*a,b*; Chen *et al.*, 2010*a,b,c*; Uebler & LaDuca, 2012; Li *et al.*, 2009; Rusinek *et al.*, 2013) as well as on other isomers of this acid such as 1,2- (Badiane *et al.*, 2017*a,b*; Xin *et al.*, 2011) and 1,3-phenylenediacetic acid (Wang *et al.*, 2012), and most of them tend to make porous materials through solvothermal synthesis.

Isomers of phenylenediacetic acid are flexible ligands and can therefore adopt different conformations in the crystal structure. 1,4-Phenylenediacetic acid is used as a readily available ligand that can coordinate two or more metal ions in bridging-mode, forming extended molecular networks (Pan *et al.*, 2003; Chen *et al.*, 2010*a,b,c*). The different coordination modes (Chen *et al.*, 2010*a,b,c*; Rusinek *et al.*, 2013; Ren *et al.*, 2011; Pan *et al.*, 2003; Singha *et al.*, 2014; Singha *et al.*, 2015) of the ligand with lanthanide ions that have been reported to date are shown in Fig. 1.

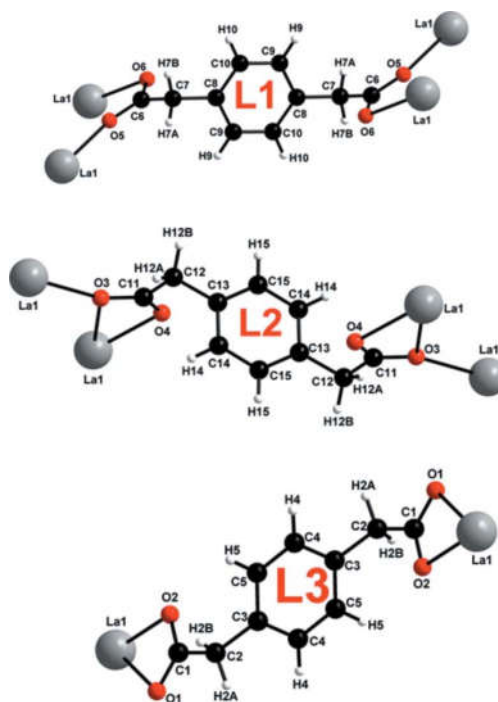
In this paper we report the synthesis and the crystal structure of a new coordination polymer with chemical formula  $[\text{La}_2(p\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$ .



**Figure 2**  
Coordination environment of  $\text{La}^{3+}$  in  $[\text{La}_2(p\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$ . Symmetry code: ( $'$ )  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ . Hydrogen atoms of the water molecules have been omitted for clarity.

## 2. Structural commentary

The crystallographically independent  $\text{La}^{3+}$  ion is nona-coordinated by seven oxygen atoms (O1, O2, O3, O4, O5, O6, O3') from five  $p\text{-pda}^{2-}$  ligands and two oxygen atoms (O8 and O7) from the coordinating water molecules (Fig. 2). The coordination polyhedron can be described as a monocapped distorted square antiprism with atom O3' capping the polyhedron [symmetry code: ( $'$ )  $2 - x, 1 - y, 1 - z$ ]. The two square sides of the antiprism are formed by atoms O7, O6, O2, O5 and O8, O3, O1, O4, respectively. The dihedral angle between the two faces is  $5.21(9)^\circ$ . There are three independent ligands: **L1**, **L2** and **L3** (Fig. 3). The twisted ligand **L3** exhibits a coordination mode that has never previously been



**Figure 3**  
Coordination modes of ligand **L1** ( $\mu\text{-4}$  bis-bidentate mode:  $(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\mu_2)$ - $(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\mu_2)\text{-}\mu_4$ ), **L2** ( $\mu\text{-4}$  bis-tridentate bridging and chelating mode:  $(\eta^2\text{-}\eta^1\text{-}\mu_2)$ - $(\eta^2\text{-}\eta^1\text{-}\mu_2)\text{-}\mu_4$ ) and **L3** ( $\mu\text{-2}$  bis-bidentate-chelating mode:  $(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\mu_1)$ - $(\eta^1\text{-}\eta^1\text{-}\mu_1)\text{-}\mu_2$ ).

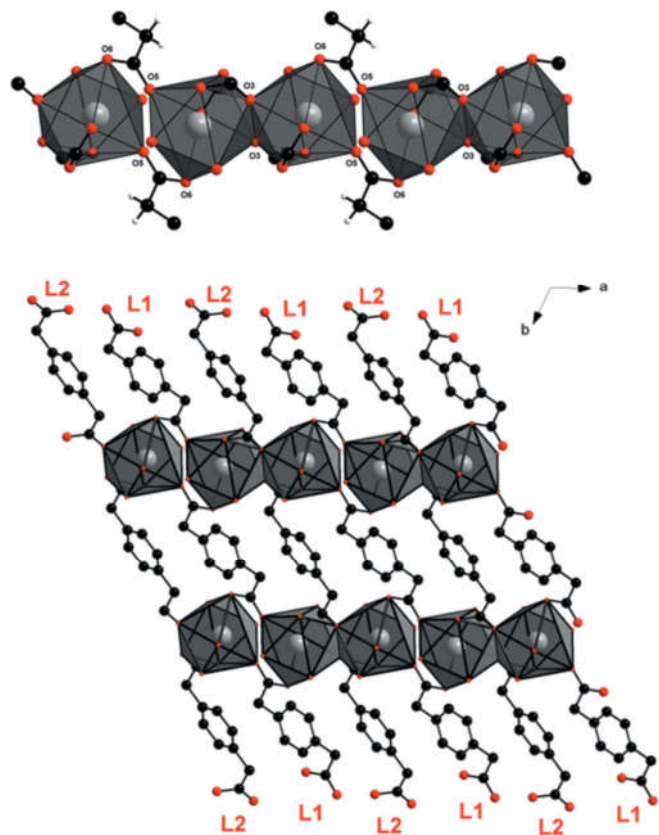
**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

| <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> |
|-------------------------------|-------------|---------------|-----------------------|-------------------------|
| OW1—HW1A···OW1 <sup>iii</sup> | 0.87 (9)    | 2.40 (11)     | 3.067 (13)            | 133 (9)                 |
| OW1—HW1B···OW4 <sup>iv</sup>  | 0.89 (9)    | 2.54 (10)     | 3.298 (11)            | 145 (7)                 |
| OW2—HW2A···O4 <sup>i</sup>    | 0.82 (6)    | 2.10 (6)      | 2.895 (5)             | 164 (6)                 |
| OW2—HW2B···OW4 <sup>v</sup>   | 0.82 (6)    | 2.20 (5)      | 2.855 (8)             | 137 (5)                 |
| OW3—HW3A···O6 <sup>i</sup>    | 0.82 (8)    | 2.02 (8)      | 2.780 (8)             | 154 (7)                 |
| OW3—HW3B···OW1 <sup>iii</sup> | 0.81 (7)    | 2.40 (8)      | 3.162 (11)            | 156 (8)                 |
| OW4—HW4A···OW2 <sup>vi</sup>  | 0.81 (10)   | 2.49 (9)      | 2.855 (8)             | 109 (9)                 |
| O7—H7A···O2 <sup>i</sup>      | 0.82 (4)    | 1.95 (4)      | 2.741 (5)             | 161 (5)                 |
| O7—H7B···OW4                  | 0.81 (5)    | 2.03 (5)      | 2.800 (9)             | 160 (5)                 |
| OW4—HW4B···OW3 <sup>vii</sup> | 0.84 (9)    | 2.11 (10)     | 2.824 (11)            | 143 (8)                 |
| O8—H8A···OW3 <sup>3</sup>     | 0.82 (4)    | 2.38 (4)      | 3.175 (8)             | 165 (4)                 |
| O8—H8B···O1 <sup>ii</sup>     | 0.83 (4)    | 1.92 (4)      | 2.725 (5)             | 163 (5)                 |
| C7—H7D···O4 <sup>i</sup>      | 0.97        | 2.54          | 3.442 (6)             | 154                     |
| C12—H12B···O6 <sup>ii</sup>   | 0.97        | 2.51          | 3.406 (6)             | 154                     |

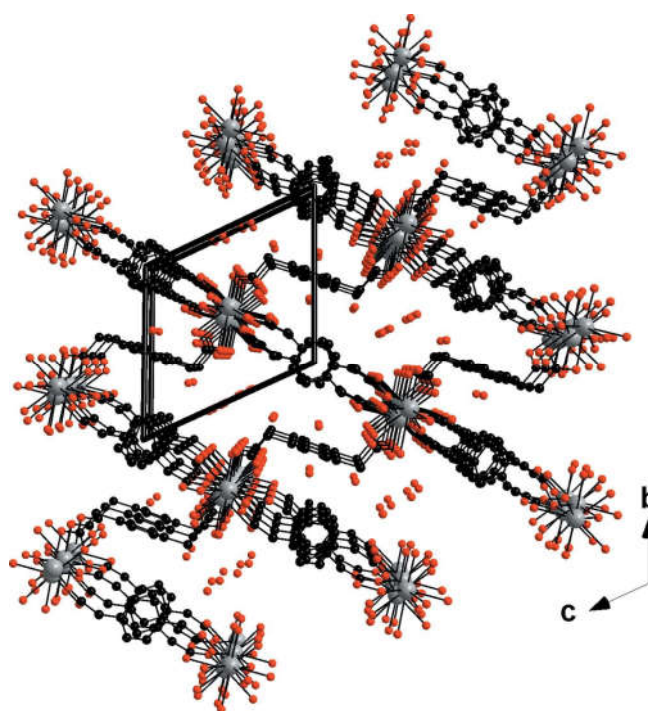
Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$ ; (v)  $x, y, z+1$ ; (vi)  $x, y, z-1$ ; (vii)  $x+1, y+1, z$ .

observed in lanthanide-based coordination polymers involving the *p*-pda<sup>2-</sup> ligand.

The monocapped square antiprisms are connected to each other by alternating **L1** bridging carboxylate oxygen atoms (O5 and O6) and edge-sharing polyhedra through **L2** oxygen atoms (O3), forming molecular chains along the *a*-axis direction (Fig. 4). These chains are connected to each other through

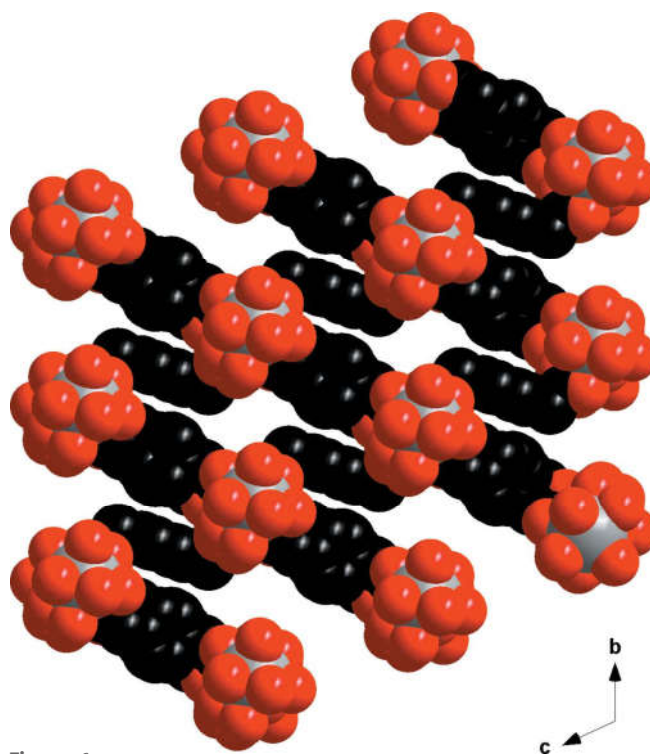


**Figure 4**  
(Top) Projection view of a molecular chain extending parallel to the *a* axis. (Bottom) Projection view along the *c* axis of the of the two-dimensional molecular network of  $[\text{La}_2(p\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$ . Hydrogen atoms have been omitted for clarity.



**Figure 5**  
Perspective view along the *a* axis of  $[\text{La}_2(p\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$ . Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

ligands **L1** and **L2**, which play the role of spacers, forming molecular layers that extend parallel to the *ab* plane (Fig. 4).



**Figure 6**  
Projection view along the *a* axis of the molecular skeleton of  $[\text{La}_2(p\text{-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$  in space-filling mode. Hydrogen atoms and crystallization water molecules have been omitted.



These layers are further connected through the twisted ligand **L3**, leading to a three-dimensional molecular framework (Fig. 5). Ligand **L3** acts as a spacer between the different polymeric layers because of its *anti-anti* conformation.

The framework has channels along the *a*-axis direction in which the water molecules of crystallization are located. They are bound to the molecular skeleton *via* a hydrogen-bonded network (Table 1). As can be seen from Fig. 6, the three-dimensional crystal structure could potentially present some porosity properties. Indeed, removal of the water molecules of crystallization could create empty channels, as has been reported previously (Kustaryono *et al.*, 2010; Kerbellec *et al.*, 2008). For the coordination polymer in this study, the potential porosity is calculated to be  $750(20) \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for  $\text{N}_2$  with a kinetic radius of  $1.83 \text{ \AA}$ . The calculation was performed using a method described elsewhere (Kustaryono *et al.*, 2010; Kerbellec *et al.*, 2008).

Other crystal structures of lanthanide coordination polymers with the *p*-pda<sup>2-</sup> ligand have been reported previously. This series of compounds, first described by Pan *et al.* (2003) has been widely studied because of potential applications in various fields such as explosives detection (Singha *et al.*, 2014, 2015), gas sorption (Pan *et al.*, 2003) or catalysis (Ren *et al.*, 2011). These compounds, with general chemical formula  $[\text{Ln}_2(\text{p-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty$  with  $\text{Ln} = \text{La-Ho}$  have been obtained by hydrothermal synthesis and therefore present a lower hydration rate and a higher density than  $[\text{La}_2(\text{p-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$   $\{D_{\text{calc}} = 1871 \text{ g cm}^{-3}$  for  $[\text{Ln}_2(\text{p-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_\infty\}$ . Their three-dimensional crystal structures can be described on the basis of helicoidal molecular chains linked by *p*-pda<sup>2-</sup> ligands.

The luminescent and porosity properties of these compounds are interesting, which suggests that the physical properties of compounds isostructural to  $[\text{La}_2(\text{p-pda})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]_\infty$  and involving other lanthanide ions (lanthanum is a diamagnetic non-luminescent ion) would be worth studying. Unfortunately, despite great synthetic efforts, no such compound has been obtained to date.

The compound reported here was obtained by crystallization in a gel (see next section; Luo *et al.*, 2013), and as such is the first result from our group related to lanthanide-based coordination polymers with 1,4-phenylenediacetate ligands.

### 3. Synthesis and crystallization

Lanthanum oxide ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) was suspended in a small quantity of water. The suspension was then brought to about 323 K and concentrated hydrochloric acid was added dropwise under magnetic stirring, until a clear solution was obtained. The solution was then evaporated to dryness and the resulting solid was dissolved in absolute ethanol for removal of the residual hydrochloric acid. Crystallization of the salt was then obtained by adding diethyl ether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ). The obtained microcrystalline solid was filtered and dried in the open air. The product  $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  was obtained in close to 100% yield.

1,4-Phenylenediacetic acid,  $\text{H}_2(\text{p-pda})$ , was purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. Its

**Table 2**  
Experimental details.

|  |  |
|--|--|
| Crystal data   |  |
| Chemical formula   | $[\text{La}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| $M_r$  | 1070.05  |
| Crystal system, space group  | Triclinic, $P\bar{1}$  |
| Temperature (K)  | 293  |
| $a, b, c$ ( $\text{\AA}$ )   | 9.1197 (2), 11.1231 (2), 11.9434 (2)   |
| $\alpha, \beta, \gamma$ ( $^\circ$ )                                       | 107.049 (1), 107.729 (1),<br>106.622 (1)   |
| $V$ ( $\text{\AA}^3$ )   | 1005.21 (3)  |
| $Z$  | 1  |
| Radiation type   | Mo $K\alpha$   |
| $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )   | 2.18   |
| Crystal size (mm)  | $0.08 \times 0.06 \times 0.05$   |
| Data collection  |  |
| Diffractometer   | Nonius KappaCCD  |
| No. of measured, independent and observed [ $I > 2\sigma(I)$ ] reflections | 4588, 4588, 3751   |
| $R_{\text{int}}$   | 0.045  |
| $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )                 | 0.649  |
| Refinement   |  |
| $R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ , $wR(F^2)$ , $S$                                  | 0.030, 0.068, 1.03   |
| No. of reflections   | 4588   |
| No. of parameters  | 283  |
| No. of restraints  | 18   |
| H-atom treatment   | H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement                               |
| $\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $\text{e \AA}^{-3}$ ) | 1.76, $-0.65$  |

Computer programs: COLLECT (Bruker, 2004), DENZO and SCALEPACK (Otwinowski & Minor, 1997), SHELXT (Sheldrick, 2015a), SHELXL (Sheldrick, 2015b), DIAMOND (Brandenburg, 2001), WinGX (Farrugia, 2012).

disodium salt was prepared by addition of two equivalents of sodium hydroxide to a suspension of the acid in de-ionized water. The obtained clear solution was evaporated to dryness and then refluxed in ethanol for one h. Addition of diethyl ether provoked precipitation of  $\text{Na}_2(\text{p-pda})$  in 90% yield. UV-vis absorption spectrum of a  $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  aqueous solution of the disodium salt of  $\text{H}_2(\text{p-pda})$  was measured with a Perkin-Elmer Lambda 650 spectrometer equipped with a 60 mm integrating sphere. It showed a maximum absorption at 225 nm. This short absorption wavelength, compared to other ligands in the literature (Badiane *et al.*, 2017a,b; Freslon *et al.*, 2016; Fan *et al.*, 2015; Badiane *et al.*, 2018), can be related to the  $-\text{CH}_2-$  groups that cut conjugation.

Single crystals of the coordination polymer were obtained by slow diffusion of dilute aqueous solutions of lanthanum chloride (0.25 mmol in 10 mL) and of the sodium salt of *para*-phenylenediacetate (0.25 mmol in 10 mL) through an agar-agar gel in a U-shaped tube. The gel was purchased from Acros Organics and jellified according to established procedures (Henisch, 1988; Daignebonne *et al.*, 2003). After several weeks, prismatic single crystals were obtained.

### 4. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. Hydrogen atoms bound to the organic ligands were placed at idealized positions ( $\text{C-H} = 0.93\text{--}0.97 \text{ \AA}$ ) and refined as riding with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ .

The water hydrogen atoms were localized and constrained. The thermal agitation of the two water molecules of crystallization was constrained. In order to stabilize the refinement several restraints (DANG, DFIX) were used for the hydrogen atoms bound to water oxygens.

### Acknowledgements

The French Cooperation Agency in Senegal is acknowledged for financial support.

### References

- Badiane, A.-M., Freslon, S., Daiguebonne, C., Suffren, Y., Bernot, K., Calvez, G., Costuas, K., Camara, M. & Guillou, O. (2018). *Inorg. Chem.* **57**, 3399–3410.
- Badiane, I., Freslon, S., Suffren, Y., Daiguebonne, C., Calvez, G., Bernot, K., Camara, M. & Guillou, O. (2017a). *Cryst. Growth Des.* **17**, 1224–1234.
- Badiane, I., Freslon, S., Suffren, Y., Daiguebonne, C., Calvez, G., Bernot, K., Camara, M. & Guillou, O. (2017b). *Inorg. Chim. Acta*, **461**, 136–144.
- Binnemans, K. (2009). *Chem. Rev.* **109**, 4283–4374.
- Brandenburg, K. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Calvez, G., Bernot, K., Guillou, O., Daiguebonne, C., Caneschi, A. & Mahé, N. (2008). *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 3997–4003.
- Chen, Z., Xiong, W., Zhang, Z. & Liang, F. (2010a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636**, 1392–1396.
- Chen, Z., Xiong, W., Zhang, Z., Liang, F. P. & Luo, B. C. (2010b). *Transition Met. Chem.* **35**, 991–997.
- Chen, Z., Zhao, Q., Xiong, W., Zhang, Z. & Liang, F. (2010c). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **636**, 2691–2697.
- Cui, Y., Yue, Y., Qian, G. & Chen, B. (2012). *Chem. Rev.* **112**, 1126–1162.
- Daiguebonne, C., Deluzet, A., Camara, M., Boubekeur, K., Audebrand, N., Gérault, Y., Baux, C. & Guillou, O. (2003). *Cryst. Growth Des.* **3**, 1015–1020.
- Daiguebonne, C., Kerbellec, N., Guillou, O., Bünzli, J. C., Gumy, F., Catala, L., Mallah, T., Audebrand, N., Gérault, Y., Bernot, K. & Calvez, G. (2008). *Inorg. Chem.* **47**, 3700–3708.
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. (2002). *Science*, **295**, 469–472.
- Fabelo, O., Cañadillas-Delgado, L., Pasán, J., Delgado, F. S., Lloret, F., Cano, J., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. (2009a). *Inorg. Chem.* **48**, 11342–11351.
- Fabelo, O., Pasán, J., Cañadillas-Delgado, L., Delgado, F. S., Lloret, F., Julve, M. & Ruiz-Pérez, C. (2009b). *Inorg. Chem.* **48**, 6086–6095.
- Fan, X., Freslon, S., Daiguebonne, C., Calvez, G., Le Pollès, L., Bernot, K. & Guillou, O. (2014). *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5510–5525.
- Fan, X., Freslon, S., Daiguebonne, C., Pollès, L. L., Calvez, G., Bernot, K., Yi, X., Huang, G. & Guillou, O. (2015). *Inorg. Chem.* **54**, 5534–5546.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Freslon, S., Luo, Y., Calvez, G., Daiguebonne, C., Guillou, O., Bernot, K., Michel, V. & Fan, X. (2014). *Inorg. Chem.* **53**, 1217–1228.
- Freslon, S., Luo, Y., Daiguebonne, C., Calvez, G., Bernot, K. & Guillou, O. (2016). *Inorg. Chem.* **55**, 794–802.
- Hamon, L., Llewellyn, P. L., Devic, T., Ghoufi, A., Clet, G., Guillelm, V., Pirngruber, G. D., Maurin, G., Serre, C., Driver, G., van Beek, W., Jolimaître, E., Vimont, A., Daturi, M. & Férey, G. (2009). *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17490–17499.
- Henisch, H. K. (1988). *Crystals in Gels and Liesegang Rings*; Cambridge University Press: Cambridge.
- Huang, Y. G., Jiang, F. L., Yuan, D. Q., Wu, M. Y., Gao, Q., Wei, W. & Hong, M. C. (2009). *J. Solid State Chem.* **182**, 215–222.
- Kerbellec, N., Daiguebonne, C., Bernot, K., Guillou, O. & Le Guillou, X. (2008). *J. Alloys Compd.* **451**, 377–383.
- Kustaryono, D., Kerbellec, N., Calvez, G., Freslon, S., Daiguebonne, C. & Guillou, O. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 775–781.
- Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S., inh, T. & Hupp, J. T. (2009). *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1450–1459.
- Li, D. S., Zhang, M. L., Zhao, J., Wang, D. J., Zhang, P., Wang, N. & Wang, Y. Y. (2009). *Inorg. Chem. Commun.* **12**, 1027–1030.
- Luo, F., Batten, S. R., Che, Y. & Zheng, J. M. (2007). *Chem. Eur. J.* **13**, 4948–4955.
- Luo, Y., Bernot, K., Calvez, G., Freslon, S., Daiguebonne, C., Guillou, O., Kerbellec, N. & Roisnel, T. (2013). *CrystEngComm*, **15**, 1882–1896.
- Luo, Y., Calvez, G., Freslon, S., Bernot, K., Daiguebonne, C. & Guillou, O. (2011a). *Eur. J. Inorg. Chem.* 3705–3716.
- Luo, Y., Calvez, G., Freslon, S., Daiguebonne, C., Roisnel, T. & Guillou, O. (2011b). *Inorg. Chim. Acta*, **368**, 170–178.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, Macromolecular Crystallography, Part A, edited by C. W. Carter Jr & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Pan, L., Adams, K. M., Hernandez, H. E., Wang, X., Zheng, Ch., Hattori, Y. & Kaneko, K. (2003). *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3062–3067.
- Qiu, Y., Daiguebonne, C., Liu, J., Zeng, R., Kerbellec, N., Deng, H. & Guillou, O. (2007). *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 3265–3271.
- Reineke, T. M., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 2590–2594.
- Ren, Y.-W., Liang, J.-X., Lu, J.-X., Cai, B.-W., Shi, D.-B., Qi, C.-R., Jiang, H.-F., Chen, J. & Zheng, D. (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4369–4376.
- Rusinek, I., Sienkiewicz-Gromiuk, J., Mazur, L. & Rzączyńska, Z. (2013). *J. Inorg. Organomet. Polym.* **23**, 1068–1077.
- Sessoli, R. & Powell, A. K. (2009). *Coord. Chem. Rev.* **253**, 2328–2341.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Singha, D.-K., Bhattacharya, S., Majee, P., Mondal, S.-K., Kumar, M. & Mahata, P. (2014). *J. Mater. Chem. A*, **2**, 20908–20915.
- Singha, D.-K., Majee, P., Mondal, S. K. & Mahata, P. (2015). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 1390–1397.
- Singh, W. M. & Baruah, J. B. (2009). *Inorg. Chim. Acta*, **362**, 4268–4271.
- Uebler, J. W. & LaDuca, R. L. (2012). *Inorg. Chem. Commun.* **19**, 31–35.
- Wang, L., Song, T., Li, C., Xia, J., Wang, S., Wang, L. & Xu, J. (2012). *J. Solid State Chem.* **190**, 208–215.
- Xin, L. Y., Liu, G. Z. & Wang, L. Y. (2011). *J. Solid State Chem.* **184**, 1387–1392.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2019). E75, 378-382 [https://doi.org/10.1107/S2056989019002378]

## Synthesis and crystal structure of a new coordination polymer based on lanthanum and 1,4-phenylenediacetate ligands

Magatte Camara, Insa Badiane, Mamoudou Diallo, Carole Daiguebonne and Olivier Guillou

### Computing details

Data collection: *COLLECT* (Bruker, 2004); cell refinement: *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO* and *SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXT* (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012).

### Poly[[tetraaquatris( $\mu$ -1,4-phenylenediacetato)dilanthanum(III)] octahydrate]

#### Crystal data

$[\text{La}_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

$M_r = 1070.05$

Triclinic,  $P\bar{1}$

Hall symbol: -P 1

$a = 9.1197$  (2) Å

$b = 11.1231$  (2) Å

$c = 11.9434$  (2) Å

$\alpha = 107.049$  (1)°

$\beta = 107.729$  (1)°

$\gamma = 106.622$  (1)°

$V = 1005.21$  (3) Å<sup>3</sup>

$Z = 1$

$F(000) = 534$

$D_x = 1.768$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

Cell parameters from 15558 reflections

$\theta = 2.9$ – $27.5$ °

$\mu = 2.18$  mm<sup>-1</sup>

$T = 293$  K

Prism, colorless

$0.08 \times 0.06 \times 0.05$  mm

#### Data collection

Nonius KappaCCD  
diffractometer

Radiation source: Enraf Nonius FR590

Horizontally mounted graphite crystal  
monochromator

Detector resolution: 9 pixels mm<sup>-1</sup>

CCD rotation images, thick slices scans  
4588 measured reflections

4588 independent reflections

3751 reflections with  $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.045$

$\theta_{\text{max}} = 27.5$ °,  $\theta_{\text{min}} = 3.6$ °

$h = -10 \rightarrow 11$

$k = -14 \rightarrow 14$

$l = -15 \rightarrow 15$

#### Refinement

Refinement on  $F^2$

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$

$wR(F^2) = 0.068$

$S = 1.03$

4588 reflections

283 parameters

18 restraints

0 constraints

Primary atom site location: dual

Secondary atom site location: dual

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent  
and constrained refinement

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0308P)^2]$

where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.76 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.65 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

*Special details*

**Geometry.** All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

|      | <i>x</i>    | <i>y</i>    | <i>z</i>    | $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ |
|------|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| La1  | 0.75090 (2) | 0.52031 (2) | 0.47969 (2) | 0.02048 (7)                      |
| O5   | 0.4472 (3)  | 0.3677 (2)  | 0.4069 (2)  | 0.0332 (6)                       |
| O3   | 1.0575 (3)  | 0.5881 (3)  | 0.6253 (2)  | 0.0323 (6)                       |
| O1   | 0.7627 (3)  | 0.3041 (3)  | 0.5311 (2)  | 0.0336 (6)                       |
| O6   | 0.8146 (3)  | 0.7579 (3)  | 0.6435 (3)  | 0.0362 (6)                       |
| O2   | 0.7422 (3)  | 0.4674 (3)  | 0.6736 (2)  | 0.0351 (6)                       |
| O4   | 0.6840 (3)  | 0.3616 (3)  | 0.2490 (2)  | 0.0415 (7)                       |
| O7   | 0.5690 (4)  | 0.5882 (4)  | 0.3233 (3)  | 0.0486 (8)                       |
| H7A  | 0.468 (3)   | 0.558 (4)   | 0.307 (5)   | 0.058*                           |
| H7B  | 0.591 (5)   | 0.651 (4)   | 0.302 (5)   | 0.058*                           |
| O8   | 0.9316 (4)  | 0.7051 (3)  | 0.4326 (4)  | 0.0503 (8)                       |
| H8A  | 0.947 (6)   | 0.785 (3)   | 0.470 (4)   | 0.060*                           |
| H8B  | 1.026 (4)   | 0.712 (4)   | 0.435 (5)   | 0.060*                           |
| C6   | 0.6834 (4)  | 0.7426 (3)  | 0.6621 (3)  | 0.0260 (7)                       |
| C11  | 0.8165 (4)  | 0.3436 (3)  | 0.2659 (3)  | 0.0261 (7)                       |
| C1   | 0.7640 (4)  | 0.3589 (4)  | 0.6405 (4)  | 0.0315 (8)                       |
| C13  | 0.6579 (5)  | 0.1147 (4)  | 0.0739 (4)  | 0.0340 (9)                       |
| C12  | 0.8247 (5)  | 0.2382 (4)  | 0.1565 (4)  | 0.0390 (9)                       |
| H12A | 0.857342    | 0.281262    | 0.102898    | 0.058*                           |
| H12B | 0.910563    | 0.207990    | 0.192279    | 0.058*                           |
| C14  | 0.6017 (5)  | 0.0190 (4)  | 0.1196 (4)  | 0.0427 (10)                      |
| H14  | 0.669560    | 0.030195    | 0.201149    | 0.051*                           |
| C8   | 0.8472 (5)  | 0.9325 (4)  | 0.8881 (4)  | 0.0340 (9)                       |
| C10  | 0.9564 (5)  | 1.0646 (4)  | 0.9217 (4)  | 0.0433 (10)                      |
| H10  | 0.928413    | 1.109955    | 0.869797    | 0.052*                           |
| C15  | 0.5547 (5)  | 0.0946 (4)  | -0.0469 (4) | 0.0412 (10)                      |
| H15  | 0.589046    | 0.157191    | -0.080797   | 0.049*                           |
| C7   | 0.6832 (5)  | 0.8578 (4)  | 0.7675 (4)  | 0.0445 (11)                      |
| H7C  | 0.660724    | 0.923722    | 0.734480    | 0.067*                           |
| H7D  | 0.592152    | 0.819798    | 0.789973    | 0.067*                           |
| C9   | 0.8927 (6)  | 0.8687 (4)  | 0.9685 (4)  | 0.0461 (11)                      |
| H9   | 0.820475    | 0.779508    | 0.948162    | 0.055*                           |
| C3   | 0.8997 (5)  | 0.3972 (4)  | 0.8732 (4)  | 0.0392 (9)                       |
| C4   | 1.0738 (6)  | 0.4427 (5)  | 0.9267 (4)  | 0.0514 (11)                      |
| H4   | 1.125405    | 0.405378    | 0.878263    | 0.062*                           |
| C5   | 0.8281 (6)  | 0.4561 (5)  | 0.9477 (4)  | 0.0501 (11)                      |
| H5   | 0.711419    | 0.427472    | 0.913133    | 0.060*                           |



|      |             |            |            |             |
|------|-------------|------------|------------|-------------|
| C2   | 0.7931 (6)  | 0.2928 (4) | 0.7347 (4) | 0.0460 (10) |
| H2A  | 0.684726    | 0.235879   | 0.727251   | 0.069*      |
| H2B  | 0.848359    | 0.233001   | 0.711571   | 0.069*      |
| OW1  | 0.6313 (10) | 0.0072 (5) | 0.4440 (6) | 0.1327 (17) |
| HW1A | 0.589 (11)  | -0.025 (9) | 0.491 (8)  | 0.159*      |
| HW1B | 0.639 (13)  | -0.072 (6) | 0.411 (8)  | 0.159*      |
| OW2  | 0.5351 (5)  | 0.6185 (4) | 0.9718 (4) | 0.0741 (11) |
| HW2A | 0.476 (7)   | 0.639 (6)  | 0.920 (5)  | 0.111*      |
| HW2B | 0.622 (6)   | 0.678 (5)  | 1.033 (5)  | 0.111*      |
| OW3  | 0.0357 (9)  | 0.0056 (6) | 0.3870 (6) | 0.1327 (17) |
| HW3A | 0.059 (10)  | 0.059 (7)  | 0.354 (7)  | 0.159*      |
| HW3B | 0.122 (7)   | 0.023 (10) | 0.447 (6)  | 0.159*      |
| OW4  | 0.7105 (10) | 0.7873 (7) | 0.2433 (6) | 0.154 (3)   |
| HW4A | 0.649 (10)  | 0.805 (11) | 0.192 (8)  | 0.185*      |
| HW4B | 0.810 (5)   | 0.831 (11) | 0.255 (10) | 0.185*      |

*Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

|     | $U^{11}$     | $U^{22}$     | $U^{33}$     | $U^{12}$     | $U^{13}$    | $U^{23}$     |
|-----|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|
| La1 | 0.01729 (10) | 0.02001 (10) | 0.01850 (10) | 0.00633 (7)  | 0.00482 (7) | 0.00498 (7)  |
| O5  | 0.0242 (13)  | 0.0258 (13)  | 0.0312 (13)  | 0.0032 (10)  | 0.0034 (11) | 0.0040 (11)  |
| O3  | 0.0227 (13)  | 0.0340 (14)  | 0.0229 (12)  | 0.0074 (11)  | 0.0027 (10) | 0.0011 (11)  |
| O1  | 0.0352 (14)  | 0.0353 (14)  | 0.0339 (14)  | 0.0161 (12)  | 0.0168 (12) | 0.0155 (12)  |
| O6  | 0.0247 (13)  | 0.0283 (13)  | 0.0415 (15)  | 0.0089 (10)  | 0.0129 (12) | -0.0005 (11) |
| O2  | 0.0403 (15)  | 0.0427 (15)  | 0.0332 (14)  | 0.0254 (13)  | 0.0173 (12) | 0.0200 (12)  |
| O4  | 0.0267 (14)  | 0.0515 (17)  | 0.0253 (13)  | 0.0175 (12)  | 0.0040 (11) | -0.0052 (12) |
| O7  | 0.0425 (17)  | 0.075 (2)    | 0.067 (2)    | 0.0390 (17)  | 0.0345 (17) | 0.0532 (18)  |
| O8  | 0.0456 (18)  | 0.0523 (18)  | 0.088 (2)    | 0.0315 (16)  | 0.0434 (18) | 0.0469 (19)  |
| C6  | 0.0228 (17)  | 0.0219 (17)  | 0.0260 (17)  | 0.0100 (14)  | 0.0051 (14) | 0.0052 (14)  |
| C11 | 0.0187 (16)  | 0.0250 (17)  | 0.0236 (16)  | 0.0060 (13)  | 0.0062 (14) | 0.0018 (14)  |
| C1  | 0.0184 (17)  | 0.041 (2)    | 0.0332 (19)  | 0.0099 (15)  | 0.0083 (15) | 0.0177 (17)  |
| C13 | 0.0261 (19)  | 0.030 (2)    | 0.0297 (19)  | 0.0117 (16)  | 0.0070 (16) | -0.0041 (16) |
| C12 | 0.0233 (18)  | 0.040 (2)    | 0.0318 (19)  | 0.0098 (16)  | 0.0074 (16) | -0.0057 (17) |
| C14 | 0.039 (2)    | 0.044 (2)    | 0.028 (2)    | 0.0198 (19)  | 0.0002 (18) | 0.0047 (18)  |
| C8  | 0.031 (2)    | 0.0293 (19)  | 0.0290 (19)  | 0.0102 (16)  | 0.0138 (16) | -0.0032 (16) |
| C10 | 0.042 (2)    | 0.033 (2)    | 0.037 (2)    | 0.0058 (18)  | 0.0114 (19) | 0.0059 (18)  |
| C15 | 0.043 (2)    | 0.037 (2)    | 0.031 (2)    | 0.0133 (19)  | 0.0076 (18) | 0.0078 (17)  |
| C7  | 0.026 (2)    | 0.040 (2)    | 0.043 (2)    | 0.0127 (17)  | 0.0102 (18) | -0.0078 (19) |
| C9  | 0.042 (2)    | 0.0225 (19)  | 0.048 (2)    | -0.0033 (17) | 0.016 (2)   | 0.0006 (18)  |
| C3  | 0.043 (2)    | 0.044 (2)    | 0.035 (2)    | 0.0206 (19)  | 0.0123 (18) | 0.0260 (18)  |
| C4  | 0.051 (3)    | 0.073 (3)    | 0.041 (2)    | 0.037 (2)    | 0.022 (2)   | 0.023 (2)    |
| C5  | 0.032 (2)    | 0.077 (3)    | 0.042 (2)    | 0.024 (2)    | 0.0112 (19) | 0.027 (2)    |
| C2  | 0.055 (3)    | 0.040 (2)    | 0.039 (2)    | 0.017 (2)    | 0.012 (2)   | 0.0233 (19)  |
| OW1 | 0.192 (4)    | 0.069 (2)    | 0.109 (3)    | 0.009 (3)    | 0.079 (3)   | 0.028 (2)    |
| OW2 | 0.063 (3)    | 0.086 (3)    | 0.074 (3)    | 0.032 (2)    | 0.020 (2)   | 0.043 (2)    |
| OW3 | 0.192 (4)    | 0.069 (2)    | 0.109 (3)    | 0.009 (3)    | 0.079 (3)   | 0.028 (2)    |
| OW4 | 0.158 (6)    | 0.115 (4)    | 0.103 (4)    | -0.017 (4)   | -0.019 (4)  | 0.084 (4)    |

*Geometric parameters (Å, °)*

|                                       |            |                           |            |
|---------------------------------------|------------|---------------------------|------------|
| La1—O5                                | 2.507 (2)  | C12—H12B                  | 0.9700     |
| La1—O5 <sup>i</sup>                   | 2.905 (3)  | C14—H14                   | 0.9300     |
| La1—O3 <sup>ii</sup>                  | 2.781 (2)  | C14—C15 <sup>iii</sup>    | 1.399 (6)  |
| La1—O3                                | 2.545 (2)  | C8—C10                    | 1.373 (6)  |
| La1—O1                                | 2.673 (2)  | C8—C7                     | 1.509 (5)  |
| La1—O6                                | 2.559 (2)  | C8—C9                     | 1.388 (6)  |
| La1—O2                                | 2.569 (2)  | C10—H10                   | 0.9300     |
| La1—O4                                | 2.566 (2)  | C10—C9 <sup>iv</sup>      | 1.382 (6)  |
| La1—O7                                | 2.543 (3)  | C15—H15                   | 0.9300     |
| La1—O8                                | 2.562 (3)  | C7—H7C                    | 0.9700     |
| La1—C11                               | 3.066 (3)  | C7—H7D                    | 0.9700     |
| La1—C1                                | 2.988 (4)  | C9—H9                     | 0.9300     |
| O5—C6 <sup>i</sup>                    | 1.255 (4)  | C3—C4                     | 1.385 (6)  |
| O3—C11 <sup>ii</sup>                  | 1.264 (4)  | C3—C5                     | 1.381 (6)  |
| O1—C1                                 | 1.264 (4)  | C3—C2                     | 1.509 (6)  |
| O6—C6                                 | 1.256 (4)  | C4—H4                     | 0.9300     |
| O2—C1                                 | 1.248 (4)  | C4—C5 <sup>v</sup>        | 1.391 (6)  |
| O4—C11                                | 1.246 (4)  | C5—H5                     | 0.9300     |
| O7—H7A                                | 0.824 (19) | C2—H2A                    | 0.9700     |
| O7—H7B                                | 0.806 (18) | C2—H2B                    | 0.9700     |
| O8—H8A                                | 0.815 (19) | OW1—HW1A                  | 0.87 (2)   |
| O8—H8B                                | 0.833 (19) | OW1—HW1B                  | 0.88 (2)   |
| C6—C7                                 | 1.512 (5)  | OW2—HW2A                  | 0.821 (19) |
| C11—C12                               | 1.516 (5)  | OW2—HW2B                  | 0.81 (2)   |
| C1—C2                                 | 1.514 (5)  | OW3—HW3A                  | 0.82 (2)   |
| C13—C12                               | 1.507 (5)  | OW3—HW3B                  | 0.81 (2)   |
| C13—C14                               | 1.376 (6)  | OW4—HW4A                  | 0.81 (2)   |
| C13—C15                               | 1.371 (5)  | OW4—HW4B                  | 0.84 (2)   |
| C12—H12A                              | 0.9700     |                           |            |
| O5—La1—O5 <sup>i</sup>                | 61.48 (9)  | C11—O4—La1                | 101.3 (2)  |
| O5—La1—O3                             | 146.45 (9) | La1—O7—H7A                | 116 (3)    |
| O5—La1—O3 <sup>ii</sup>               | 118.58 (7) | La1—O7—H7B                | 133 (3)    |
| O5—La1—O1                             | 75.87 (8)  | H7A—O7—H7B                | 109 (3)    |
| O5—La1—O6                             | 107.86 (8) | La1—O8—H8A                | 118 (3)    |
| O5—La1—O2                             | 75.29 (8)  | La1—O8—H8B                | 122 (3)    |
| O5—La1—O4                             | 80.33 (8)  | H8A—O8—H8B                | 104 (3)    |
| O5—La1—O7                             | 71.93 (9)  | O5 <sup>i</sup> —C6—La1   | 68.28 (18) |
| O5—La1—O8                             | 140.13 (9) | O5 <sup>i</sup> —C6—O6    | 120.2 (3)  |
| O5 <sup>i</sup> —La1—C11              | 156.28 (8) | O5 <sup>i</sup> —C6—C7    | 120.1 (3)  |
| O5—La1—C11                            | 98.48 (8)  | O6—C6—La1                 | 52.33 (16) |
| O5—La1—C1                             | 75.84 (9)  | O6—C6—C7                  | 119.7 (3)  |
| O5 <sup>i</sup> —La1—C1               | 88.69 (9)  | C7—C6—La1                 | 169.6 (2)  |
| O3—La1—O5 <sup>i</sup>                | 118.22 (7) | O3 <sup>ii</sup> —C11—La1 | 65.08 (17) |
| O3 <sup>ii</sup> —La1—O5 <sup>i</sup> | 179.00 (7) | O3 <sup>ii</sup> —C11—C12 | 120.3 (3)  |
| O3—La1—O3 <sup>ii</sup>               | 61.11 (8)  | O4—C11—La1                | 55.16 (17) |

|                           |             |                             |            |
|---------------------------|-------------|-----------------------------|------------|
| O3—La1—O1                 | 73.20 (8)   | O4—C11—O3 <sup>ii</sup>     | 119.9 (3)  |
| O3—La1—O6                 | 80.93 (8)   | O4—C11—C12                  | 119.8 (3)  |
| O3—La1—O2                 | 74.87 (8)   | C12—C11—La1                 | 171.2 (2)  |
| O3—La1—O4                 | 108.82 (8)  | O1—C1—La1                   | 63.39 (19) |
| O3—La1—O8                 | 73.39 (9)   | O1—C1—C2                    | 119.8 (3)  |
| O3 <sup>ii</sup> —La1—C11 | 24.36 (8)   | O2—C1—La1                   | 58.58 (18) |
| O3—La1—C11                | 85.47 (8)   | O2—C1—O1                    | 121.5 (3)  |
| O3—La1—C1                 | 70.64 (9)   | O2—C1—C2                    | 118.7 (3)  |
| O3 <sup>ii</sup> —La1—C1  | 90.37 (9)   | C2—C1—La1                   | 172.4 (3)  |
| O1—La1—O5 <sup>i</sup>    | 109.68 (7)  | C14—C13—C12                 | 120.5 (4)  |
| O1—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 69.49 (8)   | C15—C13—C12                 | 122.1 (4)  |
| O1—La1—C11                | 74.29 (9)   | C15—C13—C14                 | 117.4 (4)  |
| O1—La1—C1                 | 25.01 (9)   | C11—C12—H12A                | 109.2      |
| O6—La1—O5 <sup>i</sup>    | 46.41 (7)   | C11—C12—H12B                | 109.2      |
| O6—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 133.56 (8)  | C13—C12—C11                 | 112.0 (3)  |
| O6—La1—O1                 | 126.21 (9)  | C13—C12—H12A                | 109.2      |
| O6—La1—O2                 | 78.86 (9)   | C13—C12—H12B                | 109.2      |
| O6—La1—O4                 | 149.49 (10) | H12A—C12—H12B               | 107.9      |
| O6—La1—O8                 | 71.55 (10)  | C13—C14—H14                 | 119.1      |
| O6—La1—C11                | 149.62 (9)  | C13—C14—C15 <sup>iii</sup>  | 121.8 (4)  |
| O6—La1—C1                 | 101.90 (10) | C15 <sup>iii</sup> —C14—H14 | 119.1      |
| O2—La1—O5 <sup>i</sup>    | 66.57 (8)   | C10—C8—C7                   | 121.6 (4)  |
| O2—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 112.44 (8)  | C10—C8—C9                   | 117.8 (4)  |
| O2—La1—O1                 | 49.39 (8)   | C9—C8—C7                    | 120.6 (4)  |
| O2—La1—C11                | 123.42 (9)  | C8—C10—H10                  | 119.5      |
| O2—La1—C1                 | 24.50 (9)   | C8—C10—C9 <sup>iv</sup>     | 121.1 (4)  |
| O4—La1—O5 <sup>i</sup>    | 132.95 (7)  | C9 <sup>iv</sup> —C10—H10   | 119.5      |
| O4—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 47.75 (7)   | C13—C15—C14 <sup>iii</sup>  | 120.7 (4)  |
| O4—La1—O1                 | 84.13 (9)   | C13—C15—H15                 | 119.6      |
| O4—La1—O2                 | 131.27 (9)  | C14 <sup>iii</sup> —C15—H15 | 119.6      |
| O4—La1—C11                | 23.49 (8)   | C6—C7—H7C                   | 108.9      |
| O4—La1—C1                 | 108.61 (10) | C6—C7—H7D                   | 108.9      |
| O7—La1—O5 <sup>i</sup>    | 70.81 (9)   | C8—C7—C6                    | 113.4 (3)  |
| O7—La1—O3                 | 141.53 (10) | C8—C7—H7C                   | 108.9      |
| O7—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 110.19 (9)  | C8—C7—H7D                   | 108.9      |
| O7—La1—O1                 | 142.43 (10) | H7C—C7—H7D                  | 107.7      |
| O7—La1—O6                 | 82.59 (10)  | C8—C9—H9                    | 119.4      |
| O7—La1—O2                 | 134.87 (9)  | C10 <sup>iv</sup> —C9—C8    | 121.1 (4)  |
| O7—La1—O4                 | 71.95 (10)  | C10 <sup>iv</sup> —C9—H9    | 119.4      |
| O7—La1—O8                 | 68.46 (10)  | C4—C3—C2                    | 120.7 (4)  |
| O7—La1—C11                | 91.69 (10)  | C5—C3—C4                    | 118.0 (4)  |
| O7—La1—C1                 | 147.21 (10) | C5—C3—C2                    | 121.2 (4)  |
| O8—La1—O5 <sup>i</sup>    | 108.04 (8)  | C3—C4—H4                    | 119.8      |
| O8—La1—O3 <sup>ii</sup>   | 72.59 (9)   | C3—C4—C5 <sup>v</sup>       | 120.4 (4)  |
| O8—La1—O1                 | 138.11 (8)  | C5 <sup>v</sup> —C4—H4      | 119.8      |
| O8—La1—O2                 | 139.28 (10) | C3—C5—C4 <sup>v</sup>       | 121.6 (4)  |
| O8—La1—O4                 | 83.41 (11)  | C3—C5—H5                    | 119.2      |
| O8—La1—C11                | 78.57 (10)  | C4 <sup>v</sup> —C5—H5      | 119.2      |

|  |             |               |           |
|--|-------------|---------------|-----------|
| O8—La1—C1                                | 144.03 (10) | C1—C2—H2A     | 109.0     |
| C1—La1—C11                               | 98.95 (10)  | C1—C2—H2B     | 109.0     |
| La1—O5—La1 <sup>i</sup>                  | 118.52 (9)  | C3—C2—C1      | 112.8 (3) |
| C6 <sup>i</sup> —O5—La1 <sup>i</sup>     | 88.1 (2)    | C3—C2—H2A     | 109.0     |
| C6 <sup>i</sup> —O5—La1                  | 153.4 (2)   | C3—C2—H2B     | 109.0     |
| La1—O3—La1 <sup>ii</sup>                 | 118.89 (8)  | H2A—C2—H2B    | 107.8     |
| C11 <sup>ii</sup> —O3—La1                | 150.5 (2)   | HW1A—OW1—HW1B | 88 (7)    |
| C11 <sup>ii</sup> —O3—La1 <sup>iii</sup> | 90.56 (19)  | HW2A—OW2—HW2B | 121 (5)   |
| C1—O1—La1                                | 91.6 (2)    | HW3A—OW3—HW3B | 108 (4)   |
| C6—O6—La1                                | 104.8 (2)   | HW4A—OW4—HW4B | 107 (4)   |
| C1—O2—La1                                | 96.9 (2)    |               |           |

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z$ ; (iv)  $-x+2, -y+2, -z+2$ ; (v)  $-x+2, -y+1, -z+2$ .

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

| <i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i>         | <i>D</i> —H | H $\cdots$ <i>A</i> | <i>D</i> $\cdots$ <i>A</i> | <i>D</i> —H $\cdots$ <i>A</i> |
|---------------------------------------|-------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------|
| OW1—HW1A $\cdots$ OW1 <sup>vi</sup>   | 0.87 (9)    | 2.40 (11)           | 3.067 (13)                 | 133 (9)                       |
| OW1—HW1B $\cdots$ OW4 <sup>vii</sup>  | 0.89 (9)    | 2.54 (10)           | 3.298 (11)                 | 145 (7)                       |
| OW2—HW2A $\cdots$ O4 <sup>i</sup>     | 0.82 (6)    | 2.10 (6)            | 2.895 (5)                  | 164 (6)                       |
| OW2—HW2B $\cdots$ OW4 <sup>viii</sup> | 0.82 (6)    | 2.20 (5)            | 2.855 (8)                  | 137 (5)                       |
| OW3—HW3A $\cdots$ O6 <sup>i</sup>     | 0.82 (8)    | 2.02 (8)            | 2.780 (8)                  | 154 (7)                       |
| OW3—HW3B $\cdots$ OW1 <sup>vi</sup>   | 0.81 (7)    | 2.40 (8)            | 3.162 (11)                 | 156 (8)                       |
| OW4—HW4A $\cdots$ OW2 <sup>ix</sup>   | 0.81 (10)   | 2.49 (9)            | 2.855 (8)                  | 109 (9)                       |
| O7—H7A $\cdots$ O2 <sup>i</sup>       | 0.82 (4)    | 1.95 (4)            | 2.741 (5)                  | 161 (5)                       |
| O7—H7B $\cdots$ OW4                   | 0.81 (5)    | 2.03 (5)            | 2.800 (9)                  | 160 (5)                       |
| OW4—HW4B $\cdots$ OW3 <sup>x</sup>    | 0.84 (9)    | 2.11 (10)           | 2.824 (11)                 | 143 (8)                       |
| O8—H8A $\cdots$ OW3 <sup>i</sup>      | 0.82 (4)    | 2.38 (4)            | 3.175 (8)                  | 165 (4)                       |
| O8—H8B $\cdots$ O1 <sup>ii</sup>      | 0.83 (4)    | 1.92 (4)            | 2.725 (5)                  | 163 (5)                       |
| C7—H7D $\cdots$ O4 <sup>i</sup>       | 0.97        | 2.54                | 3.442 (6)                  | 154                           |
| C12—H12B $\cdots$ O6 <sup>ii</sup>    | 0.97        | 2.51                | 3.406 (6)                  | 154                           |

Symmetry codes: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (vi)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (vii)  $x, y-1, z$ ; (viii)  $x, y, z+1$ ; (ix)  $x, y, z-1$ ; (x)  $x+1, y+1, z$ .