

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Frères Mentouri Constantine 1
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :179/DS/2018
Série : 25/Ch/2018

Thèse

Présentée en vue d'obtention du diplôme de
Doctorat en Sciences
Spécialité : Chimie Inorganique

Par

Mme : BOUAOUD Yasmina Épouse DJEBLI

Intitulée

**Synthèse, caractérisation et étude structurale de composés
hybrides et mixtes à base de métaux de transition**

Soutenue le : 25 - 10 - 2018

Devant le jury composé de

Pr. Chaouki BOUDAREN
Université des Frères Mentouri Constantine 1
Pr. Hocine MERAZIG
Université des Frères Mentouri Constantine 1
Pr. Georges DENES
Université Concordia, Québec
Pr : Fatima SETIFI
Université Ferhat Abbas Sétif 1
Pr. Mohamed BOUDRAA
Université des Frères Mentouri Constantine 1
Pr. Chahrazed Benhamideche
Université 20 Aout 1955 Skikda

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examinatrice
Examineur
Examinatrice

A ton hommage père.

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

Remerciements

Remerciements

Ce mémoire est la finalité d'une thèse et d'une histoire commencée. Vallonnée comme les alentours de Constantine, cette histoire fut jonchée de bien plus de pics que de creux. Ceci, je le dois à mon encadrant, mes collègues, mes amis et ma famille que je tiens à remercier.

En tout premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Merazig Hocine, directeur de l'Unité de Recherche CHEMS. Voilà une personne bien à la hauteur tant au niveau scientifique qu'humain et je n'aurai pu rêver meilleures écoles pour apprendre autant tout en m'épanouissant dans mon travail. Je tiens tout d'abord à lui exprimer toute ma reconnaissance, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet ambitieux au sein de l'Unité de Recherche CHEMS. Je salue son soutien incontestable, son enthousiasme, sa disponibilité, sa gentillesse et son immense culture scientifique. Un grand merci à lui pour sa patience et son écoute. Il m'a aidé à surmonter bien des épreuves grâce à son éternel optimisme lorsque les résultats n'étaient pas à la hauteur de mes espérances. Merci pour toutes les discussions riches et fructueuses qui m'ont permis de ne pas perdre espoir. Merci d'avoir forgé la chimiste que je suis devenu...

Mes remerciements vont également aux Professeurs : F. SETIFI de l'université de Sétif 1 et M. Boudraa, de l'université des frères Mentouri Constantine 1. Merci pour leur gentillesse, leur disponibilité, leurs précieux conseils et pour avoir effectué les caractérisations par diffraction des rayons X.

Je remercie vivement le Docteur Z. Sétifi, Maître de conférences « A » de l'université 20 Aout 1955 Skikda, Cristallographe expérimenté de l'Unité de Recherche CHEMS. Merci pour vos échanges scientifiques et pour vos discussions. Merci pour tous les renseignements et pour toutes les publications de toutes les structures. Je prends conscience de la chance qui m'a été donnée de faire un travail avec lui. Je pense que peu nombreux sont les équipes qui nous envient de compter un cristallographe aussi dévoué dans nos rangs. Je le salue infiniment.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude envers Monsieur C. BOUDAREN de l'université des Frères Mentouri Constantine 1 pour me faire l'honneur de présider le jury de la soutenance de ce travail de thèse.

Je souhaite également exprimer toute ma gratitude envers Mesdames et Messieurs les membres de jury pour me faire l'honneur de participer au jury de la soutenance de ce travail de thèse : Le Pr. Georges DENES de l'université Concordia Québec, le Pr. F. SETIFI de l'université Ferhat Abbas Sétif 1, le Pr. M. BOUDRAA de l'université des Frères Mentouri Constantine 1 et le Pr. C. BENHAMIDECHE de l'université 20 Aout 1955 Skikda.

Mes chaleureux remerciements vont également à mes amis proches, notamment Hasna et Nassima. Merci pour tous les conseils apportés lors de nos discussions, pour le soutien moral et pour tous ceux qui sont encore à venir! Et bon courage à vous aussi et bonne continuation dans tous les domaines.

Un grand merci également à toutes les personnes qui ont pris soin de faire régner une bonne ambiance à l'Unité de Recherche CHEMS. Je pense tout particulièrement à Nesrine, Soumia, Fouzia, Ahlem1, Ahlem2, Imane et à tous, doctorants à qui j'ai rejoigné. Il faut dire qu'après mon arrivée, je me sentais bien seule! Vous avez su apporter de la vie et de la joie à l'unité. Bon courage à vous tous pour vos fin de thèse et pour ceux qu'ils l'ont déjà, je vous souhaite une bonne continuation dans le domaine de la recherche. Mention spéciale aux plus heureux, avec qui j'ai partagé de nombreux repas de midi.

Mes prochains remerciements s'adressent à toutes les personnes des services communs de la faculté des sciences de l'université Frères Mentouri Constantine 1, qui sont intervenues de près comme de loin, dans la réussite de ma thèse. Je pense notamment au service du département de chimie.

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

Mes prochaines pensées vont à ma famille et tout particulièrement mes parents. Une très forte pensée à toi papa je ne t'ai jamais oublié, me voici, je viens de terminer le chemin que tu as voulu voir mais, le destin a voulu que tu ne sois pas là et près de moi. Un énorme merci pour ton soutien, pour ton réconfort dans les moments de doutes, pour tout ce que tu m'avais aidé à surmonter, pour ce que tu avais fait de moi toi et ma très chère maman. J'en profite entre ces lignes pour te dire que tu me manques ce jour-là comme tu m'as toujours manqué depuis ton départ, que dieu te garde en paie avec son miséricorde dans son vaste Paradies, comme tu l'as toujours voulu, dans l'espoir de te rencontrer au Paradies.

A toi aussi maman excuses-moi si je ne trouve pas de mots envers toi pour te les dire après le rappel de papa sauf : Que dieu te garde pour nous très chère maman.

Je remercie aussi ma petite famille, tous particulièrement mes enfants : Nour-El-Imène, Salsabil et Mohamed Nour-El-Amine. Merci mes anges pour votre présence au quotidien, pour votre soutien moral.

Enfin, je terminerai cette série de remerciements car, il faut bien qu'ils s'arrêtent en remerciant tous ceux de proche et de loin qui ont fait du bien pour que cette thèse apparait et voit la lumière ce jour, un très grand merci à vous.

Yasmina

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre (I)

Les matériaux hybrides

Définitions, concepts et propriétés

I.1. Introduction.....	06
I.2. Définitions et généralités.....	06
I.3. Concepts de la chimie supramoléculaire.....	13
I.4. Les liaisons intermoléculaires.....	19
I.4.1. La liaison hydrogène.....	20
I.4.1. La liaison de coordination.....	21
I.5. Propriétés.....	25
I.6. Conclusion.....	26

Chapitre (II)

La diffraction des rayons X sur monocristal

II.1. Introduction.....	28
II.2. Principe de diffraction des rayons X.....	28
II.2.1. Introduction.....	28
II.2.2. Loi de Bragg.....	29
II.2.3. Construction d'Ewald.....	29
II.3. Etude préliminaire de DRX sur monocristal.....	32
II.3.1. Choix du monocristal.....	32
II.3.2. Collecte des intensités diffractées.....	33
II.3.3. Traitement des données de diffraction collectées.....	34
II.3.3.a. Indexation des pics de diffraction.....	34
II.3.3.b. Intégration des pics de diffraction.....	35
II.3.3.c. Correction des intensités mesurées.....	35

II. 3. 3. d. Réduction des données	37
II. 3. 3. e. Mise à l'échelle des données	38
II. 3. 4. Résolution structurale	39
II. 3. 4. a. Méthodes de détermination structurale	39
II. 3. 4. b. Détermination des positions des atomes d'hydrogène	40
II. 3. 5. Affinement structurale	41
II. 3. 5. a. Procédure de l'affinement structural à l'échelle atomique	42
II. 3. 5. b. Facteurs statistiques des affinements des données de diffraction	43
II. 3. 6. Représentation graphique	44
II. 3. 7. Tabulation des différents paramètres	44
II. 3. 8. Mises en œuvre d'une analyse de DRX sur monocristal	45
II. 3. 9. Conclusion	46

Chapitre (III)

Synthèse et étude structurale du *N,N*-diéthylbenzene-1,4-diaminium dinitrate

III. 1. Introduction	48
III. 2. Synthèse	48
III. 3. Analyse de diffraction des rayons X	49
III. 4. Etude structurale	51
III. 4. 1. Partie cationique	52
III. 4. 2. Partie anionique	54
III. 4. 3. Etude des liaisons intra et intermoléculaires	58
III. 6. Conclusion	61

Chapitre (IV)

Synthèse et étude structurale du *bis*-aminobenzoato diaqua dinitrato- Nickel(II)

IV. 1. Introduction	63
IV. 2. Synthèse	63
IV. 3. Analyse de diffraction des rayons X	64
IV. 4. Etude structurale	67
IV. 5. Conclusion	75

Chapitre (V)

Synthèse et étude structurale de quatre composés hybrides à base de la 4, 4'-bipyridine

Chapitre (V. I)

Synthèse et étude structurale du

poly[[diaquabis(sulfato-κO)-copper(II)]-μ-4,4'-bipyridine-κ²N:N']

et de sa phase hydratée

*poly[[diaquabis(sulfato-κO)-copper(II)]-μ-4,4'-bipyridine-κ²N:N']
dihydrate*

V. I. 1. Introduction	78
V. I. 2. Synthèse	78
V. I. 2. 1. Synthèse du composé {CuII(4, 4'-bpy)(H2O)3(SO4)}	78
V. I. 2. 2. Synthèse du composé {[CuII(4, 4'-bpy)(H2O)4(SO4)] 2H2O}	79
V. I. 3. Analyse DRX des deux composés	79
V. I. 4. Etude structurale	81
V. I. 5. Conclusion	91

Chapitre (V. II)

Synthèse et étude structurale du *poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co(II)}*

V. II. 1. Introduction	93
V. II. 2. Synthèse	93
V. II. 3. Analyse de DRX	94
V. II. 4. Etude structurale	96
V. II. 5. Conclusion	100

Chapitre (V. III)

Synthèse et étude structurale du *diphenyl-Amin-4sulfonate poly {tetraaquabis(4,4'-bipyridine)Zinc(II)}hydrate*

V. III. 1. Introduction	102
V. III. 2. Synthèse	102
V. III. 3. Analyse de DRX	103
V. III. 4. Etude structurale	105
V. III. 5. Conclusion	114

Chapitre (VI)

Synthèse et étude structurale du *poly[diagua(μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3 O, O':O''$)(2-carboxyacetato- κO)di- μ -chlorido dicobalt(II)]*

VI. 1. Introduction	117
VI. 2. Synthèse	118
VI. 3. Analyse de DRX	118
VI. 4. Etude structurale	121
VI. 5. Conclusion	128

Conclusion générale	130
Références	132
Annexes	140
Publications	
Résumés	

Table des figures

Figure (I. 1): Classification des interactions selon leur énergie.....	19
Figure (I. 2): Représentation schématique des différents types de liaison H.....	20
Figure (I. 3): Représentation d'un réseau moléculaire 1D de topologie linéaire.....	22
Figure (I. 4): Représentation d'un réseau moléculaire 2D infini en forme de grille.....	23
Figure (I. 5): Réseau moléculaire 3D infini.....	23
Figure (I. 6): Différentes configurations des interactions π - π	25
Figure (II. 1): Condition de Bragg sur une série de plan (h,k,l).....	30
Figure (II. 2): Construction de la sphère d'Ewald.....	31
Figure (II. 3): Schéma du principe d'un diffractomètre à quatre cercles.....	32
Figure (II. 4): Principe de diffraction des RX.....	32
Figure (II. 5): Diagramme des principales étapes d'une détermination structurale.....	33
Figure (II. 6): Réduction de données.....	39
Figure (II. 7): Schéma résumant le processus d'affinement.....	42
Figure (II. 8) : Organigramme du programme de l'affinement.....	43
Figure (III. 1): L'unité moléculaire du N,N-diéthylbenzene-1,4-diaminium dinitrate.....	52
Figure (III. 2a): Enchaînement des cations parallèlement à la rangée [110].....	54
Figure (III. 2b): Enchaînement des cations parallèlement à la rangée [-110].....	54
Figure (III. 2): Projection des quatre couches cationiques sur le plan (ab).....	55
Figure (III. 3a): Disposition des paires d'anions de type (1) parallèle au plan (ab).....	56
Figure (III. 3b): Disposition des paires d'anions de type (2) parallèle au le plan (ab).....	56
Figure (III. 3c): Disposition de deux couches des deux types d'anions sur le plan (ab).....	56
Figure (III. 3): Disposition de toutes les couches anioniques sur le plan (ab).....	56
Figure (III. 4): Projection de la structure sur le plan (ab).....	58
Figure (III. 5): Projection de la structure sur le plan (bc).....	59
Figure (III. 6): Vue en perspective des liaisons hydrogène cation-anion.....	60
Figure (III. 7): Vue en perspective présentant les interactions cation-anion.....	60
Figure (III. 8): Vue en perspective des cinq interactions cation-anion.....	61
Figure (III. 9): Vue en perspective des liaisons hydrogène cation-anion.....	61
Figure (IV. 1): Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé.....	68
Figure (IV. 2): Angles et distances dans la sphère de coordination du composé.....	69
Figure (IV. 3): Différents contacts intramoléculaires.....	69

Figure (IV. 4): Projection de la structure sur le plan (bc).....	71
Figure (IV. 5): Projection de la structure sur le plan (ab).....	71
Figure (IV. 6): Contacts au niveau d'une seule chaîne.....	72
Figure (IV. 7): Projection de la première couche sur le plan (ac).....	72
Figure (IV. 8): Projection de la deuxième couche sur le plan (ac).....	73
Figure (IV. 9): Projection de plusieurs couches sur le plan (ac).....	73
Figure (IV. 10): Contact entre les différentes couches.....	74
Figure (IV. 11): Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure.....	75
Figure (IV. 12): Vue en perspective de la structure.....	75
Figure (V. I. 1a): Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé (1).....	82
Figure (V. I. 1b): Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé (2).....	83
Figure (V. I. 2): Angles et distances dans la sphère de coordination du composé (1).....	84
Figure (V. I. 3a): Vue en perspective d'un fragment de la structure du composé (1).....	85
Figure (V. I. 3b): Vue en perspective d'un fragment de la structure du composé (2).....	85
Figure (V. I. 4a): Projection de la structure du composé (1) sur le plan (bc).....	86
Figure (V. I. 4a'): Projection de la structure du composé (1) sur le plan (ac).....	86
Figure (V. I. 5a'): Projection de la structure du composé (2) sur le plan (bc).....	87
Figure (V. I. 5a''): Projection de la structure du composé (2) sur le plan (ac).....	87
Figure (V. I. 6): Projection de la structure du composé (1) sur le plan (ab).....	88
Figure (V. I. 7a): Principaux contacts entre les différentes entités dans le composé (1)...	88
Figure (V. I. 7b): Principaux contacts entre les différentes entités dans le composé (2)...	89
Figure (V. I. 8): Arrangement des molécules d'eau de solvatation dans le composé (2)...	89
Figure (V. I. 9): Vue en perspective de la structure du réseau cristallin.....	90
Figure (V. I. 10a): Distance entre deux centres métalliques (composé 2).....	91
Figure (V. I. 10b): Distance entre deux centres métalliques (composé 2).....	91
Figure (V. II. 1): Vue en perspective de l'unité moléculaire du composé.....	97
Figure (V. II. 2): Angles et distances dans la sphère de coordination du composé.....	98
Figure (V. II. 3): Vue en perspective des couches parallèles au plan (ab).....	99
Figure (V. II. 4): Interactions présentes dans une couche du réseau.....	100
Figure (V. II. 5): Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure....	101
Figure (V. III. 1): Représentation ORTEP de l'unité moléculaire.....	106
Figure (V. III. 2): Angles et distances dans la sphère de coordination.....	107
Figure (V. III. 4): Vue en perspective de l'anion diphenylamine sulfonate.....	108
Figure (V. III. 5): Interactions présentes dans l'unité moléculaire du composé.....	108

Figure (V. III. 6): Vue partielle des interactions entre les entités cationiques.....	109
Figure (V. III. 7): Vue partielle des interactions entre les différentes entités.....	110
Figure (V. III. 8) : Interactions intermoléculaires de $\pi - \pi$	110
Figure (V. III. 9): Projection de la structure sur le plan (bc).....	111
Figure (V. III. 10): Vue en perspective de la structure.....	112
Figure (V. III. 11): Projection de la structure sur le plan (ab).....	113
Figure (V. III. 12): Projection de la structure sur le plan (ab).....	113
Figure (V. III. 13): Vue en perspective du réseau tridimensionnel du composé.....	114
Figure (V. III. 14): Vue en perspective de la structure.....	114
Figure (V. III. 15): Distance entre deux centres métalliques.....	115
Figure (VI. 1): Vue en perspective de l'unité moléculaire.....	122
Figure (VI. 2): Vue d'un fragment du polymère de coordination.....	123
Figure (VI. 3): Angles et distances dans la sphère de coordination.....	124
Figure (VI. 4): Projection de la structure sur le plan (ac).....	125
Figure (VI. 5): Projection de la structure sur le plan (ac).....	126
Figure (VI. 6): Projection d'une seule couche de la structure sur le plan (ab).....	126
Figure (VI. 7): Projection d'une seule couche de la structure sur le plan (ab).....	127
Figure (VI. 8): Vue en perspective de deux couches de la structure.....	127
Figure (VI. 9): Projection d'une seule couche sur le plan (ab).....	128
Figure (VI. 10): Distance entre deux centres métalliques.....	129

*« Ce que nous observons comme corps matériels et forces ne sont rien
d'autres que formes et variations dans la structure de l'espace. »*

**W. Moore, Schrödinger:
Life and Thought, 1992**

Introduction générale

Introduction générale

Le progrès technologique est le principal moteur de développement des civilisations et celui-ci ne saurait advenir sans la découverte de nouveaux matériaux. Car, de l'âge du bronze à l'âge des semi-conducteurs, ce sont eux qui ont déterminé et qui détermineront encore le potentiel d'innovation du génie humain ^[1, 2]. Ainsi, depuis l'antiquité le progrès des civilisations a été intimement lié à la nature des matériaux et des dispositifs que l'homme avait à sa portée pour répondre à ses besoins ^[3] et il ne saurait advenir sans la découverte de nouveaux matériaux. En ce sens, la science des matériaux est une des plus anciennes et des plus importantes sciences appliquées, puisque son influence s'étend à presque toutes les branches de l'activité humaine ^[4]. Ainsi, de nombreuses méthodes scientifiques ont été inspirées des principes de construction de notre monde. Parmi ces méthodes la chimie, science des substances et de transfert qui assure les liens et les interactions entre la recherche fondamentale et ses applications et qui s'intéresse à la composition de toutes les substances qui forment notre univers. Grâce à ces facettes, cette science à la croisée de nombreuses industries et de nombreux secteurs a permis la création d'un grand nombre de nouveaux matériaux très utiles ^[5]. Actuellement, cette discipline crée des édifices plus ou moins complexes tels que les matériaux hybrides organiques inorganiques, jusqu'à l'élaboration d'une chimie supramoléculaire fondée sur les interactions diverses entre molécules et explique leurs propriétés. La synthèse et la caractérisation de ces nouveaux réseaux à partir des métaux de transition est un domaine de recherche d'intérêt croissant pour cette discipline du fait de la variété structurale et topologique de ces composés et de leurs potentielles applications dans le domaine des matériaux fonctionnelles. Ces derniers, peuvent trouver des applications dans plusieurs domaines et offrent une large gamme de géométries de coordination directement liée à la configuration électronique d^{10} . Leurs réseaux ainsi construits possèdent des liens directs plus ou moins polaires entre le métal et les atomes de coordination où, les ligands jouent le rôle des donneurs d'électrons aux ions métalliques accepteurs. Ces derniers, montrent une grande affinité pour les atomes des molécules ou des ions comportant des doublets électroniques libres tels que : N, O, X⁻ (Cl⁻, Br⁻, I⁻, etc...) ^[6], d'une part. D'autre part, la polyvalence des groupes fonctionnels organiques et la diversité géométrique des métaux de coordination améliorent la capacité d'explorer les faibles forces intermoléculaires telles que les interactions $\pi \dots \pi$ ou les liaisons hydrogène qui permettent d'accéder à des solides capables de créer des liaisons sélectives avec les espèces piégés selon leurs formes et leurs

tailles. Ce qui fait d'eux des éléments types pour la construction d'architecture moléculaire sophistiquée mono, bi et tridimensionnelles. L'architecture, la dimension et les propriétés de ces systèmes peuvent être modulées par la nature des ligands organiques chélatant les ions coordonnés. L'étude de ces composés a attiré l'attention de nombreux chercheurs [7, 8] et connaît un développement extraordinaire du fait des possibilités offertes par la chimie de ces réseaux qui rendent cette approche très fertile. Ils ont donné un vaste champ de recherche dans les matériaux à architectures variées et parfois complexes. L'intérêt conventionnel pour cette chimie s'est fait avec la découverte et la caractérisation de leurs structures moléculaires et cristallines qui a fait des progrès considérables grâce aux progrès technologiques de diverses parties impliquées, non seulement aux sources des rayons X, aux détecteurs et à l'automatisation des diffractomètres mais, aussi au développement de nouvelles méthodes de résolution et d'analyse des structures cristallines. Conjointement, la chimie de ces composés est devenue une source privilégiée de nombreux sujets d'étude et de très nombreuses méthodes de synthèses ont été mises au point pour arriver à ces composés. Les travaux que nous décrivons dans cette thèse s'inscrivent dans cette démarche. Dans ce travail, notre choix s'est porté sur la N,N-diéthylbenzène-1,4-diamine, la 4, 4'-bipyridine, l'acide P-aminobenzoïque et l'acide carboxylique, à cause de leurs activités diverses. Ces composés se comportent comme des ligands par la présence des atomes d'oxygène et d'azote à intérêt pharmacologique. Notre étude a été concentrée sur les composés cristallins puisque, la réalisation des structures bien définies est intimement liée à la compréhension de la conception, de la synthèse et des propriétés structurales. En particulier, l'étude s'est portée sur la construction de composés hybrides à structures lamellaires et poreuses en raison du grand impact et des perspectives prometteuses qu'offrent ces types de réseaux. L'aspect important de cette étude est donc la connaissance de la structure tridimensionnelle de ces modèles, pour lesquelles la cristallographie apporte constamment de réponse. Ce travail de thèse s'attachera ainsi exclusivement à l'analyse et à l'étude de l'architecture des composés synthétisés. Dans cette perspective, le manuscrit du travail ainsi présenté sera structuré en six chapitres.

Le premier est dénommé « *Les matériaux hybrides* ». Cette entrée générale porte sur une mise au point bibliographique qui tente de décrire d'une façon concise quelques perspectives historiques sur les matériaux hybrides et donne un bref survol de la littérature sur la chimie supramoléculaire et ses concepts de base. De même, il est dédié à un rappel théorique sur la liaison hydrogène et les différentes interactions intermoléculaires.

Le deuxième chapitre est appelé « *La diffraction des rayons X sur monocristal* ». Il fera une brève revue bibliographique sur la plus performante méthode d'analyse, la diffraction des rayons X sur monocristal.

Cependant, les chapitres qui suivent abordent les résultats expérimentaux obtenus d'où :

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et l'étude structurale d'un composé hybride obtenu. Il s'agit du *N, N-diéthylbenzene-1,4-diaminium dinitrate*. Cette étude a fait l'objet d'une publication dans le journal *Acta Cryst. Section E* ^[9].

Le quatrième chapitre présente l'élaboration d'un nouveau composé obtenu en associant l'acide P-aminobenzoïque au métal de transition Ni. Il s'agit du *bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)*. Une partie de ce travail est en cours de publication.

Le cinquième chapitre rassemble la synthèse et l'étude structurale de quatre composés présentant diverses géométries et pour lesquelles le ligand (4, 4'-bipyridine) reste inchangé. Il s'agit du *poly [[diaquabis(sulfato-κO)-copper(II)]-μ-4,4'-bipyridine-κ²N:N']* et de sa *phase hydratée*, du *poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co(II)}* et du *Diphényl-Amin-4 sulfonâte poly {tetraqua bis (4, 4'- bipyridine) Zinc (II)}hydrate*.

Le sixième chapitre est finalement dédié à l'étude structurale d'un polymère de coordination à base de cobalt. Il s'agit du *poly [diaqua (μ-2-carboxyacetato-κ³O, O':O'') (2-carboxyacetato-κO) di-μ-chlorido - dicobalt(II)]*. Rappelons que ce travail a été édité dans le journal *Acta Cryst. Section E* ^[10].

Enfin, la thèse est achevée par une *conclusion générale* qui sera apportée au terme de ce travail dans laquelle, nous discuterons quelques éléments de réflexion ainsi que quelques perspectives envisageables qui découlent de ce travail. En dernier lieu, nous reporterons les annexes des quatre chapitres qui donnent les tableaux où sont consignées les données radio-cristallographiques, auxquels font suite les deux publications liées à ce travail.

Au début de cette thèse, une *introduction générale* est donnée en plus de la division de ce manuscrit. Pour simplifier la lecture et éviter de confondre les parties du manuscrit, des sections introductives et conclusives propres à chacun se retrouvent parmi tous les chapitres.

CHAPITRE (I)

Les matériaux hybrides

Définitions, concepts et propriétés

I. 1. Introduction

Les matériaux hybrides sont l'objet d'un intérêt immense et occupent une part très importante de notre quotidien. Actuellement, le développement de ces nouveaux matériaux dans des domaines à fortes valeurs comme l'optique et l'électronique est nécessaire pour répondre aux exigences de ces secteurs ^[11]. Alors que l'émergence des matériaux modernes fut à l'origine des grandes révolutions techniques du 20^e siècle, l'avènement des nanotechnologies à l'aube du 21^e siècle enflamme l'imaginaire, les produits qui en découlent semblent une source inépuisable d'applications novatrices dans des domaines aussi variés que l'énergie, la médecine, l'informatique, l'agriculture ou l'aérospatiale ^[12]. Leur élaboration combinant de multiples propriétés est devenue un véritable challenge qui suscite un intérêt croissant. L'idée sous-jacente est donc de combiner les propriétés propres aux différentes composantes au sein d'une même entité. En conséquence, la compréhension des relations qui relient le comportement des atomes à l'échelle microscopique à celui de leurs assemblages à l'échelle macroscopique demeure un des grands défis actuels en science ^[13]. D'où, la question la plus fondamentale posée est:

Qu'est-ce qu'un Matériau hybride? Est-ce uniquement le résultat d'un mélange intime entre des composantes à priori antagonistes?

I. 2. Définitions et généralités

Aujourd'hui, le terme "hybride" est devenu courant dans les secteurs des sciences chimiques, physiques et biologiques. De nombreuses définitions ont été reportées dans la littérature concernant ce terme. Dans certains cas, ce terme devient synonyme de composite ou de mélange intime. En chimie, l'utilisation la plus commune du terme hybride est associée au modèle des orbitales hybrides: sp^3 , sp^2 et sp^1 générées par la combinaison dans différentes proportions des orbitales atomiques 2s et 2p de la couche de valence d'élément comme le carbone. Les indices 3, 2 et 1 correspondent au nombre d'orbitales 2p participant au mélange avec l'orbitale 2s. C'est sur cette base que Linus Pauling proposa le modèle de l'hybridation pour décrire les liaisons chimiques entre atomes. Ce modèle permet de prédire la géométrie d'édifices moléculaires simples. L'hybridation est donc utilisée pour décrire la liaison chimique. Néanmoins, la notion d'hybride dans le cadre des matériaux et de leur chimie est en associant les matériaux du monde minéral à ceux du monde organique malgré leur exceptionnelle diversité.

"Nous appelons un matériau hybride tout système organo-minéral dans lequel l'une des composantes organique ou inorganique se situe dans un domaine de taille compris entre le dixième de nanomètre et la dizaine de nanomètres. Ce sont donc des nano-composites" [14]

Explique Clément Sanchez. Il apparaît donc que l'hybride de Sanchez est un nano-composite organique-inorganique. En outre, Sanchez distingue deux types d'hybrides en fonction du mode d'arrangement entre les constituants. Néanmoins, l'utilisation du terme "hybride" est intrinsèquement plus précise que celle de « nano-composite » et permet d'apprécier le mode d'interaction entre la phase organique et la phase inorganique. Ainsi définis, la structure à l'échelle nanométrique, le degré d'organisation ou encore les propriétés des matériaux hybrides ne dépendent pas seulement de la somme des contributions des deux composantes mais, également des interactions présentes à l'interface hybride des deux composantes élémentaires [15]. Un des défis dans le domaine des matériaux hybrides réside dans le contrôle de cette interface organique-inorganique. En conséquence, en étudiant la nature des différentes interactions qui peuvent exister au sein de cette jonction organique inorganique, une classification des matériaux hybrides en deux grandes familles a été proposée [16]. **Les hybrides de classe I et les hybrides de classe II.**

- **Les hybrides de classe I :** Correspondent à des systèmes au sein desquels les composantes organiques et inorganiques sont en interaction par l'intermédiaire de liaisons faibles (Van der Waals, liaisons hydrogènes, interactions hydrophobes-hydrophiles ou électrostatiques). Ils sont généralement obtenus par mélange au sein d'un même solvant de précurseurs de réseaux minéraux et de molécules organiques.

- **Les hybrides de classe II :** Regroupent les matériaux dont l'interface organique-inorganique est constituée de liaisons fortes de type covalent ou iono-covalent. Ces derniers, sont fréquemment obtenus soit en créant un pontage entre les deux réseaux après leur formation, soit en utilisant des précurseurs déjà porteurs d'une partie organique et d'une partie minérale.

Beaucoup de matériaux présentent bien évidemment les deux types d'interactions au sein de leur interface organo-minérale. Il est alors d'usage de classer ces systèmes dans la seconde catégorie de matériaux hybrides. Pour les hybrides dans lesquels la phase inorganique est constituée d'empilements de feuillets, on va pouvoir distinguer en plus du mode de cohésion entre les phases trois types de conformations distinctes: **Les nano-composites, les hybrides inter-stratifiés et les hybrides dispersés.**

- **Les Nano-composites:** Où, la phase organique ne pénètre pas dans l'empilement et enchâsse la phase inorganique. Ce matériau ne peut être qualifié d'hybride. C'est plutôt un nano-composite.

- **Les Hybrides inter-stratifiés:** Où, la phase organique pénètre dans l'espace inter-foliaire, et la cohérence entre les feuillets inorganiques est conservée sur toute l'étendue de l'empilement. Comme le matériau semble être composé d'une alternance régulière de feuillets inorganiques et de feuillets organiques, c'est un hybride inter-stratifié.

- **Les Hybrides dispersés:** Où, la phase organique pénètre dans l'espace inter-foliaire mais, il n'existe plus d'ordre à longue distance entre les feuillets inorganiques. Comme ces derniers semblent être dispersés dans la matrice organique, c'est un hybride dispersé.

Nous sommes donc en mesure de différencier quatre types d'hybrides lamellaires, en fonction à la fois du mode d'interaction physique responsable de leur cohésion déclare Sanchez : Hybride de classe I et II ainsi que de leur type de conformation structurale: Inter-stratifié ou dispersé.

Dans la suite de manuscrit, il a été convenu d'attribuer la notion d'hybride à des matériaux cristallisés résultant de l'association d'une composante organique et d'une composante inorganique.

En particulier, la chimie des matériaux hybrides est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique : Les molécules organiques comme ligands et l'ion inorganique comme élément central. Elle a connu un développement important non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques mais, également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes ^[17]. Ce développement est observé dans des domaines comme l'optoélectronique ^[18], les systèmes catalytiques ^[19], le domaine médical ou pharmaceutique ^[20]. Leurs remarquables propriétés de luminescence sont à l'origine du nombre croissant de scientifiques qui s'intéressent à la construction de ces réseaux. Ces derniers, peuvent trouver des applications dans le domaine des supports optoélectroniques, des capteurs ^[21], de l'imagerie biologique, de la catalyse photochimique ^[22], du stockage de gaz et de la reconnaissance moléculaire ^[23].

À l'origine, le domaine des matériaux hybrides était centré sur le développement de phases moitié verre moitié matière plastique formées par des chaînes de polymères carbosiliciées (matériaux à base de polysiloxanes) ^[24,25]. Depuis, le concept de matériaux hybrides est appliqué au développement de matériaux fonctionnels, dans lesquels on exploite la réactivité chimique et par extension les propriétés électrochimiques,

magnétiques, optiques ou de transport ^[26]. Cependant, pour une grande partie du vingtième siècle, la synthèse de nouveaux matériaux hybrides a été très importante. L'analyse des relations entre la structure et les propriétés des matériaux prend son essor vers la fin du 19ème siècle, lorsque le scientifique américain Josiah W. Gibbs démontre que les propriétés thermodynamiques des solides en différentes phases sont liées à leur structure atomique ^[27]. Ce lien fondamental unissant pour la première fois les caractéristiques macroscopiques des matériaux à leurs structures microscopiques a certainement inspiré le discours visionnaire du physicien Richard P. Feynman prononcé en 1959, lors du congrès annuel de la Société Physique Américaine :

« Quelles seraient les propriétés des matériaux si nous pouvions réellement arranger les atomes de la façon que nous les voulons ? Je ne peux voir exactement ce qui arriverait mais, je peux difficilement douter que lorsque nous aurons un certain contrôle sur l'arrangement des choses à petite échelle, nous aurons une gamme énormément plus grande de propriétés possibles que les substances peuvent avoir et de choses différentes que nous pouvons faire » ^[28]

Le rêve de Feynman semblait donc lointain, certainement inaccessible. Néanmoins, le développement extraordinaire de **la synthèse chimique et de la chimie supramoléculaire** ont ouvert la voie au contrôle des structures chimiques qui bien qu'encore partiel est aujourd'hui incomparable à la situation qui prévalait il y a de cela plus d'un demi-siècle. En fait,

La synthèse chimique est une branche de la chimie concernée par la préparation des molécules. Généralement, elle vise la transformation d'une molécule simple en une autre plus complexe par une série de réactions chimiques. Le but ultime de ce processus étant d'établir le réseau de liaisons covalentes qui définissent une molécule ciblée.

Similairement, **la chimie supramoléculaire** vise la formation de structures complexes à partir de molécules relativement simples ^[29]. Toutefois, plutôt que d'exploiter la formation de liaisons covalentes, la chimie supramoléculaire se consacre aux interactions intermoléculaires dites non-covalentes. Ces interactions sont généralement faibles et jouissent d'un dynamisme absent des liaisons covalentes typiques ^[30]. Elles sont sensibles à leurs environnements tels que, la nature du solvant, la concentration ou la température et elles ont le potentiel d'être facilement brisées et reformées, même pendant **la cristallisation**.

La cristallisation implique l'auto assemblage des milliards de molécules par des interactions intermoléculaires et conduit à des cristaux à structures macroscopiques en théorie parfaites. L'étude de ces cristaux permet ainsi d'établir un lien entre la chimie supramoléculaire et la science des matériaux : C'est *l'ingénierie cristalline*.

Basée sur la compréhension et l'exploitation des interactions intermoléculaires, *l'ingénierie cristalline* vise la conception et la synthèse de structures moléculaires avec des propriétés souhaitées à l'état solide, générées conjointement par le choix des composantes individuelles et par le contrôle de leur organisation. Dans un cadre moderne, il est plus juste de définir cette discipline comme la compréhension des interactions sous-jacentes aux structures cristallines et à l'utilisation de celles-ci pour le design de nouveaux solides ayant des propriétés désirables ^[31]. Car, les propriétés physico-chimiques d'un matériau ne dépendent pas seulement de sa composition mais, aussi de l'arrangement des molécules entre elles. Les premières études systématiques visant à comprendre l'arrangement des molécules dans les phases cristallines ont été réalisées par le scientifique russe Alexander I. Kitaigorodskii ^[32]. La somme de ses travaux a permis la mise au point d'une méthode permettant l'analyse schématique de l'empilement des molécules aujourd'hui appelée: « *Principe Aufbau de Kitaigorodskii* ». Ce principe propose un processus hypothétique selon lequel une structure cristalline est construite par l'association progressive des molécules qui la constituent. Ainsi, l'assemblage des molécules dans un cristal peut être conceptualisé par la séquence hiérarchique suivante :

- **Étape 1** : Les molécules s'associent pour former des chaînes unidimensionnelles.
- **Étape 2** : Les chaînes s'assemblent en couches bidimensionnelles.
- **Étape 3** : Les couches s'empilent générant la structure tridimensionnelle.

Afin d'établir de quelle façon les molécules s'associent dans ces diverses étapes, une série de règles viennent compléter cette séquence.

- **Satisfaire les donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène :**

Lorsque les molécules qui composent un assemblage cristallin ont le potentiel de former des liaisons hydrogène, celles-ci seront généralement présentes dans l'assemblage. Ce phénomène résulte du fait que les liaisons hydrogène sont relativement fortes en comparaison aux autres forces intermoléculaires. De plus, elles sont directionnelles c'est à dire sensibles aux perturbations géométriques. Il est donc nécessaire de satisfaire les donneurs et les accepteurs de liaisons hydrogène même si cela peut entraîner la formation

d'un solide moléculaire moins dense que le même liquide moléculaire, ce qui est observé lorsque l'on compare la glace à l'eau liquide. Afin de déterminer quelles liaisons hydrogène seront formées, une série de règles a été proposée par Margaret C. Etter.^[33] Ces règles établissent une hiérarchie pendant la formation des liaisons hydrogène, la plus importante étant que le meilleur donneur de liaison hydrogène s'associera préférentiellement au meilleur accepteur de liaison hydrogène.

- **Assembler les molécules dans un empilement compact :**

«*La nature a horreur du vide*» Cet aphorisme attribué à Aristote et prononcé aux environs de l'an 350 avant l'ère universelle pour décrire la tendance de la nature à remplir les espaces vides s'applique bien aux assemblages cristallins. En effet, dans les structures cristallines les molécules tendent à s'assembler de façon à minimiser le vide interstitiel entre elles. Par exemple, en associant de façon optimale leurs surfaces concaves avec leurs surfaces convexes. Les forces de Van der Waals se trouvent alors maximisées et représentent habituellement la majorité de l'enthalpie du cristal. Cependant, à cause de la forme irrégulière de la plupart des molécules, ce vide peut rarement être comblé entièrement et il est observé qu'en moyenne seulement 60 - 77 % du volume total d'un cristal occupé par les rayons de Van der Waals de ses constituants, tel qu'évalué par le « *Kitaigorodskii packing index* »^[34].

- **Minimiser les forces électrostatiques :**

Les interactions électrostatiques qu'entraînent la présence d'ions ou de molécules ayant un moment dipolaire permanent jouent un rôle important dans l'assemblage cristallin. En effet, les structures cristallines se forment préférentiellement de manière à minimiser la séparation de charge et/ou le moment dipolaire global du cristal. Ainsi, les forces électrostatiques sont compensées au maximum dans la structure du cristal.

On pourrait croire qu'en appliquant ces principes, il est aisé de prédire la structure tridimensionnelle d'un assemblage cristallin, à partir de la structure des molécules desquelles il est formé. Or, il n'en est rien. En fait, le consensus actuel concède qu'une telle prédiction est encore impossible^[35].

« *Il est utile de noter qu'en raison de notre connaissance limitée de toutes les interactions intermoléculaires qui gouvernent la formation des phases cristallines, la compréhension complète de l'empilement d'entités moléculaires est actuellement impossible* » Mir W. Hosseini^[36]

Selon Hosseini, cette incapacité résulte de la connaissance limitée des interactions intermoléculaires qui dirigent la formation des structures cristallines. Néanmoins, le design rationnel des structures cristallines est généralement atteignable par l'association judicieuse de molécules ayant une géométrie rigide précise, c'est *la tectonique moléculaire*.

Initiée en 1991 par James D. Wuest, *la tectonique moléculaire* est une sous-discipline de l'ingénierie cristalline qui permet la conception et la préparation d'assemblages cristallins précis à partir de certaines molécules privilégiées. Au cœur de la tectonique moléculaire se trouve le tecton du grec tectos qui signifie « **constructeur** ». C'est une molécule rigide qui oriente dans l'espace des groupements ayant la capacité d'interagir mutuellement de façon directionnelle. La topologie des structures cristallines composées de tectons est ainsi prédéterminée, puisqu'un cristal n'est qu'une répétition périodique d'une maille élémentaire. En effet, en régissant l'assemblage des molécules avec ses voisins, on gouverne nécessairement l'assemblage du cristal à l'échelle macroscopique. Rappelons que la tectonique moléculaire est l'un des principaux concepts de la *chimie supramoléculaire*.

La chimie supramoléculaire est un domaine situé entre la chimie, la biochimie, la physique et la science des matériaux ^[37], établis en 1978 par Charles John Pedersen ^[38], Donal James Cram ^[39] et Jean Marie Lehn ^[40]. À cette nouvelle discipline, Lehn a proposé deux définitions : "*La chimie au-delà de la molécule*" puis "*La chimie des assemblages moléculaires et liaisons intermoléculaires*" en introduisant la chimie supramoléculaire comme suit:

« Au-delà de la chimie moléculaire fondée sur la liaison covalente, s'étend ainsi un domaine qu'on peut nommer supramoléculaire : La chimie des interactions moléculaires, des associations de deux ou plusieurs espèces chimiques, les complexes et de la liaison intermoléculaire »^[41]

Son but ultime est de construire de nouveaux édifices supramoléculaires en se basant sur le phénomène de l'auto-assemblage. Ainsi définie, cette chimie couvre tous les domaines où sont utilisées les interactions faibles. Par conséquent, elle constitue un domaine scientifique largement interdisciplinaire impliquant :

- *La chimie organique traditionnelle* : Qui fournit les méthodes de construction des précurseurs de la supramolécule.

- **La chimie de coordination** : Qui est nécessaire pour former les complexes métal-ligand.
- **La cristallographie** : Qui donne la structure des complexes.
- **La chimie physique** : Qui regroupe les études théoriques et expérimentales des interactions moléculaires pour comprendre les propriétés du nouveau système supramoléculaire.
- **La modélisation moléculaire** : Qui aide à se rendre compte du comportement de ce dernier.
- **La biochimie** : Qui implique des processus biologiques qui sont tous fondés sur la fixation et la reconnaissance d'un substrat.
- **La science des matériaux** : Qui étudie des propriétés des solides. Et
- **La Chimie hôte-invité** : Qui est dédiée à la recherche de grandes molécules dites molécules « hôtes » capable d'entourer ou de contenir d'autres molécules plus petites dites molécules « invitées » en générant des interactions non-covalentes ^[42].

I. 3. Concepts de la chimie supramoléculaire

Ce qu'il faut retenir des principaux concepts de la chimie supramoléculaire :

- **L'auto-assemblage**: À partir de petites unités moléculaires, l'auto-assemblage représente un concept puissant et hautement efficace en chimie supramoléculaire pour la création spontanée et programmée d'objets moléculaires complexes et des architectures à l'échelle nanométrique.
- **L'auto-organisation des systèmes**: Un système subissant une auto-organisation est un système capable de générer spontanément une architecture supramoléculaire bien définie à partir de ses composants et dans des conditions données.
- **L'auto-reconnaissance**: L'action de reconnaître le semblable du différent, le soi du non-soi renfermée dans la sélection spontanée et l'assemblage préférentiel des composants semblables d'un mélange.

En fait, les systèmes supramoléculaires sont divisés en deux catégories :

- **L'auto-assemblage de structures supramoléculaires organiques**: Celui-ci, utilise les interactions autres que la liaison de coordination avec des ions métalliques, comme les effets électrostatiques, la liaison hydrogène, la liaison de Van der Waals...etc. Et
- **L'auto-assemblage d'architectures inorganiques**: Ce dernier, implique la génération spontanée d'architectures métallo-supramoléculaires bien définies à partir de ligands organiques et d'ions métalliques.

Lors de l'auto-assemblage d'architectures inorganiques, il se produit une étape de reconnaissance moléculaire lors du contact entre récepteur et substrat qui dépend de plusieurs facteurs critiques structuraux et interactionnels. Parmi ces principaux facteurs :

- **La nature des connectivités**: C'est à dire la géométrie de coordination des ions métalliques.
- **Les caractéristiques structurales des composants organiques**: Comme la nature, le nombre, les dispositions des sites de fixation et les espaceurs séparant les unités moléculaires coordonnantes.
- **Les effets stériques et conformationnels des différentes espèces assemblées**: Aboutissant éventuellement à une prédisposition ou une pré-organisation. Et
- **Le principe d'occupation maximale des sites**: C'est-à-dire, le système évolue vers les espèces présentant l'occupation la plus complète des sites de fixation disponibles. C'est à dire vers le système thermodynamiquement le plus stable ^[43].

Récemment, un nouveau concept de la chimie supramoléculaire basé sur les processus de reconnaissances moléculaires associés à l'intervention de liaisons faibles, a permis une nouvelle avancée dans la structuration et dans la poly-fonctionnalité des matériaux synthétisés, qu'ils soient purement organiques ou hybrides organiques-inorganiques. Dans ce contexte, la structuration d'un matériau hybride doit être basée sur l'interpénétration de deux réseaux étendus organiques et inorganiques, organisés ou non, condition de stabilité de certaines structures. Des réseaux étendus interpénétrés organiques-inorganiques, chacun occupant tout ou partie de l'espace vacant de l'autre peuvent être obtenus pour les échelles supramoléculaires les plus grandes. Certains matériaux supramoléculaires peuvent être définis comme des matériaux hybrides pour des structurations supramoléculaires aux échelles les plus faibles, les "agrégats moléculaires". La structure ainsi formée est beaucoup plus dense et donc intrinsèquement moins flexible, le mouvement global d'un sous-réseau par rapport à l'autre offre à la structure un degré de liberté supplémentaire. Ceci est une distinction par rapport aux matériaux composites où l'interpénétration des réseaux de base n'est plus une condition mais, une simple juxtaposition ou association de composés qui devient une condition nécessaire et suffisante. Rappelons que, lorsque les entités de bases atteignent les dimensions nanométriques, on parle alors de nano-composites qui par effet de taille sont classés dans la famille des hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux sont assez proches de ceux inhérents à la chimie de coordination ^[44] appelés "*Metal-Organic Frameworks*" et connus sous l'acronyme de

"MOFs". Leurs édifices font intervenir des molécules organiques liées à des ions métalliques. Ces derniers, ont donné un large panel de matériaux à architectures complexes. L'architecture, les dimensions et les propriétés des systèmes peuvent être modulées par la nature des ligands organiques chélatants les ions métalliques où, les ions de métaux deviennent des nœuds qui sont interconnectés par des ligands organiques "Espaceurs". Notant que, la plupart des métaux de transitions, des alcalins, des alcalino-terreux, voire des lanthanides peuvent faire office de centre métallique. Les liaisons covalentes ou ioniques deviennent des liaisons de coordination entre les métaux accepteurs (acide de Lewis) et les ligands donneurs d'électrons (base de Lewis). Ainsi, suivant les principes de Wells ^[45], les structures issues des composants à priori complexes se simplifient en réseaux de nœuds interconnectés par des espaceurs. Étant donné la variété de la chimie de coordination associée à tous ces éléments, on peut aboutir à des géométries très différentes autour du centre métallique (tétraédrique, octaédrique, plan carré, ...etc.). Les ligands organiques quant à eux possèdent souvent plusieurs fonctions carboxyliques ou groupes azotés qui servent de points d'accroche au centre métallique. D'autres fonctions comme les groupes cyanos sont également utilisées quoique moins fréquemment. Ces ligands sont souvent des composés aromatiques. La rigidité relative des cycles aromatiques garantit la stabilité de la structure cristalline. La polyvalence des groupes fonctionnels organiques et la diversité géométrique des métaux de coordination améliorent la capacité d'explorer de faibles forces intermoléculaires telles que les interactions $\pi \dots \pi$ ou les liaisons hydrogènes. Plusieurs degrés de liberté tels que la molécule, le cation métallique et les conditions de synthèse permettent d'obtenir des édifices variés. Selon le nombre de points d'accroche possibles entre le centre métallique et les ligands organiques, on obtient différentes unités de bases appelées "*Secondary Building Units*", (SBUs). Ces derniers, permettent d'accéder à des solides poreux qui sont capables de créer des liaisons sélectives avec les espèces piégées selon leurs formes et leurs tailles. D'un point de vue cristallographique, ces derniers sont très bien organisés. Comme pour les structures minérales, ces composés peuvent être décrits par des principes géométriques simples ^[46]. Enfin, pour une même topologie et un même mode de coordination, changer le métal peut également modifier sensiblement les propriétés thermodynamiques et mécaniques du système. La taille des pores peut également être modulée en changeant la longueur des ligands organiques sans modifier la topologie du matériau. Si l'on ajoute à tout cela la possibilité d'utiliser des ligands chiraux, de moduler les conditions de synthèse en

particulier, le solvant ou le contre ion, on comprend que le nombre de matériaux imaginables est à priori infini [47].

Une approche plus systématique pour la création de ces composés hybrides et poreux a été développée par G. Férey [48]. Ainsi, si la majorité des pores des matériaux hybrides est de l'ordre de quelques Angströms, les MOFs permettent d'explorer un très large domaine en termes de taille de pores. Certains matériaux présentant des micropores pouvant contenir des objets de grande taille (protéines, nanoparticules...etc.), voire même des méso-pores. C'est pourquoi l'IUPAC définit plus spécifiquement ces MOFs comme des polymères de coordination (PCPs) dont la structure contient potentiellement des cavités dans leurs structures. Cette porosité leur confère une très grande surface spécifique qui leur permet de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide. Il existe une très grande variété de solides poreux présentant des caractéristiques et des propriétés bien distinctes. On peut distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores. L'IUPAC recommande la classification suivante [49] :

- **Les solides microporeux** dont la taille des pores est inférieure à 2 nm.
- **Les solides méso-poreux** dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm et
- **Les solides macroporeux** dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de "**Matériaux nano-poreux**" regroupe les deux premières catégories. On peut aussi classer ces matériaux selon leur structure et plus spécifiquement leur régularité.

- **Les matériaux cristallins:** Tels que les zéolithes ou les matériaux hybrides organiques-inorganiques "**MOFs**". Ces derniers, présentent un arrangement régulier et ordonné de leur structure et de leur réseau poreux.
- **Les matériaux réguliers:** Tels que les argiles, les nanotubes de carbone...etc. Les caractéristiques de leurs pores sont géométriquement bien définies mais, le matériau ne présente en général pas de caractère cristallin.
- **Les matériaux amorphes:** Tels que les charbons actifs, les verres, les aérogels. Ils présentent un large dispersé de la taille des cavités. La forme de leurs pores est en outre irrégulière.

On peut également classer ces matériaux (poreux) selon leur composition chimique. On distingue ainsi plusieurs grandes classes:

- **Les systèmes organiques:** Parmi lesquels on trouve notamment les solutions de polymères.
- **Les systèmes inorganiques:** On peut citer les matériaux de type oxyde (à base de silice, de titane...etc.), les composés binaires (sulfures, phosphates, ...etc.) ou encore certaines phases métalliques poreuses.
- **Les systèmes hybrides organiques-inorganiques:** Tous les solides hybrides "organiques-inorganiques" appartiennent à une classe de matériaux appelés "Metal -Organic Frameworks".

En résumé, tous ces matériaux sont classés en trois grandes catégories suivant le type d'interaction utilisé pour assembler les entités chimiques qui constituent leurs architectures.

- **La première catégorie :** Regroupe les matériaux construits à partir des liaisons de coordination. Ce sont des composés organométalliques qui désignent une classe de matériaux poreux appelés "**Metal-Organic Frameworks**". Dans la littérature scientifique, ces matériaux sont généralement définis par des composés de sous-unités inorganiques "**Secondary Building Units**" connus sous l'acronyme "SBUs" où, les unités sont connectées entre elles par l'intermédiaire des molécules adéquatement fonctionnalisées. L'architecture de ces composés est constituée à la fois de parties inorganiques et organiques. Les parties inorganiques (les métaux ou leurs oxydes) sont reliées par les molécules organiques. Plus précisément, les structures de ces hybrides présentent dans leurs structures des espaces libres sous forme de pores ou de tunnels. Les premiers complexes du genre ont été synthétisés en 1990 et depuis cette date, un grand nombre de composés dans cette catégorie est connu.
- **La deuxième catégorie :** Est constituée de solides poreux construits via les liaisons covalentes, appelée "Covalent Organic Framework". Cette nouvelle classe de matériaux est décrite de manière générale avec l'acronyme "COF". Ces solides sont formés des éléments hydrogène, carbone, azote et bore. Ils sont en général obtenus par des réactions de condensation effectuées autour de l'atome de bore. Les premiers solides poreux du genre ont été synthétisés en 2005. Ces derniers, ont été rapportés par Adrien P. Côté, Omar M. Yaghi et leurs collègues. Ils synthétisèrent des réseaux cristallins bidimensionnels de topologie hexagonale nommés COF-1 et COF-5. Depuis leurs publications influentes, plusieurs autres exemples de réseaux organiques covalents sont apparus dans la littérature [50].

- **La troisième catégorie** : Est composée de solides poreux dont l'architecture se bâtit à l'aide de molécules connectées par des interactions faibles: Les liaisons hydrogène, les liaisons π -- π , les interactions ioniques, de Van der Waals...etc. Les recherches dans cette catégorie sont récentes et quelques architectures ont montré des capacités poreuses aussi élevées que celles des COFs et des MOFs. Deux grands schémas d'association des unités de construction sont en général utilisés : L'association des unités poreuses ou non et celle de molécules identiques ou différentes. Plusieurs groupes de recherche à travers le monde se sont intéressés par cette catégorie notamment, les groupes des professeurs : Hosseini, Sutter, Barbour, Wuest...etc.

Dans toutes ces catégories, les structures résultantes étant périodiques avec une alternance de matière et de trous, les matériaux obtenus diffractent donc les rayonnements dont la longueur d'onde est de l'ordre de grandeur de la périodicité. Par conséquent, ces matériaux soumis aux rayons X seront parfaitement identifiés par l'utilisation des méthodes physiques de caractérisation telles que les techniques de diffraction des rayons X et les spectroscopies. La caractérisation des matériaux méso-poreux est souvent complétée par des isothermes d'adsorption de gaz et d'observation par microscopie électronique en transmission. Ces stratégies permettent d'accéder à une grande diversité de structures qui présentent des réseaux poreux aux connectivités différentes.

Pour terminer, il faut dire que l'état de l'art actuel, le volume conséquent de références bibliographiques et l'engouement des chercheurs font de la science associée à cette classe de matériaux non seulement un axe de recherche particulier mais au-delà, lui confèrent les caractéristiques d'une véritable discipline au même titre que par exemple la thermodynamique ou la mécanique quantique. Par ailleurs, la polyvalence des thèmes associés à cette discipline est un atout formidable pour compléter des thèmes de recherche "frontières" comme la biologie, la biochimie...etc. Néanmoins, les notions décrites certainement avec une très grande simplicité, laissent entrevoir le formidable potentiel de la création d'espèces associées à la chimie des matériaux hybrides. Ces espèces présentant des propriétés structurales bien définies sont caractérisées non seulement par l'architecture de leurs composantes mais, aussi par la nature des *liaisons intermoléculaires* qui les assemblent.

I. 4. Les liaisons intermoléculaires

En fonction de leurs énergies, directions et géométries, les liaisons intermoléculaires sont classées en plusieurs catégories: Les liaisons hydrogène, les liaisons ioniques, les interactions de Van der Waals ...etc, figure (I. 1).

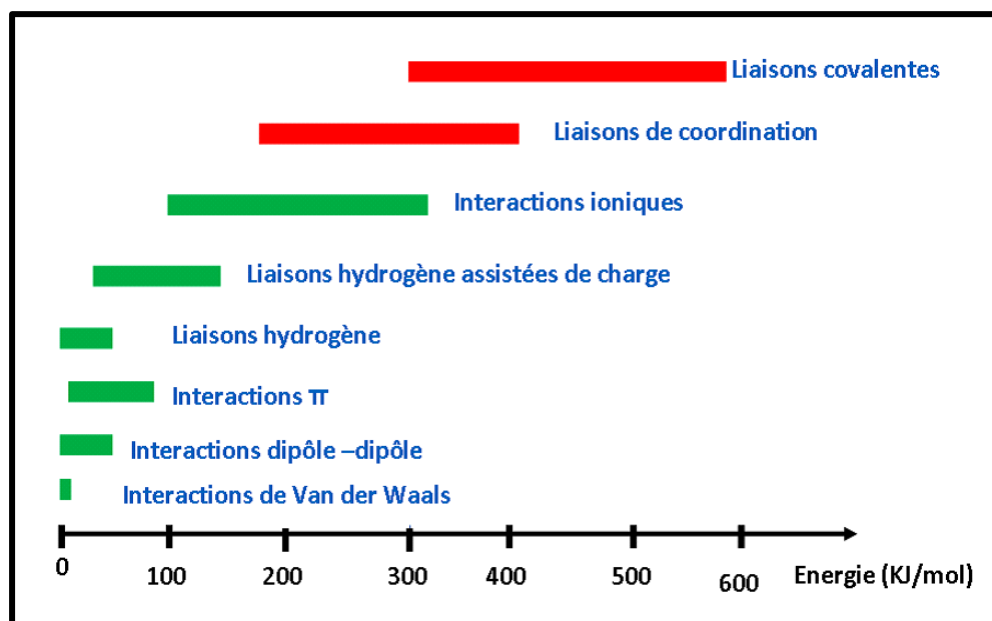


Figure (I. 1) : Classification des interactions selon leur énergie

Malgré les progrès de la science, l'organisation moléculaire reste un phénomène difficile à comprendre. Pour apprendre à la maîtriser, une approche particulièrement efficace a été explorée. Elle consiste à compiler des composants bien définis qui permettent de placer avec confiance des molécules par interactions intermoléculaires directionnelles telles que les ponts hydrogène. En principe, l'organisation moléculaire pourrait générer des objets finis ou périodiques avec des dimensions variant de zéro à trois. D'une importance capitale pour les applications technologiques est le contrôle de l'organisation des molécules sur les surfaces (2D) ou en matériaux (3D). Ces espèces qui présentent des propriétés structurales bien définies sont caractérisées par l'architecture de leurs composantes et aussi par la nature des liaisons intermoléculaires c'est-à-dire, les liaisons non-covalentes qui les assemblent. La compréhension de la nature de ces dernières a permis aux chimistes de se préoccuper non seulement des molécules individuelles mais, également des agrégats issus de leur auto-assemblage à l'état solide. Il est par conséquent nécessaire de bien comprendre la structure électronique de ces complexes et les principaux modes de liaisons entre les métaux et les ligands courants. Différentes interactions peuvent donc être déployées pour positionner les composantes moléculaires par rapport à leurs voisines.

Les deux principales stratégies utilisées à l'heure actuelle dans l'ingénierie cristalline sont basées sur l'emploi *des liaisons hydrogène et de la coordination de métaux* ^[51].

I. 4. 1. La liaison hydrogène

Découverte depuis environ 100 ans, la liaison hydrogène a été utilisée à l'origine pour décrire la structure de l'eau et expliquer ses propriétés. Actuellement, cette liaison est l'interaction la plus connue en chimie supramoléculaire et fait aujourd'hui l'objet de multiples publications et ouvrages ^[52-56]. C'est une interaction spéciale, faible de type dipôle-dipôle qui existe entre un atome portant un hydrogène acide et un autre atome ou groupement possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres ou des électrons π polarisables. Sa géométrie a été largement étudiée par la diffraction de rayons X et par des méthodes statiques. Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur. L'atome portant l'hydrogène est appelé donneur de pont hydrogène (D) tandis que celui possédant le ou les doublets électroniques disponibles est désigné accepteur de pont hydrogène (A), figure (I. 2). Basés sur leur géométrie, trois différents types de liaisons hydrogène sont connus :

- **La liaison hydrogène simple** : C'est un arrangement D-H...A avec un angle favorisé proche de 180° qui implique deux centres (un centre donneur et un centre accepteur) et un total de quatre électrons impliqués dans l'interaction, figure (I. 2. a).

- **La liaison hydrogène composée** : Quand trois ou quatre centres sont engagés, la liaison est dite bifurquée ou trifurquée, respectivement (Figure I. 2. b et c).

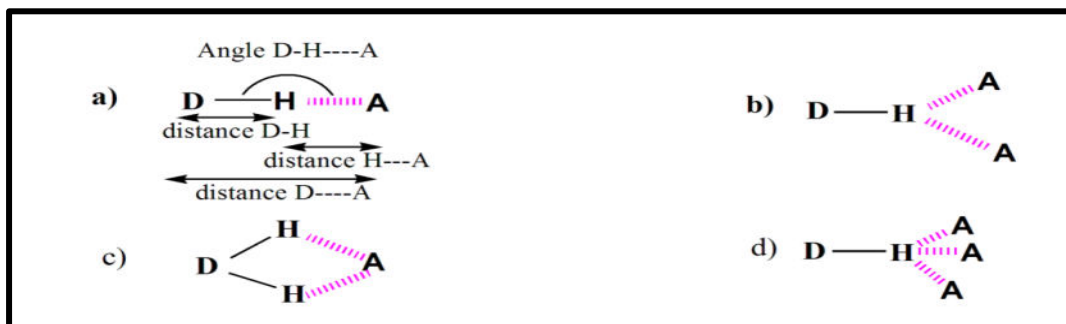


Figure (I. 2): Représentation schématique des différents types de liaison H

Pour la formation d'une liaison hydrogène, deux critères importants doivent être considérés : L'énergie associée à la liaison hydrogène et la géométrie de liaison hydrogène impliquant la distance et la direction ^[57], c'est une interaction très directionnelle. La force de ces liaisons est généralement gouvernée par les électronégativités respectives des

atomes donneurs et accepteurs qui participent à l'interaction. Jeffrey a établi en 1997 la classification des liaisons hydrogène en trois grandes catégories selon leur énergie de liaison et leur direction ^[58]. Grâce à ses diverses caractéristiques exceptionnelles, la liaison hydrogène a été utilisée pour la synthèse supramoléculaire en différentes stratégies telle que la tectonique moléculaire. La liaison hydrogène joue un rôle important dans les propriétés physiques des composés organiques (points de fusion et d'ébullition, solubilités ...etc.) mais également, sur leur réactivité (acidité). Sa géométrie a été largement étudiée par la diffraction de rayons X et par des méthodes statiques.

I. 4. 2. La liaison de coordination

Bien que les liaisons hydrogène aient largement été employées pour la construction des édifices supramoléculaires, les liaisons de coordination sont devenues à l'heure actuelle une autre stratégie incontournable. Le concept de base a été élaboré par Alfred Werner ^[59]. L'utilisation de ce concept a permis d'obtenir toute une variété de complexes par coordination de ligands organiques aux métaux avec une géométrie prévisible où, les réseaux de coordination sont des architectures métallo-organiques obtenues à partir de l'assemblage d'un ligand et d'un corps métallique. De même, l'ingénierie cristalline a exploité ce concept pour construire des architectures supramoléculaires comportant de nouvelles propriétés indisponibles. L'énergie de ces liaisons de coordination peut atteindre jusqu'à 350 kJ/mol et provient de l'interaction entre l'ion métallique et un hétéroatome ayant un ou plusieurs doublets libres tels que : O, N, S ou P. Deux modèles ont été proposés depuis que Werner a développé le concept: ***Le modèle covalent et le modèle ionique.***

- ***Le modèle covalent*** : Ce modèle est basé sur la théorie des orbitales moléculaires ^[60] qui considère la liaison de coordination comme une liaison covalente au sens de Lewis. C'est à dire une mise en commun d'électrons avec l'établissement d'orbitales moléculaires liantes et anti-liantes.

- ***Le modèle ionique*** : Celui-ci, est basé sur la théorie du champ cristallin ou encore appelé champs des ligands, qui repose sur l'existence d'interactions électrostatiques entre des doublets libres d'un hétéroatome et d'un cation métallique. Le champ cristallin généré par les ligands sur l'élément métallique provoque une dégénérescence des orbitales d du métal. Cet éclatement orbitalaire varie selon la nature de l'hétéroatome donneur ainsi que selon la géométrie de coordination qu'adoptent les cations métalliques.

La réalité est située plutôt à mi-chemin entre ces deux modèles, on parlera plus de pourcentage de caractères ioniques ou covalents : *les assemblages moléculaires finis et les assemblages moléculaires infinis* ^[61].

- **Les assemblages moléculaires finis** : Ces derniers, sont des entités métallo-organiques discrètes obtenues par coordination de ligands à des métaux. Les métallo-macrocycles, les cages, les caténanes, les rotaxanes, les hélicates, les grilles et les cylindres peuvent faire partie de cette catégorie d'entités. Les métallo-macrocycles sont des entités finies comportant une partie organique et un centre métallique où, sont impliqués des ligands multi-dentates rigides permettant de relier de façon cyclique les métaux par des liens de coordination. Un des exemples les plus majestueux a été réalisé par le groupe de Fujita ^[62].

- **Les assemblages moléculaires infinis**: L'obtention d'un réseau moléculaire métallo-organique infini de coordination par auto-assemblage nécessite un processus répétitif de coordination ayant pour constituant un ligand et un métal. Ces réseaux peuvent être vus comme une association de ligands reliés entre eux par des métaux. On peut trouver trois types de réseaux.

a) Les réseaux moléculaires 1D: Dans ce type de réseaux, deux catégories peuvent être distinguées :

- **Les fils simples** : Ils se présentent sous la forme de topologie soit linéaire, ondulée, en zigzag, en créneau ou en hélice. Ils sont généralement construits par des ligands bidentates. Le métal sert de pontage entre les ligands disposés en file. Un exemple de fil simple est montré sur la figure (I. 3). Les atomes d'Ag(I) sont connectés entre eux par le ligand (4, 4'-bipyridine) pour donner une topologie linéaire ^[63].

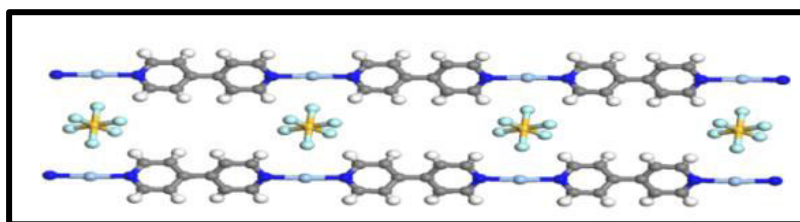


Figure (I. 3) : Représentation de la structure cristallographique d'un réseau moléculaire 1D de topologie linéaire.

- **Les fils multiples** : Ils comportent comme son nom l'indique au moins deux brins souvent entrelacés ou sous forme d'hélices multiples.

b) Les réseaux moléculaires 2D : Dans cette catégorie, on peut citer les grilles dont les formes sont variables telles que les carrés, les rectangles, les losanges et les hexagones.

Un réseau de coordination 2D en forme de grille a été décrit par Fujita et collaborateurs qui ont utilisés un ligand ditopique coordonné avec le Ni(II). La figure (I. 4) ci-dessous, donne une représentation d'un réseau moléculaire 2D infini en forme de grille ^[64].

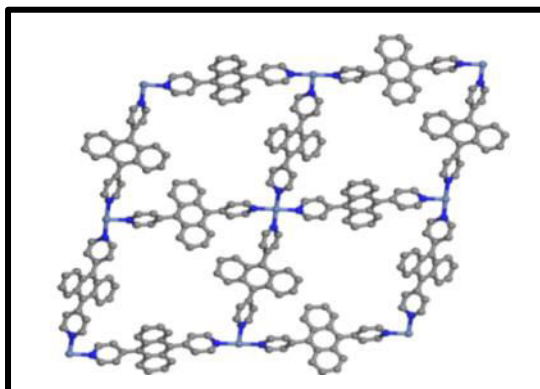


Figure (I. 4) : Représentation d'un réseau moléculaire 2D infini en forme de grille

c) **Les réseaux moléculaires 3D** : Ces réseaux sont des architectures présentant le plus grand degré de dimensionnalité et de complexité. Leur construction est souvent difficile à réaliser, à prévoir et à analyser surtout à cause de la possibilité que les réseaux s'interpénètrent. La figure (I. 5) montre une structure cristalllographique en forme de prisme dont la base est construite de l'acide benzène-1,3,5-tricarboxylique et les côtés sont formés des ligands bidentates de type bipyridine ^[65].

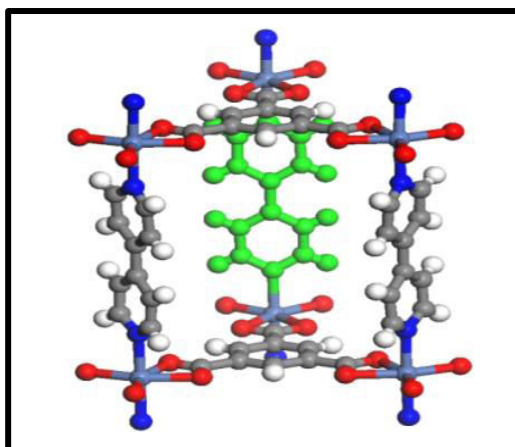


Figure (I. 5) : Réseau moléculaire 3D infini

En plus des interactions non covalentes résumées dans la figure (I. 1), on note également d'autres qui affectent la formation des réseaux dans l'état solide : **Les interactions électrostatiques** qui regroupent différents types d'interactions.

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

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

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

2. Les interactions de Van der Waals ^[66] : Ce sont des interactions entre molécules neutres par les dipôles permanents et/ou les dipôles induits. Ces forces englobent *les effets de Keesom, les effets d'induction de Debye et les effets de dispersion de London.*

a - L'Effet de Keesom ou interactions dipôle - dipôle permanents : Ces forces interviennent lorsque les barycentres des charges positives et négatives dans les molécules neutres ne coïncident pas. Elles sont directionnelles et peuvent orienter favorablement les molécules qui sont engagées.

b - L'Effet d'induction de Debye : Ce sont des interactions entre dipôles permanents et dipôles induits. Elles se forment généralement à cause de la déformation du nuage électronique de l'atome à l'approche des dipôles permanents.

c - L'effet de dispersion de London : Ce sont des interactions entre deux dipôles induits. Ces interactions existent entre les molécules apolaires capables de présenter des moments dipolaires instantanés du fait du déplacement des électrons dans les molécules.

3. Les interactions cations / systèmes π : Ces interactions se produisent couramment entre un cation et le système π d'une structure aromatique. Elles ont un important rôle dans le repliement des protéines, la signalisation des neurones, le fonctionnement de certains canaux ioniques et d'autres phénomènes biologiques ^[67]. Des exemples récents de composés supramoléculaires mettant en évidence les interactions cations - - - système π et leurs utilisations ont été étudiés par quelques auteurs ^[68].

4. *Les interactions système π / système π* ^[69] : Également, ces interactions entre systèmes π sont courantes dans les systèmes aromatiques et participent à la reconnaissance moléculaire dans les protéines et quelques composés supramoléculaires. Elles se présentent selon deux types de configurations stables : Les configurations de forme T et parallèle décalé, figure (I. 6. a) et (I. 6. B) respectivement. Elles sont principalement de nature électrostatique et ont été utilisées pour synthétiser quelques composés supramoléculaires de type Rotaxane ^[70] et Caténane ^[71].

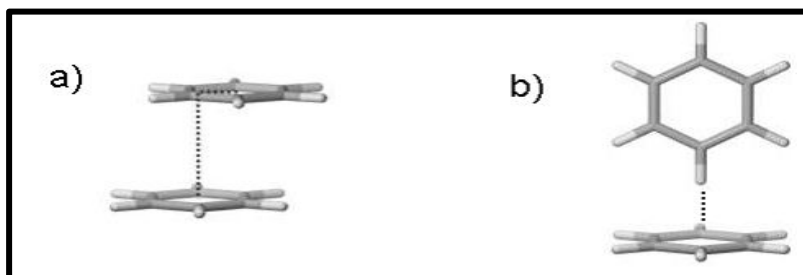


Figure (I. 6) : Différentes configurations des interactions π - π

En plus de toutes ces interactions, on note également d'autres qui affectent la formation des réseaux dans l'état solide : Les effets hydrophobes qui favorisent les surfaces énergétiquement non favorables entre les molécules protiques/polaires et aprotiques/apolaire, la liaison halogène ^[72], la liaison chalcogène ^[73] et les ponts hydrogène – hydrogène ^[74] qui représentent des forces rencontrées aussi dans l'ingénierie cristalline. Pour conclure, il faut noter que la diversité et le grand nombre de ces interactions rend leurs études très complexes. Néanmoins, un des moyens les plus compétitifs employés est la cristallographie. Car, la technique de caractérisation de diffraction des rayons X permet de donner des informations précises sur ces diverses interactions. Elles ont permis d'étudier les caractéristiques essentielles des matériaux hybrides les plus complexes, les interactions faibles et plus précisément la liaison hydrogène.

I. 5. Propriétés

Au-delà de toutes ces définitions toutes scientifiques se profilent de nombreuses applications industrielles. Ainsi, l'élaboration de systèmes organiques-inorganiques peut donner un matériau dans lequel les deux entités participent différemment à la structure et aux caractéristiques de l'édifice cristallin. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie trop longtemps considérés comme antagonistes fait de la chimie des hybrides une chimie très riche en amenant des propriétés complètement nouvelles et ouvre un vaste champ d'investigations pour le chimiste. Car, elle peut être explorée non seulement du côté des

composantes organiques mais, aussi conjointement du côté minéral via l'utilisation d'un grand nombre d'éléments : les métaux de transition, les métaux du groupe p, les lanthanides...etc. Coupler, combiner si possible en synergie en un seul matériau les propriétés d'origine des matériaux organiques ou biologiques avec ceux du monde minéral est l'objectif de la chimie des matériaux hybrides qui sera recherché dans les réalisations et les constructions d'hybrides performants. L'idée sous-jacente est de combiner au sein d'une même entité les propriétés propres aux différentes composantes qui constituent ces solides. D'une manière générale, la composante minérale apporte des propriétés mécaniques, thermiques, magnétiques, électriques...etc. Tandis que la composante organique apporte une facilité de mise en œuvre et des propriétés élastiques, optiques, électrochimiques, biologiques...etc. À partir de cette considération très générale, deux voies peuvent être envisagées pour l'association des propriétés A et B des deux composantes. La juxtaposition : Cas dans lequel, l'entité finale présentera simplement les propriétés de ses deux composantes ($A+B \rightarrow AB$) et l'interaction synergique. Cas pour lequel, le rapprochement des deux propriétés permet la création d'une nouvelle propriété ($A+B \rightarrow C$). Le grand nombre de structures possibles permet ainsi d'obtenir un large panel de comportements et de propriétés. Certains de ces matériaux présentent des propriétés inédites. Les applications de ces matériaux éventuelles ou déjà établies concernent de nombreux domaines : Le stockage et la capture des molécules gazeuses (CO_2 pour sa reconversion, H_2 pour les piles à combustible, les alcanes de faibles masses molaires pour leur séparation), la catalyse...etc. De même, les MOFs à sites métalliques ouverts (matériaux poreux) offrent diverses propriétés. Les ligands organiques à propriétés catalytique, la délivrance de substances médicamenteuses, la détection, l'optique non linéaire, la luminescence ou encore la ferroélectricité. Pour en revenir au cas des solides hybrides organiques-inorganiques, les molécules n'ayant pas de propriétés particulières ont à minima un rôle structural permettant d'organiser les entités dans le solide.

I. 6 .Conclusion

En conclusion, nous pouvons rappeler qu'un matériau hybride organique-inorganique est obtenu comme son nom l'indique, par l'association de deux entités de nature différente, organique et inorganique. De cette synergie pourra naître des propriétés exaltées, inhibées voire combinées dans le cas d'une poly-fonctionnalité où l'assemblage contrôlé des deux composantes est bien adapté pour créer de nouveaux systèmes multifonctionnels au sein desquels les propriétés de chaque sous réseau peuvent coexister

ou interagir, en donnant de nouvelles propriétés physiques et par là, conduire éventuellement à de nouvelles applications. Au cours des dernières années, de très nombreux exemples de ces solides ont été déjà découverts. En partie, grâce aux innombrables possibilités offertes par la combinaison des chimies organique et inorganique.

CHAPITRE (II)

La diffraction des rayons X sur monocristal

II. 1. Introduction

Tout un arsenal de méthodes et de techniques est actuellement mis à la disposition des scientifiques qui désirent entreprendre un travail de recherche sur les structures moléculaires. La spectroscopie RMN, la résonance paramagnétique électronique (RPE), la spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES). On fonde beaucoup sur le développement de la microscopie à effet tunnel dont la résolution est de l'ordre de l'Angstrom. Quoi qu'il en soit de l'avancement de ces nouvelles méthodes, la cristallographie reste encore la première source d'information sur la structure tridimensionnelle des molécules ^[75]. C'est pourquoi à l'heure de l'avènement des nanosciences, seules les techniques de diffraction permettent une connaissance à l'échelle atomique avec une précision souvent largement inférieure à l'Angstrom. D'où, la diffraction des rayons X constitue actuellement le plus puissant outil à cette fin. Il y a plus de 100 ans que Max Von Laue montrait que les rayons X sont diffractés par les cristaux. Depuis cette découverte, la détermination de la structure cristalline a traversé plusieurs stades marqués par : la réécriture de l'équation de Laue «*Loi de Bragg*» ^[76], le développement de nombreux logiciels de traitement, tant dans le domaine des monocristaux que dans celui des poudres et les évolutions relativement rapides sur la production des rayons X, sur les perfectionnements importants apportés aux diffractomètres et sur le développement des techniques d'utilisation du "profil global" des diffractogrammes.

II. 2. Principe de diffraction des rayons X

II. 2. 1. Introduction

Pour déterminer la structure tridimensionnelle à l'échelle atomique d'un composé solide, la diffraction aux rayons X est particulièrement bien adaptée. Cette dernière, consiste à appliquer un rayonnement de longueur d'onde de l'ordre de l'Angström (10^{-10} m) sur un échantillon, elle doit être de l'ordre de grandeur des distances réticulaires des mailles cristallines et met en évidence le caractère ondulatoire de la lumière, ce sont les rayons X. Cela s'explique par les interférences destructives ou constructives d'ondes cohérentes diffusées par les atomes d'un réseau lorsqu'ils sont exposés aux rayons X. L'arrangement périodique d'un cristal fait qu'un faisceau incident peut produire plusieurs faisceaux diffractés appelés réflexions ayant chacune une direction et une intensité déterminée. L'ensemble des directions de diffraction dépend uniquement de l'orientation

des trois vecteurs de base a , b et c qui définissent le réseau cristallin par rapport au faisceau incident.

II. 2. 2. Loi de Bragg

L'expérience de diffraction peut être décrite par les équations de Bragg. D'après Bragg, la diffraction des rayons X est assimilée à une réflexion du faisceau incident sur une famille de plans réticulaires parallèles d'indice h, k, l et de distance inter-réticulaire d_{hkl} , se produisant aux angles 2θ (angle entre les faisceaux incidents et diffractés) vérifiant l'équation de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», λ étant la longueur d'onde du faisceau incident monochromatique, θ est l'angle sous lequel le rayon traverse le cristal (moitié de la déviation) et d_{hkl} la distance inter-planaire entre les plans cristallins parallèles produisant un rayon diffracté.

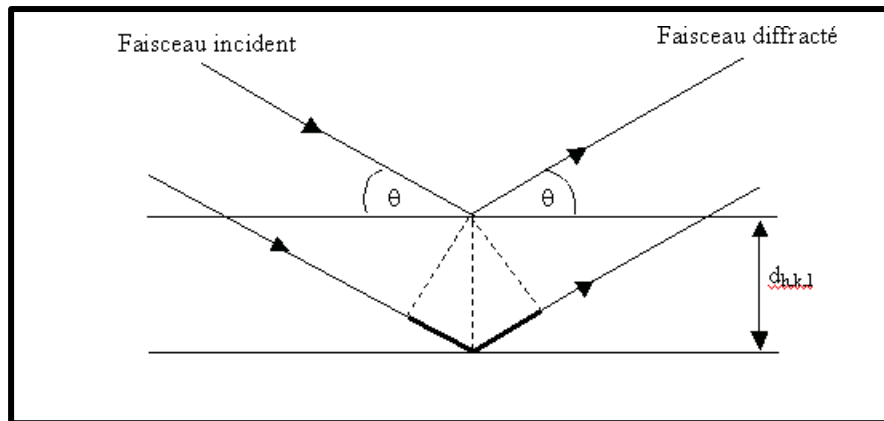


Figure (II. 2) : Condition de Bragg sur une série de plan (h,k,l)

Si cette équation est respectée (condition pour que les ondes diffusées soient en phase) les ondes vont s'ajouter et former une tache de diffraction également appelée réflexion. La position de chaque tache observée sur une image de diffraction est reliée à une famille de plans réticulaires définie par les indices de Miller : h, k et l [77].

II. 2. 3. Construction d'Ewald

Les images de diffraction correspondent à l'espace réciproque par opposition à l'espace réel du cristal. En choisissant la direction d'incidence des rayons X comme origine du réseau réciproque, tous les points où se déroulera la diffraction des rayons X décrivent une sphère de rayon R autour du cristal appelée sphère d'Ewald, figure (II. 3) ci-dessous.

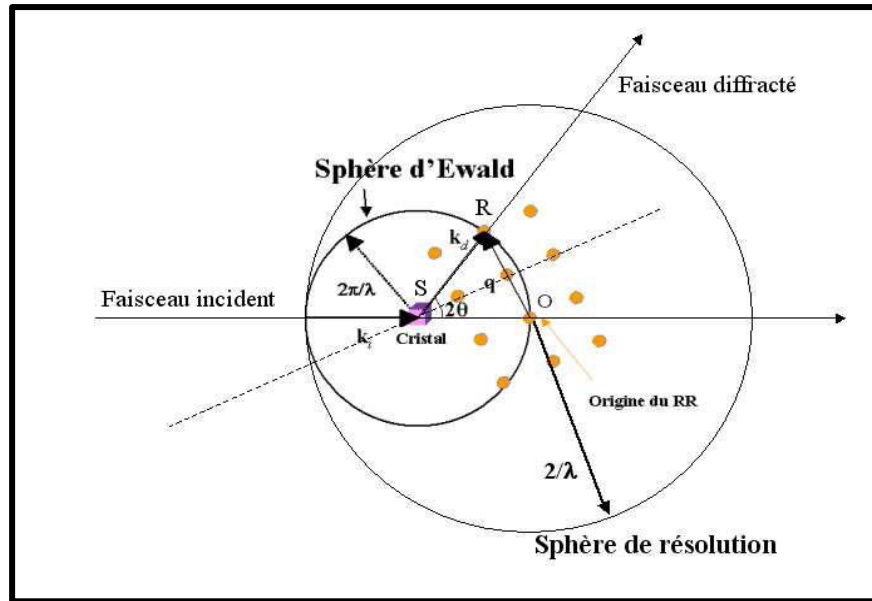


Figure (II. 3) : Construction de la sphère d'Ewald

Pour interpréter géométriquement les phénomènes de diffraction des rayons X, on utilise la construction que l'on doit à **P. Ewald**. Cette construction s'appuie sur les deux conditions d'existence d'une diffraction élastique.

- Condition de diffusion élastique : Les vecteurs de l'onde incidente et de l'onde diffusée ont des modules égaux qui valent $2\pi/\lambda$.
- Condition de Laue : Le vecteur de diffusion S appartient au réseau réciproque.

Le cristal est situé au centre de la sphère de rayon $SO=2\pi/\lambda$. Partant du cristal, l'extrémité du vecteur d'onde diffusé est sur cette sphère. L'origine O du réseau réciproque est placé à l'intersection du faisceau incident et de la sphère, figure (II. 3) et S est le centre de la sphère de diffraction. Le vecteur de diffusion S doit appartenir au réseau réciproque. On observe une tâche de diffraction lorsqu'un nœud du réseau réciproque est sur la sphère d'Ewald. La construction d'Ewald permet de faire le lien avec la relation de Bragg. Le vecteur de diffusion S est égal à un vecteur du réseau réciproque G_{hkl} . On obtient : $2\pi\sin\theta/\lambda = G_{hkl}/2$ or $G_{hkl} = 2\pi/d_{hkl}$. Ainsi, on retrouve la loi de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$. En effet, dans une expérience de diffraction des rayons X, il faut emmener les nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald, c'est la capacité des diffractomètres à quatre cercles (ω , κ , Φ , et 2θ) de géométrie 'kappa' [78]. Ces derniers, possèdent plusieurs degrés de liberté appelés généralement «cercles» pour faire tourner le cristal dans toutes les directions de l'espace et emmener le maximum de nœuds du réseau réciproque à couper la sphère d'Ewald, figure (II. 4) ci-dessous.

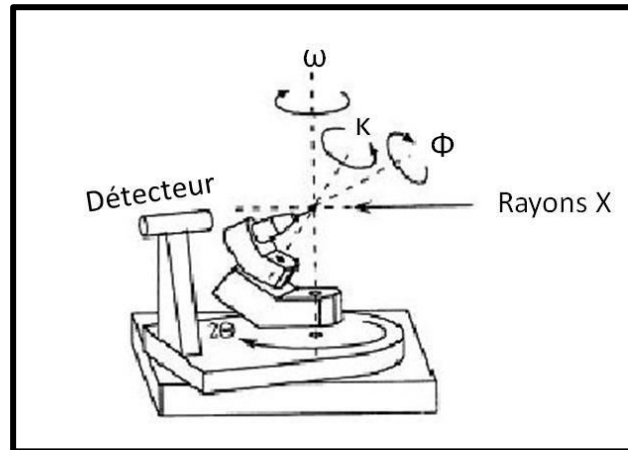


Figure (II. 4) : Schéma du principe d'un diffractomètre à quatre cercles (ω , κ , Φ , et 2θ)
^[79] de géométrie 'kappa'

Les taches de diffraction formant le réseau réciproque sont nommées par leurs indices de Miller (hkl). Alors que les intensités des faisceaux diffractés portent l'information sur le contenu atomique de la maille qui compose le cristal. Ce dernier, est défini comme la convolution de cette maille (forme et contenu atomique) par le réseau direct. Une telle étude fine à l'échelle atomique permet de faire une image plus précise de la structure de la matière et sert comme base à plusieurs méthodes de détermination de structures moléculaires qui nécessitent deux grandes étapes : La première concerne la collection et le traitement des données. Tandis que, la deuxième est relative à la résolution et à l'affinement de la structure en se servant des logiciels de résolution structurale comme la chaînes de programmes WingX. L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des rayons X non seulement les paramètres de maille, le groupe d'espace et le mode de réseau des cristaux étudiés mais, aussi leur qualité cristalline.

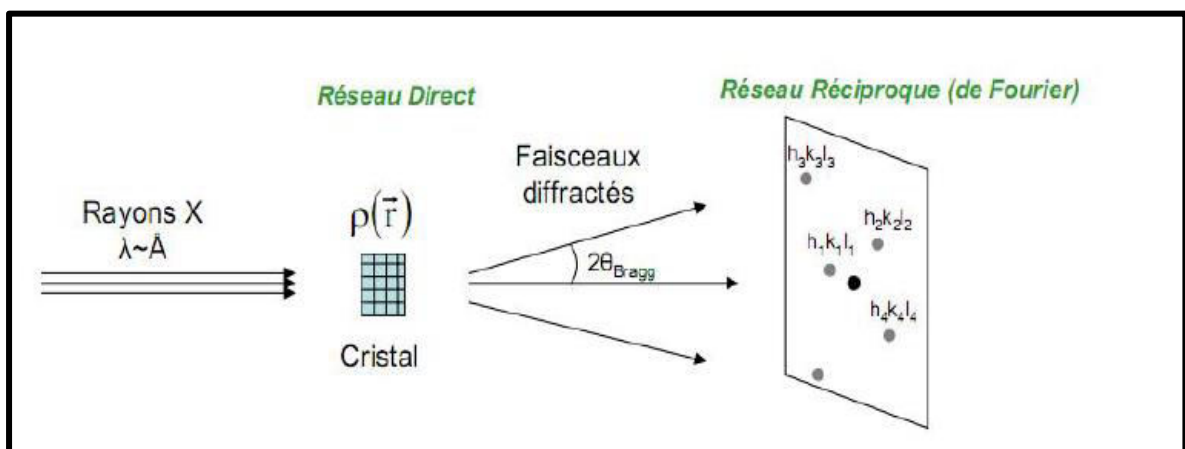


Figure (II. 5) : Principe de diffraction des RX

II. 3. Étude préliminaire de diffraction des rayons X sur monocristal

Dans une analyse de diffraction des rayons X, le choix des conditions expérimentales résulte d'un compromis entre l'objectif de la mesure et les contraintes imposées par le matériau à analyser. Ces contraintes sont en général liées au pouvoir diffractant des cristaux, à leur taille, à l'existence d'une sur-structure et à l'absorption des rayons X par ces derniers. D'où, l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal nécessite une étude appelée « Étude préliminaire ». Cette dernière, pouvant servir à déterminer la structure d'un composé nécessite plusieurs étapes. Ces différentes étapes sont résumées dans le diagramme représenté sur la figure (II. 6).

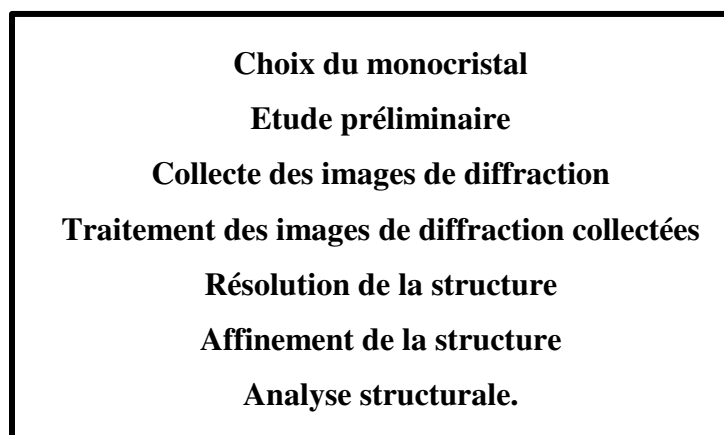


Figure (II. 6): Diagramme des principales étapes d'une détermination structurale

II. 3. 1. Choix du monocristal

Après la genèse des cristaux, le choix du cristal convenable est essentiel pour l'obtention des données d'analyse intéressantes car, un monocristal ne permet de déterminer la structure que si certaines conditions sont remplies. Le cristal idéal ne doit pas présenter de fractures, ni de macles. Il doit avoir des faces bien définies, doit être le plus possible isotrope et sa taille doit être légèrement inférieure à la largeur du faisceau de rayon X utilisé. Un cristal mal choisi, trop petit produit des intensités de diffraction statistiquement trop faibles (taches faibles) ou trop volumineux peut entraîner de sérieux problèmes de facteur d'échelle ou des problèmes liés à une grande absorption, spécialement les cristaux contenant des atomes lourds ou dont la forme extérieure est trop anisotrope (qui engendre des variations d'absorption souvent mal corrigées) peut aboutir à un modèle structural erroné ou totalement faux. La qualité du monocristal choisi joue donc un rôle déterminant sur la précision des mesures au diffractomètre et sur la finesse de la

résolution structurale. Une fois le bon cristal est sélectionné, ce dernier est monté sur la tête goniométrique dans un diffractomètre pour la collecte des intensités diffractées.

II. 3. 2. Collecte des intensités diffractées

Pour déterminer convenablement la structure d'un composé, il faut effectuer une collecte suffisante d'intensité de rayons X diffractés, de manière à ce que le maximum de plans réticulaires du composé soit enregistré. En général, la collecte des données se fait en deux étapes successives, une collecte rapide suivie d'une collecte complète. La première collecte permet d'apprécier la qualité du cristal, de déterminer de manière approximative les paramètres de maille et de déterminer ensuite les conditions optimales de la collecte complète. La détermination approximative des paramètres de maille du composé analysé se fait à partir des pics de diffraction obtenus sur une vingtaine d'images collectées. Une première indexation est ainsi effectuée. Les paramètres de maille et le système cristallin sont ensuite déduits. De manière générale, les mesures des intensités diffractées par un cristal se font suivant les trois étapes suivantes :

Première étape

« Recherche de la maille et de la matrice d'orientation »

Dans cette étape, se fait la recherche aléatoire de 15 à 25 réflexions pour lesquelles l'appareil mesure les quatre angles (ω , θ , κ et ϕ) correspondant au positionnement du cristal et du détecteur sur une réflexion de Bragg. L'indexation de ces réflexions revient à une tentative pour placer toutes ces réflexions sur un même réseau de diffraction et aboutit au calcul des paramètres de la maille cristalline et de la matrice d'orientation (calculée à partir des cosinus directeurs de la maille cristalline par rapport aux axes de travail du goniomètre). Rappelons que la connaissance de cette matrice est très importante pour placer le cristal et le goniomètre en position de réflexion car, elle permet de calculer les positions angulaires (ω , θ , κ et ϕ) à partir des indices hkl d'une famille de plans réticulaires.

Deuxième étape

« Affinement des paramètres de maille et de la matrice d'orientation, mesures préliminaire et optimisation des paramètres de collecte »

L'idée essentielle de cette étape de travail est de contrôler les résultats calculés par l'ordinateur-pilote du diffractomètre : La maille affichée est-elle la bonne maille,

compatible avec le motif moléculaire, la symétrie des intensités et les lois d'extinction. Cependant, il est nécessaire de s'assurer de l'absence d'une macle, d'une sur-structure, d'une pseudo-symétrie...etc. Ces suppositions étant levées, il s'agit ensuite de préparer la collecte des intensités dans les meilleures conditions expérimentales :

Calculer les limites angulaires de la mesure, le temps de mesure et sa précision statistique, la valeur du balayage angulaire et de l'ouverture des fentes, les contrôles temporeux de stabilité et d'orientation du cristal.

Troisième étape

« Enregistrement des intensités »

Une fois les deux étapes précédentes sont réalisées, la collecte des intensités diffractées commence. Au cours de laquelle, l'ensemble des intensités ainsi enregistrées doit suivre un protocole de traitement, condition nécessaire pour accéder à la résolution de la structure moléculaire et cristalline du composé étudié.

II. 3. 3. Traitement des données de diffraction collectées

Après la collecte complète, le traitement des différentes intensités diffractées permet de déterminer le groupe d'espace du composé analysé et d'estimer les valeurs précises des intensités des réflexions et les variances qui leur sont associées. Le protocole du traitement des données de diffraction lors de la rotation du cristal comporte quatre étapes essentielles : *l'indexation des pics de diffraction, leur intégration, la mise à l'échelle et la moyennation*, c'est à dire *la correction et la réduction des données*.

II. 3. 3. a. Indexation des pics de diffraction

À l'aide de la position des taches de diffraction, l'indexation consiste à couplée l'angle d'oscillation et à déterminer l'orientation du cristal ainsi que les paramètres de maille. Les programmes d'indexation cherchent trois vecteurs de base permettant de relier toutes les réflexions puis la matrice d'orientation ainsi que la maille. Il est alors possible de prédire la position de l'ensemble des taches de diffraction sur les images et d'en mesurer l'intensité. En effet, tous les pics de diffraction enregistrés sont indexés par les indices de Miller (h, k, l) image par image en accordant les pics de diffraction prédits par le système cristallin aux pics observés. Ceci est fait en affinant un certain nombre de paramètres comme la distance cristal-détecteur, la position du centre du détecteur, l'orientation du cristal, les paramètres de maille...etc. À l'issue de cette indexation, les valeurs précises des

paramètres de maille sont déterminées et le groupe d'espace du composé analysé est obtenu en repérant les conditions d'extinction systématiques. Ces dernières, sont de deux types : Celles liées au mode de réseau et celles liées aux opérations de symétrie présents dans le cristal étudié. Le volume A des tables internationales de cristallographie présente chaque groupe d'espace et les conditions d'extinction (et de présence) qui lui sont associées. L'intensité de chaque pic est estimée pendant l'étape d'indexation en appliquant un masque autour du pic. La couronne interne délimite la surface à intégrer et la couronne externe permet d'estimer le bruit de fond à retrancher de l'intensité intégrée. Chaque pic est donc corrigé du bruit de fond et l'ajustement des masques pour les pics doit être optimal, afin de maximiser le rapport signal/bruit.

II. 3. 3. b. Intégration des pics de diffraction

L'intégration des intensités consiste à établir des profils moyens des taches et de calculer l'intensité de chaque réflexion par intégration numérique suivant les profils calculés. Cette étape permet de corriger l'étalement des taches sur un diamètre de quelques millimètres. Également, elle permet de corriger les effets d'absorption et de polarisation du faisceau incident. L'ensemble des images intégrées sont ensuite mises à l'échelle entre autre, afin de mettre au même niveau l'intensité des différentes réflexions collectées sur différentes images de diffraction. Les réflexions équivalentes sont comparées pour mettre en évidence la présence de réflexions mal mesurées.

II. 3. 3. c. Correction des intensités mesurées

Un certain nombre de facteurs contribuent à modifier les intensités mesurées au cours d'une expérience de diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'agit des phénomènes propres à la méthode de mesure (correction de Lorentz et polarisation), des phénomènes liés à la nature du matériau analysé (absorption, extinction) ou au dispositif expérimental (divergence du faisceau). Pour cette raison, les intensités collectées doivent être corrigées pour obtenir les données les plus précises possibles. Les corrections de Lorentz, de polarisation et d'absorption sont faites au cours de l'intégration alors que la correction d'extinction est faite au cours de l'affinement.

- **Correction du facteur de Lorentz et de polarisation**

Chaque nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald avec une vitesse dépendant de l'angle de Bragg. Ceux traversant avec la vitesse la plus faible sont associés à

une intensité diffractée plus importante. La correction de ce facteur se fait sur les intensités mesurées et tient compte de la géométrie du diffractomètre.

- **Correction d'absorption** : La correction du phénomène d'absorption se fait soit par :

➤ **Indexation des faces du cristal et la mesure de leur extension spatiale :**

C'est la correction numérique ^[80, 81]. Cette voie est laborieuse et meilleure car, le calcul de la transmission du cristal se fait réflexion par réflexion. Elle peut se faire à l'aide des logiciels Apex II ^[82], Crysalis ^[83] et ABSORB ^[84].

➤ **Estimation des réflexions mesurées avec des orientations différentes du cristal :**

L'estimation d'un grand nombre de réflexions équivalentes mesurées avec des orientations différentes du cristal permet de déterminer une surface de transmission du cristal analysé, c'est la correction semi - empirique. Elle est généralement faite via la méthode multi-scan. Le logiciel SORTAV ^[85] et les trois logiciels cités pour la méthode numérique peuvent être utilisés pour effectuer cette correction. Elle est faite sur les intensités mesurées via la loi de Beer-Lambert donnée par l'équation :

$$I_{\text{corrigé}} = I_{\text{mesurée}} / A$$

Avec A la transmission de l'échantillon.

L'expression pour un cristal de forme quelconque est donnée par l'expression :

$$A = 1/V \int \exp(-\mu(x_i+x_d))Dv.$$

Avec μ le coefficient d'absorption linéaire du cristal (en cm^{-1}), x_i et x_d les trajets des rayons X incidents et diffractés pour un point interne de ce cristal. Les expressions de x_i , x_d sont fonction de la forme du cristal. Les Tables Internationales de Cristallographie Volume C9 en donne quelques exemples. Le coefficient d'absorption linéaire peut être obtenu expérimentalement ou théoriquement. Théoriquement, il se calcule par un processus additif indépendant de l'arrangement des atomes dans la maille à l'aide de l'équation :

$$\mu = 1/V_{\text{maille}} \sum \sigma_i$$

Avec σ_i la section efficace d'absorption atomique dont l'expression est :

$$\sigma_i = 1/N_{\text{Av}} \sum w_i \mu_{ip} M$$

Tels que : N_{Av} est le nombre d'Avogadro, w_i la fraction molaire massique de l'élément i dans le composé, μ_{ip} son coefficient d'absorption massique (en $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et M la masse

molaire du composé (g.mol^{-1}). Les Tables Internationales de Cristallographie Volume C donnent les valeurs théoriques du coefficient d'absorption massique de tous les éléments du tableau périodique pour un certain nombre de longueurs d'onde du rayonnement ^[85].

- **Correction du facteur d'extinction** ^[86, 87] :

Au cours de la diffraction des rayons X, le phénomène d'extinction doit être pris en compte dans le calcul des intensités des rayons X diffractés.

Toutes ces étapes depuis la collecte des intensités diffractées jusqu'à leur correction sont réalisées à l'aide des logiciels APEX II, Crysalis et SORTAV.

II. 3. 3. d. Réduction des données

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

- Vérifier la qualité de la mesure faite (équivalence des réflexions par des opérations de symétrie du groupe d'espace).
- Mettre à la même échelle les intensités collectées avec des conditions expérimentales différentes (temps d'exposition différents, utilisation de plusieurs cristaux ...etc.).
- Obtenir un fichier «nettoyé» contenant chaque réflexion mesurée associée à son intensité moyenne et à sa variance.

La qualité des données traitées est estimée à l'aide du facteur de consistance interne (R_{int}). Finalement, une intensité moyenne est calculée pour chaque plan (hkl) unique et le module des facteurs de structure est calculé. C'est la réduction des données qui permet d'obtenir l'ensemble des réflexions uniques nécessaires pour calculer l'image de la densité électronique par transformée de Fourier. La figure (II. 5), ci-dessous donne une image avant et après une réduction.

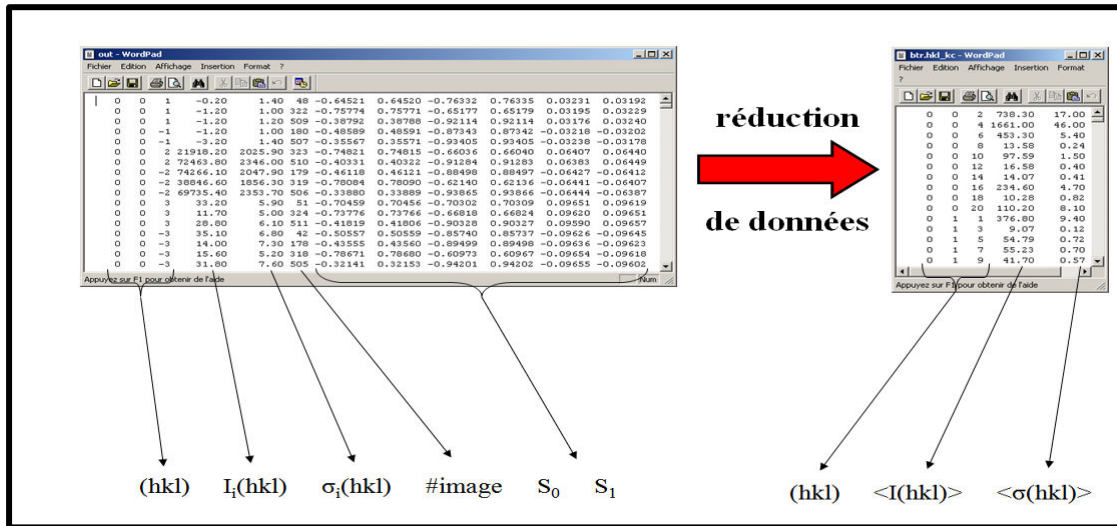


Figure (II. 5) : Réduction de données

S_0 et S_1 : Directions des vecteurs incidents et diffractés par rapport au réseau réciproque.

II. 3. 3. e. Mise à l'échelle des données

À l'issue de la réduction des données, la moyenne obtenue pour un jeu de réflexions équivalentes est trop faible ou négatif. Dans ce cas, ces valeurs peuvent être réévaluées en utilisant la statistique Bayésienne [88]. La qualité des données est déterminée par différents critères statistiques calculés au cours du traitement. Les paramètres les plus significatifs et utilisés sont :

- **La résolution:** Qui détermine la finesse des détails dans l'image de la densité électronique.
- **Le rapport signal sur bruit (I/σ) moyen:** Plus il est grand, meilleure est l'estimation des facteurs de structure.
- **La complétude:** Qui doit être la plus grande possible et supérieure à 90 %. Elle mesure le rapport entre le nombre de réflexions uniques mesurées et le nombre théorique de ces réflexions pour la résolution des données.
- **La multiplicité :** Elle correspond au nombre de fois où l'intensité d'une réflexion unique est mesurée. Ce qui est équivalent au nombre moyen de réflexions symétriques mesurées. Plus la valeur numérique de ce critère est grande, meilleure sera l'estimation de l'intensité moyenne d'une réflexion unique.
- **Le facteur R sym (R merge) :** Ce dernier, représente le désaccord entre les intensités des réflexions équivalentes par symétrie. Plus ce facteur est bas meilleure est la cohérence du jeu de données.

Par conséquent, l'ensemble des intensités ainsi collectées, corrigées et traitées doit permettre de résoudre convenablement la structure moléculaire et cristalline du composé étudié.

II. 3. 4. Résolution structurale

Contrairement aux autres méthodes spectroscopiques d'investigation utilisées comme la RMN ou l'IR, l'étude de la structure tridimensionnelle des molécules par diffraction des rayons X possède un caractère spécifique. Le chemin qui va de la mesure des intensités à la description de la conformation moléculaire est loin d'être direct. La mesure des intensités des rayons X diffractées permet de déterminer le module du facteur de structure du composé analysé mais, sa phase $f(h,k,l)$ est perdue lors de l'expérience. Ainsi, l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal ne peut permettre de déterminer directement la densité électronique du composé analysé pourtant, elle contient toutes les informations recherchées sur la structure du composé. Ceci est connu sous l'expression «Problème de phase». Pour dépasser cette difficulté, de nombreuses méthodes ont été développées depuis 1929 jusqu'à très récemment pour résoudre ce problème ^[89, 90] et un nombre considérable de logiciels est actuellement à la disposition des cristallographes. Le logiciel Wing X est un exemple. C'est un ensemble de programmes cristallographiques cohérent pour la résolution et l'affinement des structures des petites molécules (250 atomes).

II. 3. 4. a. Méthodes de détermination structurale

Généralement, les structures cristallines sont résolues en utilisant les méthodes directes. Dans le cas des complexes, elles sont résolues en combinant les méthodes directes et la méthode de l'atome lourd (Fonction de Patterson). Néanmoins, ces dernières ne donnent qu'une valeur approchée de la phase du cristal qui sera ensuite utilisée pour la détermination de sa valeur exacte pendant l'affinement.

- **Méthode de Patterson ou méthode de l'atome lourd ^[91] :**

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

$$P(u,v,w) = 1/V \sum \sum \sum \{ |F(hkl)|^2 \cos [2\pi(hu+kv+lw)] \}$$

L'information donnée par les maxima de cette fonction correspond à la carte des positions relatives des vecteurs entre chaque paire d'atomes dans la structure. La valeur de la fonction à ces maxima est proportionnelle au produit du numéro atomique de l'atome impliqué. Ainsi, cette méthode donne un avantage pour la détection des vecteurs entre les atomes lourds. La fonction de Patterson permet donc de localiser les atomes lourds dans la structure analysée. Ces derniers, sont ensuite utilisés pour calculer une première estimation de la phase du facteur de structure. La fonction de Patterson est centro-symétrique par définition, elle est très utilisée pour la recherche des solutions des problèmes complexes particulièrement dans les structures des macromolécules biologiques.

- **Méthodes directes :**

D'abord, il faut noter que ces méthodes ne donnent qu'une valeur approchée de la phase qui peut être dérivée directement de l'amplitude du facteur de structure. Elles sont basées sur la relation de Sayre ^[92] et ont été développées par Giacovazzo ^[93, 94], Wilson, Hauptmann et Karle ^[95, 96] qui ont eu les deux derniers Prix Nobel de chimie en 1985. Les deux programmes utilisés dans ces méthodes sont : **SHELXS** et **Sir** qui existent sous différentes versions. Un exposé de la théorie liée à ces méthodes dépasse largement le cadre de ce travail.

II. 3. 4. b. Détermination des positions des atomes d'hydrogène

Il existe deux méthodes pour la localisation des atomes d'hydrogène : La méthode de différence de fourrier et la méthode de calcul.

a. Méthode de différence de fourrier :

On peut localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ qui contiennent les informations des atomes d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte. Il faut cependant, confirmer la position trouvée pour l'hydrogène en observant son environnement. On observe généralement des distances O-H autour de 0,82 Å. La liaison étant d'autant plus forte que cette distance est plus courte.

b. Méthode de calcul :

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène par la méthode de calcul, en utilisant l'instruction «add hydrogen» sous le programme SHELX graph. Une fois l'affinement est lancé les atomes seront fixés.

II. 3. 5. Affinement structurale

Le chemin qui mène du modèle initial à la structure finale est appelé, affinement de la structure. Car, les valeurs de la phase et du module du facteur de structure obtenu au cours de la résolution structurale n'étant que des estimations des valeurs réelles. Elles sont progressivement corrigées au cours de l'étape d'affinement. Au cours de cette étape, la phase résultante de l'étape précédente est affectée au module du facteur de structure expérimental (F_{obs}) par un calcul de densité électronique qui met en évidence les atomes légers. Au cours de cette procédure, la différence entre le module du facteur de structure et celui du modèle expérimental est minimisée par le processus des moindres carrés. Le programme le plus utilisé dans l'affinement est **SHELXL**. Le principe de ce dernier est résumé dans l'organigramme donné à la figure (II. 6).

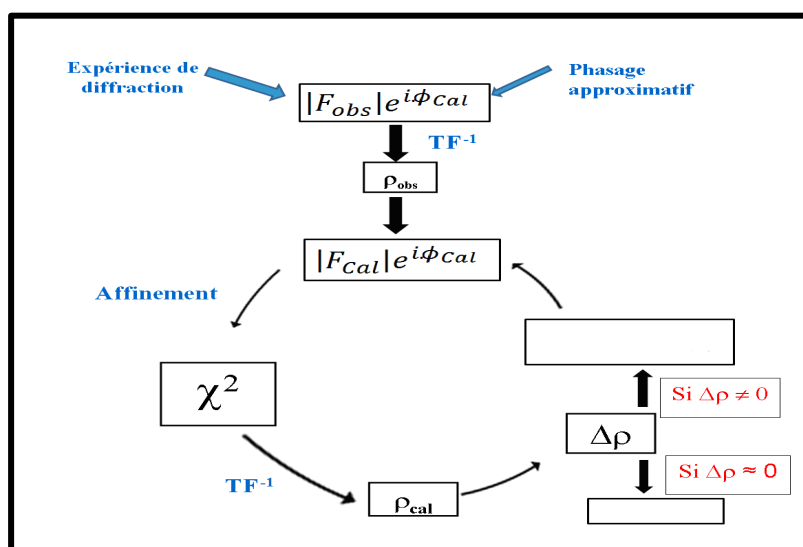


Figure (II. 6): Schéma résumant le processus d'affinement dans une détermination structurale par diffraction des rayons X sur monocristal.

La densité électronique (ρ_{obs}) du composé analysé est calculée à partir des modules des facteurs de structure expérimentaux ($|F_{obs}|$) et la phase (Φ_{cal}) générée au cours de la résolution structurale. Une première densité électronique résiduelle obtenue est utilisée pour calculer un nouveau facteur de structure (F_{cal}) en ajoutant les paramètres au modèle. Par le processus de moindres carrés, ces paramètres sont affinés de manière à égaliser les deux facteurs de structures (observé et calculé). Par transformée de Fourier inverse (TF^{-1}),

la densité électronique calculée (ρ_{cal}) est déterminée et une nouvelle densité résiduelle est également déterminée. La densité électronique résiduelle quantifie en fait l'erreur commise dans la détermination de la structure du composé analysé.

En effet, une carte de densité électronique résiduelle peu garnie témoigne de la validité du modèle construit et rend bien compte de la structure du composé analysé. Par contre, une carte de densité électronique résiduelle garnie montre que le modèle est incomplet et nécessite davantage de modélisation. De nouveaux paramètres sont alors introduits et le cycle recommence jusqu'à la validation du modèle. Dans cette procédure, on est parfois emmené à utiliser des restraints (valeur imposée à un paramètre mais, que l'on affine par exemple la distance entre un atome d'hydrogène et un autre atome) et des contraintes (valeur imposée à un paramètre mais, qui n'est pas affinée par exemple les coordonnées d'un atome en position spéciale, c'est à dire sur un élément de symétrie). Ainsi, les paramètres contraints ne sont pas pris en compte dans l'affinement alors que les paramètres restraints le sont dans le cas où les restraints sont utilisées.

II. 3. 5. a. Procédure de l'affinement structural à l'échelle atomique

Au cours de l'affinement, il est possible d'affiner tous les paramètres simultanément, cas du programme SHELX-97. Le principe de ce dernier est résumé dans l'organigramme donné à la figure (II. 7). Il donne un résultat très appréciable de la structure du composé analysé.

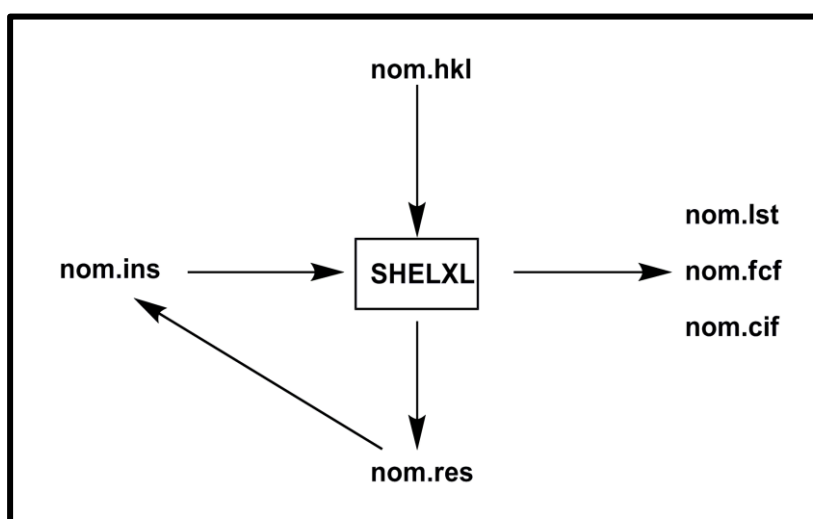


Figure (II. 7) : Organigramme du programme de l'affinement

II. 3. 5. b. Facteurs des affinements des données de diffraction

En plus du rapport du nombre de réflexions indépendantes au nombre de paramètres utilisés et de la valeur faible de la densité électronique résiduelle, la cohérence des données de diffraction X sur monocristal est donnée par trois termes qui permettent de juger la qualité du modèle construit qui est fonction des valeurs de ces différents paramètres. Il s'agit des trois facteurs d'accord :

- **Le facteur pondéré wR** (ou **wR2** dans SHELXL) avec toutes les données. Il est spécifiquement relié à un affinement sur les F^2 :

$$wR = \left[\frac{w(F_0^2 - F_C^2)}{\sum wF_0^2} \right]$$

- **Le facteur non pondéré R** (ou **RI** dans SHELXL) est basé sur les F.

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

- **L'estimée de la variance** est le dernier facteur. Il est connu sous le nom de **goodness of fit** « **Goof** » ou simplement S.

$$S = [\sum w(F_0^2 - F_C^2)^2 / (N_R - N_P)]^{1/2}$$

Dans cette équation, N_R est le nombre de réflexions indépendantes et N_P le nombre de paramètres affinés (variables) et w la pondération dont l'expression la plus simple est :

$$w = 1/[\sigma^2(F_{obs}^2)]$$

Théoriquement, pour un modèle exact et proprement pondéré la valeur de S est proche de 1. En résumé, pour juger la validité d'une structure, il faut s'assurer des cinq critères suivants :

1. Les valeurs des facteurs d'accords **R** et **wR2** qui doivent converger vers un minimum.
2. L'examen des facteurs de température anisotropes.
3. Vérifier la bonne convergence de l'affinement et la valeur du déplacement moyen des atomes sur l'écart type qui doit être le plus petit possible (mean shift /esd).
4. Le goodness of fit (Goof) doit être voisin de Un.
5. La structure doit être chimiquement correcte.

Le tableau (II. 1) résume les critères d'appréciation de la qualité structurale d'un composé à la fin d'un affinement.

Paramètres	Qualité de la structure			
	Bonne	Acceptable	Problématique	Très problématique
R1	< 5%	< 7%	> 10%	> 15%
wR2	< 12%	< 20%	> 25% (ou > 2R1)	> 30%
S	0.9-1.2	0.8-1.5	<0.8 ou > 2	<0.6 ou > 4

Tableau (II. 1): Critères d'appréciation de la qualité de la structure d'un composé à la suite d'un affinement^[97]

Notant qu'enfin d'affinement, les données cristallographiques d'un composé sont archivés dans un fichier CIF pour soumettre de manière électronique un article à une revue scientifique (cas des revues de l'IUCr) ou de transférer les résultats de détermination structurale à une base de données. Ce fichier généré automatiquement par le logiciel SHELXTL à la fin de chaque affinement permet d'archiver les données cristallographiques d'un composé, de les transmettre entre différents laboratoires ou d'un programme à un autre.

II. 3. 6. Représentation graphique

À la fin de toute résolution structurale, la représentation des structures sous forme d'illustration graphique est faite par différents programmes de dessin tels que : Ortep3, Mercury, Diamand, Crystal maker, Platon, POV-Ray...etc. Ces différentes acquisitions s'appuient sur une observation technique de la représentation graphique des structures étudiées, selon les trois directions de l'espace et en fonction du choix de style de dessin : Stick ou Ball. Les atomes sont représentés par des sphères ayant différentes tailles en fonction des rayons atomiques correspondants, sauf pour le programme Ortep3 qui prend en considération les facteurs d'agitation thermiques et par suit les atomes sont représentés sous forme d'ellipsoïdes.

II. 3. 7. Tabulation des différents paramètres

L'accès à la dernière étape devra être poursuivi. Ce dernier, consiste à tabuler les différents paramètres de la structure, à savoir :

- 1) Les tables des données cristallines et les informations de la détermination structurale.

- 2) Les tables des coordonnées atomiques ainsi que leurs facteurs d'agitation thermiques isotropes et anisotropes.
- 3) Les tables des principales distances et angles intra et inter moléculaires ainsi que les angles de torsion.
- 4) Les tables des différents contacts et des liaisons hydrogène.

II. 3. 8. Mises en œuvre d'une analyse de diffraction des Rayons X

Au cours de ce travail et à la fin de chaque synthèse, les monocristaux obtenus ont été examinés à température ambiante par l'analyse de diffraction des rayons X sur un diffractomètre automatique BRUKER - Kappa APEX II équipé d'une caméra CCD et muni d'une anticathode de Mo, $K\alpha$ soit une longueur d'onde λ_k de 0.71073Å et d'un monochromateur à lame de graphite. Il s'agit plus précisément du diffractomètre de l'unité de recherche CHEMS de l'université des frères Mentouri Constantine 1. Ce dispositif offre un flux intéressant et ponctuel (de l'ordre de 100 μ m) permettant l'étude de cristaux de très petite taille (jusqu'à environ 10 μ m selon la composition chimique). Le goniomètre à 4 cercles de géométrie 'kappa' lui permet une grande liberté dans le positionnement de l'échantillon au cours d'une même collecte. Cet appareillage est piloté à l'aide d'un PC fonctionnant sous le système Linux. Son détecteur est un capteur CCD de haute sensibilité mesurant sur une zone active de 62 mm² et avec des distances cristal - détecteur pouvant être réduites jusqu'à 38mm. Les monocristaux sont choisis sous une loupe binoculaire et placés à l'extrémité d'un lasso (boucle en matière plastique de 75 μ m de diamètre). Pendant la collecte, les images ont été enregistrées par le détecteur CCD en faisant tourner le cristal autour de l'axe ω du goniomètre. La collecte, l'intégration et la mise à l'échelle sont réalisées par le logiciel BRUKER APEX II ^[98]. De même, les corrections d'absorption ont été calculées empiriquement à partir des images de la collecte ou d'une vidéo permettant d'évaluer les dimensions du cristal selon différentes directions cristallographiques. La collecte des intensités ainsi réalisée permet la résolution de la structure de ces monocristaux. L'ensemble des données de diffraction de ce complexe ont été traitées à l'aide du programme Wing X ^[99]. Le modèle structurale de chaque composé a été proposé à l'aide de la méthode directe par le programme SIR-92 ^[100], l'affinement final du modèle structurale a été effectué au moyen du programme SHELXL97 ^[101] et tous les calculs sont générés à l'aide du logiciel PLATON. Notant enfin que, toutes les illustrations

graphiques ont été effectuées au moyen des programmes de dessin *ORTEP*, *Mercury* et *Crystal Maker*.

II. 3. 9. Conclusion

Certes, les déterminations structurales sur monocristaux par l'étude tridimensionnelle du réseau réciproque restent de meilleure qualité que celles qu'on peut déduire d'une accumulation monodimensionnelle d'observations. Cependant, ces méthodes comportent deux inconvénients majeurs liés à la nature de la méthode. Pour la pratiquer, il faut obtenir des monocristaux, ce qui n'est pas toujours réalisable, aussi l'information obtenue concerne bien évidemment l'état solide. Malheureusement, il n'est pas toujours possible d'obtenir des monocristaux de dimensions suffisantes pour des études radio-cristallographiques, tels que les matériaux COF-1 et COF-5. Les structures exactes de ces matériaux ne sont pas toutefois connues. En effet, ils sont isolés sous forme de poudres microcristallines dont la morphologie est peu définie, ce qui rend notamment impossible les études de diffraction des rayons X sur monocristal ^[102]. Néanmoins, les notions les plus générales développées sur l'exploitation du profil global des diffractogrammes de poudres ont encore un bel avenir devant elles. Car, la diversité des nouveaux composés synthétisés a conforté dans l'idée de la nécessité et de la richesse de l'apport de bonnes caractérisations sur poudres. Il reste cependant un champ d'expérience où les méthodes de synthèses marquent encore le pas, celui des structures comportant un métal de transition, domaine particulièrement vaste dit complexes de coordination.

CHAPITRE (III)

Synthèse et étude structurale du

N,N-diéthylbenzene-1,4-diaminium dinitrate

III. 1. Introduction

Dans notre démarche de détermination de nouvelles structures portant sur les composés mixtes formés à partir d'une solution d'aniline et d'en déduire éventuellement de nouvelles propriétés, un nouveau composé hybride a été mis en évidence, lors de l'étude des systèmes 4 - (N, N-diéthylamino) aniline / M(II) (NO₃)₂, xH₂O avec M(II) = Co, Ni, Cu, Zn et x = 4, 6. L'objectif de notre travail était de complexer le ligand. Cependant, la synthèse directe par auto-assemblage n'a pas été concluante. Également, plusieurs essais de synthèses ont été infructueux au moyen des deux méthodes de synthèse solvo et hydrothermale. D'autres essais n'ont pu donner de résultats, leurs monocristaux ont été recueillis mais, leurs structures cristallographiques n'ont pu être déterminées à cause de leur mauvaise cristallinité. Les cristaux de de bonne cristallinité n'ont pu être obtenus, malgré de nombreux essais de synthèse et de recristallisation. En revanche, un résultat de nos synthèses nous a avéré qu'une protonation s'est effectuée sur les deux sites de la molécule de l'aniline. Sachant que l'aniline est une base azotée appartenant à la famille des amines. Son nom chimique est la N,N-diéthylbenzène-1,4-diamine, on peut aussi l'appeler la N,N-diéthylbenzène-1,4-diaminium ou encore la N,N-diéthyl-P-phénylènediamine connue sous l'acronyme (DPD) qui possède deux sites principaux accessibles à la protonation des atomes d'azote des deux fonctions amines, en milieu acide. Il s'agit du N, N-diéthylbenzène-1,4-diaminium dinitrate dont l'étude structurale est rapportée dans le présent chapitre. Notant, qu'une recherche bibliographique a mis en évidence l'existence d'un seul composé similaire qui est le dicationic benzène-1,4-diaminium [103, 104, 105, 106].

III. 2. Synthèse

Le composé est obtenu à partir d'un mélange de la 4-(N,N-diéthylamino)-aniline sulfate (262 mg, 1 mmol) et de Ni(NO₃)₂. 6H₂O (291 mg, 1 mmol) dissous chacun dans 15 ml de méthanol. Le mélange est porté à reflux pendant 30 minutes, ensuite laissé au repos à température ambiante pour une évaporation lente. Dix jours après, des cristaux de couleur marron et de forme irrégulière ont été obtenus avec un rendement de 28%. Ces derniers, sont filtrés et lavés avec l'eau puis séchés à l'air en vue d'une ultérieure analyse aux rayons X. Cependant, le pouvoir de diffraction des cristaux était faible, donc peu de taches de diffraction collectées. Le produit de bonne cristallinité a été obtenu avec un rendement de 20%, après une recristallisation dans l'acide chloridrique dilué.

III. 3. Analyse de diffraction des rayons X

Réparties uniformément dans l'espace réciproque, l'analyse préliminaire des 25 réflexions indépendantes enregistrées, menée sur une plaquette monocristalline préalablement choisi de dimensions approximatives $0.30 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$ montre que le composé cristallise dans le groupe d'espace F_{dd2} du système orthorhombique, avec une maille pseudo géante de paramètres: $a = 38.821 (5) \text{ \AA}$, $b = 20.900 (5) \text{ \AA}$ et $c = 7.172 (5) \text{ \AA}$, soit un volume de 5819 \AA^3 . La récolte des intensités diffractées menée sur le même cristal a été effectuée à température ambiante dans un domaine angulaire en θ allant de 2.9 à 27.4° . Ces dernières, ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle APEX II et une correction d'absorption semi empirique, multi-scan a été effectuée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction. Sur les 7645 réflexions enregistrées dans le domaine ($h : -50 \rightarrow 42$, $k : -21 \rightarrow 26$ et $l : -8 \rightarrow 9$), uniquement 2522 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution structurale. L'ensemble des phases donnant la meilleure probabilité de bonne solution a permis d'identifier 20 atomes sur la totalité des 38 atomes de l'unité moléculaire. Cependant, tous les atomes d'hydrogène ont été localisés sur des positions générales. Ces derniers, ont été placés par calcul géométrique avec $[N-H = 0.88 \text{ \AA}]$ et leur facteur d'agitation thermique a été définie comme isotrope tel que $U_{iso} (H) = 1.2U_{eq} (N)$, N étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène et $[C-H = 0.93 \text{ \AA}$ (aromatique), 0.97 \AA (méthylène) et 0.96 \AA (méthyl)] et leur facteurs d'agitation thermique ont été définies comme isotropes tels que : $U_{iso} (H) = 1.2U_{eq} (C)$ (aromatique et méthylène) et $1.5U_{eq} (C)$ (méthyl), C étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. L'affinement finale portant sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermiques anisotropes pour les atomes non hydrogène et isotropes pour les atomes d'hydrogène a stabilisé les facteurs de reliabilité pondéré et non pondéré à 4.3% et 11.1% , respectivement avec une estimée de la variance de 1.03 . Enfin, une série de Fourier finale révèle les plus hauts pic $\Delta\rho_{min}$ et $\Delta\rho_{max}$ de -0.19 \AA^{-3} et 0.17 \AA^{-3} , respectivement. Dans une dernière étape, l'incertitude du travail a été levée après un bref état des préfectures d'un « check cif » pour la préparation de son publication qui a été édité dans le journal *Acta Cryst. Section E*. Les données, les conditions et les résultats de cette étude sont rapportées dans le tableau (III. 1), ci-dessous. Les positions atomiques avec leurs écarts types et les facteurs d'agitation thermique équivalents, les distances interatomiques, les valeurs des angles de lien et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les différents tableaux de l'annexe (I).

Tableau (III. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du *N,N*-diéthylbenzène-1,4-diaminium di-nitrate

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule	$(C_{10}H_{18}N_2)^{2+} 2(NO_3)^-$
Masse moléculaire (g/mol)	290.28
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace (N°)	F _{dd2} (43)
Paramètres de maille (Å)	a = 38.821(5), b = 20.900(5) et c = 7.172(5)
Volume (Å ³)	5819(4)
Z	16
d _c	1.325
F(000)	2464
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	7645
Réflexions indépendantes	3156
Réflexions I > 2σ(I)	2522
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα = 0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	2.9 - 27.4
h, k, l	hmin, max -50 42 kmin, max -21 26 lmin, max -8 9
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	0,11 mm ⁻¹
Température (K)	293
<i>Résultats d'affinement</i>	
R ₁ (all data),	6.50
wR ₂ (all data) (%)	13.70
R ₁ (obs data) (%)	4.30
wR ₂ (obs data) (%)	11.10
S (GooF)	1.03
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-0.19, 0.17

III. 4. Etude structurale

La détermination structurale du composé hybride ***N,N*-diéthylbenzène-1,4-diaminium dinitrate** de formule $(C_{10}H_{18}N_2)^{2+} 2(NO_3)^-$ a permis d'établir un modèle structural ionique dont l'unité asymétrique est formée par trois éléments structuraux de base : Deux entités anioniques minérales A et B cristallographiquement indépendantes $(NO_3)^-$ et une entité cationique organique la **(*N,N*-diéthylbenzène-1,4-diaminium) $^{2+}$** , tous cristallisant dans la structure. La jonction entre ces différentes entités est assurée par des interactions intermoléculaires via des liaisons hydrogène. Une vue en perspective de la molécule obtenue à l'aide du programme ORTEP est donnée à la figure (III. 1).

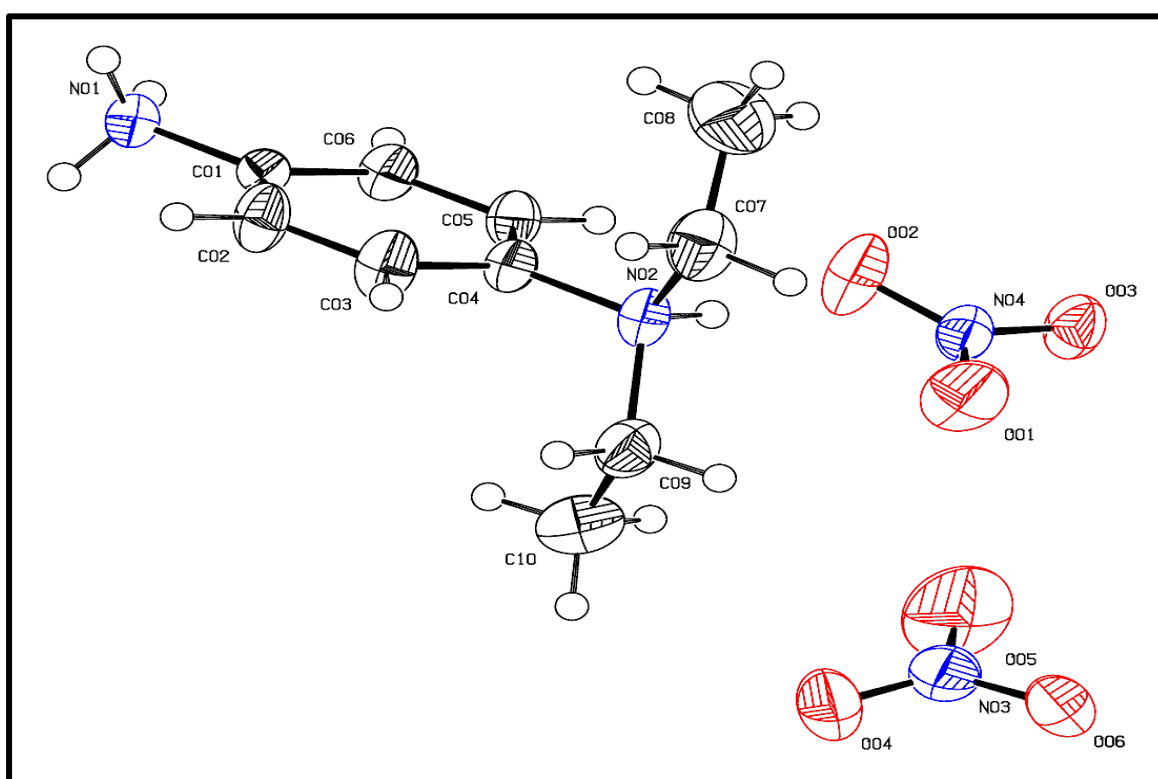


Figure (III. 1) : ORTEP de l'unité moléculaire du *N,N*-diéthylbenzène-1,4-diaminium dinitrate

L'organisation géométrique de la structure peut donc être décrite par la juxtaposition des trois entités où, la mise en ordre se fait par les opérations de symétrie relativement aux éléments de symétrie du groupe spatial F_{dd2} du système orthorhombique. Tous les atomes occupant les positions générales dans la maille cristalline donnent naissance à deux parties une cationique et une autre anionique. L'étude structurale sera donc focalisée autour de ces deux parties.

III. 4. 1. Partie cationique

La partie cationique est formée d'un cation organique le (N,N-diéthylbenzène-1,4-diaminium)²⁺. Celui-ci, est protonée sur les deux sites N01 et N02 des deux fonctions amines. Les deux sites de protonation ont été confirmés géométriquement par la résolution structurale où, on remarque une légère fermeture de l'angle externe C07N02C08 de 111,3°. Ce résultat est conforme avec celui des composés à base d'aniline mono et diprotoné rapporté dans la littérature ^[107]. En fait, le cation organique est une amine aromatique, sa molécule présente un cycle aromatique conjugué liée à deux fonctions amines. Les valeurs présentées dans le tableau (S10) en Annexe (I) sont très significatives de la planéité du cycle. L'angle dièdre observé entre les deux groupements amines de -179,76° montre que l'entité cationique est quasiment plane. L'écartement observé pour les deux radicales éthyliques en position décalé de part et d'autre par rapport au plan moyen du cycle aromatique affirme la conformation T de la molécule. Ceci est mis en évidence par les valeurs des angles respectives à ce plan de 92,68° et de 92,21°. Cet écartement engendre une symétrie au niveau de l'axe principale de la molécule. Nous remarquons que, tous les atomes d'hydrogène des méthyles sont en position tétraédrique sur les atomes de carbone qui les portent aux écarts-type sur les angles près.

Dans l'édifice cristallin, les entités organiques qui constituent la séquence ne se déduisent pas l'une de l'autre par translation du réseau mais, par inversion. Tel que, ces dernières se développent deux à deux le long de la diagonale formant ainsi des chaînes cationiques infinies parallèles à la rangée [110] dans une première couche. Dans une deuxième, les chaînes cationiques sont parallèles à la rangée [-110]. Par action des éléments de symétrie du groupe spatial, ces chaînes se déploient parallèlement aux mêmes rangées générant ainsi des couches cationiques parallèles au plan (ab) qui se répètent périodiquement le long de l'axe c. Ces dernières, sont décalées les unes des autres suivant les deux diagonales, figures (III. 2a) et (III, 2b).

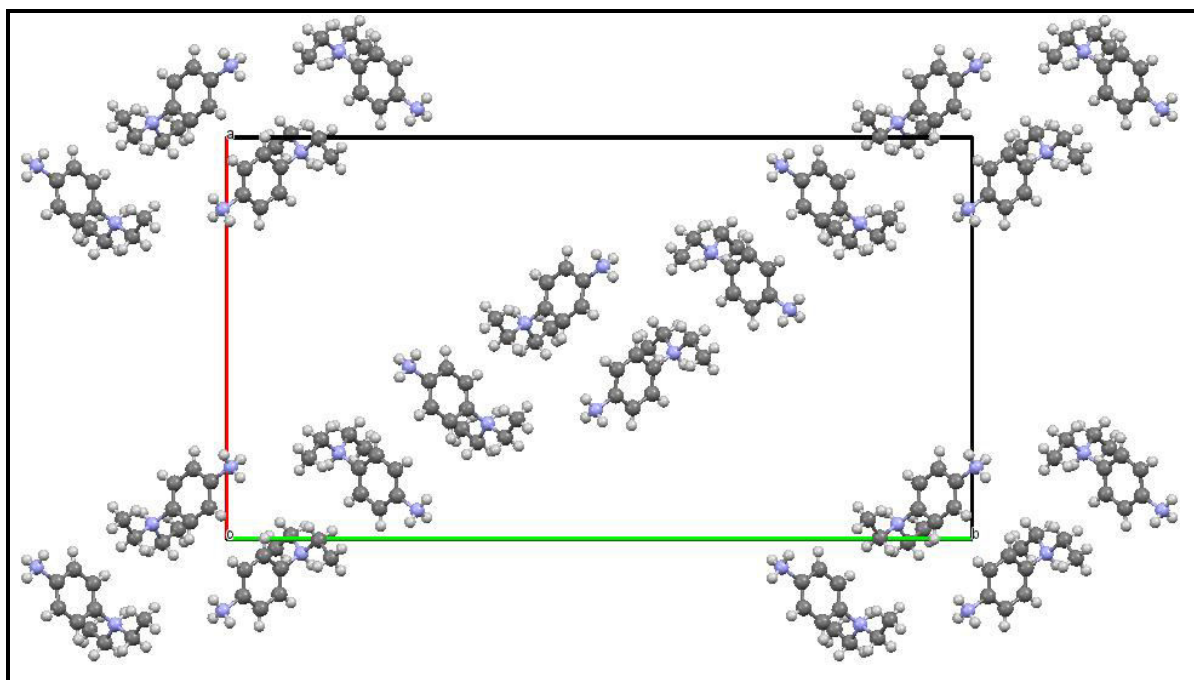


Figure (III. 2a) : Enchaînement des cations parallèlement à la rangée [110]

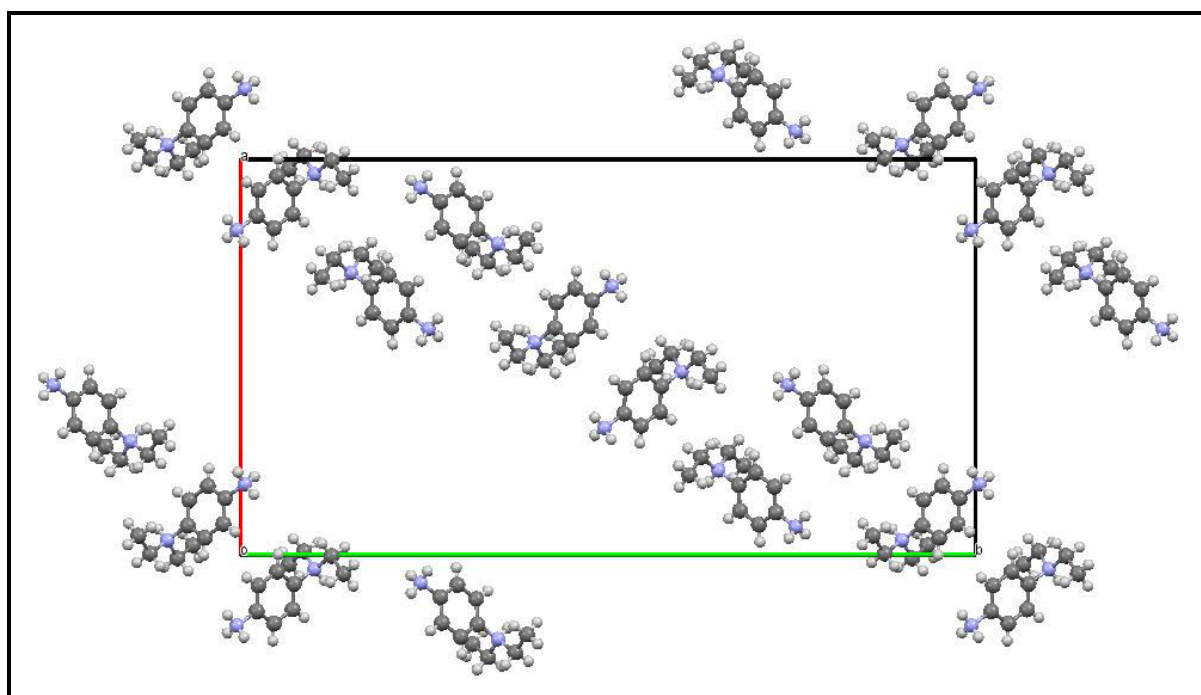
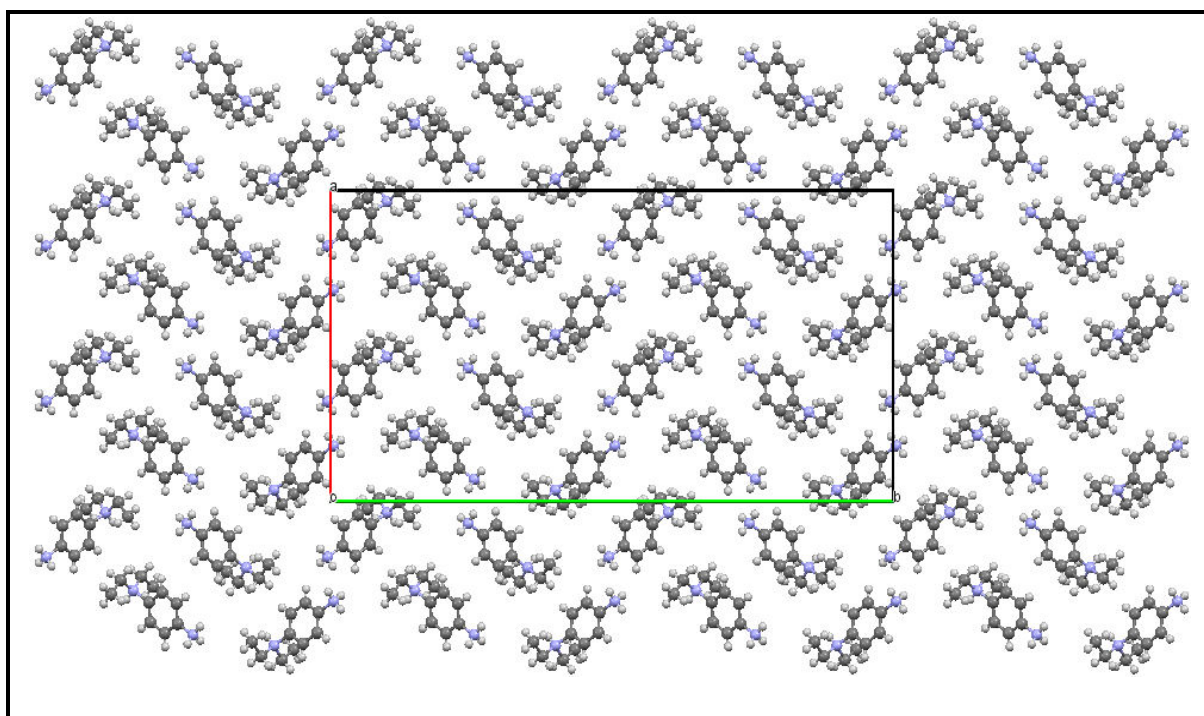


Figure (III. 2b) : Enchaînement des cations parallèlement à la rangée [-110]

Nous remarquons qu'au niveau de chaque couche, les entités ne se regroupent pas dans une même direction mais, elles s'alternent une fois vers la droite et une fois vers la gauche, pour une meilleure stabilisation du réseau donnant naissance à un sous réseau cationique formé par quatre couches décalées les unes par rapport aux autres situées à 3/10, 5/10, 8/10 et à 1 de l'axe *c*. La projection de la structure sur le plan (*ab*) représenté sur la figure (III. 2) montre la superposition des quatre couches cationiques.



*Figure (III. 2): Projection des quatre couches cationiques sur le plan (*ab*)*

III. 4. 2. Partie anionique

La partie anionique est formée de deux anions nitrates (NO_3^-) cristallographiquement indépendants. Les valeurs des liaisons et des angles de lien ne diffèrent guère d'un anion à l'autre. En fait, chaque atome d'azote est lié à deux groupements d'oxygène et un atome d'oxygène terminal. Les longueurs des liaisons $\text{N} = \text{O}$ varient de 1.221 Å à 1.244 Å pour les oxygènes des groupements. En revanche, pour les atomes d'oxygène terminaux, les valeurs observées sont plus longues, elles sont de 1.250 Å et de 1.276 Å. La valeur maximale de l'angle de lien $\text{O}-\text{N1}-\text{O}$ dans les deux nitrates est observée pour les oxygènes terminaux, elle est de 125.22 ° et la valeur moyenne des angles $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ est de 110,50 °.

Notant que, les distances et les angles de lien dans les deux groupements NO_3^- sont proches de ceux déjà rencontrés dans d'autres nitrates connus ^[108], annexe (I).

Dans le réseau cristallin, chaque entité génère des chaînes anioniques parallèles à la rangée [110]. Ces chaînes se déploient à leurs tours pour former deux types de couches anioniques différentes parallèles au plan (ab). Par action des éléments de symétrie du groupe spatial, ces dernières sont décalées les unes par rapport aux autres, suivant la diagonale. Nous constatons que les anions d'orientations différentes sont regroupés par paires. Les figures (III. 3a) et (III. 3b) permettent de se rendre compte.

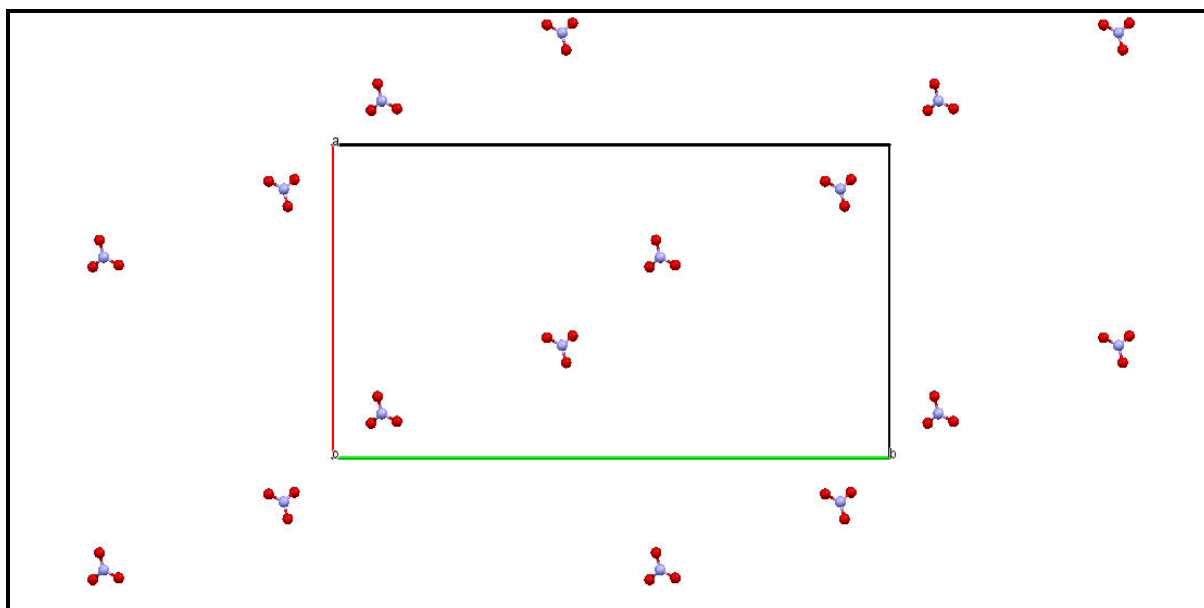


Figure (III. 3a): Disposition des paires d'anions de type (1) formant une couche anionique parallèle au plan (ab)

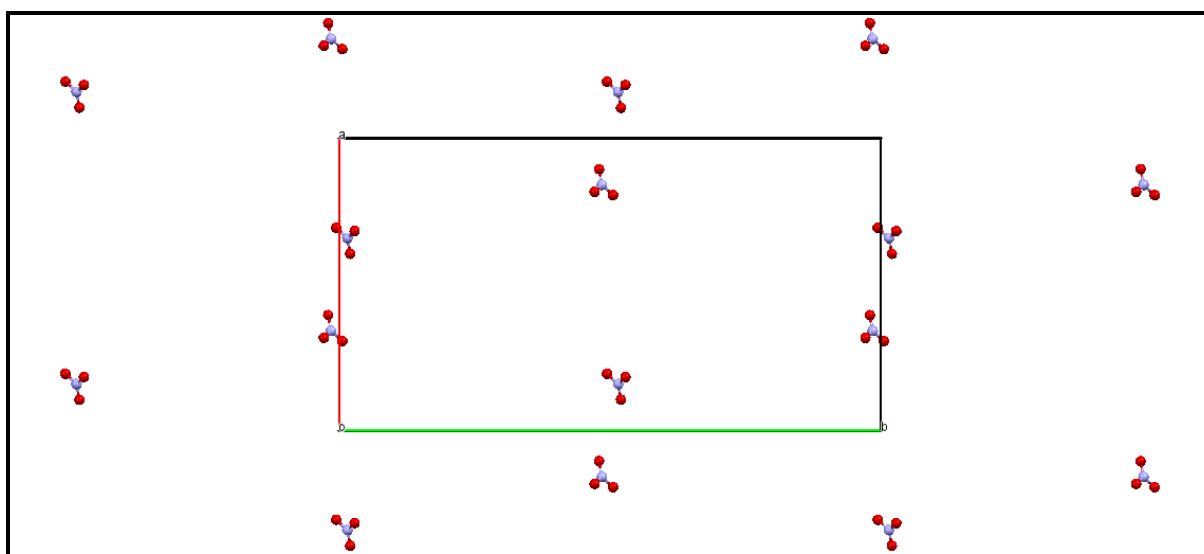


Figure (III. 3b): Disposition des paires d'anions de type (2) formant une autre couche anionique parallèle au le plan (ab)

La superposition des deux types de couches forme un deuxième sous réseau de couches anioniques où, le premier type de couche est située à $1/10$ et $6/10$ et le deuxième à $2/10$, $4/10$, $7/10$ et $9/10$ de l'axe c . La superposition de deux couches des deux types d'anions est donnée à la figure (III. 3c).

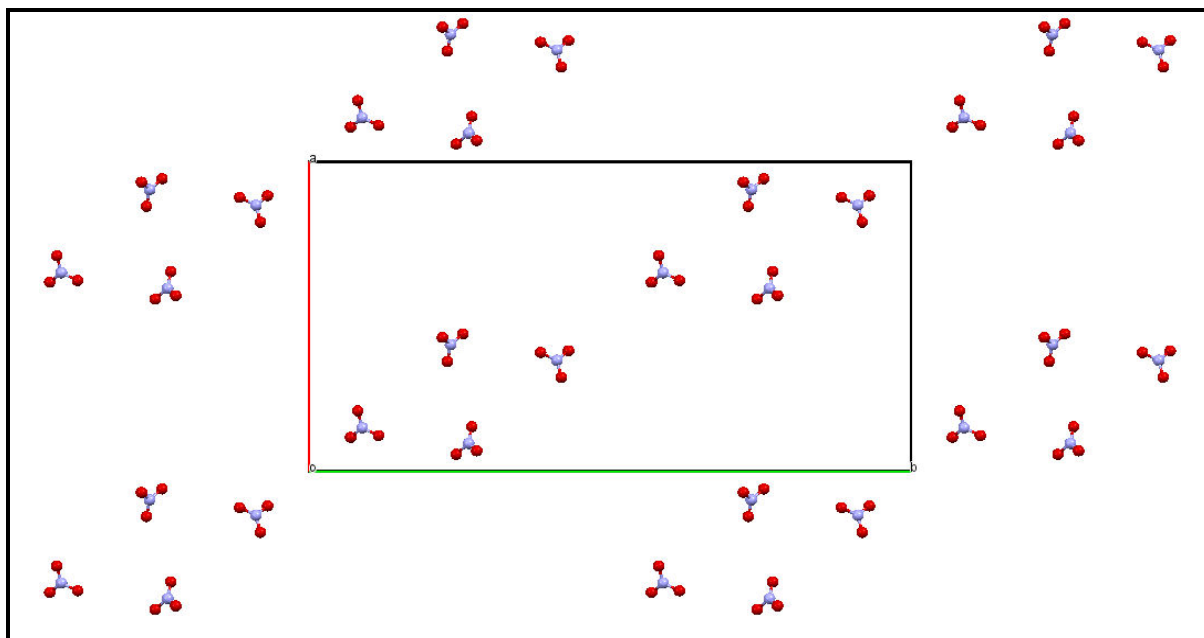


Figure (III. 3c): Disposition de deux couches des deux types d'anions sur le plan (ab)

La superposition de toutes les couches anioniques est donnée sur la figure (III. 3).

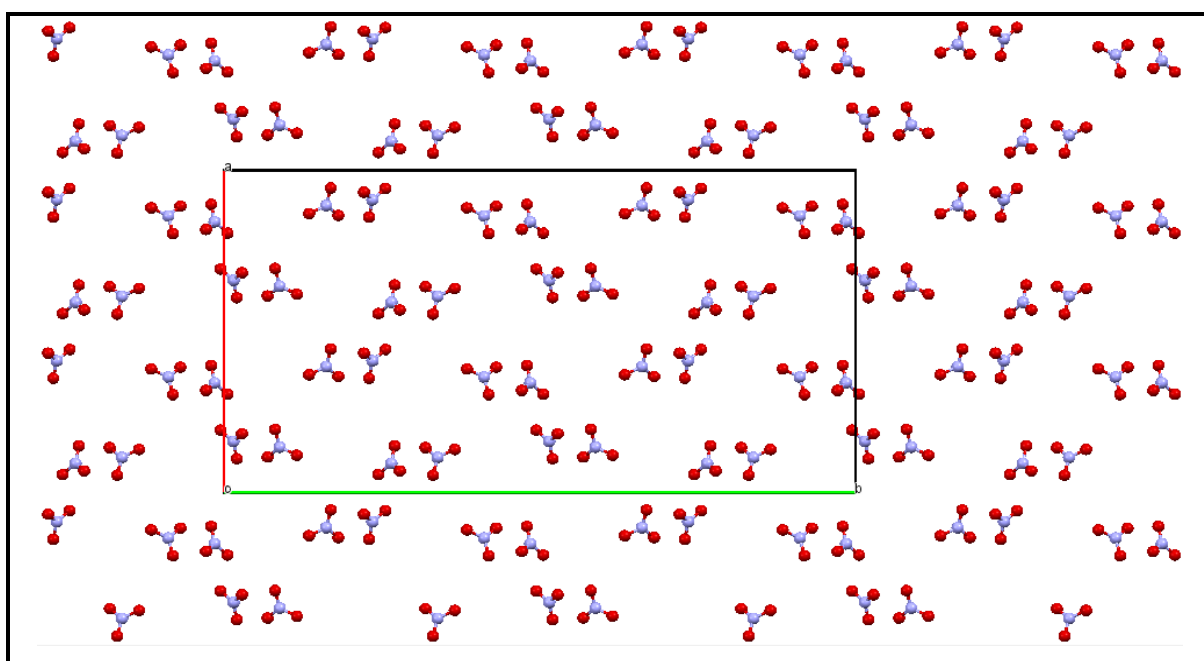


Figure (III. 3): Disposition de toutes les couches anioniques sur le plan (ab)

Dans l'édifice cristallin, l'interpénétration des deux types de sous réseaux ainsi décrits forme la structure où, toutes les couches sont parallèles mais, leur superposition implique des glissements les unes des autres, de manière à ce que les couches cationiques de type C se développent le long de l'axe *c* alternées par des couches anioniques de type B et les couches anioniques de type A viennent s'insérer en sandwich entre chaque deux paires de double couches, selon la séquence A BCBC A BCBC ... avec une distance intercouche de 1/10 de l'axe *c*.

L'arrangement tridimensionnel des molécules peut donc se décrire comme des couches parallèles et infinies formées par des chaînes ondulées qui s'étendent le long de l'axe *b* délimitant des tunnels à aspect ondulé à 0, ¼, ½ et à ¾ de l'axe *a* et qui se propagent le long de l'axe *b*, figure (III. 4).

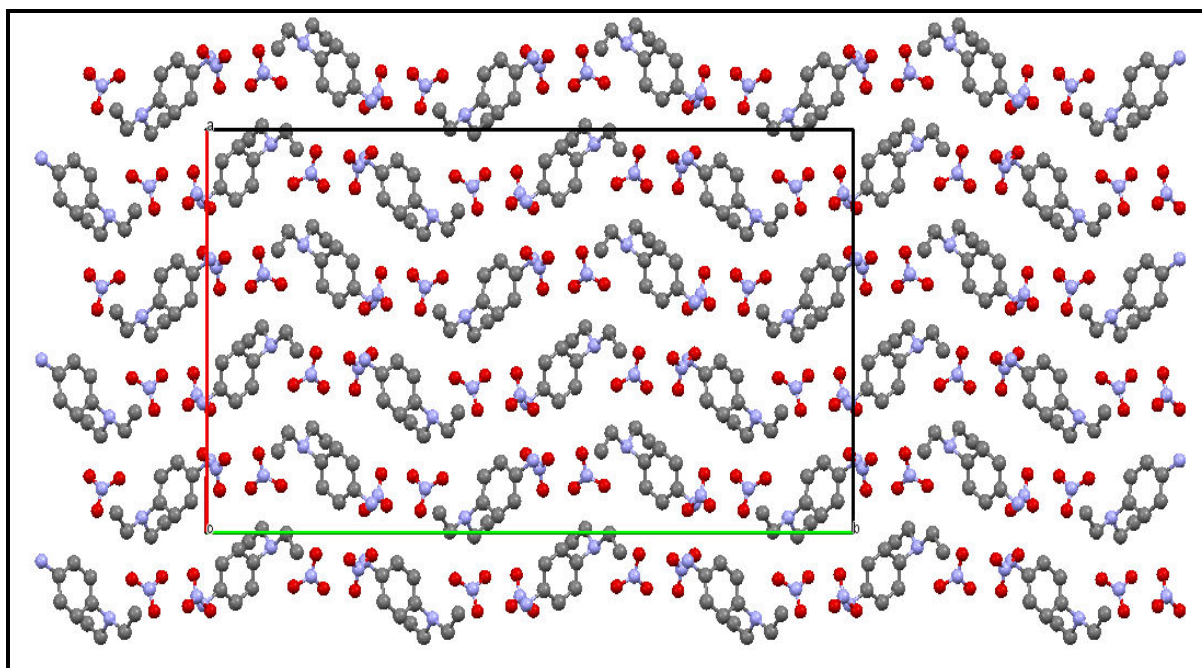


Figure (III. 4) : Projection de la structure sur le plan (*ab*)

D'un autre point de vue, l'agencement de ces couches fait apparaître différents canaux le long de l'axe *a* du réseau. La projection de la structure sur le plan (*bc*) représentée à la figure (III. 5) permet de s'en rendre compte.

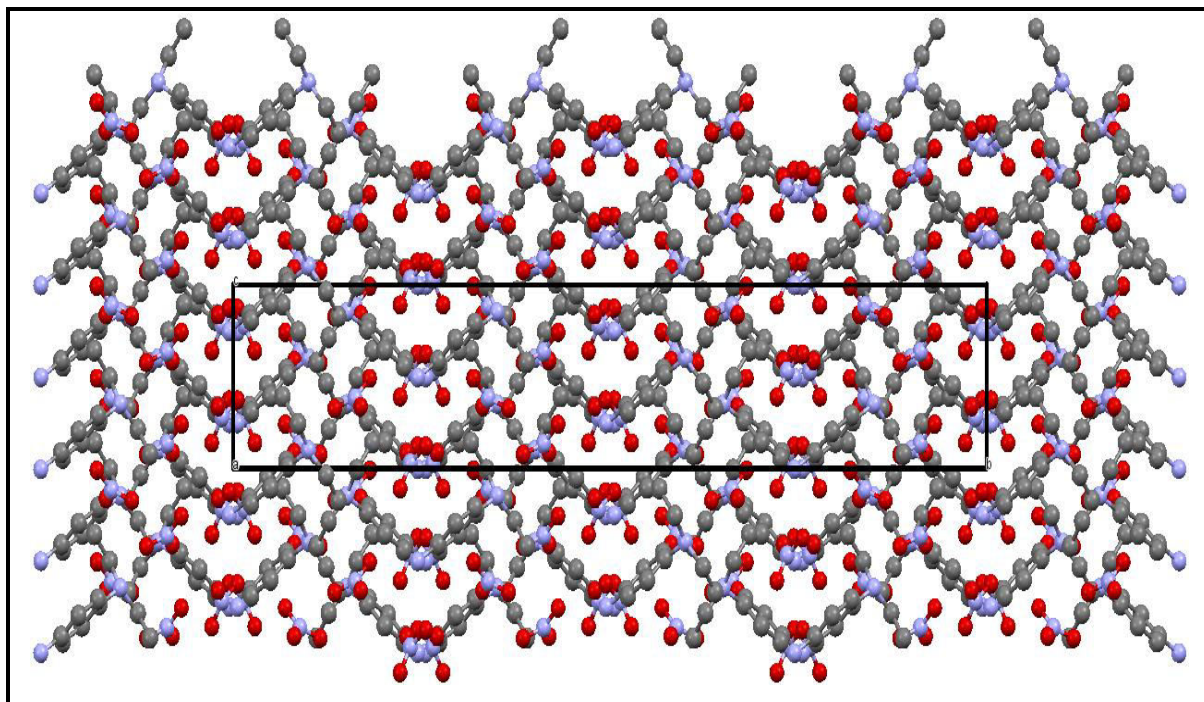


Figure (III. 5):.Projection de la structure sur le plan (bc)

III. 4. 3. Etude des liaisons intra et intermoléculaires

L'étude détaillée des liaisons hydrogène de ce composé a mis en évidence l'existence d'un système tridimensionnel de liaisons hydrogène de type: cation-anion réparties en deux types d'interactions: intra- et intermoléculaire. Cependant, la disposition des différentes entités ne laisse aucune possibilité d'avoir des interactions de type cation-cation ni anion-anion. En conséquence, les liaisons hydrogène de ces deux types ne se présentent nullement dans le réseau tridimensionnel de l'édifice cristallin. Dans l'unité moléculaire, l'assemblage des différentes entités est influencé par les interactions de type N-H...O de 2.731 Å et de 2.927 Å. Nous remarquons qu'afin d'assurer la jonction entre les trois entités, les deux atomes d'azote N01 et N02 de l'entité organique s'engagent dans des interactions intramoléculaires caractérisées par une distance moyenne relativement forte avec les oxygènes des deux anions tant que donneur. Une vue en perspective de l'unité moléculaire présentant les interactions intramoléculaires cation-anion est donnée à la figure (III. 6), ci-dessous.

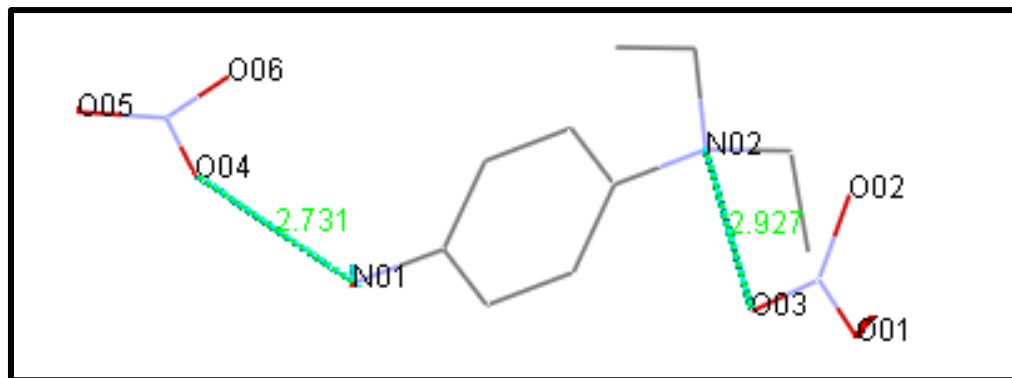


Figure (III. 6): Vue en perspective de l'unité moléculaire présentant les liaisons hydrogène cation-anion

Il en est de même pour toutes les entités voisines appartenant soit à une même molécule ou à deux molécules contiguës. Au sein du réseau cristallin, les liaisons entre les différentes entités sont mises en évidence en étudiant l'entourage tridimensionnel de tous les atomes, figure (III. 7).

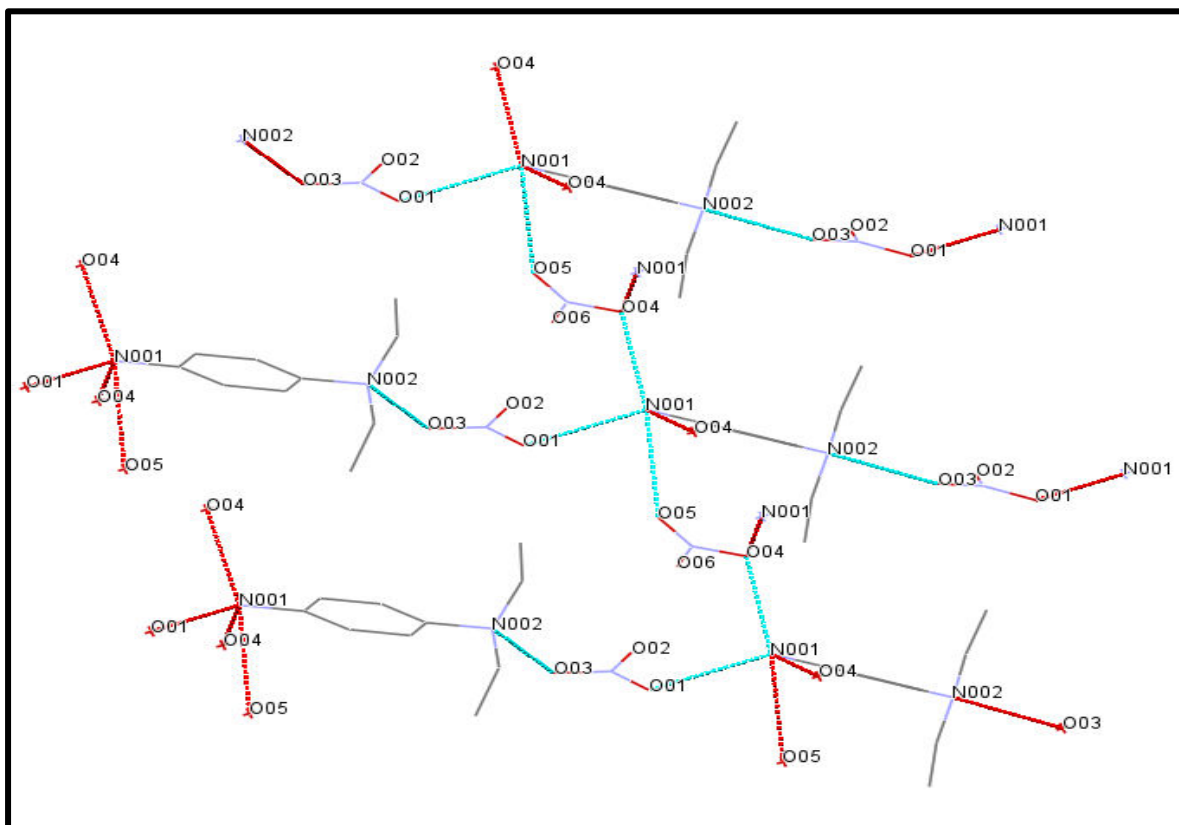


Figure (III. 7): Vue en perspective d'un fragment présentant les interactions cation-anion

En effet, chaque cation présente cinq interactions de type (N-H...O), dont trois avec l'ion nitrate A et les deux autres avec le deuxième anion B, selon toutes les directions du réseau. Toujours, ce sont les deux atomes d'azote N01 et N02 de la (DPD) qui s'engagent dans des liaisons variant entre 2.731 Å et 2.964 Å, figure (III. 8).

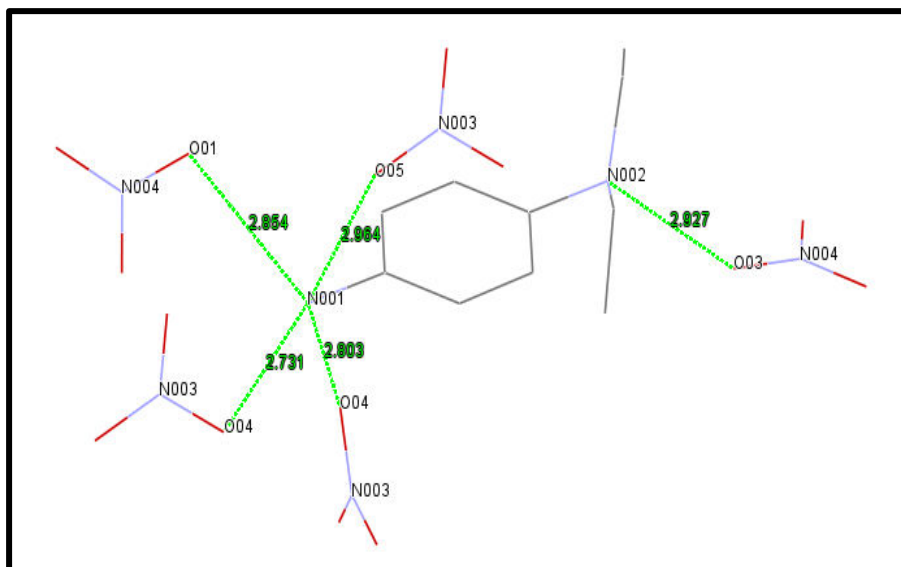


Figure (III. 8): Vue en perspective des cinq interactions cation-anion

Notant que l'atome d'oxygène O04 semble partagée entre deux liaisons hydrogène de 2.731 Å et 2.803 Å avec l'atome N01. Cependant, les atomes O02 et O06 des ions nitrates ne sont engagés dans aucune interaction. Ceci est certainement dû à l'entourage dissymétrique ou au mode d'empilement moléculaire, figure (III. 9).

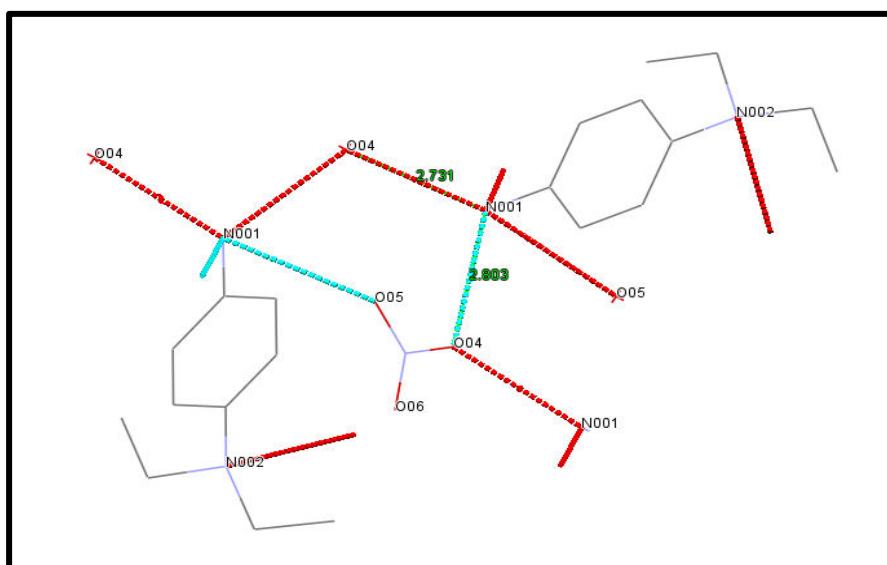


Figure (III. 9): Vue en perspective des entités montrant les liaisons hydrogène cation-anion

En plus des interactions intermoléculaires signalées, nous constatons que d'une couche à une autre, il n'existe que de faibles forces principalement localisées au niveau des cycles aromatiques. De même, un réseau complexe d'interactions de type Van der Waals entre les différents atomes d'hydrogène et dans différentes directions assure la cohésion tridimensionnelle. Ces derniers, sont nombreux du fait de l'organisation moléculaire et explique la densité relativement importante de 1.32. Malgré que ces interactions soient beaucoup plus faibles et non localisées, elles influent relativement sur les conformations des entités. Le réseau très complexe de liaisons hydrogène et d'interactions de Van der Waals ne peut être représenté du fait de la complication de leur distribution mais, tous ces contacts sont consignés dans le tableau (S9), en Annexe (I).

III. 6. Conclusion:

La détermination de la structure du composé hybride **N,N-diéthylbenzène-1,4-diaminium, dinitrate** nous a permis de mettre en évidence une nouvelle variété cristalline à base de l'aniline. Ce composé a été caractérisé par une analyse de diffraction des rayons X sur monocristal. Sa structure est du type ionique de formule $(C_{10}H_{18}N_2)^{2+} 2(NO_3)^-$ qui possède un cation organique et deux anions, cristallographiquement indépendants. Ce composé cristallise dans une maille orthorhombique pseudo géante avec le groupe d'espace F_{dd2} . La détermination de sa structure nous a permis de mettre en évidence la présence de couches cationiques qui se développent parallèlement au plan (ab) alternées par des couches anioniques qui viennent s'insérer en sandwich entre chaque paire de double couches, selon la séquence A BCBC A BCBC ... où, l'empilement cristallin est caractérisé par une distance inter couche de 1/10 de c. L'agencement de ces couches fait apparaître des canaux à aspect ondulé, le long de l'axe b. L'édifice cristallin est renforcé par un système tridimensionnel de liaisons hydrogène de type N-H...O auquel s'ajoute un réseau tridimensionnel d'interactions de type H...H proches de la somme des rayons de Van der Waals.

CHAPITRE (IV)

Synthèse et étude structurale du

bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)

IV. 1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'utilisation de la **N, N-diéthylrique-P-phénylènediamine** n'a pas permis d'isoler les espèces mononucléaires, ni di-nucléaires. Nous avons attribué le résultat obtenu à la protonation du ligand (DPD) qui a favorisé la cristallisation de ce dernier par rapport à la formation d'un complexe. Nous avons alors recherché d'autres ligands qui pourraient jouer le rôle. Nous avons entrepris notre travail par le choix d'un acide aminé. Dans la littérature, beaucoup de complexes d'acide aminé ont été synthétisés. Ces derniers, sont étudiés comme composés modèles dans l'étude des interactions entre les cations métalliques. Du point de vue chimie de coordination, les complexes neutres de cette famille conçoivent l'une des classes de complexes. L'acide aminobenzoïque est un exemple, il a été cité dans plusieurs études structurales notamment, dans les analyses des liaisons hydrogène avec les phosphates ^[109-11], les sulfates ^[112, 113], les nitrates ^[114, 115], les perchlorates ^[116], les tartrates ^[117], les trifluoroacétates ^[118], les silicates ^[119] et les arsenates ^[120, 121]. Un autre exemple d'acide aminé, le D. L-phenylglycine a été aussi utilisé pour la préparation de nouveaux composés. Leurs structures ont déjà été étudiées en présence de nombreux acides tels que l'acide phosphorique ^[122], sulfurique ^[123], perchlorique ^[124], nitrique ^[125], squarique ^[126, 127] et chlorhydrique ^[128]. Dans ce cadre de recherches développées, nous avons pu maitre en évidence de nouveaux composés lors de l'étude des systèmes : Acide P- aminobenzoïque / M(II) (NO₃)₂, xH₂O avec M(II) = Co, Ni, Zn et x = 4, 6. Malheureusement, leurs structures cristallographiques n'ont pu être résolues à cause du problème de désordre présent au niveau des différentes structures. Le seul composé qui a pu être déterminé est le [bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)] dont sa synthèse et sa caractérisation seront présentées, ci-après. Ce composé a été obtenu à de nombreuses reprises et dans des conditions de synthèses assez variables. Bien évidemment, avec des cristallinités allant de la poudre bien structurée à la collection de gros monocristaux.

IV. 2. Synthèse

À une suspension de nitrate de nickel, soit 0.25g (1mmol) dissoutes dans 15 ml d'eau distillée sont ajoutés 0.14g (1 mmol) du ligand **PABA** dissous dans 15 ml de méthanol. La solution obtenue est placée sous agitation magnétique à une température de 40°C, pendant 15 mn. À la solution verte obtenue sont ajoutées 457 mg (4.56 mmol) de NaOH dissoutes dans 15 ml d'eau distillée. La réaction est poursuivie sous agitation

magnétique pendant 30 mn. L'évaporation lente à température ambiante pendant quinze jours a permis d'obtenir des cristaux avec un rendement de 80%. Les cristaux recueillis à la suite d'une filtration à froid ont été lavés, séchés à l'air libre ensuite sélectionnés pour une analyse de diffraction des rayons X. Les cristaux en question sont sous forme de blocks de couleur verte, peu stables et très solubles dans l'eau et dans la plus part des solvants organiques.

IV. 3. Analyse de diffraction des rayons X

L'étude préliminaire de diffraction des rayons X a établi que le composé cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/c$ du système monoclinique avec les paramètres de maille suivants: $a = 11.2950(50) \text{ \AA}$, $b = 12.4970(40) \text{ \AA}$ et $c = 6.6740(90) \text{ \AA}$ avec $\beta = 97.716^\circ$. Soit un volume de $933.53(11) \text{ \AA}^3$. La maille étant déduite à partir des 25 réflexions indépendantes. La collection des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en θ allant de 3.4 à 30° . Les données ont été ensuite intégrées à l'aide du logiciel APEX II et une correction d'absorption semi empirique, multi-scan a été réalisée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction, suite à la valeur du facteur d'absorption de 1.12 mm^{-1} . Notant que, les cristaux utilisés ont été maintenus dans leurs solutions mère jusqu'au moment de la collecte où, ils ont été plongés dans l'huile pour éviter leur dégradation. Sur la totalité des réflexions enregistrées, seules 1498 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution structurale. Le modèle cohérent à l'unité asymétrique pour le composé est rapidement obtenu. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatiques et à la fonction ammonium ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur: $C-H = 0.93 \text{ \AA}$, $N-H = 0.89 \text{ \AA}$, tel que $U_{iso}(H) = 1.2 \text{ Ueq}(C)$ et $U_{iso}(H) = 1.5 \text{ Ueq}(N)$. Par contre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par Fourier différence puis affinés initialement en utilisant des contraintes sur les distances $O-H = 0.85 \text{ \AA}$, $H \cdots H = 1.40 \text{ \AA}$, avec $U_{iso}(H) = 1.5 \text{ Ueq}(O)$. L'affinement final de la structure a conduit aux facteurs de confiance satisfaisants non pondéré R de 2.5% et pondéré R_w de 8.1% avec une estimée de la variance de 1.20 . À ce stade d'affinement, une synthèse de Fourier différence révèle des pics $\Delta\rho_{\min}$ et $\Delta\rho_{\max}$ de -0.38 \AA^{-3} et 0.36 \AA^{-3} , respectivement. Enfin, un bref état des préfectures d'un « check cif » pour la préparation d'une nouvelle publication soulève toute ambiguïté et montre clairement le modèle final de l'unité asymétrique du complexe métallique obtenu.

Le tableau (IV. 1), ci-dessous récapitule les résultats de l'analyse. Cependant, les coordonnées atomiques suivis par leurs écarts types et leurs facteurs d'agitation thermique, les distances interatomiques, les principaux angles de liens, les valeurs des angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les tableaux classifiés en annexe (II).

Tableau (IV. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule	Ni(C₇H₇NO₂)₂(NO₃)₂(H₂O)₂
Masse moléculaire (g/mol)	493.01
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P_{21/c} (14)
Paramètres de maille (Å)	a = 11.2950(5), b = 12.4970(4), c = 6.6740(9) et β = 97.7160(5)
Volume (Å ³)	933.53(11)
Z	4
d _c	1.77
F(000)	510.0
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	6068
Réflexions indépendantes	1598
Réflexions I > 2σ(I)	1498
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα = 0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	1.8, 25.0
h, k, l	hmin, max -12 13 kmin, max -14 11 lmin, max -7 7
Température (K)	293
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	1.12
<i>Résultats d'affinement</i>	
R ₁ (all data), wR ₂ (all data) (%)	3.0, 9.8
R ₁ (obs data) (%)	2.5
wR ₂ (obs data) (%)	8.1
S (Goof)	1.20
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-0.38, 0.36

IV. 4. Etude structurale

Rappelons que l'analyse de diffraction des rayons X sur monocristal révèle que le composé dispose d'une géométrie monoclinique avec le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$. Le modèle cohérent à l'unité asymétrique obtenu par les méthodes directes et les cartes de Fourier différence correspond à la moitié du complexe. En appliquant le centre de symétrie du groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer le complexe mononucléaire électriquement neutre de formule chimique $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Il s'agit du bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) dont la représentation ORTEP de l'unité moléculaire est donnée à la figure (IV. 1).

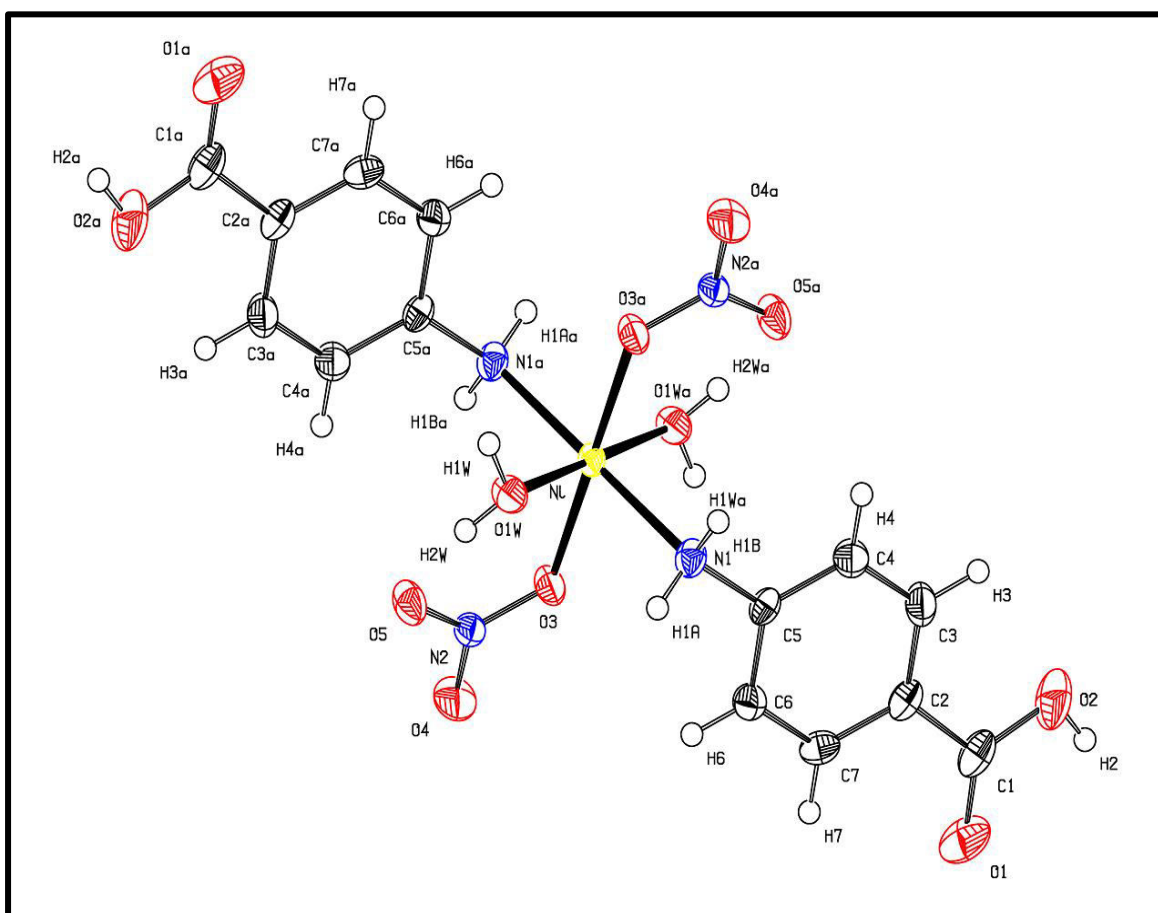


Figure (IV. 1) : Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé

Cette dernière, montre que le complexe est composé d'un ion métallique Ni(II) localisé sur une position spéciale (centre de symétrie i) dans un environnement octaédrique Trans-coordonné, dans lequel les deux ligands (PABA) se trouvent en position apicales via les deux atomes de nitrogène (N1 et N1a).

La sphère de coordination est complétée par quatre atomes d'oxygène, dont deux (O1W et O1Wa) proviennent des deux molécules d'eau de coordination et les deux autres (O3 et O3a) dérivent des deux entités de nitrates, tous en position équatoriale. Les liaisons équatoriales égales respectivement à 2,04 Å et 2,10 Å sont nettement plus courtes que les liaisons apicales Ni-N1 et Ni N1a égales à 2,140 Å. Les angles de lien observés autour du centre métallique s'éloignent un peu de 90°, leurs valeurs s'échelonnent de 83,37° à 95,98°. L'angle N1NiN1a est de 180°. Toutes ces valeurs couramment rencontrées pour ce type de liaisons indiquent que le complexe possède une géométrie octaédrique de coordination (NiN₂O₄), figure (IV. 2).

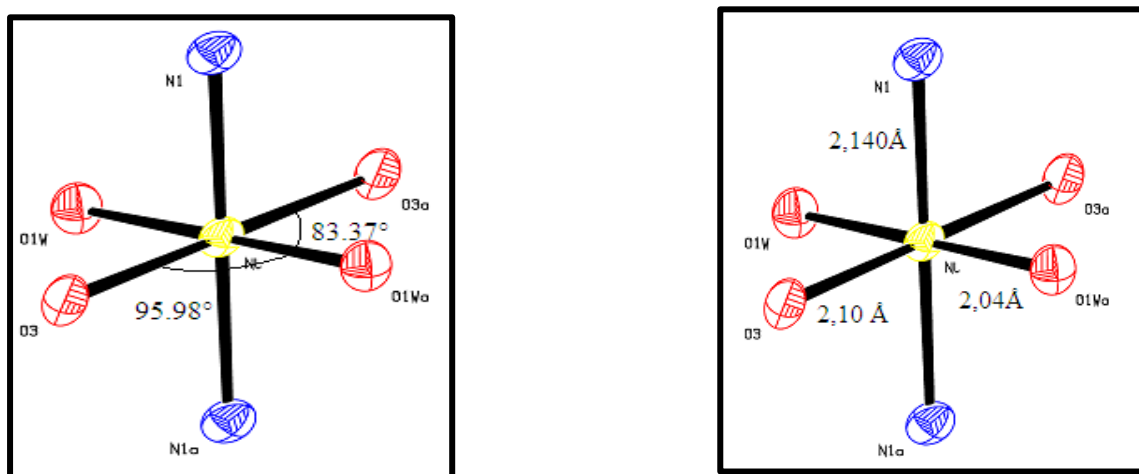


Figure (IV. 2) : Angles et distances dans la sphère de coordination du composé

À l'état solide, la molécule en conformation *Trans* présente des interactions stabilisantes O3...H2w de 2.68 Å et N2...H1w de 2.84 Å, valeurs proches à celles trouvées dans la référence ^[128, 129], figure (IV. 3).

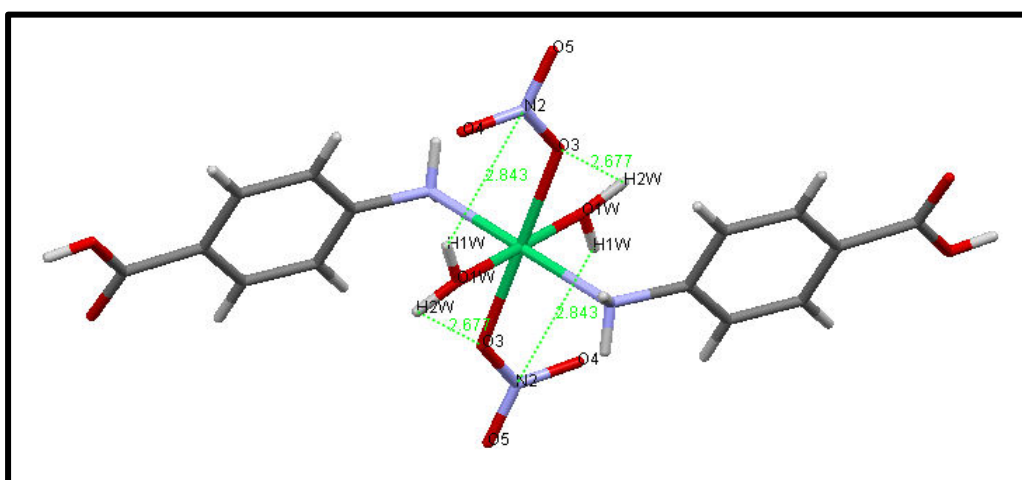


Figure (IV. 3) : Différents contacts intramoléculaires

En dehors de la sphère de coordination, les données de diffraction indiquent que la géométrie des cycles phényles n'appelle pas de commentaires, la distance moyenne C-C de 1.38 Å est en accord avec la valeur typique aromatique de 1.38 Å ^[130]. De même, la distance C1 – C2 de 1.48 Å est très proche de celle trouvée dans la littérature de 1.51 Å ^[130]. La liaison C1 - O1 de 1.21 Å plus courte que la liaison C1 - O2 de 1.32 Å révèle la résonance classique de la double liaison de l'acide avec le doublet libre de l'oxygène. Toutefois, il faut noter que ces distances sont caractéristiques d'une liaison double C = O et d'une liaison simple C - O qui ne diffèrent pas de manière significative de celles trouvées dans la littérature de 1.19 Å et 1.32 Å ^[131], respectivement. Cependant, la distance C5 - N1 de 1.43 Å est plus courte qu'une liaison C - N de 1.47 Å ^[131]. Il semble indiquer une délocalisation des électrons π au niveau du fragment. Cette délocalisation est renforcée par une forte liaison entre les atomes O2 et H2 de 0.84 Å. Les grandeurs caractéristiques du proche entourage sont consignées dans les tableaux (S8) et (S9) en Annexe (II). En ce qui concerne les angles de lien, les angles intra-cycliques restent voisins aux valeurs standards. Par ailleurs, la fermeture de l'angle extra-cyclique C5N1Ni de 121.22° est probablement une conséquence de l'interaction N1...H3 de 3.18 Å, dont la distance est nettement inférieure à la somme des rayons de Van der Waals. Cette observation indique la stabilité de la conformation repérée. Notant enfin, qu'aucun désordre n'a été observé au sein de l'unité asymétrique. Les distances interatomiques ainsi que les valeurs des angles de valence caractéristiques du composé sont rassemblées dans les tableaux (S5) et (S6) en Annexe (II).

Dans le réseau cristallin, l'organisation géométrique de la structure peut être décrites par l'assemblage distinct des unités moléculaires qui se déduisent approximativement l'une de l'autre par les deux opérations de symétrie relatives aux éléments du groupe d'espace $P2_1/c$. Dans l'édifice cristallin, la centro-symétrie du groupe d'espace est confirmée par l'existence de deux centres de symétrie situés à l'origine et au centre de la maille. La projection de la structure sur le plan (bc) représentée à la figure (IV. 4), ci-dessous permet de s'en rendre compte.

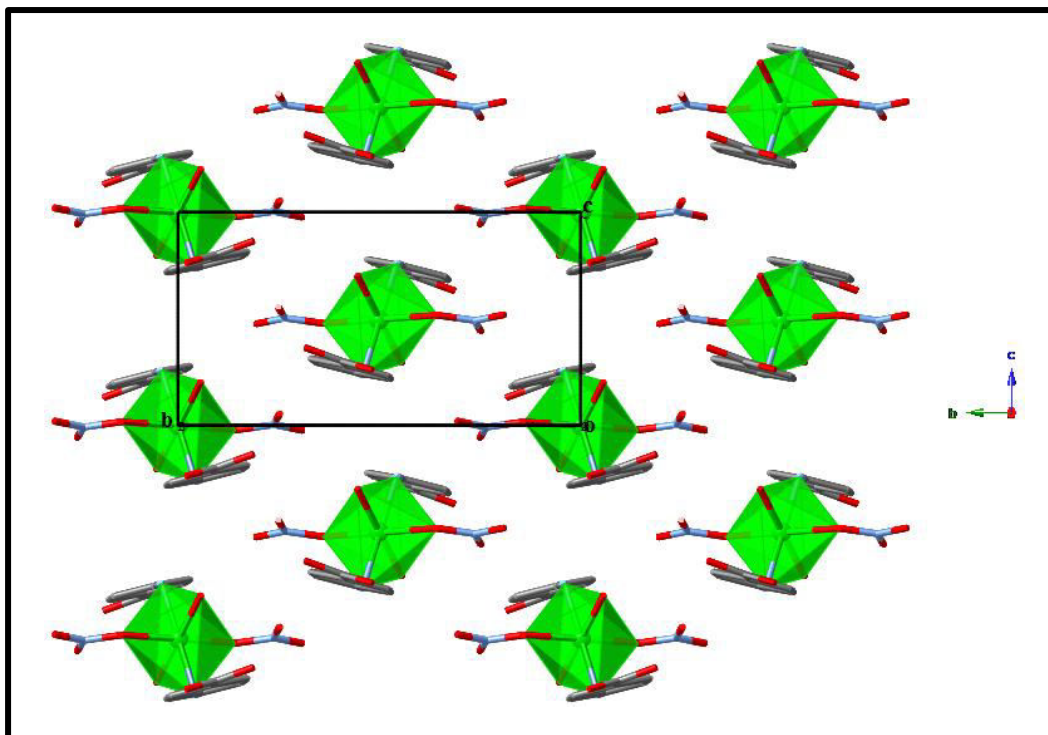


Figure (IV. 4): Projection de la structure sur le plan (bc)

Nous remarquons que, l'empilement cristallin est caractérisé par un arrangement parallèle des entités de métal précédemment décrites bien isolées les unes des autres notamment, à cause de leur organisation. Cependant, cet arrangement se présente sous forme de chaînes monodimensionnelles disposées parallèlement à l'axe cristallographique a, figure (IV. 5).

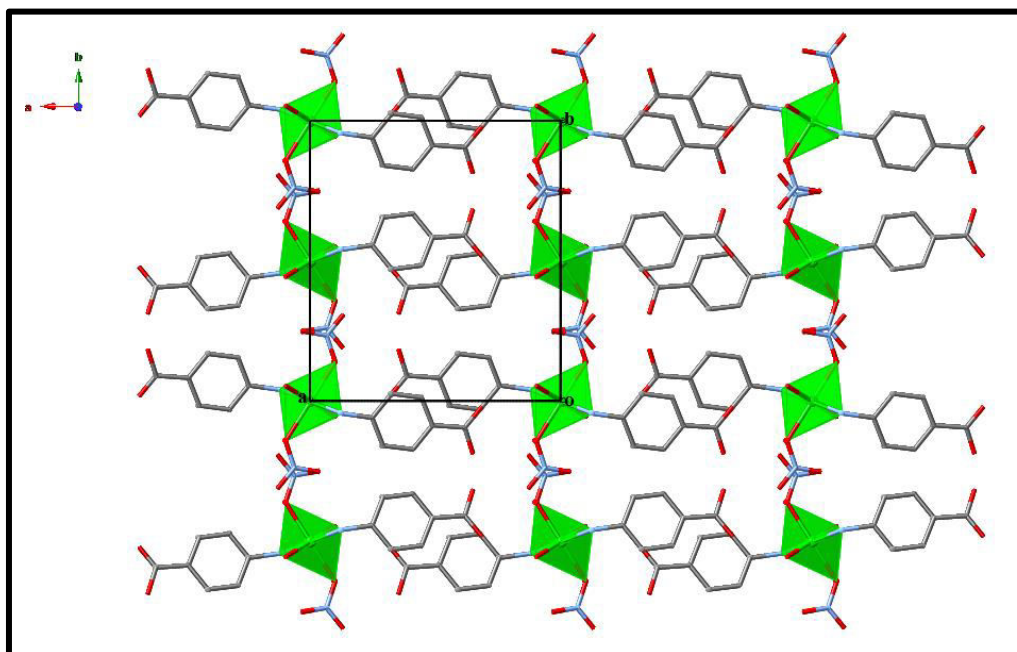


Figure (IV. 5) : Projection de la structure sur le plan (ab)

Ces chaînes résultent de la présence de force d'attraction entre les entités moléculaires due aux liaisons hydrogène O-H...O de 2.637 Å établies entre chaque deux unités moléculaires voisines. Ces liaisons interviennent entre l'atome d'oxygène O1w de la molécule d'eau de coordination et l'atome d'oxygène O1 de la fonction cétone. Ces contacts sont illustrés sur la figure (IV. 6).

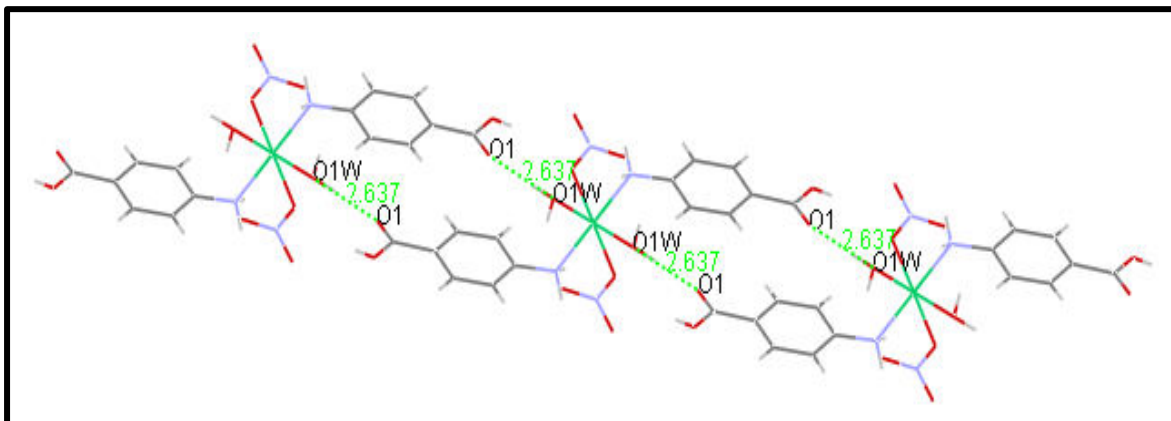


Figure (IV. 6) : Contacts au niveau d'une seule chaîne

Ces chaînes monodimensionnelles se développent à leur tour le long de l'axe c pour former des couches parallèles au plan (ac). Ces couches sont toutes parallèles mais, leur superposition implique un glissement les unes des autres de $\frac{1}{2}$ suivant l'axe c. La projection de la première couche de la structure cristalline sur le plan (ac) est donnée à la figure (IV. 7).

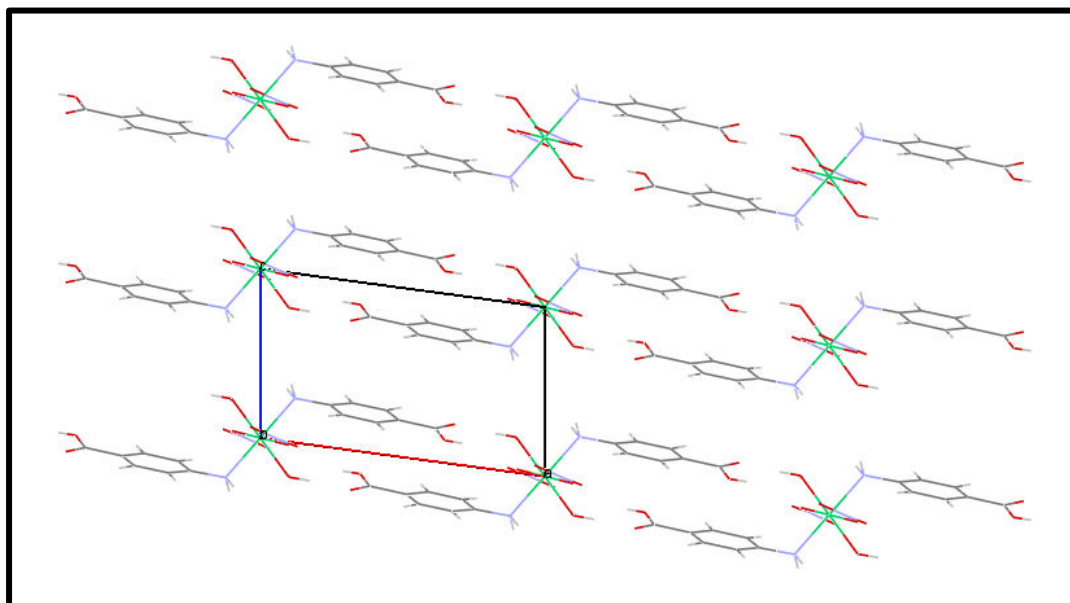


Figure (IV. 7) : Projection de la première couche sur le plan (ac)

Cependant, la projection de la deuxième couche sur le plan (ac) est donnée à la figure (IV. 8).

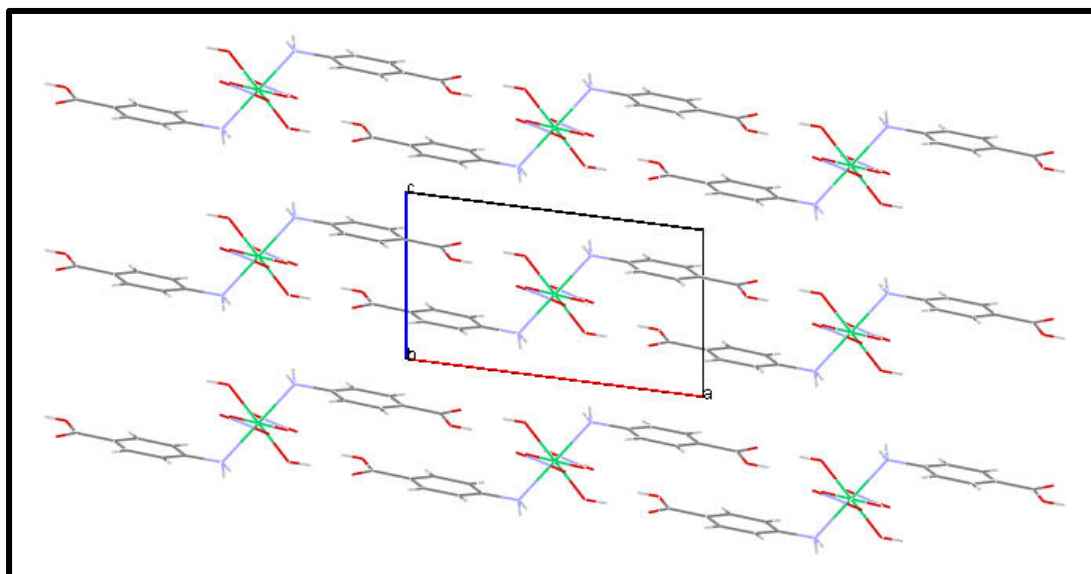


Figure (IV. 8) : Projection de la deuxième couche sur le plan (ac).

La succession de ces dernières le long de l'axe b, donne à son tour naissance à une structure en couches. Une fraction de la structure cristalline est donnée sur la figure (IV. 9).

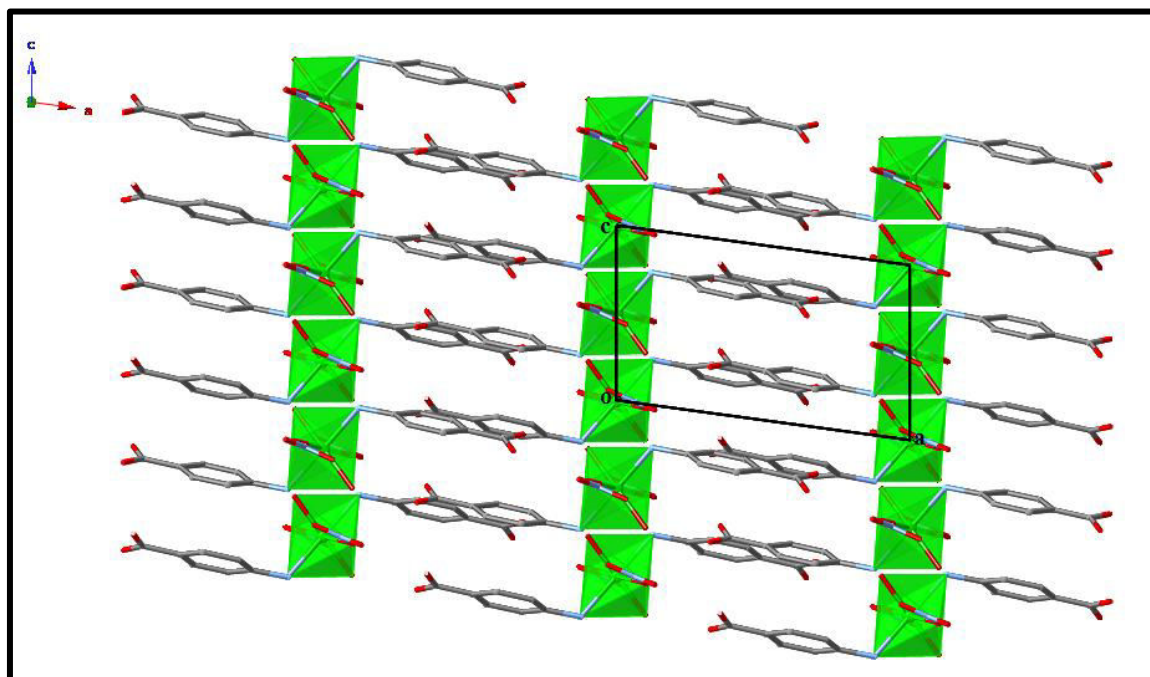


Figure (IV. 9) : Projection de plusieurs couches sur le plan (ac).

Ces couches sont interconnectées entre elles par des interactions de type hydrogène de 2.155 Å entre les atomes d'oxygène et les atomes d'hydrogène des atomes d'azote, auxquelles s'ajoutent les interactions de Van der Waals. Ces derniers, sont nombreux du fait de la centro-symétrie de l'organisation moléculaire et expliquent la densité relativement importante de 1.77. La figure (IV. 10), ci-dessous montre un seul type de ces différentes interactions. Car, le réseau est très complexe et ne peut être représenté du fait de la complication de leur distribution mais, elles sont toutes consignées dans les tableaux (S8) et (S9) en Annexe (II).

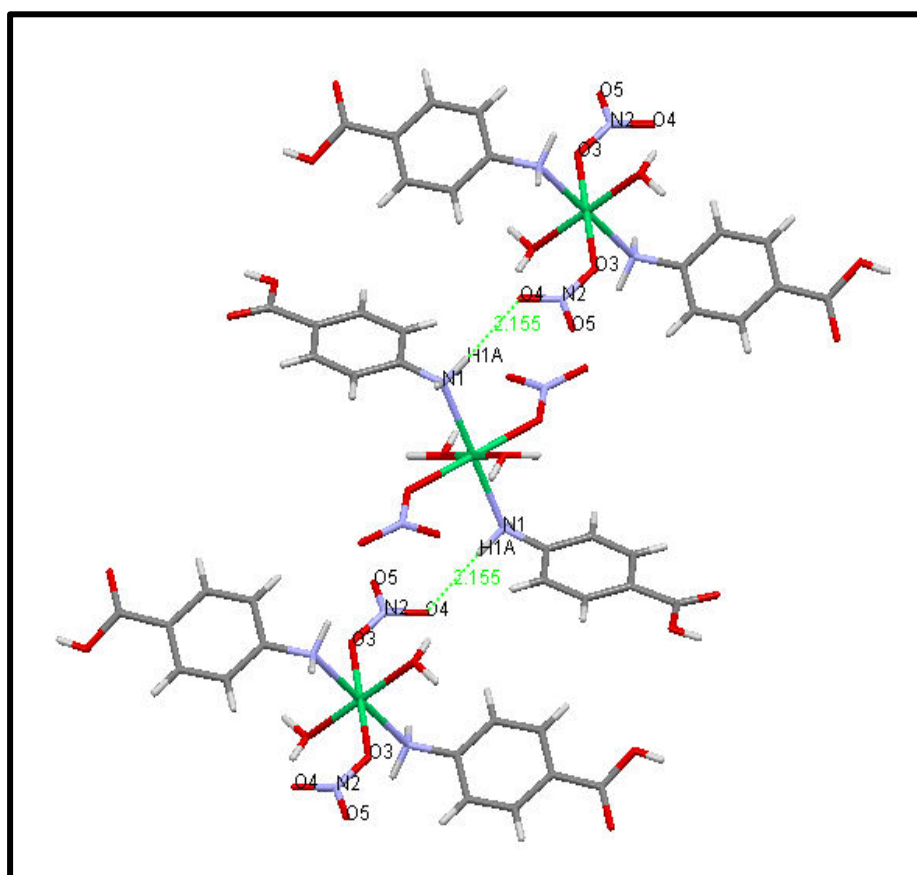


Figure (IV. 10) : Contact entre les différentes couches

Notant enfin que, le pont moléculaire suffisamment grand ne semble pas favoriser les interactions magnétiques entre deux centres métalliques successifs, conséquence de la distance entre deux métaux successifs Ni-Ni de 6.674 Å, figure (IV. 11) ci-dessous.

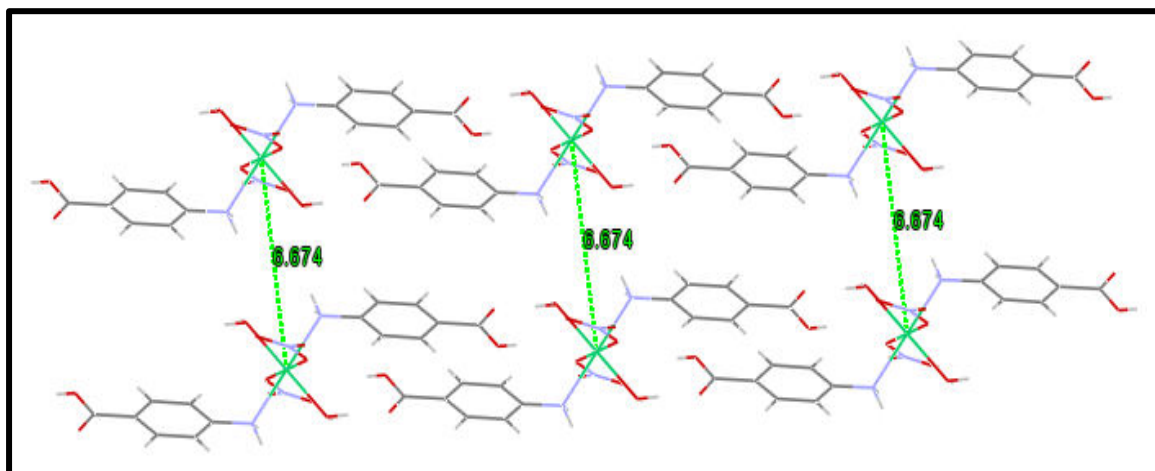


Figure (IV. 11) : Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure.

Du point de vue supramoléculaire, cette structure peut être décrite comme des chaînes de complexes le long de l'axe *a* où, les molécules sont connectées entre elles *via* les liaisons hydrogène intermoléculaires O02-H02...O05 et O03-H031...O01 en plus d'autres interactions du type C-H... π intermoléculaires, figure (IV. 12).

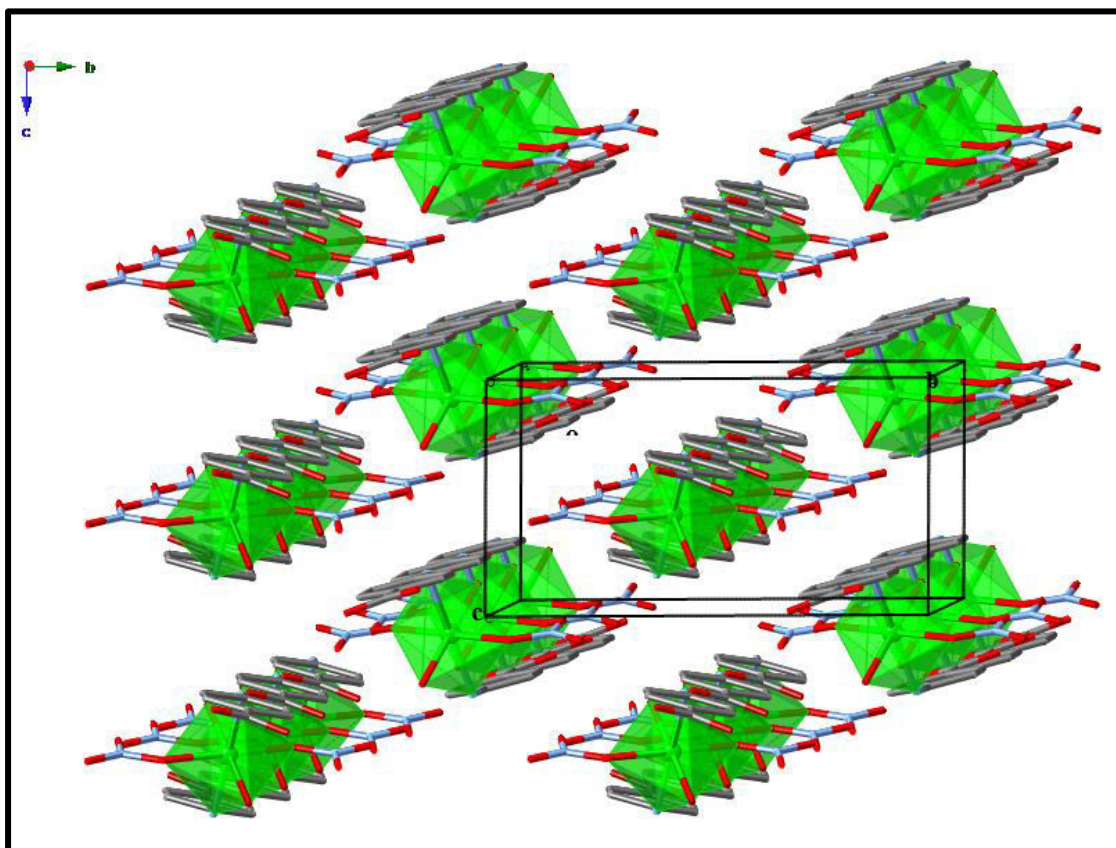


Figure (IV. 12) : Vue en perspective de la structure

IV. 5. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons montré que la complexation du ligand *PABA* avec le métal de transition Ni(II) a conduit à un complexe mononucléaire. L'étude structurale par diffraction des rayons X a montré que le composé cristallise dans le groupe d'espace P21/c du système cristallin monoclinique. Cette nouvelle structure nous a servie de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques de sa structure. Pour conclure, il apparaît nécessaire de fonder sur les grands traits caractéristiques de cette espèce. La caractéristique essentielle du complexe est l'environnement octaédrique *Tans*-coordonné de l'ion métallique par deux ligands *PABA*, deux molécules de nitrates et deux molécules d'eau dans une coordination de type (NiN₂O₄). Dans cette structure, l'empilement des molécules par action des éléments de symétrie du groupe d'espace engendrent un mode d'enchaînement distinct des molécules, sous forme de couches parallèles au plan (ac). Également, cette étude a mis en évidence les différentes interactions dans l'ensemble de la structure où, les atomes d'hydrogène servent de ponts assurant la cohésion cristalline de type O-H...N entre la majorité des atomes de nitrogène, de type O-H...O entre la majorité des atomes d'oxygène et de type C-H...π. Tous, assurant la cohésion cristalline.

CHAPITRE (V)

Synthèse et étude structurale de quatre composés à base du ligand 4, 4'-bipyridine

CHAPITRE (V. I)

Synthèse et étude structurale du

***poly[[diaquabis(sulfato- κ O)-copper(II)]- μ -4,4'-
bipyridine- κ^2 N:N']***

et de sa phase hydratée

***{poly[[diaquabis(sulfato- κ O)-copper(II)]- μ -4,4'-
bipyridine- κ^2 N:N'] dihydrate}***

V. I. 1. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse et la caractérisation structurale par diffraction des rayons X de deux polymères de coordination à base de cuivre (II) en coordination avec le ligand N-donneur 4,4'-bipyridine. Ces derniers, ont été menés dans le cadre de l'étude structurale portant sur les complexes formés à partir d'une solution de la (4, 4'-bipyridine) dans un mélange méthanol/eau avec du sulfate de cuivre (CuSO_4). Dans les conditions hydrothermales, l'action du ligand 4, 4'- bipyridine en présence d'une solution d'ions cuivriques a conduit à un polymère de coordination dont les caractéristiques sont celles du polymère de coordination $\{\text{Cu (4, 4'-bpy) (H}_2\text{O)}_3 (\text{SO}_4)\}_n$ (1). Tandis que, sa phase hydratée de formule $\{[\text{Cu (4, 4'-bpy) (H}_2\text{O)}_3 (\text{SO}_4)]_n 2\text{H}_2\text{O}\}$ (2) apparait dans les conditions solvo-thermales. Les deux produits obtenus au cours de ce travail correspondent aux deux composés édités par Douglas Hagrman^[132]. Leurs structures sont simples, elles peuvent être générées à partir des nœuds et des espaceurs. Le choix adéquat du ligand organique et de l'ion métallique aboutit à l'association de ces modules en un réseau infini. Ainsi, l'association spontanée entre l'ion et le ligand aboutit à un réseau lamellaire constitué du polymère de coordination. Dans ce contexte, les deux structures seront interprétées sur la base d'une caractérisation structurale et ce afin d'apprécier toute différence structurale éventuelle.

V. I. 2. Synthèse :

V. I. 2. 1. Synthèse du composé (1)

Ce composé a été synthétisé par voie hydrothermale à partir d'une solution contenant 0.156 g (1 mmol) de la (4, 4'-bipyridine) et 0.02g (0.5 mmol) de l'hydroxyde de soude (NaOH). Ces derniers, ont été dissous dans un mélange méthanol/eau (3:2). Après une demi-heure d'agitation, une solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, soit 0.125 g (0.5 mmol) dissous dans 15 ml d'eau distillée est ajoutée au mélange. Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans un autoclave scellé et chauffé à 120 °C. Trois jours après, l'autoclave est laissé refroidir à une température ambiante pendant une demi-heure. Le mélange réactionnel est ensuite filtré. Le filtrat de couleur verte a été laissé à température ambiante pour une évaporation lente. Après quelques jours, des cristaux verts relativement bien structurés de morphologie cylindrique mais, de taille très hétérogène sont obtenus avec un rendement de 24%. Après lavage, ces derniers sont séchés puis utilisés dans une mesure de diffraction des rayons X sur monocristal qui a permis d'identifier la structure cristalline du composé.

V. I. 2. 2. Synthèse du composé (2)

Ce composé a été synthétisé par voie douce en faisant réagir 0.156 g (1mmol) de la (4, 4'-bipyridine) avec 0.02 g (0.5 mmol) de l'hydroxyde de sodium NaOH dans un mélange méthanol/eau (3:2). Après trente minutes d'agitation, une solution de sel de cuivre CuSO₄. 5H₂O [soit 0.125 g (0.5 mM) dissous dans 15 ml d'eau] est ensuite ajoutée à la solution. Le mélange est maintenu sous agitation à température ambiante pendant quinze minutes supplémentaires. La solution finale est filtrée puis laissée sous évaporation lente. Après quelques jours, des cristaux qui ne présentent pas de morphologie bien définie mais, adéquats pour une analyse de diffraction des rayons X sont obtenus avec un rendement de 19%. Ces derniers, sont lavés puis séchés à l'air libre et enfin sélectionnés pour l'analyse, afin d'aboutir à leur structure cristallographique qui sera décrite ci-après.

V. I. 3. Analyse de diffraction des rayons X des deux composés

Rappelons que, la collection des intensités diffractées a été réalisée à température ambiante dans un domaine angulaire en θ allant de 3.4 à 30° et les données ont été ensuite intégrées à l'aide du logiciel APEX II. Les mailles élémentaires très proches déduites chacune à partir des 25 réflexions indépendantes sont attribuées au groupe d'espace P6 du système hexagonal. Les valeurs des différents paramètres indiquent que les deux composés sont iso-structuraux. Sur la totalité des intensités enregistrées, seules pour lesquelles $I > 2\sigma(I)$ ont été entretenues pour la résolution structurale. L'absorption a été corrigée de façon empirique au moyen du programme multi-scan. À la fin de la résolution structurale, l'affinement porté sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermiques anisotropes pour les atomes non hydrogène converge de façon très satisfaisante vers les valeurs de facteurs de confiance indiquées dans le tableau (V. I. 1), ci-dessous. Cependant, les atomes d'hydrogène ont été calculés en accord avec leurs stéréochimies puis affinées en modèle rigide. Ces derniers, ont été placés sur des positions idéales calculées avec des paramètres d'agitation thermique isotropes compris entre 1.2 et 1.5 fois celui de l'atome auquel il est lié. Les détails concernant les résultats des analyses pour les deux complexes sont regroupés dans le tableau (V. I. 1), ci-dessous. Les coordonnées atomiques, les distances interatomiques, les principaux angles de liens, les angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène pour les deux composés sont consignés dans les annexes (III .a) et (III. b), respectivement.

Tableau (V. I. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement des structures des deux composés.

<i>Données cristallographiques</i>		
	Composé (1)	Composé (2)
Formule	{Cu (4, 4'-bpy)(H ₂ O) ₃ (SO ₄) _n }	{[Cu (4,4'-bpy)(H ₂ O) ₃ (SO ₄) _n 2H ₂ O]}
Masse moléculaire (g/mol)	369.8	373.2
Système cristallin	Hexagonale	Hexagonale
Groupe d'espace (N°)	P6 (168)	P6 (168)
Paramètres de maille (Å)	a = 11.1990(50) b = 11.1990(50) c = 21.5800(50)	a = 11.2020(50) b = 11.2020(50) c = 21.5800(50)
Volume (Å ³)	2334.91(80)	2345.16(80)
Z	6	6
d _c	1.57	1.59
F(000)	1134.0	1140.0
<i>Conditions d'enregistrement</i>		
Diffractomètre	Kappa CCD	Kappa CCD
Réflexions mesurées	3786	6950
Réflexions indépendantes	3786	6413
Réflexions I > 2σ(I)	3594	6413
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα = 0.71073	Mo, Kα = 0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	2.1 – 30.0	2.1 – 37.3
h, k, l	hmin, max -13 0 kmin, max 0 15 lmin, max -30 28	hmin, max -16 0 kmin, max 0 19 l min, max -36 20
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	1.562	1.599
Température (°K)	296	296
<i>Résultats d'affinement</i>		
R ₁ (all data), wR ₂ (all data) (%)	4.8, 11.5	7.6, 20.9
R ₁ (obs data) (%)	4.6	7.2
wR ₂ (obs data) (%)	11.4	20.7
S (Goof)	1.035	1.129
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-0.518, 0.861	-1.226, 1.961

V. I. 4. Etude structurale

Les deux composés en question correspondent aux deux polymères de coordination cités en littérature [132]. Il s'agit du *poly[[diaquabis(sulfato- κ O)-copper(II)]- μ -4,4'-bipyridine- κ^2 N:N']* (**1**) et de sa phase hydratée *poly[[diaquabis(sulfato- κ O)-copper(II)]- μ -4,4'-bipyridine- κ^2 N:N'] dihydrate* (**2**). Les structures aux rayons X révèlent que les deux composés sont iso-structuraux et présentent des structures bidimensionnelles cristallisant dans le groupe d'espace P6 du système hexagonale avec des paramètres de mailles très proches cités dans le tableau (V. I. 1), ci-dessus. Ces complexes mononucléaires électriquement neutres possèdent des structures polymériques dont l'unité asymétrique de chacun est composée d'un ion cuivrique coordonné à une molécule de la 4,4'- bipyridine via l'atome d'azote [Cu - N1 = 2.038Å], à un ligand sulfate et à trois molécules d'eau de coordination, tous via les atomes d'oxygène O1, O1W, O2W et O3W occupant des positions générales et de distances comprises entre 1,973 Å et 2,233Å, valeurs couramment rencontrées pour ce type de liaisons. Néanmoins, le composé (**2**) co-cristallise avec deux molécules d'eau de solvation. D'où, en plus des molécules d'eau de coordination, on retrouve deux autres de solvation dans l'unité asymétrique de la phase hydratée. Par effet de la centro-symétrie du groupe d'espace, chaque unité asymétrique permet de générer un complexe dont les vues ORTEP des deux unités moléculaires des deux composés sont représentées aux figures (V. I. 1a) et (V. I. 1b), respectivement.

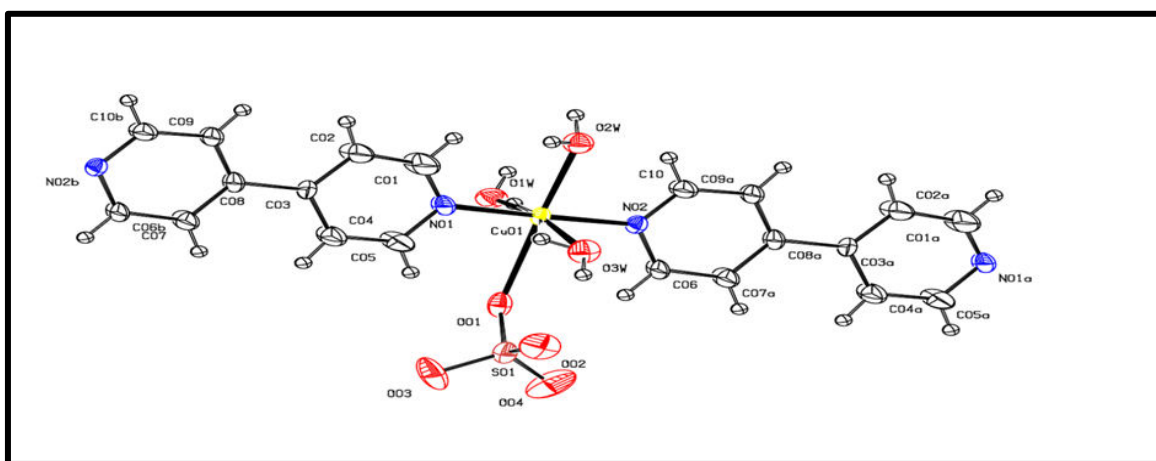


Figure (V. I. 1a) : Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé (**1**).

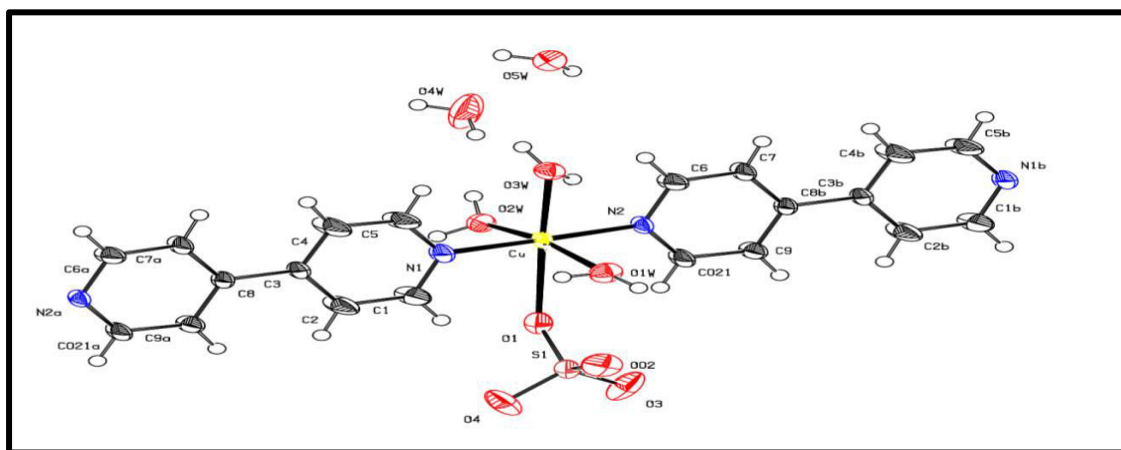


Figure (V. I. 1b) : Représentation ORTEP de l'unité moléculaire du composé (2)

À l'état solide et pour les deux composés, l'unité asymétrique est presque plane, l'angle N1CuN2 est de 178.85° . Le ligand coordonné présente les caractéristiques générales d'une molécule de la 4, 4'- bipyridine. L'ion cuivrique est hexacoordiné dans une géométrie octaédrique (CuN_2O_4) déformée. Cette déformation liée à la configuration électronique d^9 du cuivre (II) reflète une stabilisation énergétique du complexe par abaissement de symétrie (effet de Jahn-Teller). Par conséquent, cette dernière correspond à une élévation axiale selon les axes Cu - O3w et Cu - O1 où, nous retrouvons en position équatoriale les deux atomes d'oxygène des deux ligands SO_4 et H_2O . L'allongement de la liaison axiale Cu - O1 de $2,651 \text{ \AA}$ est plus prononcé que celui de Cu - O3w de $2,233 \text{ \AA}$ entraînant une déformation clairement visible, figure (V. I. 2). De même, la liaison équatoriale Cu-O1w de $1,988 \text{ \AA}$ est nettement plus courte que les liaisons apicales Cu-N1 et Cu-N2 de $2,052 \text{ \AA}$ et $2,047 \text{ \AA}$, respectivement. Cependant, la liaison Cu-O2w de $1,975 \text{ \AA}$ est très proche. Les angles de lien observés autour du centre métallique s'éloignent de 90° , leurs valeurs s'échelonnent de 82.22° à 100.34° . L'angle O3wCuO1 dévie de 180° , sa valeur est de $177,15^\circ$.

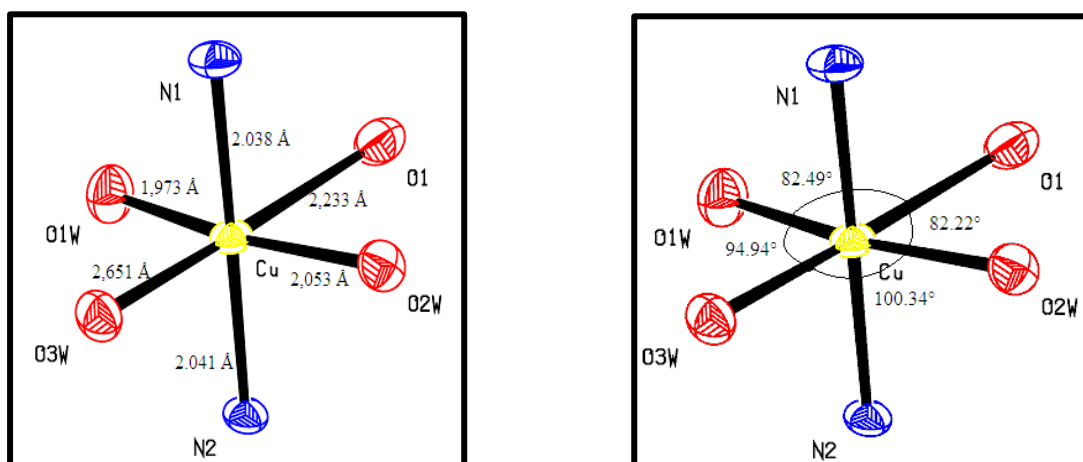


Figure (V. I. 2) : Angles et distances dans la sphère de coordination du composé (1)

Nous constatons que, la distance N1-N2 passant par le centre métallique est de 4,096 Å. L'allongement notable selon l'axe O1...O3w de 4,883 Å (passant par le centre métallique) peut être attribué à l'effet de Jahn-Teller. Notant que, dans la sphère de coordination, les quatre atomes du plan équatorial sont coplanaires avec un angle dièdre presque nul. De même, l'ion cuivrique se trouve quasiment dans le plan équatorial à une distance de 0,0178 Å. Rappelons que, toutes ces valeurs sont celles du composé (2). Il en est de même pour le composé (1) avec quelques différenciations, tableaux des annexes (III. a) et (III. b).

Dans le réseau cristallin, les structures polymériques des deux composés peuvent être décrites par des chaînes unidimensionnelles constituées par les entités de cuivre précédemment décrites associées à travers les liaisons datives, dans lesquelles l'ion cuivrique de chaque unité asymétrique est lié à l'unité adjacente à travers les atomes de nitrogène de la 4, 4'- bpy qui joue le rôle d'un ligand pontant entre les sites métalliques. Au niveau de chaque chaîne, nous remarquons que les bras coordinants des sulfates sont dépliés le long des chaînes monodimensionnelles jouant le rôle d'espaceur. L'angle CuO1S1 est de 133,50°, figures (V. I. 3a) et (V. I. 3b) ci-dessous.

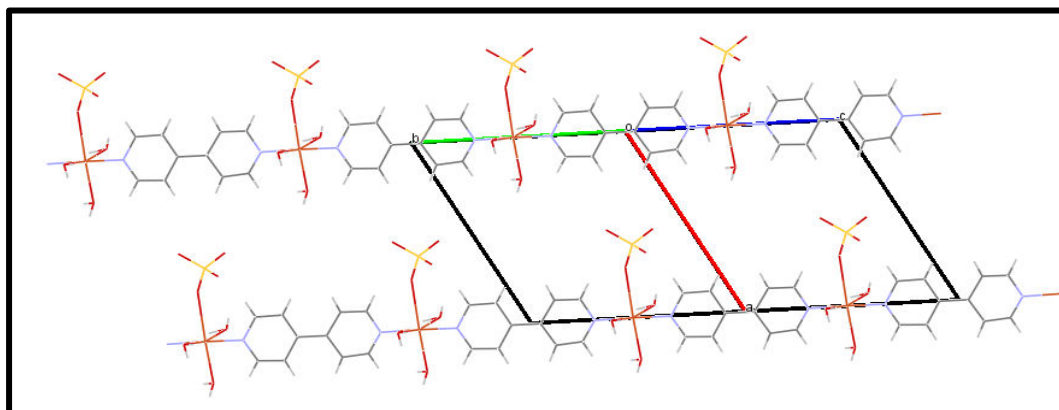


Figure (V. I. 3a) : Vue en perspective d'un fragment de la structure du composé (1)

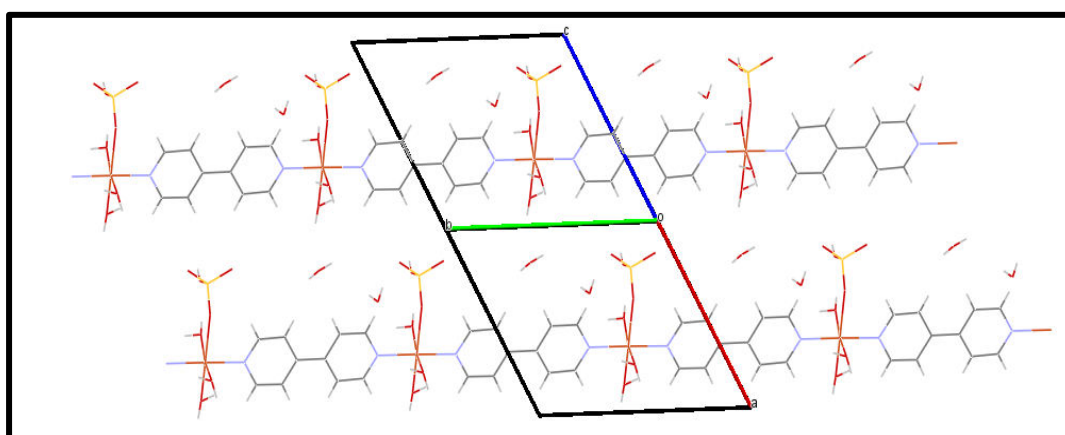


Figure (V. I. 3b) : Vue en perspective d'un fragment de la structure du composé (2)

Ces chaînes se propagent et se développent une fois le long de l'axe a, une fois le long de l'axe b et deux autres suivant les deux diagonales générant ainsi des feuillets bidimensionnelles parallèles au plan (ab). Nous constatons que, chaque deux feuillets prennent en sandwich un des deux feuillets formés par les chaînes des diagonales [110] et [-110] et vice versa, figures (V. I. 4a), (V. I. 4a'), (V. I. 5a) et (V. I. 5a'), ci-dessous.

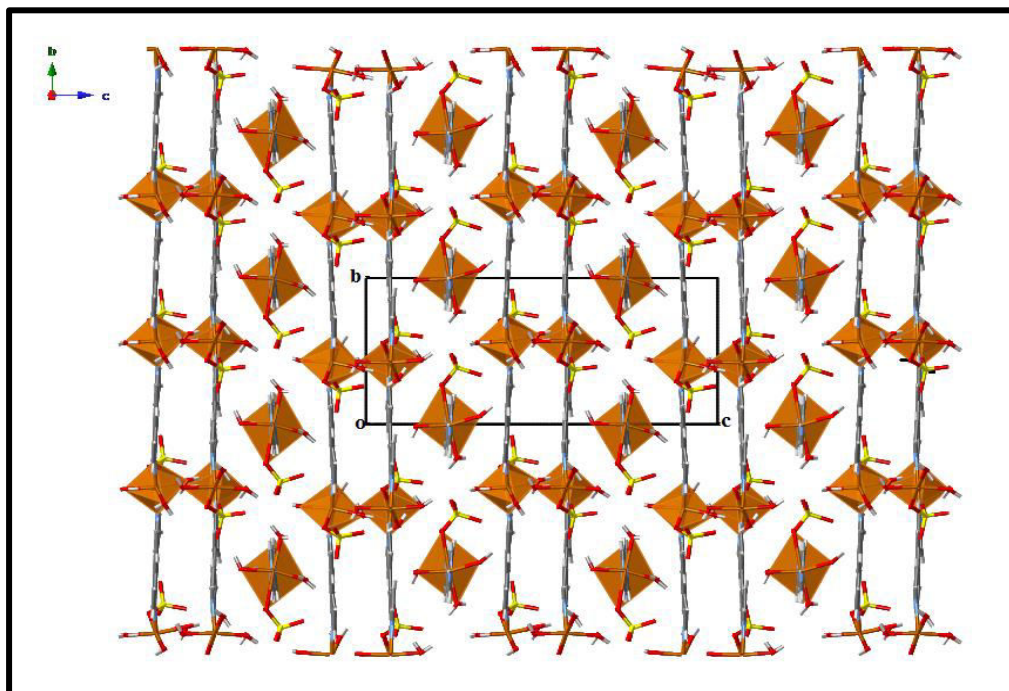


Figure (V. I. 4a) : Projection de la structure du composé (I) sur le plan (bc)

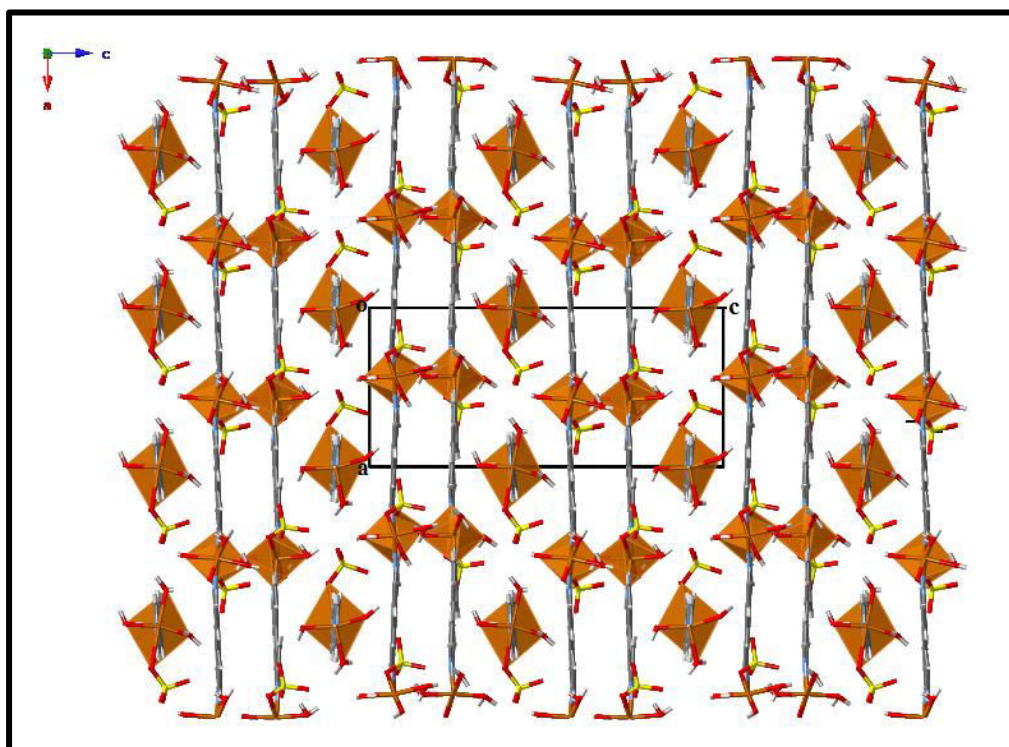


Figure (V. I. 4a') : Projection de la structure du composé (I) sur le plan (ac)

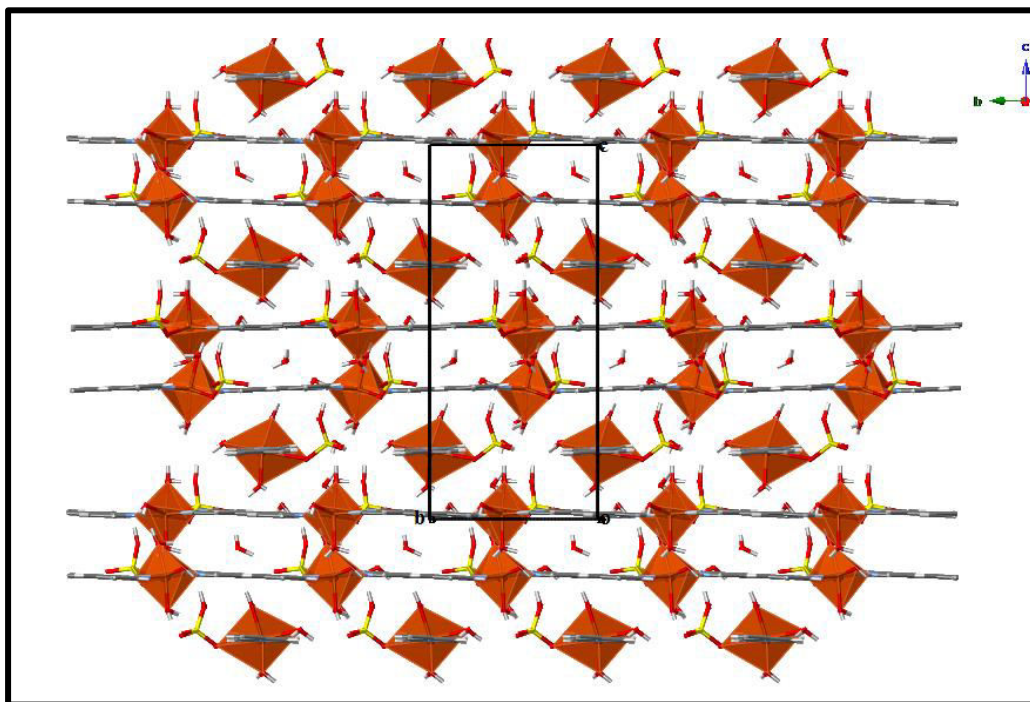


Figure (V. I. 5a') : Projection de la structure du composé (2) sur le plan (bc)

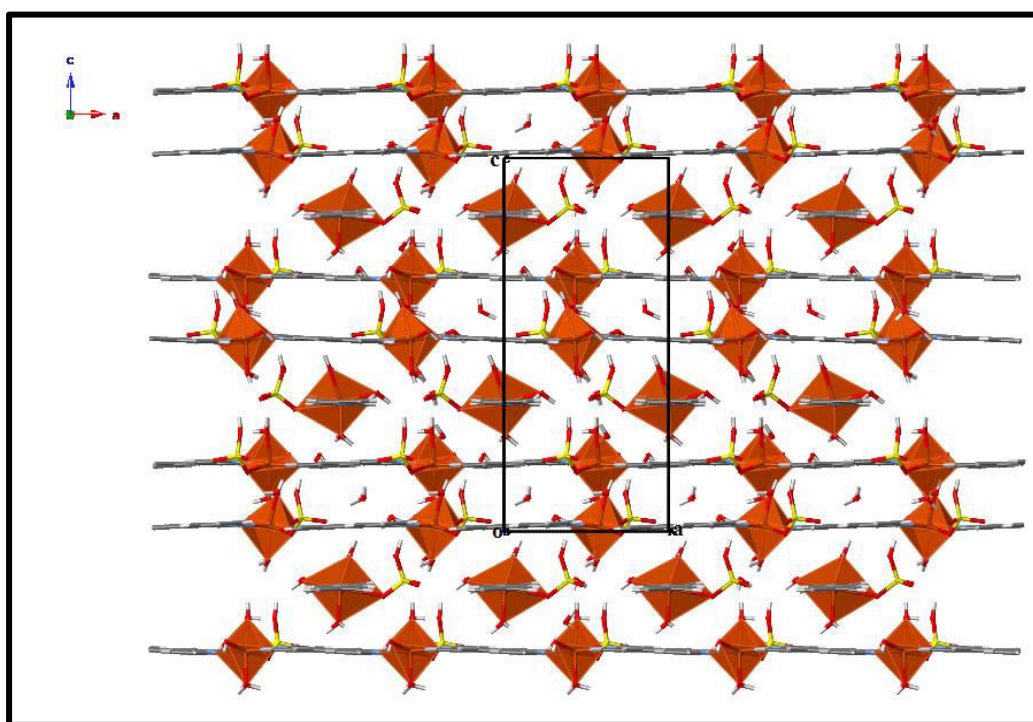


Figure (V. I. 5a') : Projection de la structure du composé (2) sur le plan (ac)

En conséquence, l'empilement de ces feuillets le long de l'axe c génère un agencement de type « nid d'abeille » représenté sur la figure (V. I. 6) qui donnent la projection de la structure du composé (1) sur le plan (ab).

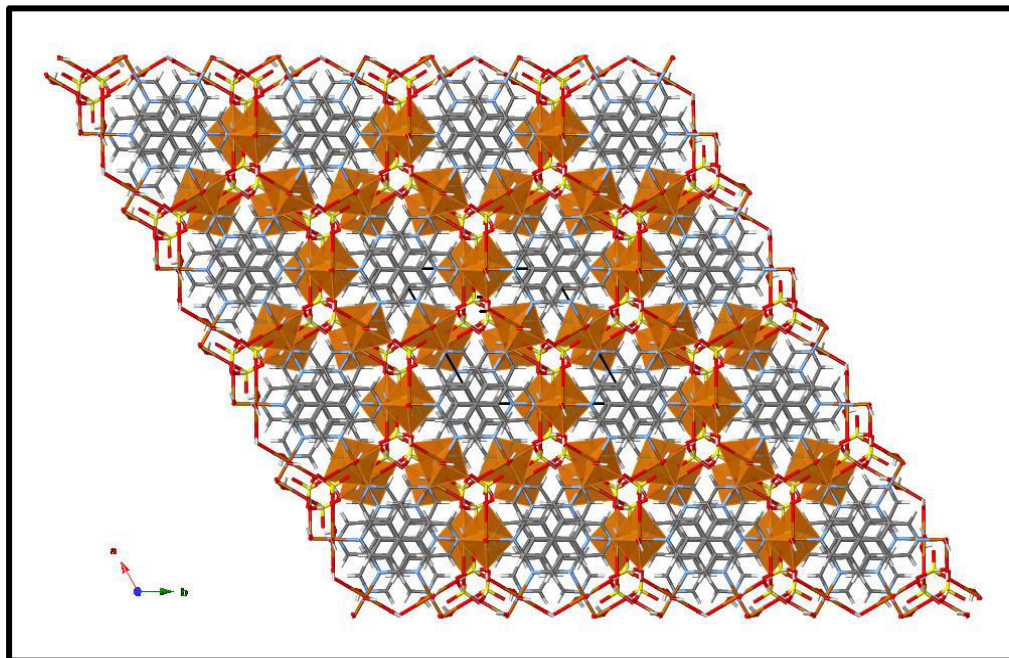


Figure (V. I. 6) : Projection de la structure du composé (1) sur le plan (ab)

À l'état solide du composé (1), les feuillets sont associés par l'intermédiaire des liaisons hydrogène qui interviennent entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau avec ceux des sulfates en plus des interactions de Van der Waals. Les principaux contacts sont donnés sur la figure (V. 7a) et leurs valeurs sont cédées dans le tableau (S9) de l'annexe (III. a).

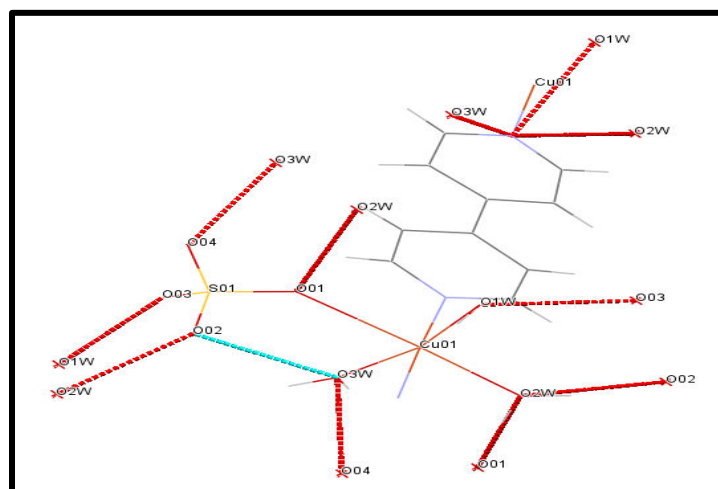


Figure (V. I. 7a) : Principaux contacts entre les différentes entités dans le composé (1)

Il en est de même pour le composé (2) avec quelques distinctions, en plus des molécules d'eau de solvation qui jouent un rôle principal. L'analyse de la structure révèle qu'un motif incorpore un ligand 4, 4- bpy et deux molécules d'eau. Ces dernières, sont associées aux différents feuilletts par l'intermédiaire des liaisons hydrogène de type O-H...O. Nous constatons que les atomes O4w et O5w partagent chacun deux liens, figure (V. I. 7b).

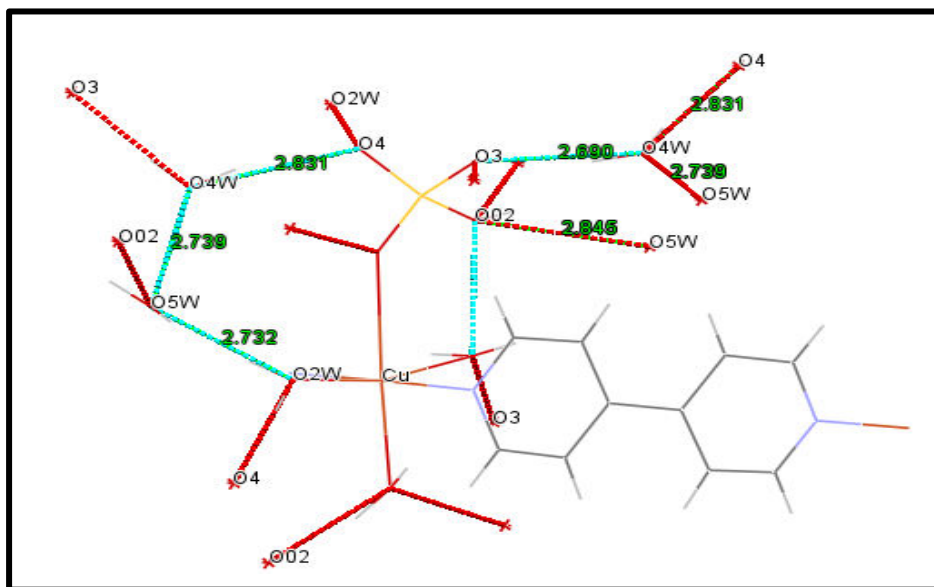


Figure (V. I. 7b) : Principaux contacts entre les différentes entités dans le composé (2)

L'espace inter-feuillet est occupé par les molécules d'eau de solvation qui sont à leur tour arrangées les unes par rapport aux autres sous forme de couches parallèles au plan (ab) et qui se répètent le long de l'axe c, figure (V. I. 8).

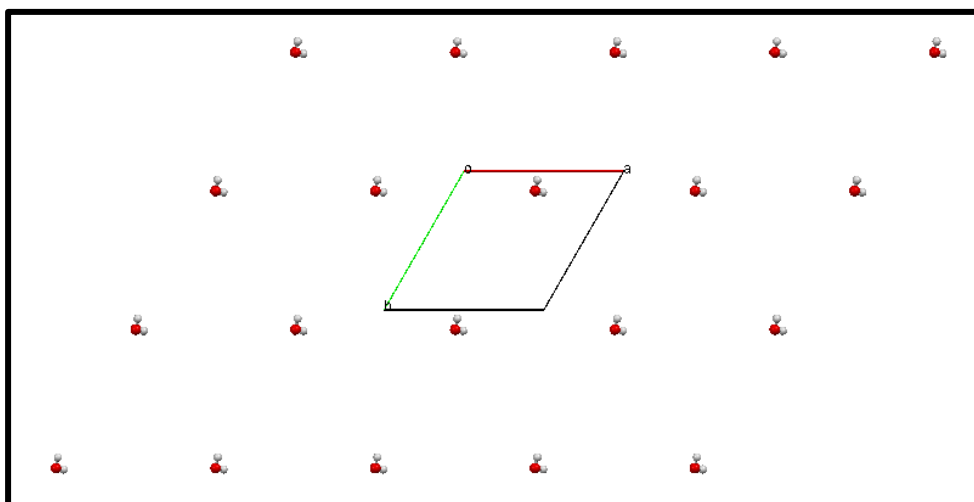


Figure (V. I. 8) : Arrangement des molécules d'eau de solvation dans le composé (2)

Du point de vue supramoléculaire, les deux structures peuvent être décrites comme des couches de complexes parallèles au plan (ab), connectées entre elles *via* les liaisons hydrogène intermoléculaires Ow-H...O, en plus d'autres interactions du type C-H... π intermoléculaires, figure (V. I. 9).

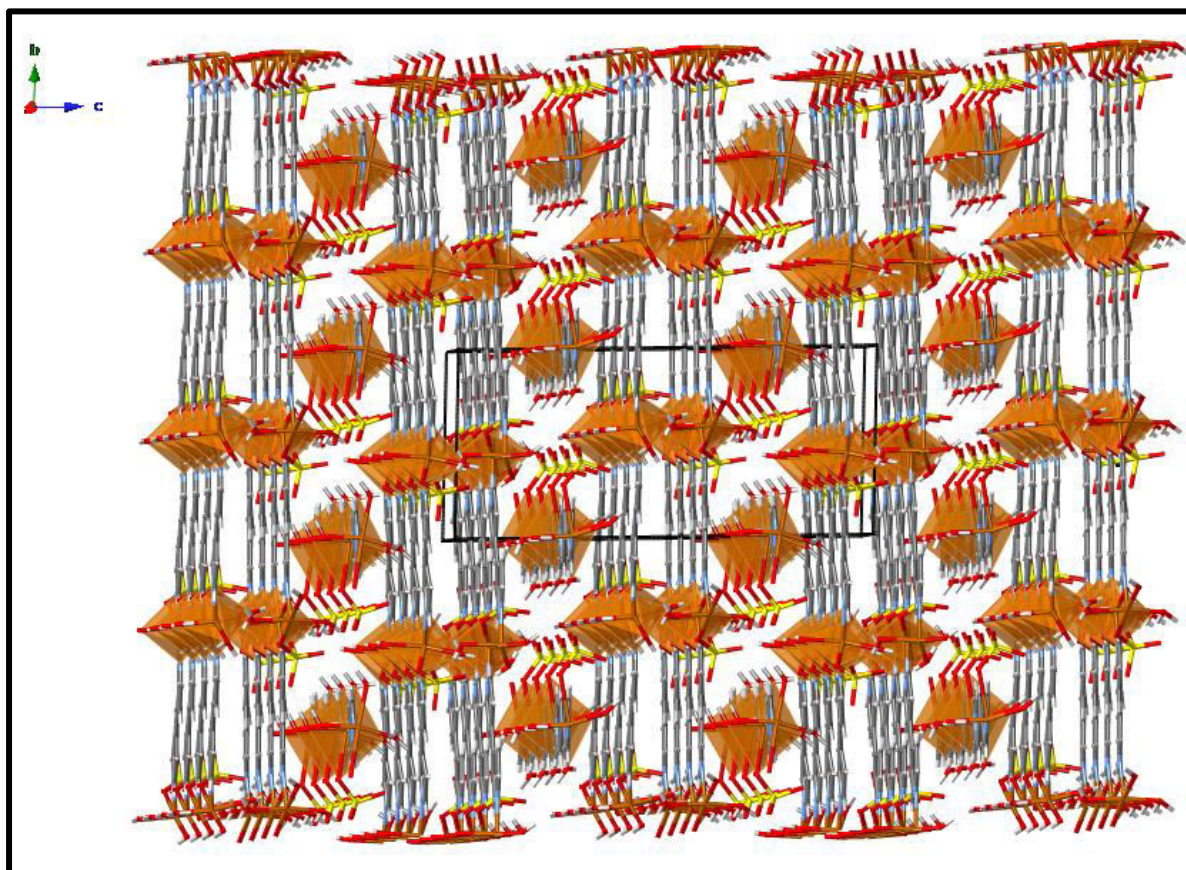


Figure (V. I. 9) : Vue en perspective de la structure du réseau cristallin

Notant enfin que, dans ces deux polymères de coordination, le pont moléculaire assez grand ne semble pas favoriser les interactions magnétiques entre deux centres métalliques successifs. La distance entre deux atomes de cuivre successifs Cu-Cu est de 5,978Å dans la phase (1) et de 5.979 Å dans la phase hydratée, figures (V. I. 10a) et (V. I. 10b), respectivement.

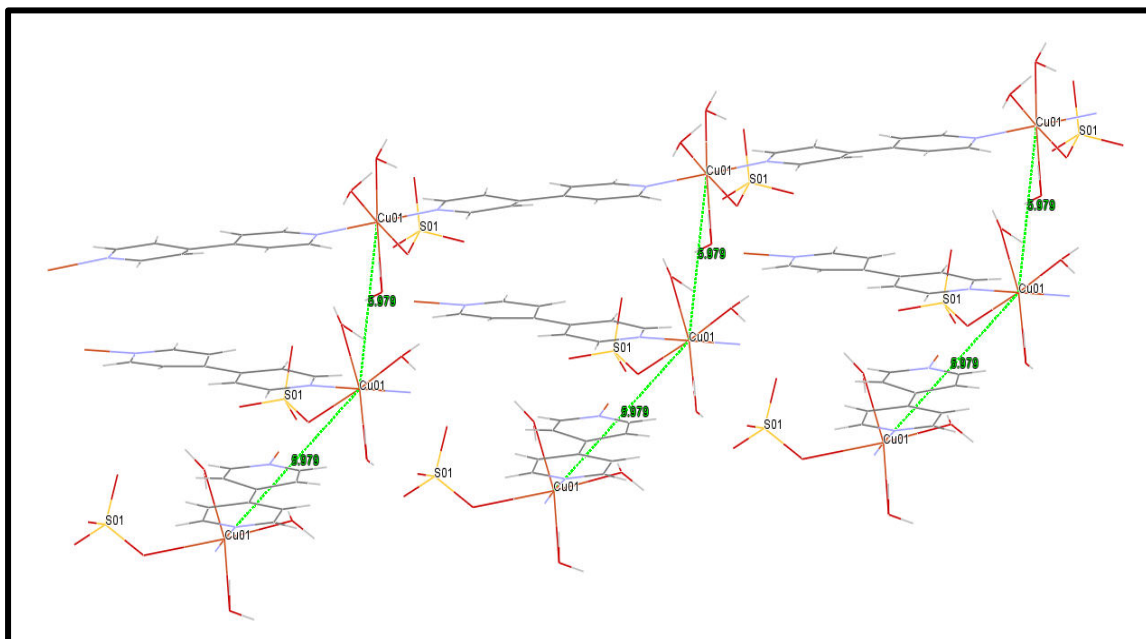


Figure (V. I. 10a) : Distance entre deux centres métalliques dans la structure du composé (1)

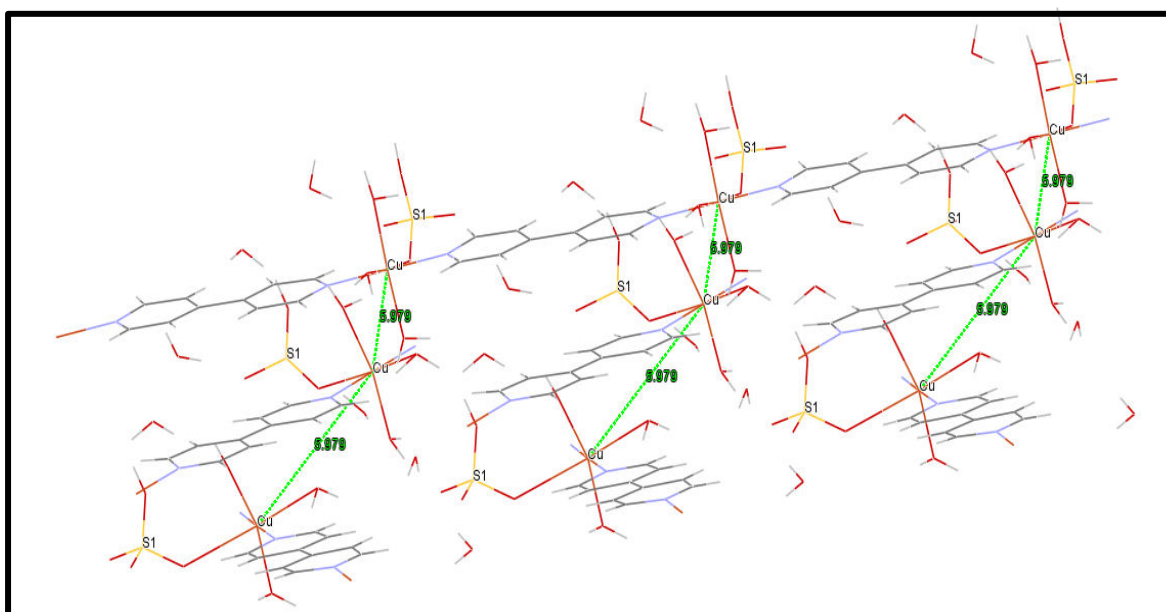


Figure (V. I. 10b) : Distance entre deux centres métalliques dans la structure du composé (2)

Bien que l'arrangement à l'état solide des deux structures soit gouverné par la présence des liaisons hydrogène, il n'en résulte pas moins une différence au sein des deux structures. Sauf, de légères différences qui résident essentiellement dans la présence des deux molécules d'eau de solvation dans la phase hydratée. Ces dernières, influent certainement sur le mode d'empilement et par là même sur la compacité et par suite sur la stabilité de la structure où, l'empilement cristallin est significativement plus compact dans la phase hydratée que dans la première phase.

V. I. 5. Conclusion

En conclusion, nous pouvons dire que nous avons pu mettre en évidence la formation de deux polymères de coordination d'ion cuivrique. L'ensemble des résultats de diffraction des rayons X nous ont confirmé que ces deux polymères synthétisés dans les conditions solvo- et hydrothermales sont iso-structuraux et cristallisent dans le groupe d'espace P6 du système hexagonale. Leurs structures globales sont bien hiérarchisées où, l'unité de base est une chaîne à connectivité iono-covalente. Dans le réseau cristallin de la phase hydratée, l'espace inter-feuillet est occupé par les molécules d'eau de solvation qui sont à leur tour arrangées les unes par rapport aux autres sous forme de couches qui se répètent le long de l'axe c. La stabilité structurale de ces deux polymères de coordination est associée par la présence des interactions de type C-H...O, C-H...H et OH...O. Rappelons enfin que, les deux composés ont montrés de légères différences qui résident essentiellement dans la présence des deux molécules d'eau de solvation qui influent certainement sur le mode d'empilement et par là même sur la compacité et par suite sur la stabilité de la structure où, l'empilement cristallin est significativement plus compact dans le composé (2) que dans le composé (1).

CHAPITRE (V. II)

Synthèse et étude structurale du

poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}

V. II. 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que dans les conditions solvo- et hydrothermales, l'addition d'une solution d'ions métalliques en milieu basique n'apporte pas de changement dans la structure du ligand 4, 4'-bpy. Dans la présente investigation, la même technique a été suivie mais, en milieu acide. Cette dernière, nous a conduit à un polymère de coordination à base de cobalt(II) avec une transformation totale des cycles aromatiques du ligand en cyclohexanes par suite d'une addition d'atomes d'hydrogène correspondant à 20 atomes par molécule. Ce résultat était inattendu dans la mesure où ce type d'espèce n'a jamais été mentionné dans la littérature, bien que la 4, 4'-bpy est connue pour former en solution des complexes mononucléaires et binucléaires, sans aucun changement. Ce comportement à priori inattendu nous a amené à penser que la molécule de la 4, 4'-bpy a été mise en carence. Elle devait être mise en excès car, celle-ci se protonne au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Afin d'obtenir des résultats précis sur sa géométrie et sa conformation et pour pouvoir apprécier toute modification géométrique induite par cette réaction, nous avons entrepris l'étude structurale de ce dernier. Le composé n'est pas iso-structural aux deux autres précédemment décrits. Il cristallise dans une maille orthorhombique, sa structure cristalline sera alors présentée et interprétée sur la base d'une caractérisation structurale de diffraction des rayons X.

V. II. 2. Synthèse

Le composé est obtenu par une co-précipitation à température ambiante suivie d'une étape de chauffage en conditions hydrothermales d'une solution de 15 ml contenant 0.62g (2.5mmoles) de $\text{CoSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. À cette dernière, sont ajoutées 15 ml d'une solution de la 4, 4'-bipyridine (0.078g, 0.5mmoles). Au milieu réactionnel sont ajoutés 2 ml d'une solution d'HCl (dilué) puis maintenu sous agitation pendant 15 minutes. Le mélange ainsi obtenu est vidé dans un réacteur hydrothermal, immédiatement fermé et placé dans une étuve pendant 3 jours à une température variant entre 120 et 150°C. Le réacteur est enfin refroidit naturellement à l'air libre, puis ouvert pour récupérer les cristaux ainsi obtenu de couleur rose avec un rendement de 18%. Ces derniers, sont lavés plusieurs fois avec un mélange eau-éthanol (1:1) et séchés à l'air libre.

V. II. 3. Analyse de diffraction des rayons X

Tout comme pour les composés précédents, l'étude préliminaire à partir des 25 réflexions indépendantes indique que le composé cristallise dans le groupe d'espace Fmm2 du système orthorhombique avec les paramètres de maille indiqués dans le tableau (V. II. 1), à la suite d'une étude menée sur un monocristal préalablement choisis sous forme de plaquette. La collection des données menées sur le même cristal a été réalisée à température ambiante avec les mêmes critères et dans les mêmes conditions. Ces données ont été ensuite intégrées à l'aide du logiciel APEX II. La correction d'absorption semi empirique, multi-scan a été également effectuée afin d'améliorer la qualité des données de diffraction. Sur la totalité des réflexions enregistrées, seules 1390 réflexions satisfaisant au critère $I > 2\sigma(I)$ ont été retenues pour la résolution structurale. Les méthodes directes et les cartes de Fourier différence ont permis de localiser une grande partie du squelette de l'unité asymétrique. Après l'affinement des positions atomiques, la totalité de l'unité asymétrique apparaît. Après l'affinement des positions atomiques et introduction des possibilités de vibration thermique anisotrope les facteurs de convergence R et R_w ont atteint les valeurs de 9.5% et de 25.4%, respectivement. Après l'ajout en tant que contribution fixe des atomes d'hydrogène, l'affinement conduit aux facteurs finaux $R = 8.3\%$ et $R_w = 20.2$ avec un Goof de 1.10. À ce stade d'affinement, une synthèse de Fourier différence révèle des pics $\Delta\rho_{\min}$ et $\Delta\rho_{\max}$ de -0.69 \AA^{-3} et 1.28 \AA^{-3} , respectivement. Cependant, il faut noter que ce complexe s'est heurté à des difficultés dans sa résolution structurale. Le désordre important des atomes d'oxygène et de carbone a engendré des valeurs assez élevées de leurs déplacements moyens, ce qui a généré des facteurs d'accords de 8.3% et de 20.2%. L'ensemble des paramètres relatifs à ce composé et à son affinement est présenté dans le tableau (V. II. 1), ci-dessous. Alors que les positions atomiques suivis par leurs écarts standards et leurs facteurs d'agitation thermiques, les principales distances interatomiques, les valeurs des angles de lien, les angles de torsion et la géométrie des liaisons hydrogène sont rassemblés dans les tableaux de l'annexe (III. c).

Tableau (V. II. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co(II)}

Formule	[Co (pipéridine)₂(H₂O)₄]_n
Masse moléculaire (g/mol)	269.2
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace (N°)	Fmm2 (42)
Paramètres de maille (Å)	a = 17.9030(50) b = 23,9150 (50) c = 7,2440 (50)
Volume (Å ³)	3101.52(24)
Z	4
d _c	1.83
F(000)	555.9
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	1417
Réflexions indépendantes	1417
Réflexions I > 2σ(I)	1390
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα =0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	1.7 – 27.5
h, k, l	hmin, max 0 23 kmin, max 0 30 lmin, max -5 9
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	0.551
Température (°K)	298
R ₁ (all data), wR ₂ (all data) (%)	9.5, 25.4
R ₁ (obs data) (%)	8.3
wR ₂ (obs data) (%)	20.2
S (GooF)	1.10
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-0.689, 1.278

V. II. 4. Etude structurale

Pour ce qui est du présent composé, rappelons que l'étude par diffraction des rayons X d'un monocristal bien choisis révèle que ce dernier cristallise dans le groupe d'espace Fmm2 du système orthorhombique avec une réorganisation complète du squelette carboné où, les cycles phényles se sont entièrement protonés en cyclohexanes adoptant une conformation en bateau. Dans ce contexte, l'unité asymétrique consiste en un atome de cobalt(II) coordonné à une demi-molécule de pipéridine via l'atome d'azote N1 et de trois molécules d'eau de coordination via les atomes d'oxygène O1w, O2w et O3w. L'unité moléculaire est donc composée par l'assemblage de deux unités asymétriques. L'ion métallique étant situé sur l'axe de symétrie. L'unité moléculaire est donc constituée d'un ion de cobalt, de deux molécules de pipéridine et de quatre molécules d'eau de coordination. Une vue en perspective de la structure moléculaire est représentée sur la figure (V. II. 1).

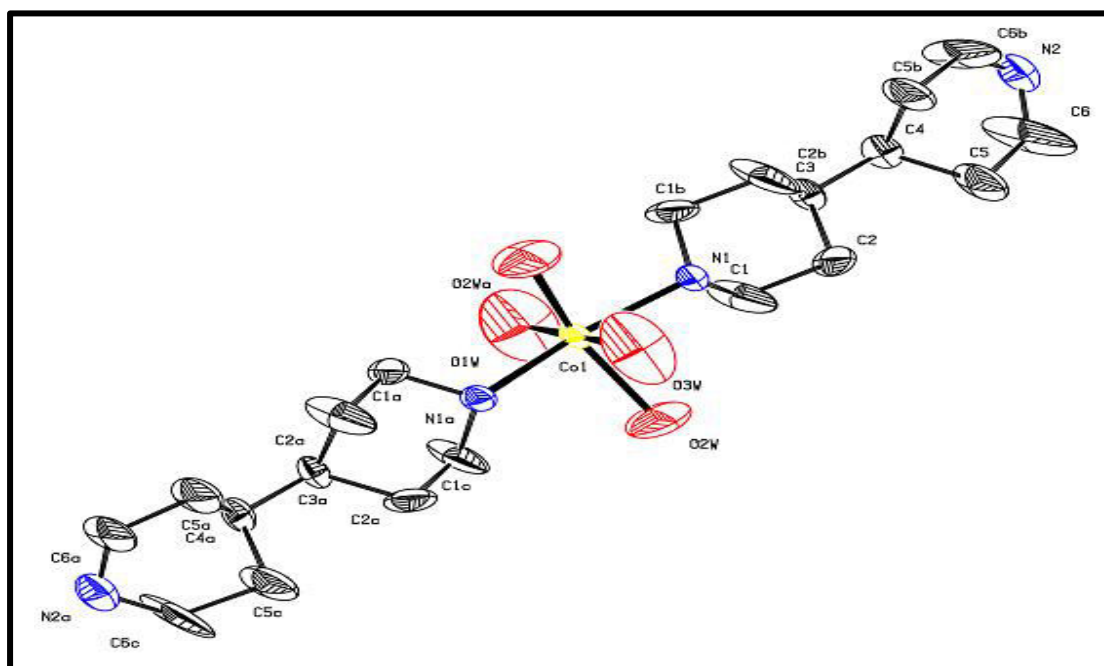


Figure (V. II. 1) : Vue en perspective de l'unité moléculaire du composé.

Pareillement au cas du composé décrit précédemment, l'ion métallique occupant une position spéciale est hexacoordiné selon une géométrie octaédrique distordue formée par deux ligands pipéridine en position apicale. La sphère de coordination est complétée par les quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau de coordination en position équatoriale. Aux erreurs expérimentales près, les liaisons équatoriales Co-Ow_i variant de 1,86 Å à 2,144 Å sont plus courtes que les liaisons apicales Co-N1 de 2,159 Å.

Au niveau du plan équatorial, les angles observés autour du centre métallique s'éloignent de 90° , leurs valeurs s'échelonnent de $74,5^\circ$ à $105,5^\circ$. De même, l'angle N1CoN2 dévie considérablement de 180° , sa valeur est de $162,4^\circ$. Toutes ces valeurs autour du centre métallique indiquent que ce dernier possède une géométrie octaédrique distordue de coordination (CoN₂O₄), figure (V. II. 2).

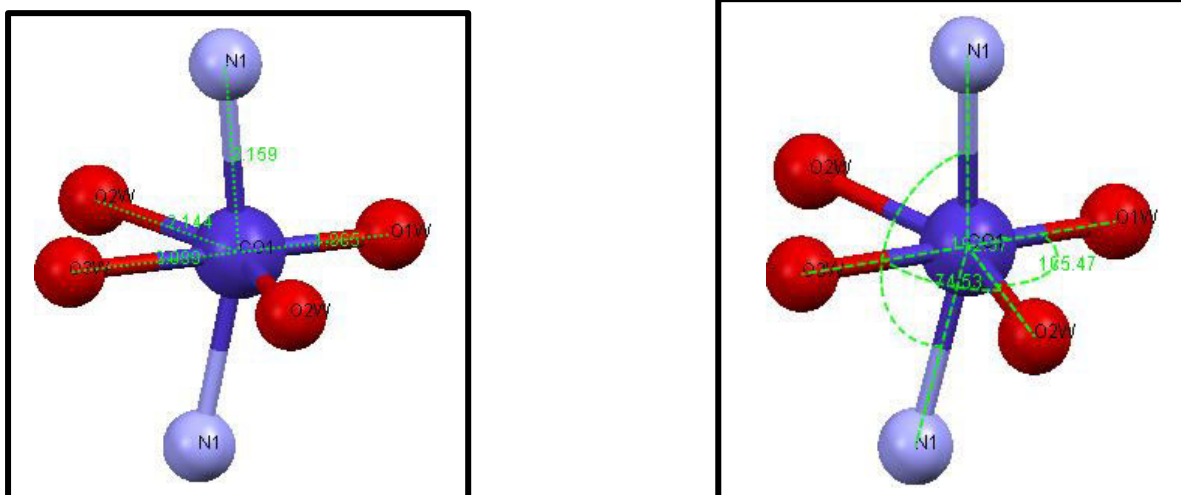


Figure (V. II. 2) : Angles et distances dans la sphère de coordination du composé

Au niveau de la sphère de coordination, les quatre atomes du plan équatorial sont coplanaires avec un angle dièdre presque nul. L'ion de cobalt se trouve quasiment dans le plan équatorial. Un calcul de plans moyens dont les résultats figurent dans le tableau (S10) de l'annexe (III. c) montre que le site métallique est situé à $0,0168 \text{ \AA}$ au-dessus du plan moyen formé par les quatre atomes d'oxygène des molécules d'eau de coordination. Par ailleurs, les cyclohexanes de la pipéridine présentent une conformation de type bateau irrégulier avec un plan de symétrie approximatif passant par C3 et C4. Ce qui a été confirmé par le calcul des plans moyens. Les atomes constituants ressortent nettement des plans moyens à l'opposé de l'atome N1 qui se trouve au niveau du plan formé par les quatre atomes N1, C3, C4 et N2 de la pipéridine. Pour le reste, les valeurs des angles intracycliques variant entre $87,34^\circ$ et $119,27^\circ$ s'éloignent des valeurs admises pour les angles de valence des cycles de conformation bateau. De même, les liaisons C-C intra-cycliques comprises entre $1,375 \text{ \AA}$ et $1,610 \text{ \AA}$, sont des valeurs très perturbées et qui s'éloignent des longueurs de liaisons simples trouvées entre les atomes hybridés en Sp^3 de $1,53 \text{ \AA}$, la valeur moyenne est de $1,49 \text{ \AA}$. Par conséquent, la conformation bateau est irrégulière au niveau des pipéridines.

La considération géométrique, permet de voir clairement que la planéité du complexe est conservée lors de la complexation malgré la transformation du ligand (4, 4'- bpy) en pipéridine. L'angle dièdre formé entre les deux unités asymétriques étant de 178.69° . Cet aspect est bloqué dans sa forme par les interactions intermoléculaires dont les distances sont nettement inférieures à la somme des rayons de Van der Waals, tel que : C1-H1A...H32 de 3.06 \AA . Pour expliquer cette physionomie, nous devons admettre l'existence d'une contraction importante au niveau des liaisons qui résultent de la répulsion stérique certainement attribuée par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2.96 \AA entre l'atome d'oxygène O3w de la molécule d'eau et les atomes d'azote des cyclohexanes en plus de la pression exercée par l'ion métallique sur les deux molécules de coordination. Contrairement à la situation observée dans les composés décrits précédemment, le complexe se trouve placé sur un élément de symétrie du réseau. De même, il semble avoir gardé sa symétrie par rapport à la liaison N1-N2.

Du point de vue construction structurale, l'étude bibliographique n'a rapporté aucun composé ayant la même construction, à la différence des autres structures décrites précédemment. L'état solide cristallin de la structure est caractérisé par un assemblage ordonné des entités de cobalt précédemment décrites dans lequel, chaque unité moléculaire est liée à deux unités adjacentes générant ainsi des couches sous forme de feuillets bidimensionnels situées à 0 et à $\frac{1}{2}$ de l'axe a parallèlement au plan (bc), figure (V. II. 3).

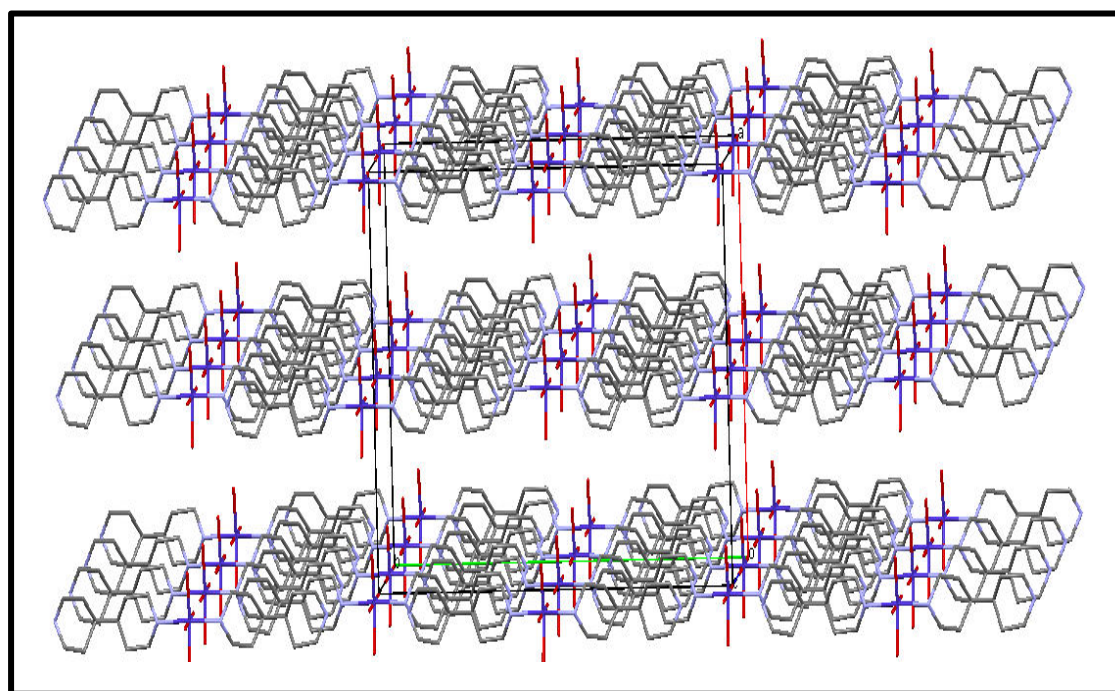


Figure (V. II. 3) : Vue en perspective des couches parallèles au plan (ab)

Ces feuillets s'auto-assemblent dans la troisième direction de l'espace donnant naissance à une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D) avec une distance inter-lamellaire de 7.264 Å. Il semble raisonnable d'admettre que la disposition spatiale particulière des entités, constitue un facteur de stabilité. Ceci pourrait compenser l'inexistence d'interactions entre les feuillets du composé, comme il paraît plus vraisemblable d'associer cet arrangement à une combinaison entre les effets stériques et le mode d'empilement dans le cristal, figure (V. II. 3), ci-dessus.

Cependant, au sein des feuillets, l'enchaînement moléculaire est assuré essentiellement par deux liaisons hydrogène intermoléculaires de 2.921 Å entre l'atome d'oxygène O1w et les deux atomes de nitrogène de deux molécules adjacentes. Ces deux liaisons sont renforcées par deux interactions entre les atomes de nitrogène N1 et N2 de 2.786 Å. Nous constatons que, l'atome d'oxygène O1w partage deux liaisons hydrogène avec les deux atomes de nitrogène N2 de deux molécules adjacentes, auxquelles s'ajoutent des interactions de type Van der Waals. Ces derniers, sont nombreux du fait de la centrosymétrie de l'organisation moléculaire et explique la densité relativement importante de 1,83. Une vue en perspective d'une seule couche est donnée à la figure (V. II. 4) présentant les différentes interactions.

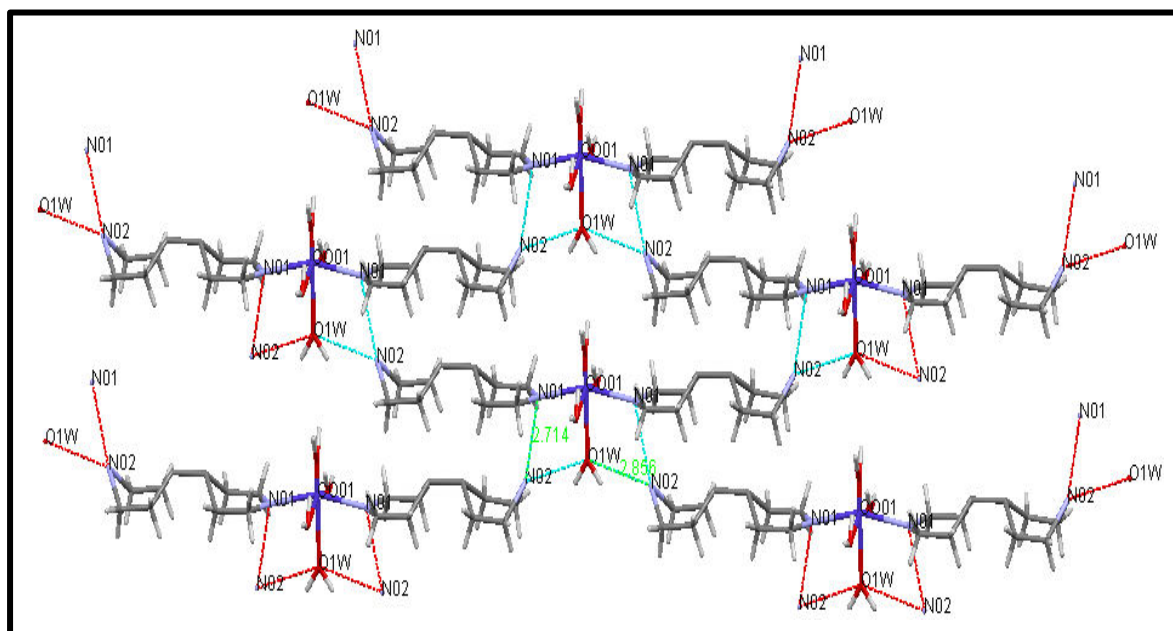


Figure (V. II. 4) : Interactions présentes dans une couche du réseau

Un tel réseau de liaisons confère à la structure une grande cohésion. Les divers contacts intermoléculaires sont consignés dans le tableau (S8) de l'annexe (III. c).

En revanche, les autres atomes d'oxygène O2w, O3w et O3aw des molécules d'eau de coordination ne sont engagés dans aucune liaison intermoléculaire. Ceci s'explique difficilement, il est possible que ces atomes soient certainement attribués à un entourage dissymétrique ou du au mode d'empilement moléculaire.

En fin, il semble intéressant de noter que la structure globale de ce complexe est du type polymère de coordination bidimensionnelle, dans laquelle le pont moléculaire est suffisamment grand (Co-Co = 7.244 Å), figure (V. II. 5). Par conséquent, ce dernier ne semble pas favoriser les interactions magnétiques entre deux centres métalliques successifs.

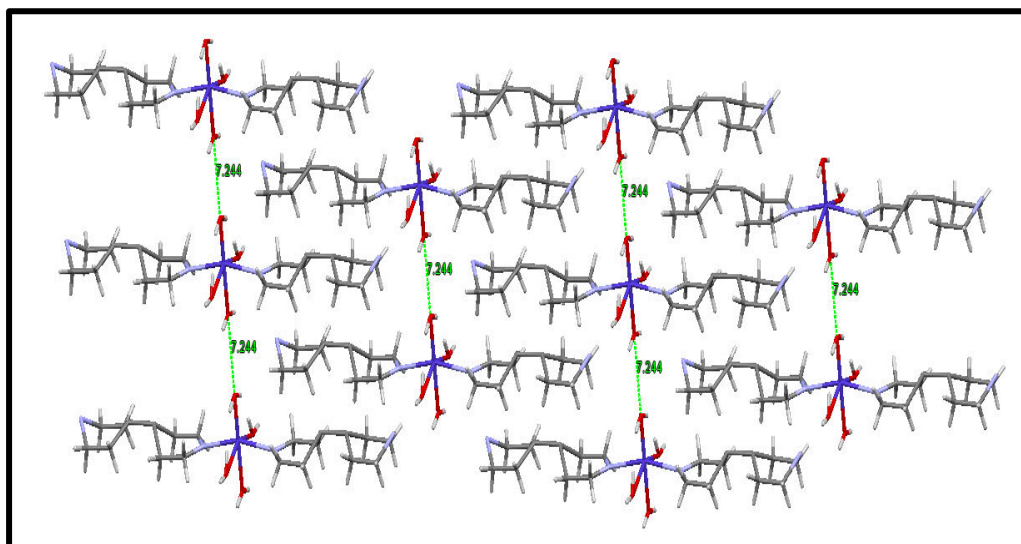


Figure (V. II. 5) : Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure

V. I. 5. Conclusion

La détermination structurale de ce composé nous a permis de mettre en évidence une nouvelle structure formée de feuillets de métaux de transition en coordination octaédrique distordue à sous-réseau inorganique 2D. Ce composé a servi de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques de la structure cristalline. Les caractéristiques essentielles de la structure sont le type de coordination octaédrique (CoN₂O₄) distordue et le mode d'enchaînement contourné uniquement dans les deux directions. Ce qui donne une structure lamellaire où les couches ne sont pas liées entre elles formant ainsi un système bidimensionnel (2D) dans lequel le pont moléculaire est suffisamment grand ne favorisant pas les interactions magnétiques.

CHAPITRE (V. III)

Synthèse et étude structurale du

***diphenyl-Amin-4 sulfonate poly {tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate***

V. III. 1. Introduction

L'investigation de la structure cristalline du présent composé a été entreprise à la suite de la détermination des structures à base de la 4, 4'-bipyridine décrites précédemment, afin d'apercevoir l'incidence d'un deuxième ligand sur la géométrie du complexe d'une part, et sur les conformations des groupements d'autre part. Ceci, pour comprendre la réactivité du centre métallique envers les deux types de groupement. Pour y parvenir, nous avons tenté de reprendre les mêmes méthodes de synthèses en partant de différents rapports avec l'ajout du diphenyl-amin-4 sulfonate de barium. La synthèse du composé a été effectuée selon la voie directe par auto-assemblage qui a été très concluante. D'où, dans ce chapitre nous présentons la structure moléculaire et cristalline d'un nouveau composé hybride obtenu à base de l'ion non magnétogène Zn. On y exposera les détails de l'étude cristallographique du complexe. Car, il est important d'évaluer l'incidence de l'état cristallin sur la géométrie moléculaire avant d'extrapoler cette dernière à la compréhension des phénomènes réactionnels qui se passent en solution.

V. III. 2. Synthèse

À une solution contenant 0.156 g (1mmol) de la 4, 4'-bipyridine sont ajoutées une solution de sulfate de zinc [0,16 g (1 mmol) dissous dans 15 ml d'eau] puis une autre solution de diphenyl-amin-4 sulfonate de barium [0.63g (1 mmol) dissous dans 15 ml d'eau]. Le mélange ainsi obtenu a été maintenu sous agitation pendant 30 minutes ensuite chauffée dans une cuve à 120°C en autoclave, pendant trois jours. Après retour à la température ambiante, le milieu réactionnel est transféré dans une cuve en verre puis laissé pour la cristallisation à température ambiante sous évaporation lente. Quelques minutes après, des cristaux sous forme de tiges translucides de dimension maximale inférieure à 0,2 mm apparaissent sur les parois de la cuve. Quelques jours après, des cristaux adéquats pour une analyse par diffraction des RX sont obtenus avec un rendement de 76%. Ces derniers, sont filtrés, lavés abondamment à l'eau puis séchés à l'air. Le composé qui présente une très bonne stabilité à l'air et en solution a été caractérisé par diffraction des rayons X sur monocristal pour aboutir à sa structure cristallographique qui sera décrite ci-après.

V. III. 3. Analyse de diffraction des rayons X

En vue d'une analyse complète menée à l'aide du diffractomètre précédemment décrit, dans les mêmes conditions et avec les mêmes critères, une tige monocristalline translucide de dimensions 0,015 x 0,11 x 0,045 mm³ a été sélectionnée. La maille monoclinique du groupe d'espace P21/n de paramètres approximatifs $a = 9.1090 (50) \text{ \AA}$, $b = 18.6760 (50) \text{ \AA}$ et $c = 13.34 (50) \text{ \AA}$ avec un angle β de $95.728(5)^\circ$ et de volume de $2258,07(2) \text{ \AA}^3$, apparait rapidement comme étant la solution à retenir. Toujours, les intensités récoltées ont été intégrées à l'aide du logiciel APEX II. Cependant, aucune correction d'absorption n'a été réalisée en raison de la faible valeur du coefficient d'absorption ($\mu = 0.704\text{mm}^{-1}$). Le fichier des réflexions ainsi créé contient un total de 24739 réflexions, dont 6620 ont été utilisés dans la résolution structurale. Cette dernière, a permis de positionner tous les atomes du modèle structural des différents fragments de l'unité asymétrique. Toutes les positions atomiques ont été affinées en incluant les facteurs d'agitation thermique anisotropes. Cependant, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone des cycles aromatiques et à la fonction ammonium ont été placés par calcul géométrique en imposant les distances et les agitations thermiques isotropes en fonction de l'atome porteur: C-H = 0.93 \AA , N-H = 0.89\AA , tel que $U_{iso}(\text{H}) = 1.2U_{eq}(\text{C})$ et $U_{iso}(\text{H}) = 1.5U_{eq}(\text{N})$, par contre les atomes d'hydrogène des molécules d'eau ont été localisés par Fourier différence puis affinées isotropiquement en utilisant les contraintes sur les distances O-H = $0.85(2) \text{ \AA}$, H...H = $1.40(2) \text{ \AA}$, avec $U_{iso}(\text{H})=1.5U_{eq}(\text{O})$. L'affinement final portant sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique a conduit à des facteurs de confiance satisfaisants, R de 5,20 % et R_w de 15,80 % avec un Goof de 1.06. À ce stade, une synthèse de Fourier finale ne révèle aucun pic de densité supérieur à $\Delta\rho_{\min}$ et $\Delta\rho_{\max}$ de -0.44 \AA^{-3} et 0.82 \AA^{-3} , respectivement. Toujours, dans une dernière étape, l'ambiguïté du travail a été levée après un bref état des préfectures d'un « check cif » pour la préparation d'une nouvelle publication. L'ensemble des paramètres relatifs à la structure et à son affinement est présenté dans le tableau (V. III. 1), ci-dessous. Alors que les positions atomiques suivis par leurs écarts standards et leurs facteurs d'agitation thermique, les principales distances interatomiques, les valeurs des angles de lien et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignés dans les tableaux de l'annexe (III. d).

Tableau (V. III. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et conditions d'affinement du diphenyl-Amin-4sulfonate poly {tetraaquabis(4,4'-bipyridine)Zinc(II)}hydrate

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule	$\{[\text{Zn}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)(\text{H}_2\text{O})\}$
Masse moléculaire (g/mol)	473.1
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace (N°)	P21/c, (14)
Paramètres de maille (Å)	$a = 9.1090(50)$, $b = 18.6760(50)$ et $c = 13.34(50)$ $\beta = 95.728(5)^\circ$
Volume (Å ³)	2258.07(20)
Z	4
d_c	1.39
F(000)	952.0
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	24739
Réflexions indépendantes	6620
Réflexions $I > 2\sigma(I)$	5260
Radiation utilisée (Å)	Mo, $K\alpha = 0.71073$
$\Theta_{\min} - \Theta_{\max}$ (°)	1.9 – 30.1
h, k, l	hmin, max -11 11 kmin, max -26 24 lmin, max -18 18
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	0.704
Température (K)	296
<i>Résultats d'affinement</i>	
R_1 (all data), wR_2 (all data) (%)	6.9, 17.7
R_1 (obs data) (%)	5.2
wR_2 (obs data) (%)	15.8
S (GooF)	1.06
$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ [e/Å ³]	-0.444, 0.818

V. III. 4. Etude structurale

La caractérisation d'un monocristal par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer la formation d'un composé hybride et plus précisément la formation d'un polymère de coordination qui cristallise dans une maille monoclinique contenant quatre unités moléculaires par maille. Les données cristallographiques sont citées dans le tableau (V. III. 1), ci-dessus. Ce composé mononucléaire électriquement neutre de formule générale $\{[Zn(C_{10}H_8N_2)_2(H_2O)_4]_n(C_{12}H_{10}NSO_3)(H_2O)\}$ possède une structure polymérique dont l'unité moléculaire consiste en un cation centro-symétrique $[Zn(4,4'\text{-bpy})_2(H_2O)_4]^+$, un anion $(C_{12}H_{10}NO_3S)^-$ et une molécule d'eau de solvatation tous maintenus par l'intermédiaire des ponts d'hydrogène de types N-H...O et O-H...O de valeur moyenne de 2,766 Å. Il s'agit *du diphenyl-amin-4 sulfonate poly {tetraqua bis (4,4'-bipyridine) Zinc (II)} hydrate*, dont l'unité moléculaire est représentée à la figure (V. III. 1).

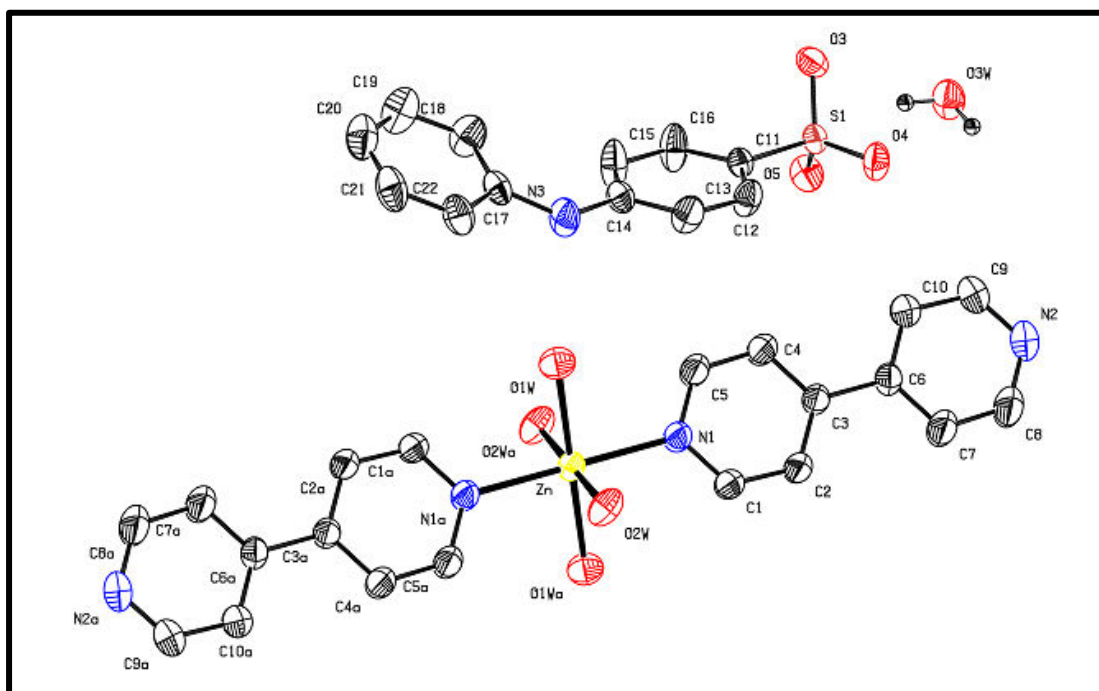


Figure (V. III. 1) : Représentation ORTEP de l'unité moléculaire

En dépit de la protonation du cation $[Zn(4,4'\text{-bpy})_2(H_2O)_4]^+$, le centre métallique se trouve dans une coordination octaédrique (ZnN₂O₄) avec deux ligands de (4,4'-bpy) en position apicale via les atomes de nitrogène (Zn - N = 2,116 Å). La sphère de coordination est complétée par quatre molécules d'eau de coordination en position équatoriale via les atomes d'oxygène O1w et O2w de distances égales à 2,149 Å et 2,073 Å, respectivement.

Les angles de lien observés autour du centre métallique s'éloignent un peu de 90° , leurs valeurs se présentent autour de $87, 94^\circ$ et $92,06^\circ$ comme le montre la figure (V. III. 2).

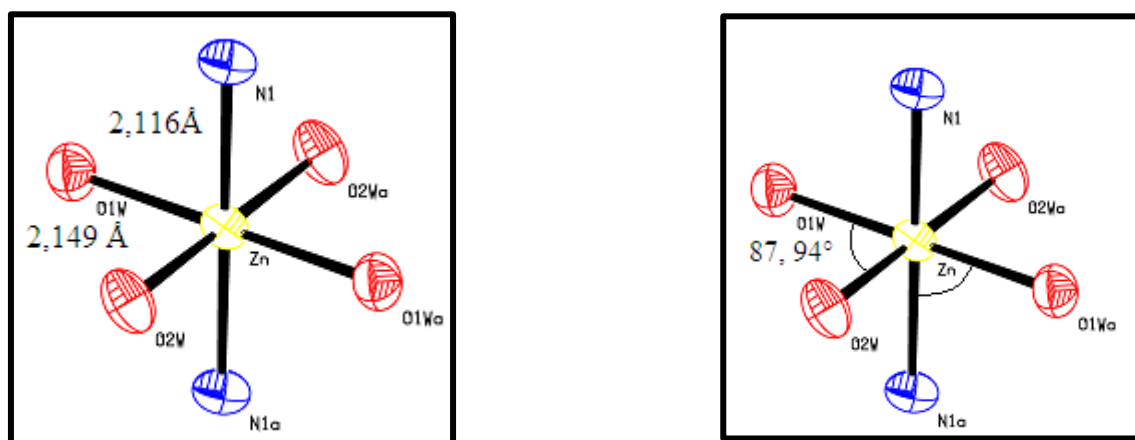


Figure (V. III. 2) : Angles et distances dans la sphère de coordination de l'ion métallique

Dans ce contexte, l'aspect géométrique du cation n'appelle pas de commentaires particuliers. Dans la limite des erreurs expérimentales, les caractéristiques géométriques du ligand coordonnant ne présentent aucune particularité, les longueurs et les angles de lien présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes. Compte tenu des écarts standards, les quatre atomes d'oxygène formant le plan équatorial sont coplanaires avec un angle dièdre presque nul. De même, l'atome de zinc se trouve quasiment dans ce plan à une distance de $0,0198 \text{ \AA}$. Un calcul de plans moyens montre une bonne planéité du complexe en l'absence de tout effet stérique antagoniste. Cette conformation est décrite par un angle dièdre C3-N2-N2'-C3' de 180° . Une géométrie analogue a été observée dans le complexe tetraaquabis (4,4'-bipyridine) zinc(II) bis (trans-4-hydroxycinnamate) ^[133].

Cependant, l'anion diphenylamine sulfonate quant à lui n'est pas plan, l'angle formé entre les plans des deux cycles de $24,46^\circ$ est très significatif, figure (V. III. 3).

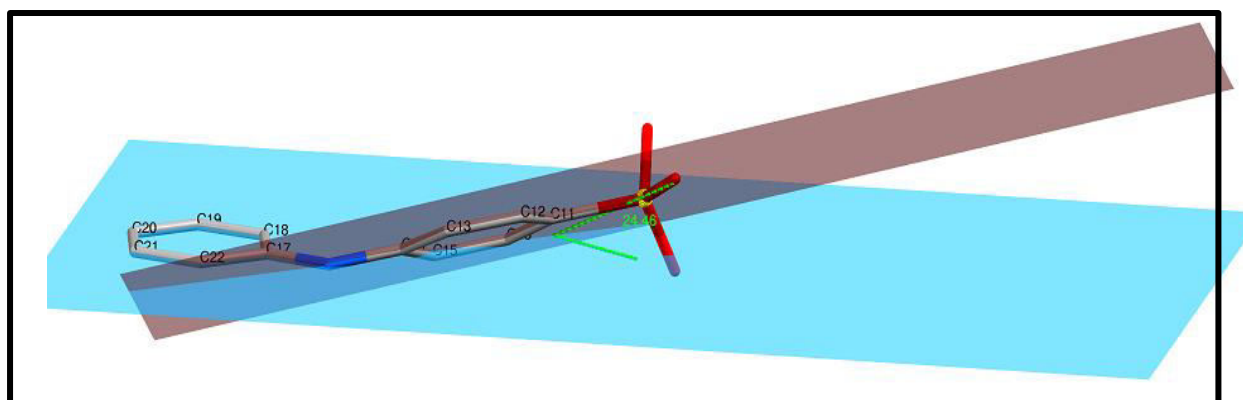


Figure (V. III. 3) : Vue en perspective de l'anion diphenylamine sulfonate

Cet aspect est bloqué dans sa forme observée par de très fortes interactions tels que, C18...N03 de 2,481 Å et C15...N03 de 2,467 Å, en plus des interactions inférieurs aux rayons de Van der Waals entre les atomes d'hydrogène H14 et H18. En effet, toutes ces caractéristiques empêchent l'ion d'être plan, figure (V. III. 4).

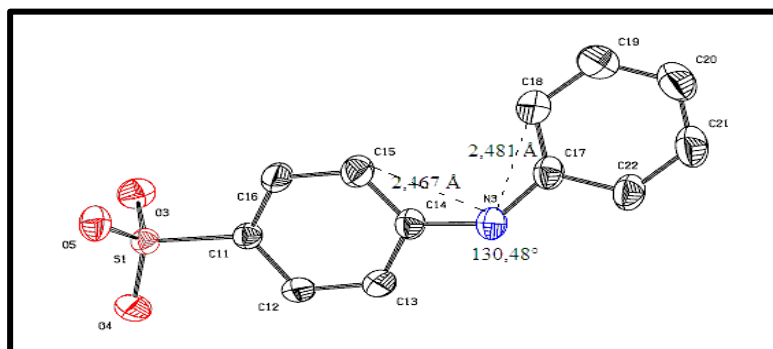


Figure (V. III. 4) : Vue en perspective de l'anion diphénylamine sulfonate

Notant que, la réduction de l'angle ayant pour sommet N3 de 130,48° provient selon toute vraisemblance de la tension du cycle phényle C17/C22 sur le lien témoignée par la forte interaction C18...N3 de 2,481 Å et définie par la rotation autour de la liaison C17-N03. En revanche, les caractéristiques géométriques de cet anion ne présentent aucune particularité, les longueurs et les angles de lien présentent des distributions normales autour des valeurs observées dans les diphenylamine sulfonates. En conséquence, tous ces aspects géométriques particuliers sont en partie responsables de la cohésion de l'unité moléculaire et qui sont éventuellement dues au mode d'empilement à l'intérieur du cristal. En fait, l'unité moléculaire présente un système tridimensionnel de liaisons hydrogène réparties en deux types d'interactions: intramoléculaires et intermoléculaires. L'assemblage des différentes entités est influencé par les interactions de type O-H...O, figure (V. III. 5).

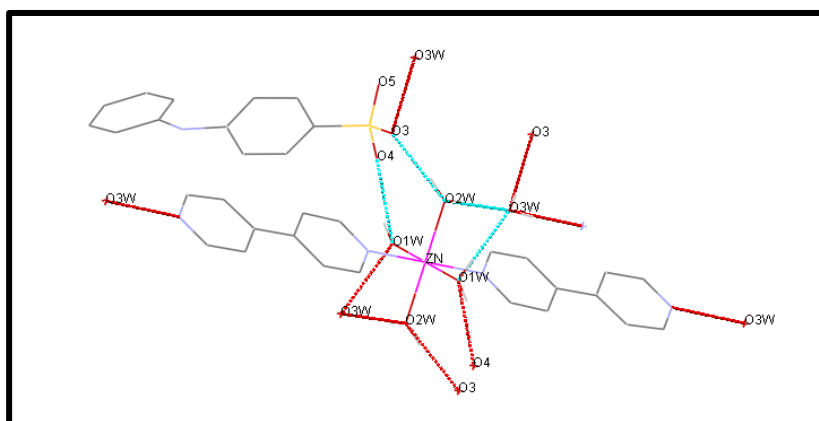


Figure (V. III. 5) : Interactions présentes dans l'unité moléculaire du composé

Dans l'édifice cristallin, l'organisation de l'empilement centro-symétrique résulte en des entités bien associées les unes des autres, notamment à cause de l'accumulation des ions du diphenylamine sulfonates et de la présence de la molécule d'eau de solvation. Bien que le composé co-cristallise avec une seule molécule d'eau de solvation, celle-ci joue un rôle prépondérant dans le lien des différentes entités. Elle semble partager trois liaisons en raccordant deux cations adjacents via l'atome de nitrogène N1 avec les atomes d'oxygène O1w et O2w des molécules d'eau de coordination générant ainsi des chaînes de cations selon l'axe cristallographique b. Ces dernières, sont décalées les unes des autres de 1/2 du paramètre b.

De même, les deux atomes d'azote (N1 et N2) de l'entité organique s'engagent dans des interactions intermoléculaires caractérisées par une distance moyenne relativement forte de 2.767 Å avec l'oxygène O3w de la molécule d'eau de solvation entant que donneur afin d'assurer la jonction des entités cationiques, figure (V. III. 6).

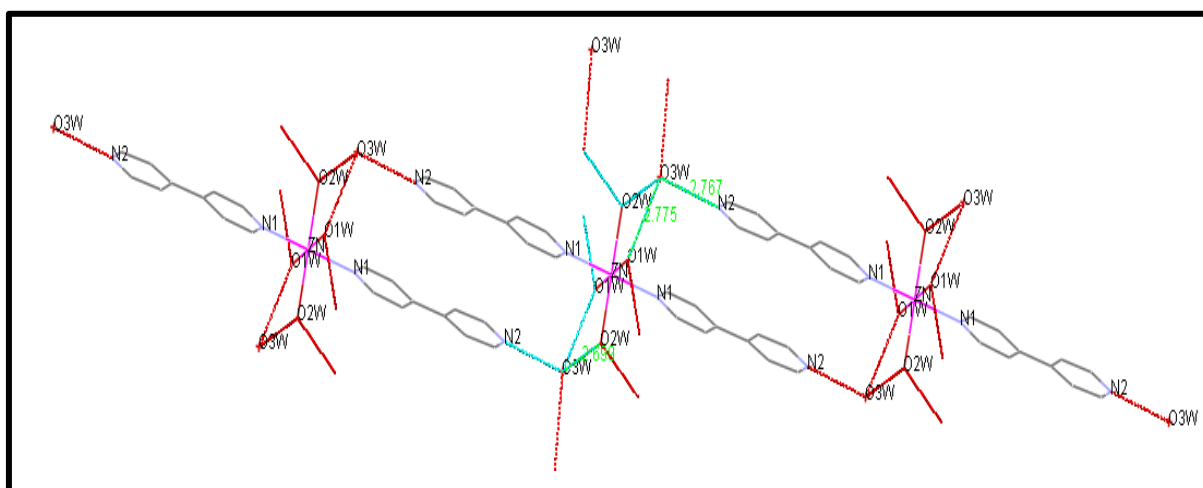


Figure (V. III. 6) : Vue partielle des interactions entre les entités cationiques

En effet, cette molécule d'eau de solvation joue le rôle de pont dans le lien des cations avec les anions de diphenylamine sulfonates, via les atomes d'oxygène O1w et O2w des molécules d'eau de coordination avec l'atome d'oxygène O3 du groupement SO₃ et l'atome de nitrogène N1 du complexe. À plus grande distance, les deux entités s'auto-assemblent par l'intermédiaire des interactions de type O1w-H...O4 et O2w-H...O3 qui consolident la cohésion cristalline. Ces dernières, concèdent à la structure une grande stabilité d'autant plus que ces interactions soient inférieures à la somme des rayons de Van der Waals. En revanche, l'atome d'oxygène O5 du groupement SO₃ de l'anion n'est engagé dans aucune liaison

intermoléculaire. Ceci s'explique difficilement, il est possible que ceci soit certainement attribué à un entourage dissymétrique ou due au mode d'empilement moléculaire. Bien que les liaisons de type C-H...O soient peu fréquentes, l'existence de telles liaisons est très vraisemblable, figure (V. III. 7).

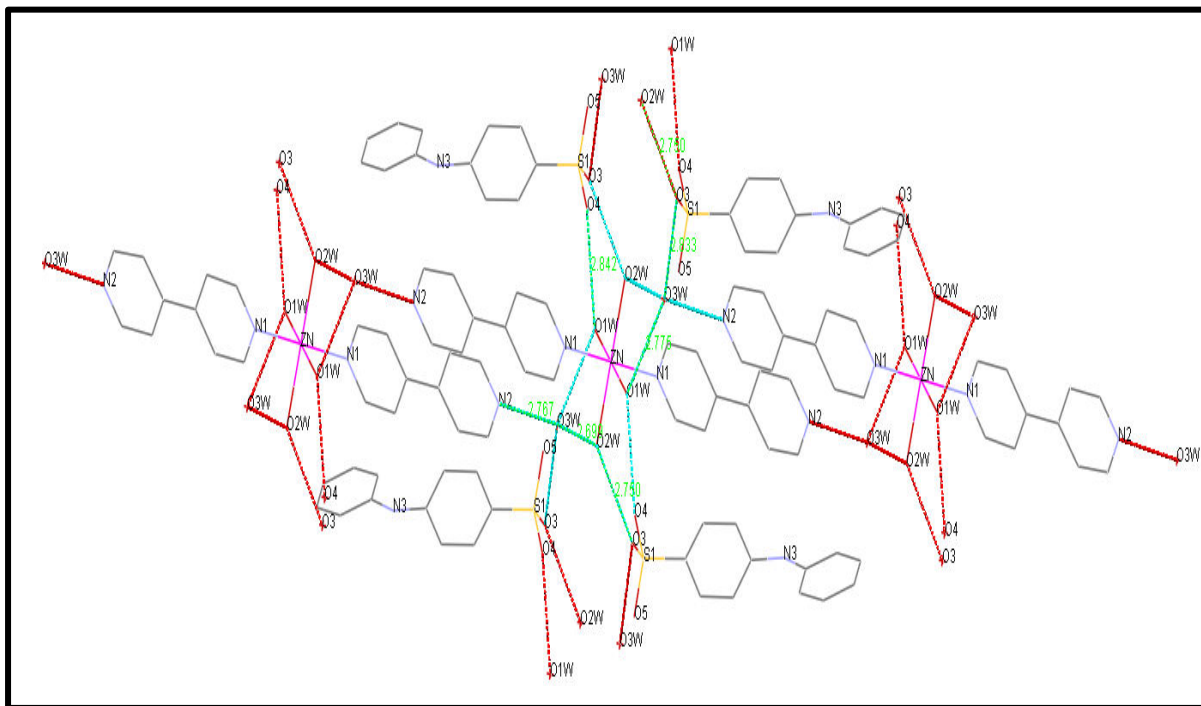


Figure (V. III. 7) : Vue partielle des interactions présentes entre les différentes entités

De même, les interactions intermoléculaires issus du recouvrement de type « $\pi - \pi$ » assurent la jonction entre les entités. Ces interactions sont observées entre les cycles des entités adjacentes avec des distances $cg1 - cg2 = 2.89 \text{ \AA}$. Où, $cg1$ est le centre de gravité du cycle (C17/C18/C19/C20/C21/C22) et $cg2$ est le centre de gravité du cycle (N2/C6/C7/C8/C9/C10), figure (V. III. 8).

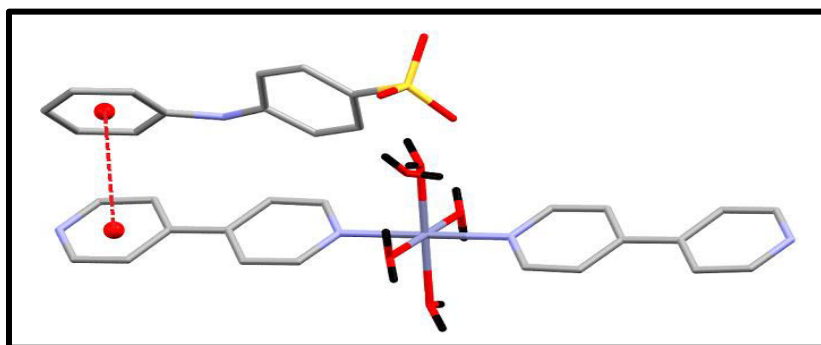


Figure (V. III. 8) : Interactions intermoléculaires de $\pi - \pi$ dans le composé

En plus des interactions intermoléculaires signalées, un réseau très complexe d'interactions de type Van der Waals entre les différents atomes d'hydrogène dans les différentes directions contribue à la cohésion des différentes entités. Ces dernières, sont nombreuses du fait de la centro-symétrie de l'organisation moléculaire et expliquent la densité relativement importante de 1,39. Malgré que ces interactions soient beaucoup plus faibles et non localisées, elles influent relativement sur les conformations des entités. Un tel réseau de liaisons confère à la structure une forte cohésion intermoléculaire. Le réseau très complexe de toutes ces interactions ne peut être représenté. Néanmoins, ces derniers sont consignés dans le tableau (S8) en Annexe (III. d). Par ailleurs, la considération géométrique permet de voir clairement que l'auto-assemblage par l'intermédiaire d'un tel réseau de liaisons hydrogène génère la formation d'un réseau bidimensionnel dans lequel les couches des cations présentant un arrangement synclinal sont enclavées par deux couches des anions qui s'étalent parallèlement au plan (bc), figure (V. III. 9).

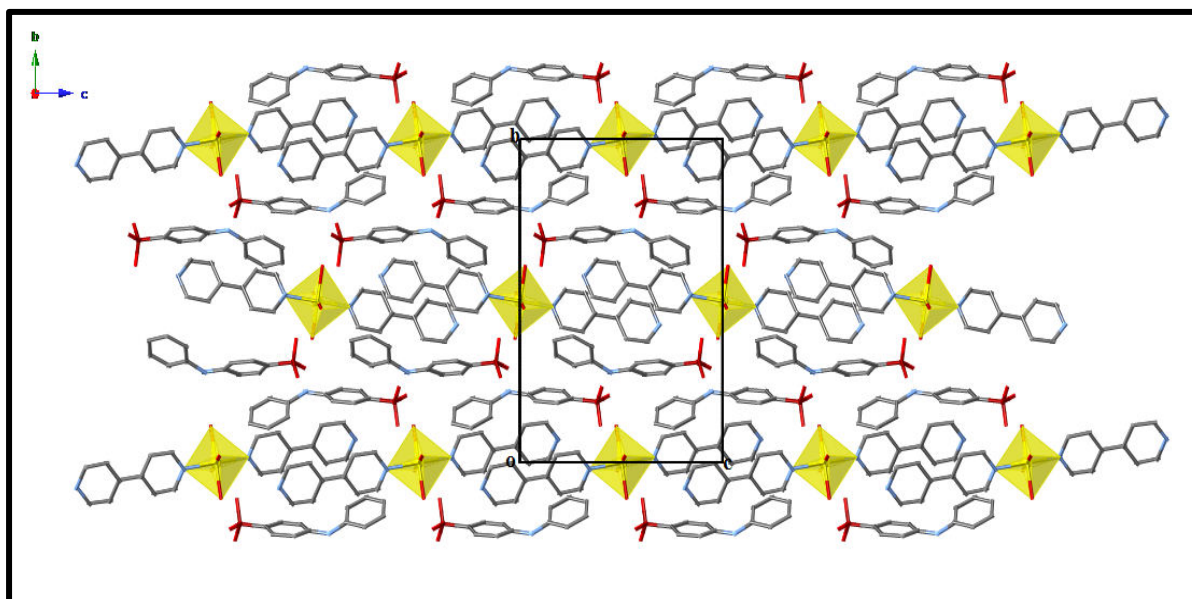


Figure (V. III. 9) : Projection de la structure sur le plan (bc).

Cette organisation construite par la juxtaposition des deux entités peut être décrite comme un empilement de cylindres $[Zn(bpy)_2]-H_2O$ -diphénylamine sulfonate- H_2O - $[Zn(bpy)_2]$ -diphénylamine sulfonate ..., délimitant des tunnels à aspect ondulé qui se propagent le long de l'axe a situés à $\frac{1}{4}$ et à $\frac{3}{4}$ de l'axe cristallographique b. D'un cylindre à un autre il n'existe que de faibles forces de dispersion principalement localisées entre les cylindres, figure (V. III. 10).

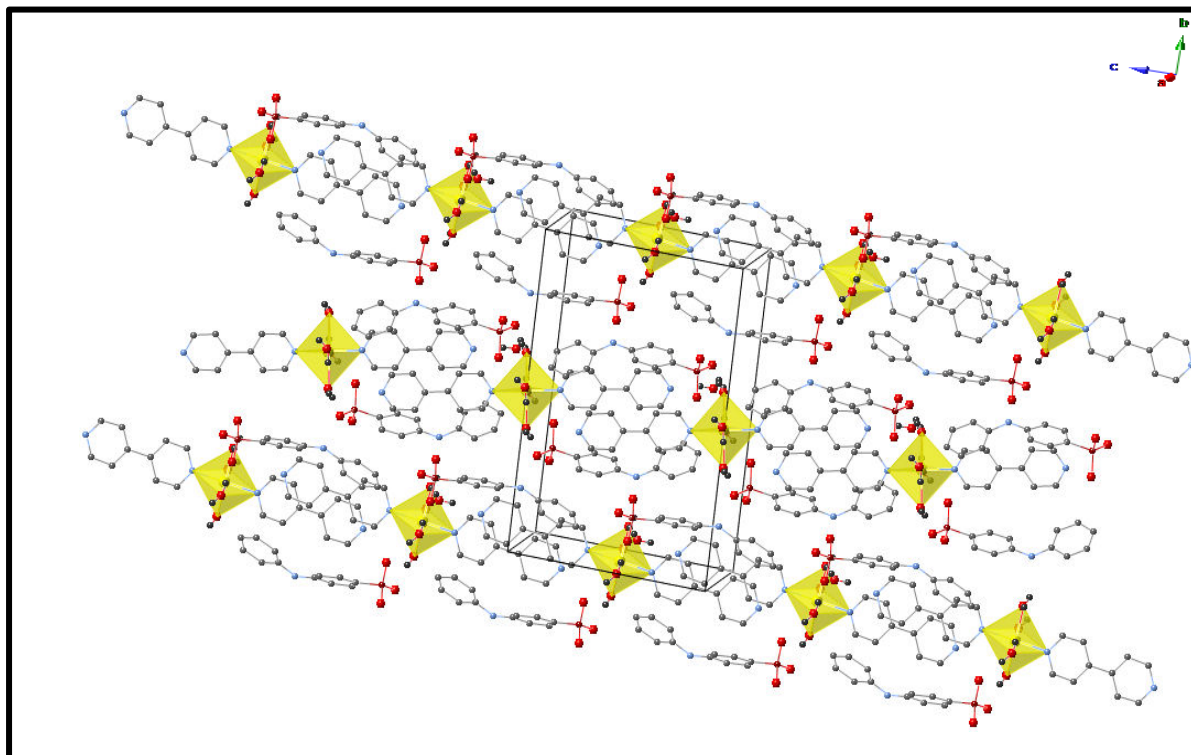


Figure (V. III. 10) : Vue en perspective de la structure

Tandis qu'au niveau de chaque cylindre, l'enchaînement des entités implique des canaux unidimensionnels sous forme de nid d'abeille, situés aux sommets et au centre de la maille cristalline. Ces canaux de $5,18\text{\AA}$ de diamètre parcourent la structure suivant une seule direction de l'axe cristallographique c parallèlement aux cylindres définis ci-dessus. On remarque aussi l'existence d'un autre type de canaux de diamètre de $4,92\text{\AA}$ parallèlement à l'axe c . Ces derniers, sont situés de part et d'autre par rapport aux canaux décrits précédemment. La projection de la structure sur le plan (ab) représentée à la figure (V. III. 11), ci-dessous permet de s'en rendre compte.

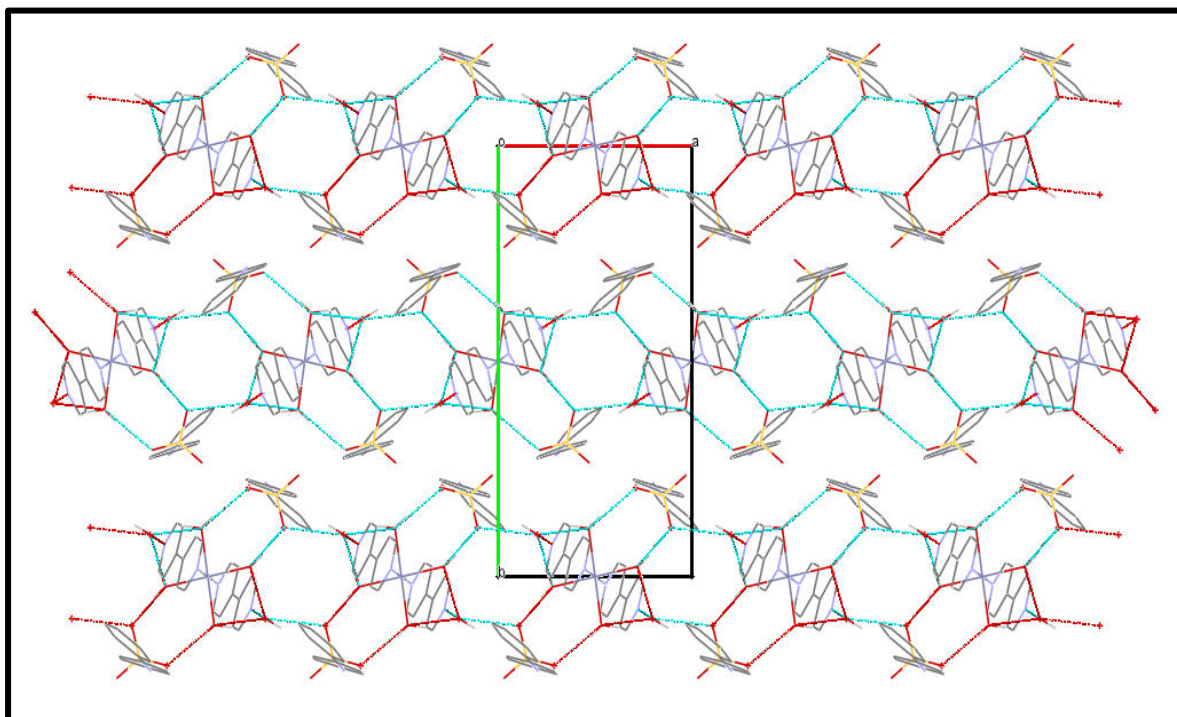


Figure (V. III. 11) : Projection de la structure sur le plan (ab) montrant les différents contacts

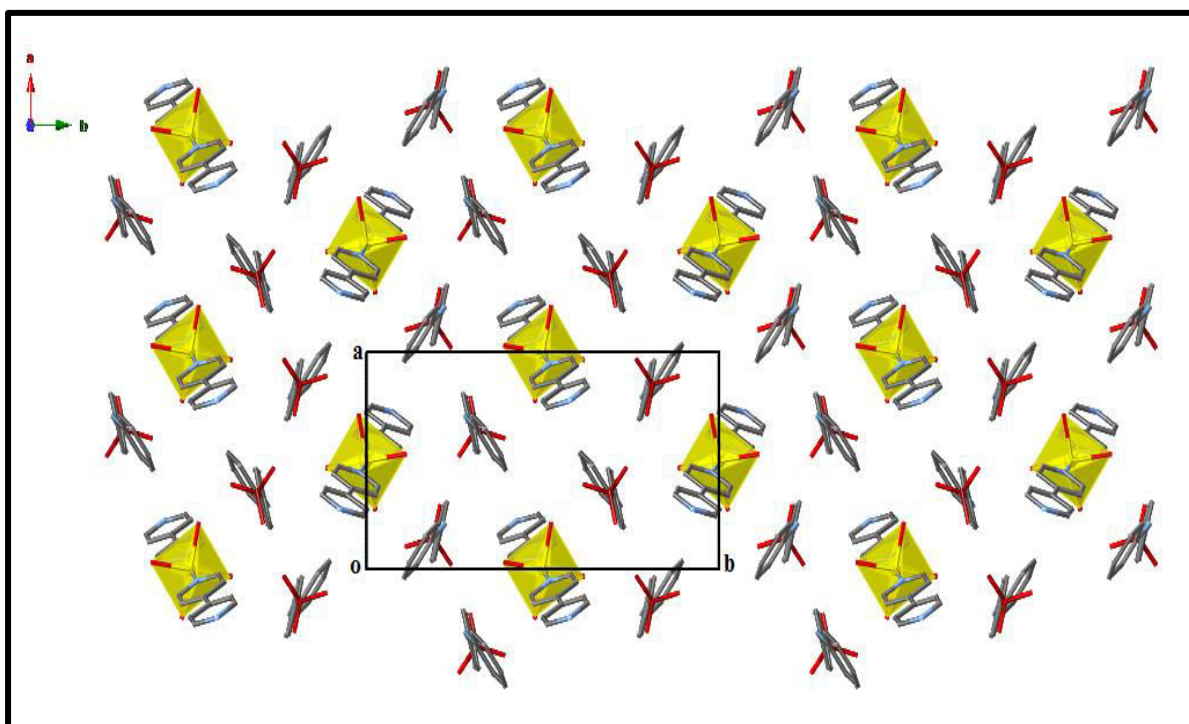


Figure (V. III. 12) : Projection de la structure sur le plan (ab)

Une vue en perspective du réseau tridimensionnel faisant apparaître le premier type de canaux et les interactions est représentée à la figure (V. III. 13).

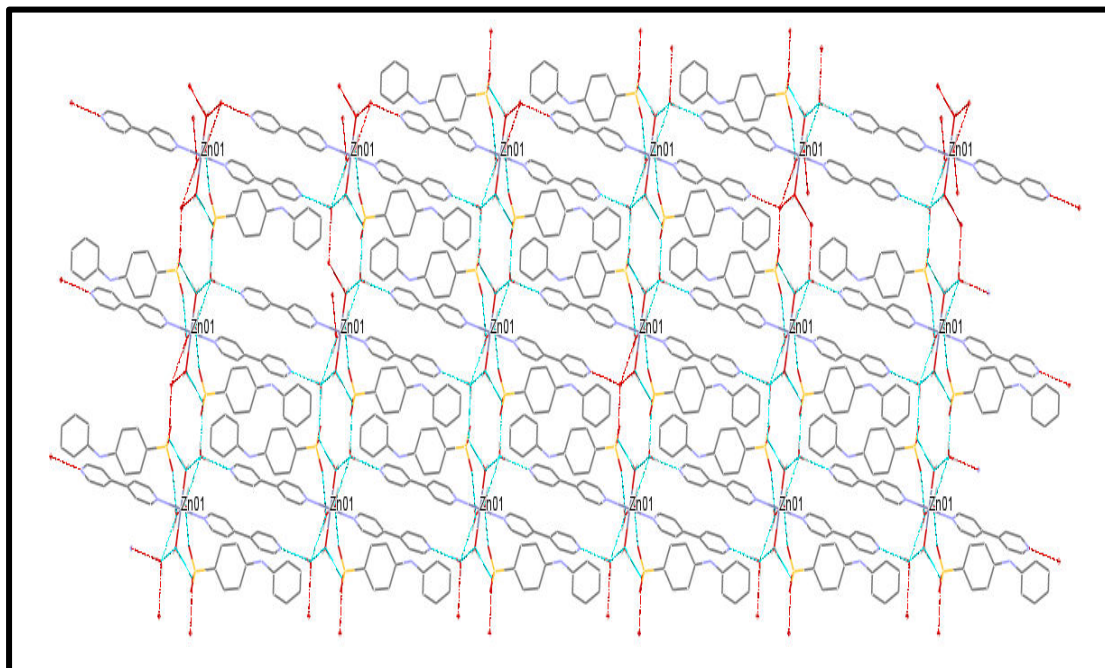


Figure (V. III. 13) : Vue en perspective du réseau tridimensionnel du composé

Du point de vue supramoléculaire, les deux structures peuvent être décrites comme des couches de complexes parallèles au plan (ab), connectées entre elles *via* les liaisons hydrogène intermoléculaires Ow-H...O, en plus d'autres interactions du type C-H... π intermoléculaires, figure (V. III. 14).

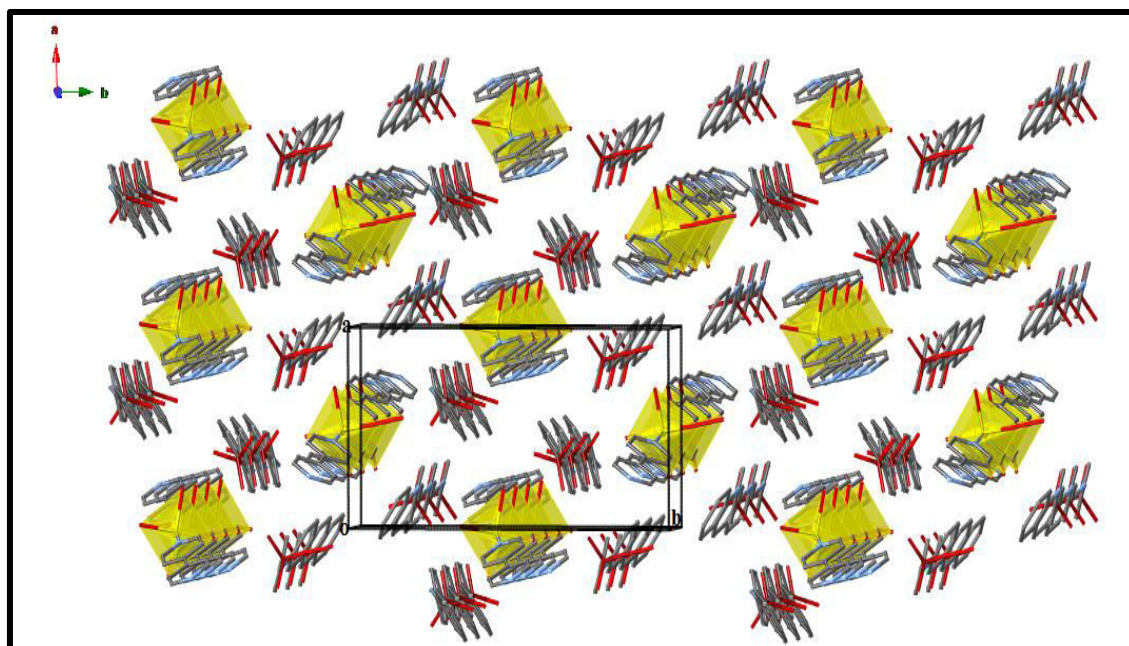


Figure (V. III. 14) : Vue en perspective de la structure

Enfin, compte tenu des écarts standards, la plus courte distance intermoléculaire se trouve entre l'atome de zinc et l'atome de soufre de l'anion SO_3 est de l'ordre de 4,92 Å, tout comme la plus petite distance entre deux atomes de soufre de deux anions SO_3 est de 8,28 Å. Alors que, la plus petite distance entre deux centres métalliques Zn-Zn est de 9,10 Å, figure (V. III. 15).

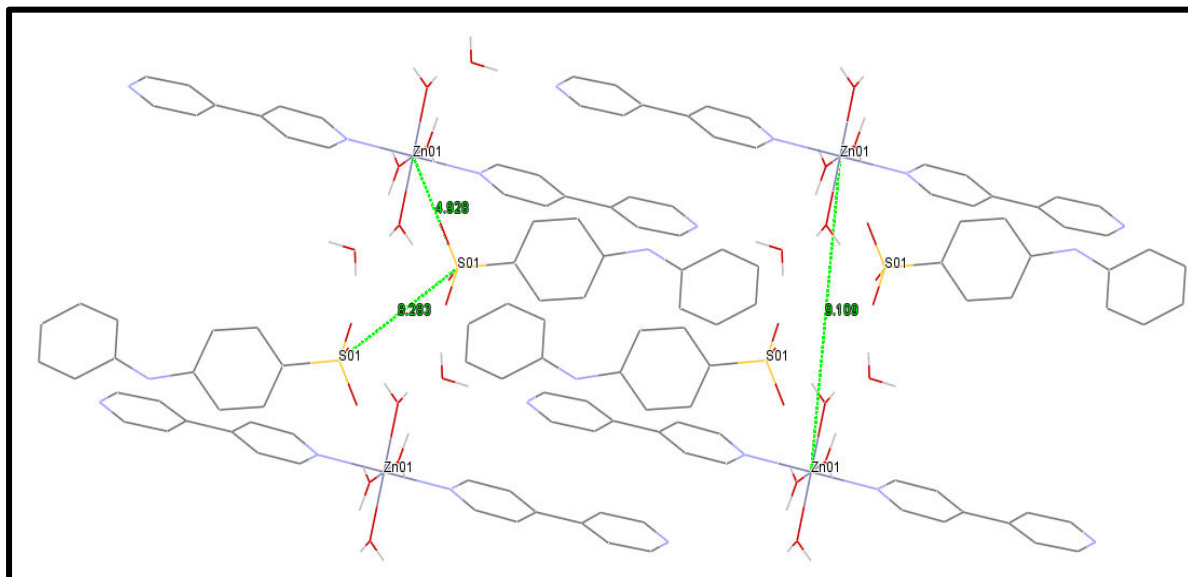


Figure (V. III. 15) : Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure

Cette distance reste trop élevée pour avoir des interactions magnétiques intermoléculaires entre métal. Par conséquent, l'interaction d'échange est trop faible pour observer un ordre magnétique. Cependant, l'architecture de ce composé est très intéressante.

V. III. 5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons conçu, synthétisé et décrit un nouveau matériau à base d'un cation centro-symétrique $[\text{Zn} (4, 4'-\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ joignant un anion $(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})^-$ et une molécule d'eau de solvatation par l'intermédiaire des liaisons hydrogène. L'association de ces entités au sein d'un même édifice a permis d'accéder à un composé hybride. Ce dernier, confirme la contribution du ligand diphenyl-amin-4 sulfonate à co-cristalliser avec le complexe [tetra aqua bis (4,4'-bipyridine) Zinc(II)]. Toutes ces composantes ont une tendance à former des feuillets maintenus ensemble par de fortes interactions intermoléculaires. En outre, bien que les calculs aient montré l'existence d'interactions spécifiques stabilisantes entre les différents groupements, cela n'empêche pas d'avoir des interactions intermoléculaires fortes qui jouent un rôle majeur dans l'organisation 2D.

Cette structure formée par des couches de métaux de transition en coordination octaédrique à sous-réseau inorganique donne naissance à un polymère de coordination qui s'étend à l'infini en deux dimensions par l'enchaînement de cylindres $\{\text{Zn}(\text{bpy})_2\}$ - H_2O -diphénylamine sulfonate- H_2O - $\{\text{Zn}(\text{bpy})_2\}$ - diphénylamine sulfonate, qui génère la formation d'un réseau bidimensionnel dans lequel les couches des cations présentent un arrangement synclinal enclavées par deux couches d'anions qui s'étalent parallèlement au plan (ac). Également, nous avons pu voir le rôle majeur de la seule molécule d'eau de solvation dans la structure moléculaire. Cette molécule est primordiale dans la cohésion du réseau cristallin. En effet, la structure présente des caractéristiques structurales intéressantes conséquences de la disposition des différentes entités dans le cristal. La caractéristique la plus essentielle est l'assemblage délimitant des tunnels à aspect ondulé qui se propagent le long de l'axe a situés à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe b. En conclusion, cette structure montre que cette approche permet d'obtenir des matériaux poreux avec des pores de forme et de tailles différentes. L'ensemble de ces résultats suggèrent qu'il est possible de concevoir d'autres composés semblables qui favorisent une cristallisation analogue.

CHAPITRE (VI)

Synthèse et étude structurale du

***poly [diaqua (μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3 O, O':O''$)
(2-carboxyacetato- κO) di- μ -chlorido-dicobalt(II)]***

I. Introduction

Les matériaux qui résultent de la jonction des ions métalliques et de molécule d'acide malonique à structures étendues sont intéressants en raison de leurs applications potentielles dans le magnétisme moléculaire [134-137]. L'examen de la Cambridge Structural Database [138] a révélé un certain nombre de structures de polymères de coordination contenant l'ion cobalt (II) et le fragment malonate dans différents modes de coordination. Bien que le mode de coordination le plus typique de ligand malonate de structure polymère semble être un mode de 3-pontage de l'acide entièrement déprotoné impliquant l'ensemble des quatre atomes d'oxygène (habituellement deux d'entre eux formant un anneau chélatant avec un atome Co^{II}) [139-146]. Ce dernier, montre deux modes de coordination de pontage et de chélation. Il existe aussi des cas de modes de coordination moins communs dans les structures des polymères tels que le mode 2 de pontage du ligand entièrement déprotoné reliant deux atomes de métal [147-149]. Un état mono-déprotoné de l'acide malonique est beaucoup moins fréquent. Cependant, il existe quelques exemples de composés de coordination non-polymères [150-153]. Dans tous ces composés, l'ion cobalt possède l'état d'oxydation (+II) avec une coordination octaédrique. Dans ce travail de thèse, l'utilisation du ligand malonate nous a permis d'isoler un modèle di-nucléaire avec un réseau rigide qui maintient son intégrité structurale et dont la détermination structurale présente un intérêt considérable pour étudier sa structure et sa capacité à former une architecture poreuse via des interactions faibles. Dans ce chapitre, nous reporterons l'étude constitutionnelle détaillée de cette structure inédite à caractère bidimensionnel très marqué. Il s'agit du *poly [diaqua*(μ -2-carboxyacetato- κ^3 O,O':O'')(2-carboxyacetato- κ O)di- μ -chlorido di-cobalt(II)] qui contient à la fois des fonctions de pontage et de chélates avec l'acide malonique. Ce dernier, a fait l'objet d'un article dans le journal Acta Cryst Section E. L'isolement de ce composé nous a donné la volonté pour reprendre les mêmes synthèses avec les métaux transitionnels divalents. Cependant, leurs structures présentaient dans la plus part des cas des macles. Dans d'autres, les réactions d'assemblage produisent des solides pauvrement cristallins, ce qui a empêché leurs caractérisations par diffraction des rayons X. Les cristaux adéquats n'ont pu être obtenus malgré de nombreux essais de synthèse et de recristallisation.

VI. 2. Synthèse

Le polymère de coordination bimétallique $[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2 \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ a été préparé selon le même protocole que les composés précédents. À partir d'un mélange de 0.104g (1 mmol) d'acide malonique préalablement dissous dans 15 ml de propanol et de 0.238 g (1 mmol) de chlorure de cobalt hexahydraté dissous dans 15 ml d'eau distillée. Le mélange ainsi obtenu a été chauffé et maintenu sous agitation pendant deux heures puis filtré. Après deux semaines d'évaporation lente du solvant sous air ambiant, des cristaux violets sous forme de block avec des faces bien définies ont été recueillis avec un rendement de 36%. Ces derniers, sont lavés avec le propanol puis séchés à l'air. Notant que, la couleur violette de ces cristaux est en accord avec la présence de lion Co(II) en coordination. L'étude structurale faite au paragraphe qui suit a été réalisée grâce à ces monocristaux appropriés pour une analyse par diffraction des rayons X.

VI. 3. Analyse de diffraction des rayons X

Le composé cristallise dans le groupe d'espace P_{bca} du système orthorhombique en conséquence des paramètres de maille : $a = 7.568 \text{ \AA}$, $b = 8.879 \text{ \AA}$ et $c = 19.168 \text{ \AA}$ avec un volume de $2215,168 (15) \text{ \AA}^3$. La maille étant induite d'une étude préliminaire menée sur un monocristal préalablement choisi de couleur violette et de dimensions approximatives $0.20 \times 0.14 \times 0.07 \text{ mm}^3$. De même, la collection des données menée sur le même cristal a été réalisée à température ambiante avec les mêmes critères et dans les mêmes conditions. Également, une correction d'absorption semi empirique, multi-scan a été effectuée au cours de l'enregistrement afin d'améliorer la qualité des données, suite à la valeur du facteur d'absorption de 3.04 mm^{-1} . Finalement, les données recueillis ont été intégrées aussi à l'aide du logiciel APEX II. Les méthodes directes et les cartes de Fourier différence ont permis de localiser le modèle final qui correspond bien à une demi-molécule. La majorité des atomes se trouvent sur les positions générales. Tous les atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène (O-H) ont été localisés sur les positions générales en tenant compte des premiers résidus d'une carte Fourier différence. Au cours de l'affinement, leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotropes tel que $U_{\text{iso}} = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$, O étant l'atome parent auquel est lié l'atome d'hydrogène. Les autres atomes d'hydrogène ont été placés géométriquement [$\text{C-H} = 0.97 \text{ \AA}$], leurs facteurs d'agitation thermique ont été définis comme isotropes tel que $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{Atome parent})$. L'affinement final portant sur toutes les coordonnées atomiques et leurs facteurs d'agitation thermique

anisotropes pour les atomes non hydrogène et isotropes pour tous les atomes d'hydrogène ont stabilisés les coefficients de reliabilité à 4,62 % et 11,54 % avec une estimée de la variance de 1.04, ce qui est très significatif de la validité du modèle. Une synthèse de Fourier différence en fin d'affinement ne révèle aucun pic de densité supérieur à $\Delta\rho_{\min}$ et $\Delta\rho_{\max}$ (\AA^{-3}) de -1.00 et 1.05, respectivement. Enfin, un bref état des préférences d'un « check cif » soulève toute incertitude du travail. Les conditions d'enregistrement, les données cristallographiques et les résultats d'affinement sont rassemblées dans le tableau (VI. 1), ci-dessous. Tandis que, les positions atomiques avec leurs écarts types ainsi que les facteurs d'agitation thermique équivalents, les valeurs des distances interatomiques, celles des angles de lien et la géométrie des liaisons hydrogène sont consignées dans les tableaux de l'annexe (IV).

Tableau (VI. 1) : Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et résultats d'affinement du poly[diacua(μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3 O, O':O''$)(2-carboxyacetato- κO)di- μ -chlorido dicobalt(II)]

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule	[Co ₂ (C ₃ H ₃ O ₄) ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₂] _n
Masse moléculaire (g/mol)	430.90
Système cristallin	Orthorhombique
Groupe d'espace (N°)	P_{bca} (61)
Paramètres de maille (Å)	a = 7.568 (5), b = 8.879 (5) et c = 19.168 (5)
Volume (Å ³)	1288.0(12)
Z	4
d _c	2.222
F(000)	856
<i>Conditions d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Kappa CCD
Réflexions mesurées	6888
Réflexions indépendantes	1875
Réflexions I > 2σ(I)	1400
Radiation utilisée (Å)	Mo, Kα = 0.71073
Θ _{min} - Θ _{max} (°)	3.4 – 30.0
h, k, l	hmin, max -10 10 kmin, max -12 12 lmin, max -24 26
Facteur d'absorption μ (mm ⁻¹)	3.04
Température (K)	296
<i>Résultats d'affinement</i>	
Nombre de paramètres	91
R ₁ (all data), wR ₂ (all data) (%)	7.9, 15.3
R ₁ (obs data) (%)	4.6
wR ₂ (obs data) (%)	11.6
S (GooF)	1.05
Δρ _{min} , Δρ _{max} [e/Å ³]	-1.00, 1.05

VI. 4. Etude structurale

Les données de diffraction des rayons X sur un monocristal bien choisi montre que ce dernier cristallise dans le groupe d'espace $Pbca$ du système orthorhombique. L'ensemble des données cristallographiques est reporté dans le tableau (VI. 1), ci-dessus. Le modèle cohérent à l'unité asymétrique obtenu par les méthodes directes et les cartes de Fourier différence correspond à la moitié du complexe. Ce dernier, consiste en un atome de cobalt, un ligand d'acide malonique déprotonés (HMal^- , nom systématique : 2-carboxyacetate), un atome d'oxygène d'un deuxième ligand (HMal^-), une molécule d'eau de coordination et un ion chlorure. En appliquant le centre de symétrie du groupe d'espace, l'unité asymétrique permet de générer un polymère de coordination de formule $[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. Il s'agit du *poly [diaqua(μ -2-carboxyacetato- κ^3 O,O':O'')(2-carboxyacetato- κ O)di- μ -chlorido-dicobalt(II)]* dont une vue en perspective de son unité moléculaire est représentée à la figure (VI. 1).

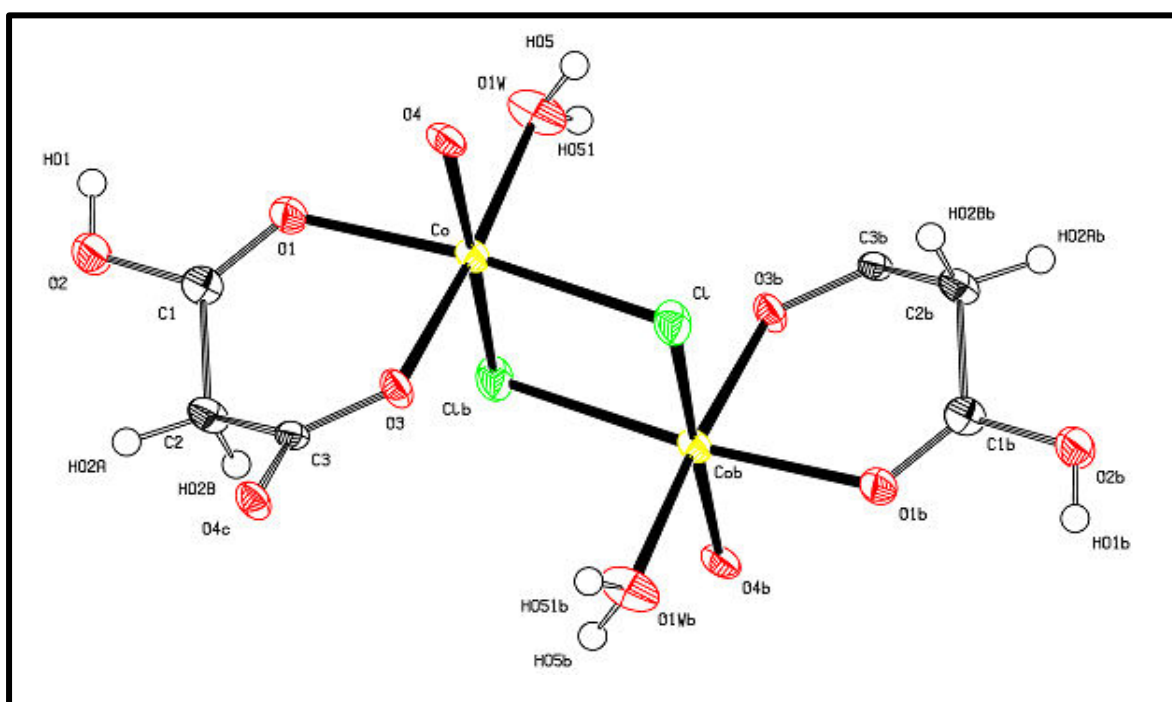


Figure (VI. 1) : Vue en perspective de l'unité moléculaire du polymère de coordination

À première approximation, l'unité moléculaire doit être rattachée au type de conformation *Transoïde*. Il ne semble pas que l'encombrement stérique dans une molécule si simple soit le paramètre à invoquer pour expliquer l'orientation des molécules de l'acide malonique, puisque cette conformation provient selon toute vraisemblance de la coordination des ions de cobalt avec les atomes d'oxygène du ligand où, l'unité

moléculaire est composée de deux ions de cobalt reliés par deux ponts formés par les deux atomes de chlore (Cl et Clb) pour construire une entité di-nucléaire. Dans laquelle, les deux ions cobalts ne sont pas différents du point de vue coordination. Ces derniers, sont hexacoordinés selon une géométrie octaédrique déformée dans laquelle, chaque ion est chélaté par un anion (HMal⁻) *via* les atomes d'oxygène O1 et O3 et se trouve coordonné par l'atome d'oxygène O4 du carboxylate de l'anion hydrogenomalonate (HMal⁻) en plus d'une molécule d'eau *via* l'atome d'oxygène O1w. La sphère de coordination est complétée par les deux anions chlorure cités, ci-dessus, avec les distances Co - Cl de 2,062 Å et Co - Clb de 2,117 Å. Ces derniers, pontent les deux atomes de cobalt formant ainsi un noyau centrosymétrique (Co₂Cl₂) se pénétrant en position équatoriales. Les deux autres positions équatoriales étant retenues par l'atome O4 du carboxylate de l'anion hydrogenomalonate (HMal⁻) ponteur et un atome d'O1 de l'ion HMal⁻ chélateur. Cependant, l'atome d'O1w de la molécule d'eau et l'atome d'O3 de l'anion HMal⁻ chélateur occupent les positions apicales, figure (VI. 1). Pour bien visualiser l'organisation, un fragment du polymère de coordination est donné à la figure (VI. 2).

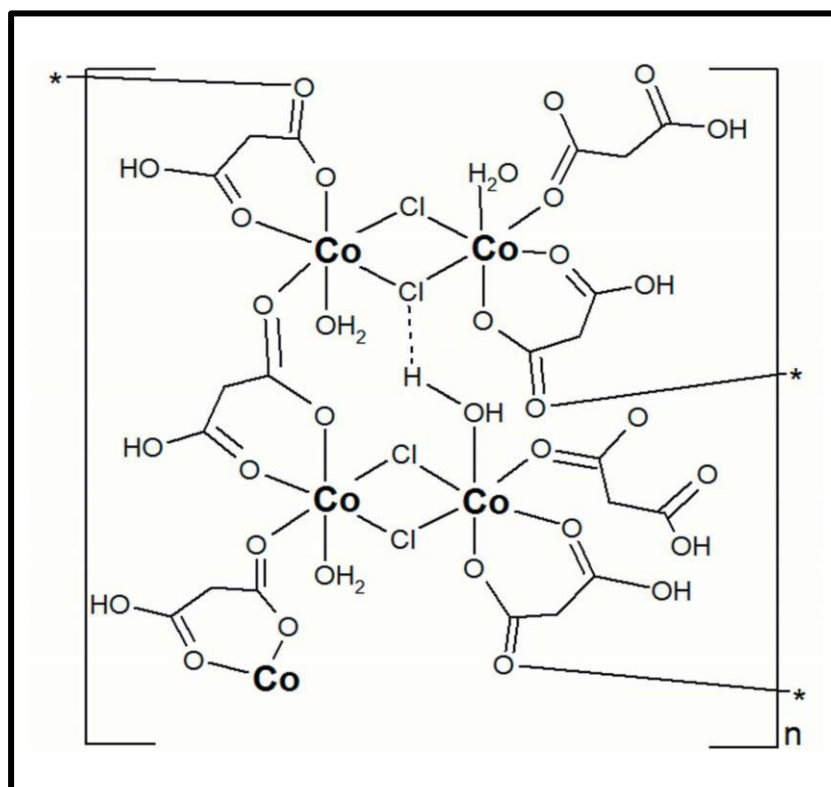


Figure (VI. 2) : Vue d'un fragment du polymère de coordination

L'examen des distances intramoléculaires montre que, les longueurs de liaison Co-O_{malonate} correspondantes allant de 2,051 Å à 2,165 Å sont similaires à d'autres dans les structures comportant le même ligand dans le mode de coordination chélate-pontant [154]. Tandis que, la liaison Co-O_w présente une longueur de 2.046 Å. Les liaisons C-O dans le groupe carboxylique diffèrent significativement, elles sont de 1.225 Å et de 1.306 Å. Alors que, celles dans le groupe carboxylate de 1.258 Å et de 1.267 Å sont plus ou moins les mêmes, ce qui est typique pour ce groupe fonctionnel [155, 156]. Le fragment monomère peut donc être décrit comme étant un composé de motif à un noyau centro-symétrique (Co₂Cl₂) où les deux ions de Co(II) possèdent un environnement octaédrique déformé avec une coordination (CoCl₂O₄) caractérisé par une distance de 3,465 Å entre les deux centres métalliques. Étant donné l'absence totale de contrainte dans l'affinement, il était intéressant de relever les paramètres géométriques obtenus pour la molécule de di-carboxylate bidentate. Ces valeurs ne présentent aucune particularité. Les valeurs des liaisons et des angles de lien présentent des distributions normales autour des valeurs moyennes. Ces dernières, sont cohérentes avec les longueurs de liaison attendues. Cependant, l'écart entre les longueurs de liaison C-O au sein d'une même fonction carboxylate est en accord avec la connexion des atomes d'oxygène à un seul ou à deux cations. Toutes ces valeurs sont consignées dans le tableau (S3) de l'Annexe (VI). Quelques-unes sont représentées sur la figure (VI. 3).

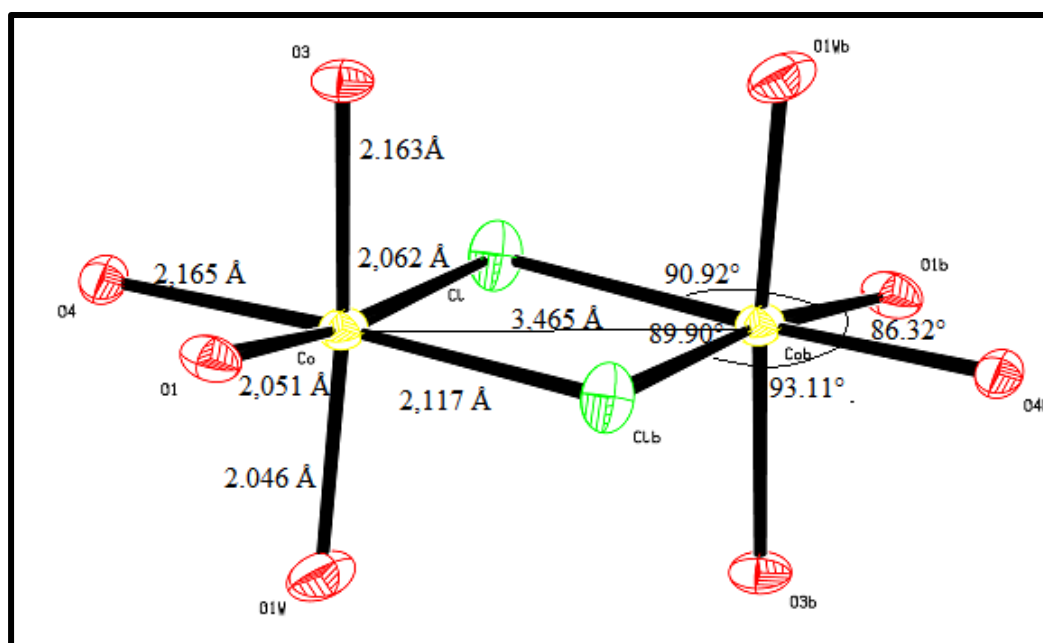


Figure (VI. 3) : Angles et distances dans la sphère de coordination des ions métalliques dans le composé

Au niveau du réseau cristallin, le polymère de coordination est caractérisé par un enfillement ordonné d'entité $[Co_2(C_3H_3O_4)_2Cl_2(H_2O)_2]$ le long de l'axe *a* dans lequel, l'association spontanée entre les entités moléculaires abouti à un réseau en couches situées à 0 et à $\frac{1}{2}$ de l'axe *c*, délimitant des tunnels à aspect ondulé qui se propagent le long de l'axe *a* et situés à $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de l'axe *c*, formant ainsi un système bidimensionnel (2D), figure (VI. 4).

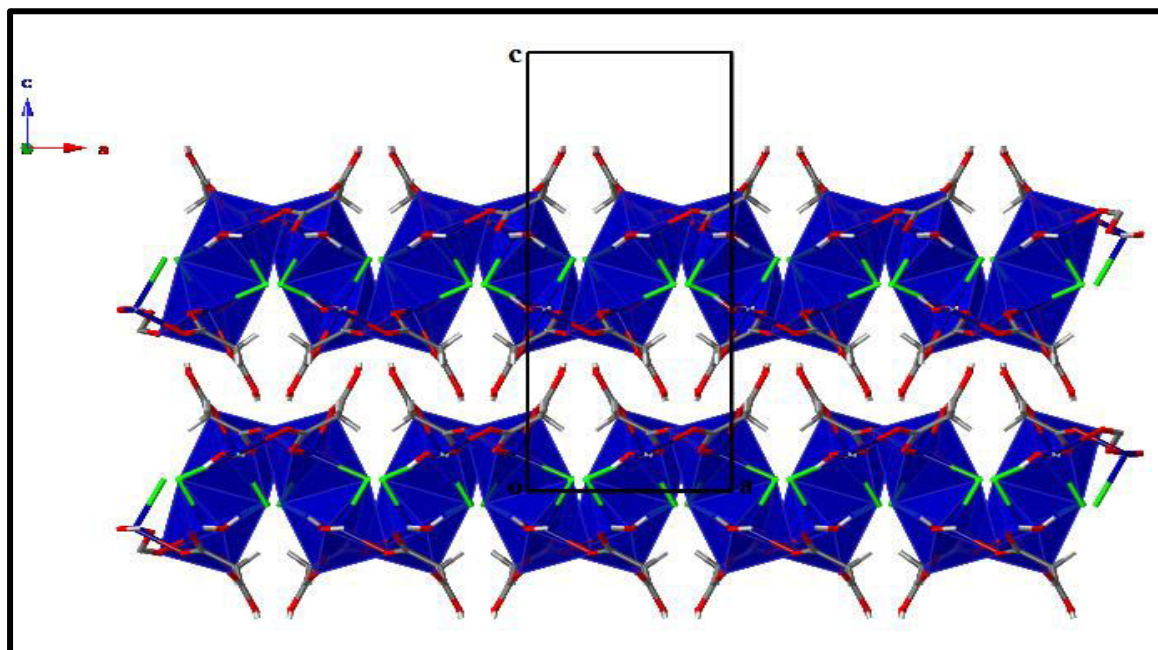


Figure (VI. 4) : Projection de la structure sur le plan (*ac*)

En fait, les couches adjacentes sont reliées entre elles par l'intermédiaire des liaisons hydrogène de type $O-H \cdots O=C$ impliquant l'acide carboxylique et les groupes carbonyles des ligands $HMal^-$ en plus d'un réseau très complexe d'interactions de type Van der Waals entre les différents atomes d'hydrogène qui contribue à la cohésion des entités. Les différentes interactions ne peuvent être représentées mais, leurs valeurs sont consignées dans les tableaux (S5) et (S6) en Annexe (IV). Cependant, la projection de la structure sur le plan (*ac*) représentée sur la figure (VI. 5) ci-dessous, permet de s'en rendre compte.

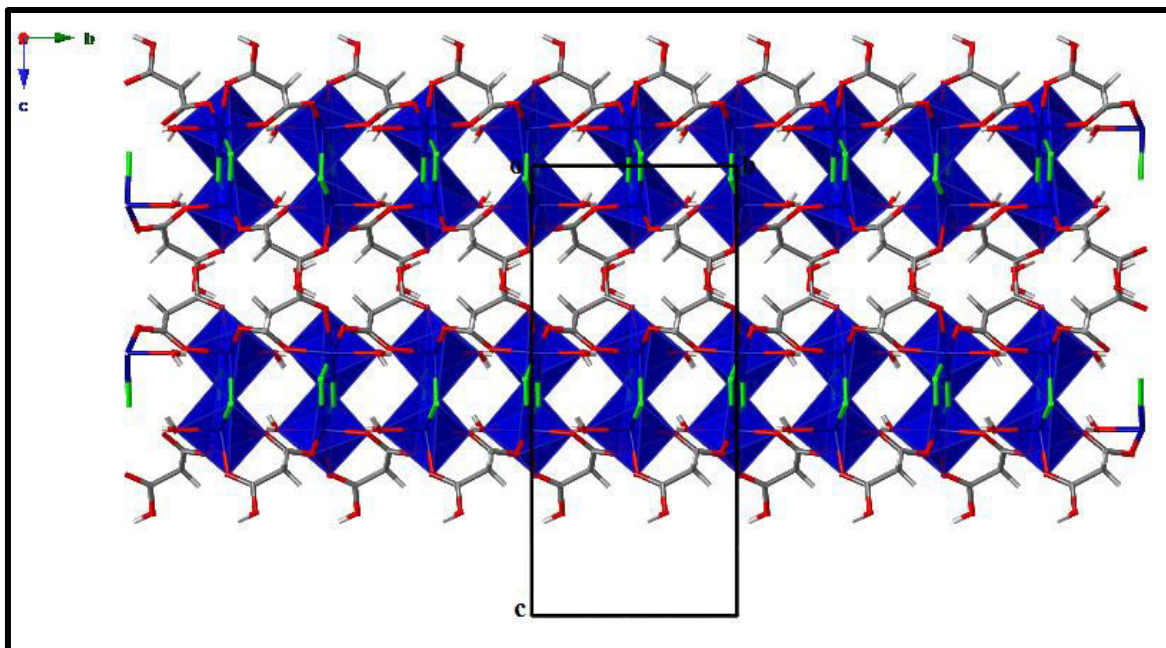


Figure (VI. 5) : Projection de la structure sur le plan (ac)

Du point de vue supramoléculaire, la répartition des unités di-nucléaires à l'intérieur d'une seule couche suit en forme un modèle d'échecs de sorte que, chaque nœud de coordination di-nucléaire est relié à l'autre par quatre ligands de pontage HMa^- . La projection d'une seule couche sur le plan (ab) présentée à la figure (VI. 6) montre la forme du modèle.

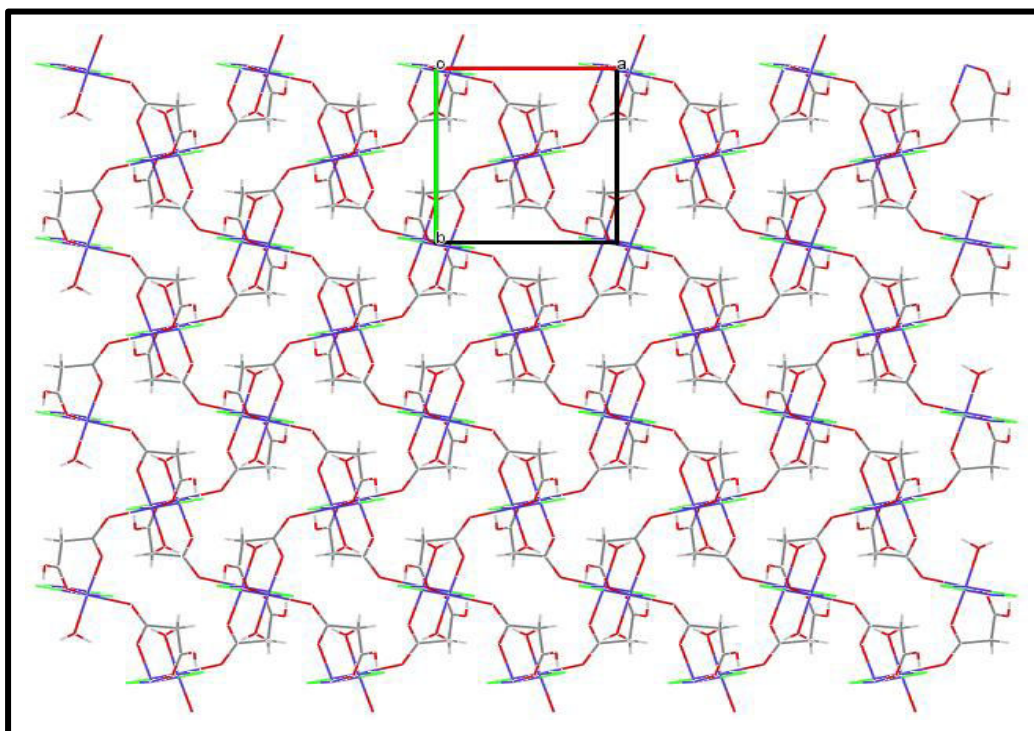


Figure (VI. 6) : Projection d'une seule couche de la structure sur le plan (ab)

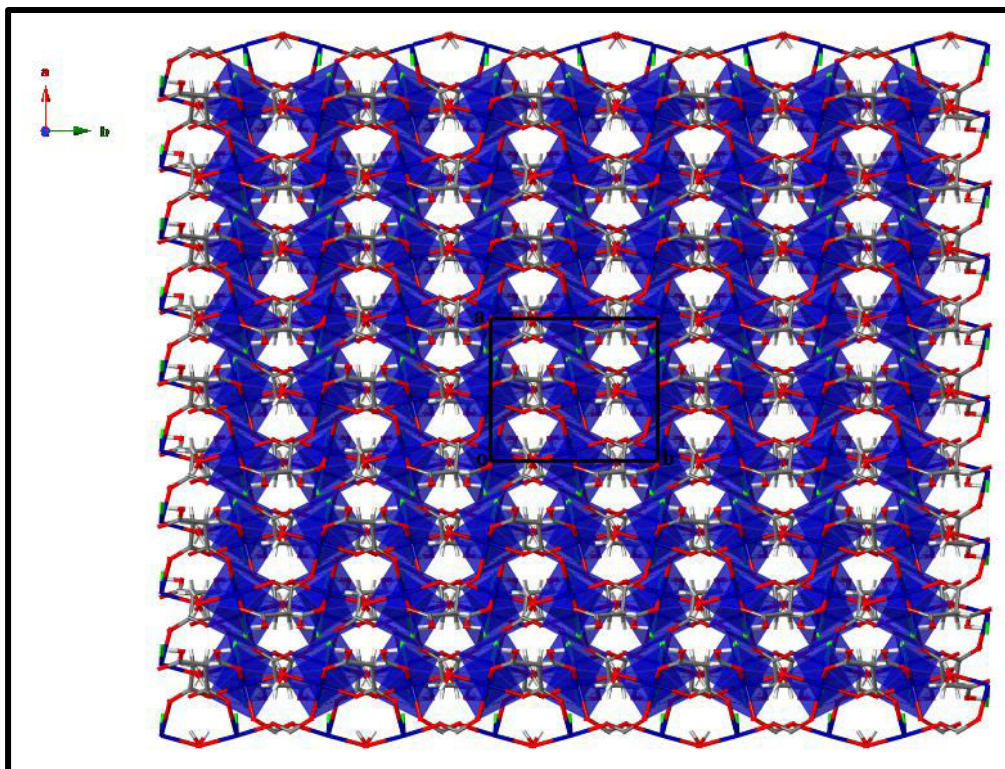


Figure (VI. 7) : Projection d'une seule couche de la structure sur le plan (ab)

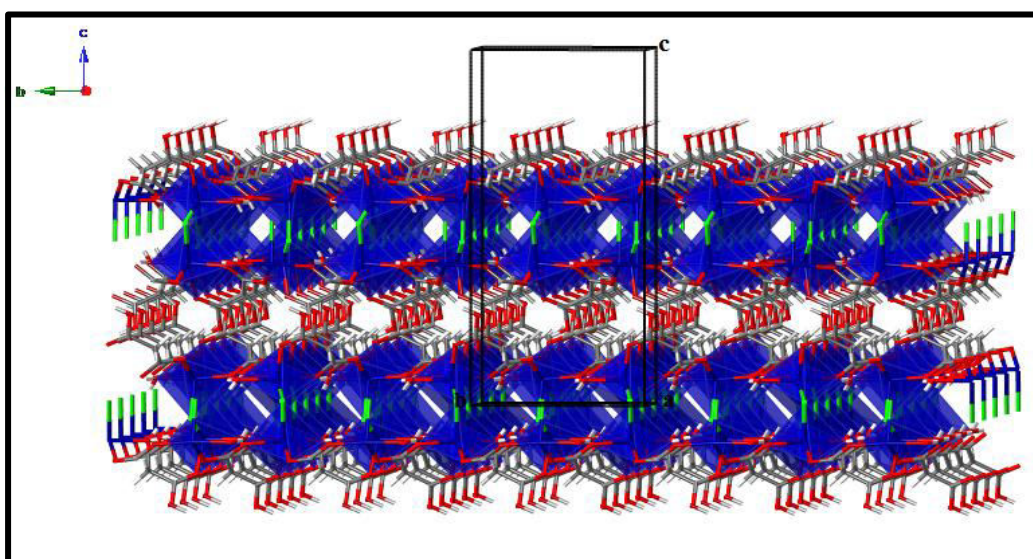


Figure (VI. 8) : Vue en perspective de deux couches de la structure

Tandis que, la projection d'une demi-couche sur le plan (ab) représentée à la figure (VI. 9) montre l'enchaînement des noyaux bi-nucléaires (Co_2Cl_2) le long de l'axe b par l'intermédiaire des anions HMA^- dans lequel, les noyaux sont reliés par l'intermédiaire les liaisons intra-couches de type $\text{O-Hw}\dots\text{Cl}$ et de type $\text{O-Hw}\dots\text{O}$.

En effet, chaque couche est formée par une double chaîne située à $\frac{1}{2}$ de l'axe a et qui se propagent le long de l'axe b. De même, la distribution des différentes interactions ne peut être représentée. Cependant, toutes ces interactions sont reportées dans les tableaux (S8) et (S9), en Annexe (IV).

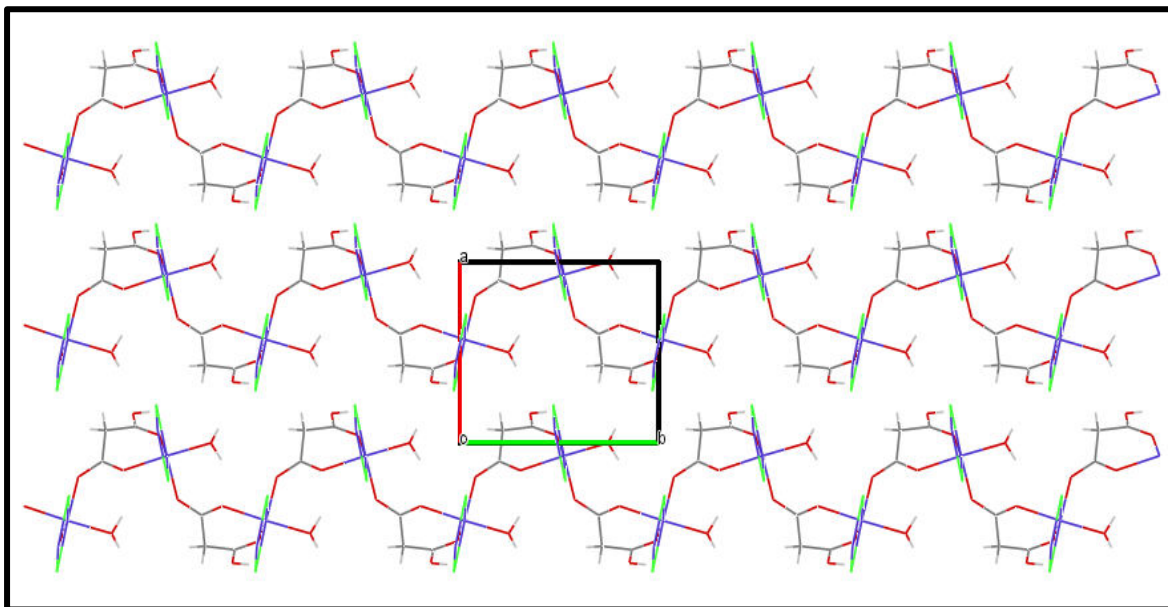


Figure (VI. 9) : Projection d'une seule couche sur le plan (ab)

En fin, il semble intéressant de rappeler que la structure globale de ce complexe binucléaire est du type polymère de coordination bidimensionnelle (CoCl_2O_4) dans laquelle, le pont moléculaire est suffisamment grand, la distance inter-lamellaire Co-Co de 3.465 Å empêche ainsi toutes interactions magnétiques entre deux centres métalliques successifs, figure (VI. 10) ci-dessous. Par conséquent, l'interaction d'échange est trop faible pour observer un ordre magnétique. Cependant, l'architecture de ce composé est très intéressante du point de vue construction structurale.

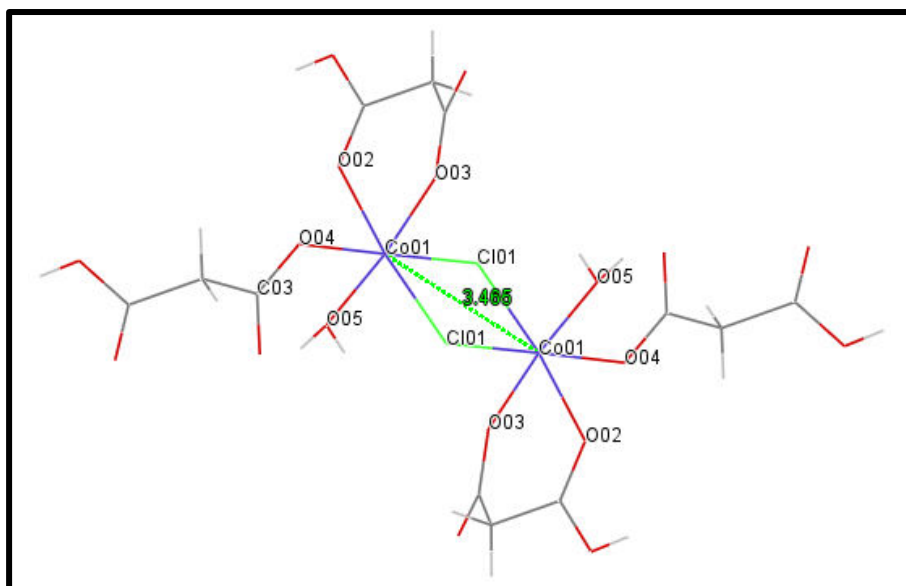


Figure (VI. 10) : Distance entre deux centres métalliques observée dans la structure

VI. 5. Conclusion

L'étude du composé bi-nucléaire présentée dans ce chapitre a apporté un résultat inattendu dans la mesure où l'anion hydrogenomalonate (HMal^-) présente deux types de coordination dans le complexe. Pour conclure, nous rappelons que nous avons mis en évidence un composé bi-nucléaire de type « polymère de coordination » de structure originale dans le système (métal de transition 3d - acide malonique). La construction de ce composé présente des caractéristiques structurales intéressantes, conséquences de la disposition des ions HMal^- dans le cristal conduisant à la formation de fortes interactions qui confèrent à la structure une bonne cohésion cristalline. Dans laquelle, les atomes de chlore et d'oxygène jouent un rôle prépondérant dans la distribution des différentes interactions dans le réseau cristallin, par la suite d'une conformation préférentielle qui peut être adoptée par leurs doublés libres en assurant une bonne stabilité. En effet, la structure de ce composé présente un point particulièrement remarquable dans la disposition des entités dans le cristal. Celles-ci, se distribuent suivant une succession de couches en double chaîne parallèlement à l'axe a délimitant entre elles des canaux à aspect ondulé, le long de l'axe b. La condensation du réseau cristallin est régit essentiellement par l'accumulation de ces couches où, les contacts se font par les interactions intermoléculaires à courtes distances en plus des contacts de Van der Waals.

Conclusion générale

Conclusion générale

Étant donné que la conception rationnelle des matériaux hybrides organiques-inorganiques connaît actuellement un essor considérable, l'objectif de cette thèse était avant tout d'apporter une contribution au domaine de ces composés. Spécialement, ceux à base de métaux de transition et de mettre en lumière leurs propriétés cristallographiques. Ceci étant induit par le formidable potentiel de propriétés contrôlées associées à cette catégorie. Dans ce contexte, il faut rappeler que beaucoup de structures d'hybrides à base de métaux de transition ont été élucidées. On compte un énorme nombre de structures répertoriées dans les revues bibliographiques et beaucoup de travaux sur les propriétés magnétiques ont été effectués notamment, pour les composés de métaux divalents tels que Cu(II), Ni(II) et Co(II). Dans ce cadre, nous avons élaborés de nouveaux composés par les deux voies de synthèse solvo et hydrothermale. Les structures ainsi obtenues ont été caractérisées à partir des données de diffraction des rayons X sur monocristal. Cependant, l'objectif d'établir le lien entre structure et propriétés n'a pu être réalisé. Les quantités des composés obtenues étaient insuffisantes. Augmenter le rendement était obligatoire. Malheureusement, ceci n'a pas été possible. Nous nous sommes parvenu à les obtenir sous forme de traces dans certains cas, malgré de nombreux essais. Dans d'autres, leurs structures n'ont pu être résolues à cause de la présence du problème de désordre ou bien à cause de leur mauvaise cristallinité. Les cristaux de bonne cristallinité n'ont pu être obtenus, malgré de nombreux essais de synthèse et de recristallisation. En effet, dans le premier chapitre, nous avons présenté la technique de diffraction des rayons X qui a été utilisé.

Dans un deuxième chapitre, une revue bibliographique sur les composés hybrides a été établie. Celle-ci, couvre la littérature sur la chimie des matériaux puis la chimie supramoléculaire et ses concepts de base.

Dans les chapitres qui suivent sont présentés les résultats expérimentaux obtenus.

Le troisième chapitre concerne l'étude structurale du composé hybride le *N, N-diéthylbenzene-1,4-diaminium dinitrate* qui cristallise dans le système orthorhombique avec une maille pseudo géante. C'est un composé hybride caractérisé par un modèle structural ionique de type ABCBC....

Le quatrième chapitre présente l'étude structurale d'un nouveau composé à base de nickel. Il s'agit du *bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)*.

Cette nouvelle structure nous a servie de base à l'interprétation d'un certain nombre de propriétés géométriques caractéristiques.

Le cinquième chapitre rassemble quatre composés à base du ligand donneur 4, 4'-bpy et de métaux de transition. Ce sont des composés définis par des structures en feuillets. Il a été clairement établi que les composés au cuivre sont iso-structuraux, caractérisés par un mode de coordination octaédrique (CuN_2O_4). Dans les deux autres composés orthorhombique et monoclinique à base de Co et de Zn respectivement, les centres métalliques se trouvent dans des coordinations octaédriques (ZnN_2O_4) et (CoN_2O_4), respectivement. Les structures cristallographiques ainsi déterminées ont permis de préciser l'inexistence du comportement magnétique.

Une autre étude intéressante incluse dans le dernier chapitre concerne l'étude structurale du polymère de coordination bimétallique le poly [diaqua (μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3\text{O}$, O' : O'') (2-carboxyacetato- κO) di- μ -chlorido dicobalt(II)]. Elle montre que l'obtention d'un tel composé dans les conditions douces est possible. Cette dernière, présente sa structure qui cristallise dans le groupe d'espace Pbc_a du système orthorhombique selon une géométrie octaédrique déformée de coordination (CoCl_2O_4). La caractéristique essentielle s'aperçoit dans la sphère de coordination complétée par deux ions Cl^- qui pontent les deux atomes de Co formant ainsi des noyaux (Co_2Cl_2) centrosymétriques. Dans le réseau cristallin, les deux octaèdres ainsi formés sont associés par l'intermédiaire des ligands dicarboxylates.

Pour récapituler, dans cette thèse sept structures sont présentées, dont cinq sont inédites et deux éditées par Douglas Hagrman.

Les conclusions apportées par ce travail laissent penser que cette démarche doit être poursuivie par d'autres études complémentaires. Les mesures magnétiques pourraient sans doute être effectuées puis complétées par une analyse plus fine comme par exemple la modélisation des courbes de susceptibilité en fonction de la température pour accéder aux interactions d'échange. De même, dans le cas du polymère de coordination binucléaire à structure poreuse, il serait intéressant de compléter l'étude par des mesures des isothermes d'adsorption de gaz et d'observation par microscopie électronique en transmission. Par suite, un certain nombre de perspectives découlent de ces différents résultats dans l'optique de la recherche de nouveaux composés hybrides. Il a été envisagé d'utiliser d'autres composantes organiques comme les acides poly-carboxyliques vue leur capacité de former de carboxylates métalliques polynucléaires dans le domaine des polymères de coordination.

Références

Références

- [1] **L. White**, “*The Science of Culture: A Study of Man and Civilization*”, Grove Press, New York (1949).
- [2] **G. Lenski**, “*Power and Privilege: A Theory of Social Stratification*”, Mc. Graw-Hill, New York (1984).
- [3] **J. Chahine**, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2011).
- [4] **D. Beaudoin**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2014).
- [5] **M-E. Lacatus**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2012).
- [6] **N. Benbelkacem**, Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-ouzou (2010).
- [7] **W. Kanda, M. Nakamura, H. Okawa and S.Kida Bull**, *Chem. Soc, Jpn* 55, p 471 (1982).
- [8] **S. O. Pember, J. J. Villafranca and S. J. Benkovic**, *Biochemistry journal*, 25, p 6611 (1986).
- [9] **Y. Bouaoud, G. Smith, H. Merazig and Z. Setifi**, *Acta Cryst*, E70, o1191–o1192 (2014).
- [10] **Y. Bouaoud, Z. Setifi, A. Buvailo, V. A. Potaskalov, H. Merazig and G. Denes**, *Acta. Cryst*, E72, p 21-24 (2016).
- [11] **R. BOURZAMI**, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2014).
- [12] **M. Pagliaro**, “*Nano-Age: How Nanotechnology Changes Our Future*”, Wiley VCH Weinheim (2010).
- [13] **D. Beaudoin**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2014).
- [14] **C. Sanchez**, “*Matériaux hybrides*”, Leçon Inaugurale, Jussieu (1994).
- [15] **C. Sanchez**, “*Functional Hybrid Materials*”, Ed P. Gomez Romero, Wiley Interscience (2003).
- [16] **C. Sanchez and F. Ribot**, *New J. Chem*, 18, p 1007 (1994).
- [17] : **K. Alomar**, Thèse de Doctorat, Université Angers (2012).
- [18] **A. N. Shipway, E. Kats and I. Willner**, *Chem. Phys*, 1, p 18-52 (2000).
- [19] **M. C. Daniel and D. Astrue**, *Chem. Rev*, 104, p 293-346 (2004).
- [20] **C. Sanchez and F. Ribot**, *New J. Chem*, 18, p 35-1007 (1994).
- [21] **Liu X. M, Mu X. Y, Xia, H, Ye. L. Gao, W. Wang, H. Y. Mu and Y. Eur**, *J. Inorg. Chem*, p 4317 (2006).
- [22] **A. J. M. Miller, J. L. Dempsey and J. C. Peters**, *Inorg. Chem*, 46, p7244 (2007).

- [23] **Hu, T.-L, Zou, R.-Q, Li, J. –R, Bu, X. H**, *Dalton Trans*, p 1302 (2008).
- [24] **P. Judeinstein, C. Sanchez**, *J. Mat. Chem*, 6, p 511 (1996).
- [25] **H. R. Allcock**, *Adv. Mater*, 6, p 106 (1994).
- [26] **P. Gómez-Romero**, *Adv. Mater*, 13, p 36 (2001).
- [27] **J. W. Gibbs, H. A. Bumstead, W. R. Longley and R. G. Van Name**, “*The Collected Works of J. Willard Gibbs, Longmans, Green and Co*”, New York (1928).
- [28] “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, American Physical Society Meeting, California Institute of Technology, Pasadena (1959).
- [29] **D. Beaudoin**, Thèse de Doctorat, Université Montréal (2014)
- [30] **J. W. Steed, J. L. Atwood**, “*Supramolecular Chemistry*” 2nd Ed, Wiley, New-York (2009).
- [31] **G. R. Desiraju**, “*Crystal Engineering: A Textbook, World Scientific*”, London (2011).
- [32] **A. I. Kitaigorodskii**, “*Organic Chemical Crystallography*”, New-York (1961).
- [33] **M. C. Etter**, “*Acc. Chem. Res*”, 23, 120 (1990).
- [34] **A. I. Kitaigorodskii**, “*Molecular crystals and molecules*”, Academic Press, New York, (1973).
- [35] **N. Stephenson**, “*The Diamond Age or, A Young Lady's Illustrated Primer*”, Bantam Dell, New York (1995).
- [36] “*American Physical Society Meeting*”, California Institute of Technology, Pasadena (1959).
- [37] **H. Dodziuk**, “*Introduction to Supramolecular Chemistry*”, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, p363 (2002).
- [38] **C. J. Pedersen**, *J. Am. Chem. Soc*, 89, p7017-7036 (1967).
- [39] **D. J. Cram**, *Angew Chem, Int. Ed. Engl*, 27, p 1009-1020 (1988).
- [40] **J.-M. Lehn**, *Angew Chem, Int. Ed. Engl*, 27, p 89-112 (1988).
- [41] **J.-M. Lehn**, “*Leçon Inaugurale*” Collège de France, Paris (1980).
- [42] **J.-M. Lehn**, *Angew Chem, Int. Ed. Engl*, 27, p 89-112 (1988).
- [43] **Diem Ngan. TRAN**, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2008).
- [44] **C. Carpanese**, Thèse Ph. D. Université de Strasbourg, France (2002).
- [45] **D. N. TRAN**. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2008).
- [46] **M. Mayor**, PNR “*Matériaux fonctionnels supramoléculaires*” (2001).
- [47] **G. Fleury**, Thèse Ph.D, Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France.
- [48] **G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange**, *Acc. Chem. Res.* 38, p 217-225, (2005).

- [49] **K. T. Patrice**, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [50] **M-E. Lacatus**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2012).
- [51] **A. Duong**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2011).
- [52] **E. Deiters, V. Bulach, M. Wais Hosseini**, *New J. Chem*, 32(1), 99 (2008).
- [53] **O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, p 1962 (2005).
- [54] **M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi**, *Science*, p 295, 469 (2002).
- [55] **C. Klein, E. Graf, M. Wais Hosseini**, *New J. Chem*, 25(2), p 207 (2001).
- [56] **K. Biradha, Y. Hongo, M. Fujita**, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 39, p 3843 (2000).
- [57] **A. Duong**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2011).
- [58] **Y. Jean**, “*Les orbitales moléculaires dans les complexes*”, Editions de l'école polytechnique (2006).
- [59] **A. Duong**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2011).
- [60] **K. Biradha, M. Fujita**, *Dalton Trans*, 21, p 3805 (2000).
- [61] **D. Sun, N. Zhang, Q.-J. Xu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng**, “*A novel 3D silver(I) supramolecular framework assembled from hybrid ligands incorporating Ag - - - C interactions*”. *J. Organomet Chem.* 695, p 1598–1602 (2010).
- [62] **M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill**, “*Estimates of the Ab Initio Limit for $\pi - - \pi$ Interactions: The Benzene Dimer*”. *J. Am. Chem. Soc.* 124, p 10887- 10893 (2002).
- [63] **G. Fleury**, Thèse Ph.D. Université Louis Pasteur – Strasbourg I, France.
- [64] **M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein**, *Acta Cryst.* B46, p 256-262 (1990).
- [65] **E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, p1210-1250 (2003).
- [66] **J.C. Ma, A.D. Dougherty**, *Chem. Rev.*, 97, p 1303 –1324 (1997).
- [67] **M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill**, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10887- 10893 (2002).
- [68] **L.M. Klivansky, G. Koshkaryan, D. Cao, Y. Liu**, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, p 4185 – 4189 (2009).
- [69] **A. Hassan, C. D. Dinadayalane, J.S. Grabowski, J. Leszczynski**, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, p 20839-20856 (2013).
- [70] **G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati, K. Rissanen**, *Pure Appl. Chem.*, 85, 1711–1713 (2013).
- [71] **M. Brezgunova**, Thèse Ph.D. Université de Lorraine, France (2013).

- [72] **J. Hernandez-Trujillo, C. Matta**, *Struct Chem*, **18**, 849 – 857 (2007).
- [75] **L. Benmenni**, Thèse de Doctorat, Université d'AIX-MARSEILLE III (1994).
- [76] **D. Beaudoin**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal (2014).
- [77] **J. Drenth**, “3rd Ed. Springer XIV”, 332 p (2007).
- [78] **P. Coppens, L. Leiserowitz, D. Rabinovich**, *Acta Cryst.* **18**, p 1035-1038 (1965).
- [79] **T. Loiseau, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, F. Tautelle**, “*Journal of Solid State Chemistry*”, 178 p 612-628 (2005).
- [80] **G. T. DeTitta**, *J. Appl. Cryst.* **18**, 75-79 (1985).
- [81] **APEX2**, Bruker AXS Inc.: 5465 East Cheryl Parkway, Madison, Madison, WI 53711 (2010).
- [82] **Oxford Diffraction** CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, Oxfordshire, England (2009).
- [83] **R. H. Blessing**, *J. Appl. Cryst.* **22**, 396-397 (1989).
- [84] **K. Wilson**, “*International Tables for Crystallography*”, Vol C, Ed. A.J.C. Academic Publishers, Dordrecht: 4.2.4.2, 193-199 (1992).
- [85] **L.V. Azaroff**, *Acta Cryst.* **8**, p 701-704 (1995).
- [86] **F. Porcher**, Thèse PhD, Université de Lorraine, France (1998).
- [87] **S. French, K. Wilson**, *Acta Cryst. A* **34**, 517-525 (1979).
- [88] **M. Shiono, M. M. Woolfson**, *Acta Cryst. A*, **48**, 451-456 (1992).
- [89] **G. Oszlányi, A. Süto**, *Acta Cryst. A*, **60**, p 134 – 141 (2004).
- [90] **W. Bragg**, “*Mathematical, Physical and Engineering Science*”, **123**, p 537-559 (1929).
- [91] **J. Feng**, *Acta Cryst. A* **68** (2012).
- [92] **G. M. Sheldrick**, *Acta Cryst. A* **64**, p 112-122 (2007).
- [93] **D. Sayre**, *Acta Cryst.* **5**, p 60-65 (1952).
- [94] **G. M. Sheldrick**, *Acta Cryst. A* **64**, p 112-122 (2007).
- [95] **C. Giacovazzo, D. Siliqi, G. Zanotti**, *Acta Cryst. A* **51**, p177-188 (1995).
- [96] **C. Giacovazzo**, “*Academic Press*”, The University of California (1980).
- [97] **K. T. PATRICE**, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine (2014).
- [98] : **A. Altomare, M. C. Burla, G. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Gualiardi, G. Polidori**, *J. Appl. Cryst.* **27**, p 435 (1994).
- [99] **G. M. Sheldrick**, *Acta Cryst. A* **64**, p 112-122 (2008).
- [100] **L. J. Farrugia**, *J. Appl. Cryst.* **30**, p 565, (1997).

- [101] **CCDC**, Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England (2002).
- [102] [:http://www.bruker-axs.com/software_apex2.html](http://www.bruker-axs.com/software_apex2.html).
- [103] **R. Chandrasekaran**, *Acta Cryst.* **B25**, p 369-374, (1969).
- [104] **K. M. Anderson, A. E. Goeta, K. S. B. Hancock, J. W. Steed**, *Chem Commun*, p 2138-2140, (2006).
- [105] **L. Dobrzycki, K. Wozniak**, *CrystEngComm*, **10**, p 577-589, (2008).
- [106] **J. F. Bringley, M. Rageswaran, L. P. Olson, M. N. Liebert**, *J. Solid State Chem.* **178**, p 3074-3089, (2005).
- [107] **S. Athimoolam and S. Natarajan**, *Acta Cryst.* **C62**, o612-o617 (2006).
- [108] **F. GENIFA**, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine (2008) [109] **E.-E. Bendeif, S. Dahaoui, M. Francois, N. Benali-Cherif**, *Acta Cryst.* **B61**, p 700-709 (2005).
- [110] **N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, K. Soudani, C. Lecomte**, *Acta Cryst.* **B61**, p 700-709 (2005).
- [111] **N. Benali-Cherif, F. Allouche, A. Direm, H. Boukli, L. Benmenni, K. Soudani**, *Acta Cryst.* **E63**, o2643-o2645 (2007).
- [112] **M. Slouf**, *Acta Cryst.* **C56**, e 353 (2000).
- [113] **N. Benali-Cherif, A. Direm, F. Allouche, L. Boukli-HBenmenni, K. Soudani**, *Acta Cryst.* **E63**, o2054-o2056 (2007).
- [114] **S. A. Bahadur, R. S. Kannan, B. Sridhar**, *Acta Cryst.* **E63**, o2722-o2723 (2007).
- [115] **N. Benali-Cherif, A. Cherouana, L. Bendjeddou, H. Merazig, L. Bendheif, K. Bouchouit**, *Acta Cryst.* **E58**, o156-o157 (2002).
- [116] **S. Athimoolam, S. Natarajan**, *Acta Cryst.* **C62**, o612-o617 (2006).
- [117] **S. Athimoolam, S. Natarajan**, *Acta Cryst.* **C63**, o514-o517 (2007).
- [118] **S. Athimoolam, S. Natarajan**, *Acta Cryst.* **E63**, o1910-o1912 (2007).
- [119] **V. O. Gelboldt, E. V. Ganin, K. V. Domasevitch** (2007).
- [120] **I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel**, *Acta Cryst.* **C63**, o530-o534 (1988).
- [121] **I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel**, *Acta Cryst.* **C44**, 2057-2059 (1988).
- [122] **B. Ravikumar, B. Sridhar, R. K. Rajaram**, *Acta Cryst.* **E57**, o1078-o1080 (2001).
- [123] **N. Srinivasan, B. Sridhar, R. K. Rajaram**, *Acta Cryst.* **E57**, o754-o756 (2001).
- [124] **S. Ramaswamy, B. Sridhar, V. Ramakrishnan and R. Rajaram**, *Acta Cryst.* **C52**, 2218-2220, (2004).

- [125] **K. Bouchouit, L. Bendheif, N. Benali-Cherif**, *Acta Cryst. E57*, o1149-o1151 (2004).
- [126] **O. Angelova, R. Petrova, V. Radomirska, T. Kolev**, *Cryst. E60*, o272-o274 (1996).
- [127] **Kolev. Tsonko**, *Journal of Molecular Structure* 846 (1-3), p 139-146 (2007).
- [128] **S. Ravichandran, J. K. Dattagupta, C. Chakrabarti**, *Acta Cryst. C54*, p 499-501 (1998).
- [129] *Crystal Structure Analysis for chemists and biologists*, p 420.
- [130] *Crystal Structure Analysis for chemists and biologists*, p 423.
- [131] *Crystal Structure Analysis for chemists and biologists*, p 443.
- [132] **D. Hagrman, R. P. Hammond, R. Haushalter et J. Zubieta**, "Chimie des matériaux", Vol. 10, Pages 2091-2100 (1998).
- [133] **Ling Chen**, *Acta Cryst. E65*, m807 (2009).
- [134] **Y. S. Moroz, S. Demeshko, M. Haukka, A. Mokhir, U. Mitra, M. Stocker, P. Muller, F. Meyer and I. O. Fritsky**, *Inorg. Chem. 51*, p 7445–7447 (2012).
- [135] **A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, I. O. Fritsky, A. W. Addison and A. D. Hunter**, *Eur. J. Inorg. Chem.* p 4851–4858 (2010).
- [136] **A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, O. V. Shvets, I. O. Fritsky, S. E. Lofland, A.W. Addison, A. D. Hunter**, *Eur. J. Inorg. Chem.* p. 4826–4836 (2011).
- [137] **C. Yuste, A. Bentama, N. Marino, D. Armentano, F. Setifi, S. Triki, F. Lloret, and M. Julve**, *Polyhedron*, 28, p 1287–1294 (2009).
- [138] **C. R. Groom, F. H. Allen**, *Angew. Chem. Int. Ed. 53*, p 662– 671 (2014).
- [139] **F. S. Delgado, M. Hernandez-Molina, J. Sanchiz, C. Ruiz-Perez, Y. Rodriguez-Martin, T. Lopez, F. Lloret, M. Julve**, *CrystEngComm*, 6, p 106–111 (2004).
- [140] **Y.-H. Xue, D.-D. Lin, D.-J. Xu**, *Acta Cryst. E59*, m750– m752 (2003).
- [141] **P. Lightfoot, A. Snedden**, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* p.3549–3551 (1999).
- [142] **L. Walter-Levy, J. Perrotey and J. W. Visser**, *C. R. Acad. Sci.Ser. C*, 277, p1351–1354, (1973).
- [143] **Y.-Q. Zheng, H.-Z. Xie**, *J. Coord. Chem. 57*, p 1537– (2004).
- [144] **M. R. Montney, R. M. Supkowski, R. L. LaDuca**, *Polyhedron*, 27, p 2997–3003, (2008).

- [145] **X.-C. Fu, L. Nie, Q. Zhang, M.-T. Li, X.-Y. Wang**, *Chin. J. Struct. Chem.*, 25, p 1449–1452, (2006).
- [146] **A. Djeghri, F. Balegroune, A. Guehria Laidoudi, L. Toupet**, *Acta Cryst. C62*, m126–m128, (2006).
- [147] **I. Gil de Muro, M. Insausti, L. Lezama, J. L. Pizarro, M.I. Arriortua, T. Rojo**, *Eur. J. Inorg. Chem.* p. 935–943 (1999).
- [148] **S. Perez-Yanez, O. Castillo, J. Cepeda, J. P. Garca-Teran, A. Luque, n, P. Ro9 S.-W. Jin, W.-Z. Chen**, *Polyhedron*, 26, p 3074–3084 (2007).
- [149] **N. N. Adarsh, P. Sahoo, P. Dastidar**, *Cryst. Growth Des.* 10, p4976–4986 (2010).
- [150] **L. Walter-Levy, J. Perrotey, J. W. Visser**, *C. R. Acad. Sci.Ser. C*, 277, p 1351–1354 (1973).
- [151] **A. J. Clarkson, A. G. Blackman, C. R. Clark**, *J. Chem. Soc.Dalton Trans.* p. 758–765 (2001).
- [152] **Z.-L. Wang, L.-H. Wei, J.-Y. Niu**, *Acta Cryst. E61*, m1907–m1908 (2005).
- [153] **F. S. Delgado, M. Hernandez-Molina, J. Sanchiz, C. Ruiz-Perez, Y. Rodriguez-Martin, T. Lopez, F. Lloret, M. Julve**, *CrystEngComm*, 6, p106–111 (2004).
- [154] **S. Worl, H. Pritzkow, I. O. Fritsky, R. Kra`mer**, *Dalton Trans.* p. 27–29 (2005).
- [155] **S. Worl, I. O. Fritsky, D. Hellwinkel, H. Pritzkow, R. Kra`mer**, *Eur. J. Inorg. Chem.* p 759–765, (2005).

Annexes

Annexe (I)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: *N,N*-diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2**

Crystal Data

Formula	C10 H18 N2, 2(N O3)		
Formula Weight	290.28		
Crystal System	orthorhombic		
Space group	Fdd2	(No. 43)	
a, b, c [Angstrom]	20.900 (5)	38.821 (5)	7.172 (5)
V [Ang**3]	5819 (4)		
Z	16		
D(calc) [g/cm**3]	1.325		
Mu(MoKa) [/mm]	0.110		
F(000)	2464		
Crystal Size [mm]	0.30 x 0.18 x 0.09		

Data Collection

Temperature (K)	293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.9, 27.4		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	7645,	3156,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	2522		

Refinement

Nref, Npar	3156, 181		
R, wR2, S	4.3000, 11.1000, 1.03		
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.342, 0.284		

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic
Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: *N,N*-
diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
N02	0.21325 (10)	0.15005 (5)	0.3505 (3)	0.0339 (6)
N01	0.07111 (9)	0.25535 (5)	-0.0044 (3)	0.0314 (6)
C04	0.17620 (11)	0.17766 (5)	0.2589 (3)	0.0298 (7)
C01	0.10696 (10)	0.22833 (5)	0.0864 (3)	0.0284 (7)
C05	0.11160 (12)	0.17960 (6)	0.2886 (4)	0.0337 (7)
C02	0.17214 (12)	0.22622 (6)	0.0568 (4)	0.0426 (8)
C06	0.07622 (11)	0.20515 (6)	0.2010 (3)	0.0328 (7)
C08	0.24702 (15)	0.12664 (7)	0.2130 (4)	0.0482 (9)
C030	.20724 (12)	0.20078 (6)	0.1432 (4)	0.0439 (8)
C07	0.25915 (14)	0.16395 (8)	0.4941 (5)	0.0491 (9)

C09	0.22607(17)	0.18450(9)	0.6409(5)	0.0660(11)
C10	0.20178(19)	0.11056(8)	0.0776(6)	0.0705(13)
O01	0.11047(9)	0.06898(5)	0.7408(3)	0.0465(6)
O03	0.11601(10)	0.11534(5)	0.5762(4)	0.0629(8)
O02	0.19586(10)	0.08088(5)	0.5870(4)	0.0643(8)
N04	0.14108(10)	0.08827(5)	0.6334(3)	0.0370(6)
O04	0.19420(9)	-0.00562(5)	0.3722(3)	0.0460(6)
O05	0.18289(16)	0.02849(6)	0.1392(3)	0.0832(12)
O06	0.10510(13)	0.02030(8)	0.3365(5)	0.1024(13)
N03	0.15913(13)	0.01500(6)	0.2786(4)	0.0491(8)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: *N,N*-diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H002	0.18456	0.13672	0.41301	0.0406
H01A	0.09746	0.26813	-0.07311	0.0471
H01B	0.04133	0.24605	-0.07748	0.0471
H01C	0.05243	0.26853	0.08129	0.0471
H05	0.09154	0.16388	0.36713	0.0405
H02	0.19231	0.24196	-0.02133	0.0511
H06	0.03226	0.20661	0.21934	0.0393
H08A	0.26921	0.10864	0.28091	0.0578
H08B	0.27876	0.13987	0.14508	0.0578
H03	0.25115	0.19916	0.12410	0.0526
H10A	0.22514	0.09605	-0.00674	0.1056
H10B	0.17086	0.09700	0.14402	0.1056
H10C	0.18024	0.12827	0.00850	0.1056
H07A	0.29069	0.17834	0.43263	0.0589
H07B	0.28155	0.14489	0.55231	0.0589
H09A	0.25700	0.19293	0.72874	0.0987
H09B	0.20434	0.20360	0.58421	0.0987
H09C	0.19557	0.17020	0.70438	0.0987

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: *N,N*-diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

Atom	U(1,1) or	U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
N02	0.0331(10)	0.0331(9)	0.0355(11)	0.0100(9)	0.0001(9)	-0.0002(8)	
N01	0.0352(11)	0.0295(10)	0.0296(10)	0.0045(8)	-0.0014(9)	-0.0003(8)	
C04	0.0276(12)	0.0280(10)	0.0338(13)	0.0051(10)	-0.0022(10)	0.0003(9)	
C01	0.0320(12)	0.0252(10)	0.0279(12)	0.0002(9)	-0.0017(10)	-0.0006(9)	
C05	0.0333(12)	0.0304(11)	0.0374(13)	0.0091(10)	0.0031(10)	-0.0070(10)	

C01 0.0320(12) 0.0252(10) 0.0279(12) 0.0002(9) -0.0017(10) -0.0006(9)
 C05 0.0333(12) 0.0304(11) 0.0374(13) 0.0091(10) 0.0031(10) -0.0070(10)
 C02 0.0343(13) 0.0417(13) 0.0519(16) 0.0194(12) 0.0115(12) -0.0050(10)
 C06 0.0248(12) 0.0333(11) 0.0402(13) 0.0058(10) 0.0022(10) -0.0026(9)
 C08 0.0542(18) 0.0374(13) 0.0530(16) 0.0048(12) 0.0079(14) 0.0128(12)
 C03 0.0255(12) 0.0467(14) 0.0594(17) 0.0200(14) 0.0056(12) -0.0008(10)
 C07 0.0401(16) 0.0509(14) 0.0563(17) 0.0080(14) -0.0180(14) 0.0000(12)
 C09 0.068(2) 0.082(2) 0.0480(17) -0.0058(18) -0.0137(18) -0.0084(18)
 C10 0.094(3) 0.0485(16) 0.069(2) -0.0116(17) -0.001(2) 0.0060(17)
 O01 0.0466(11) 0.0402(9) 0.0526(12) 0.0152(9) 0.0155(10) 0.0017(8)
 O03 0.0625(14) 0.0463(11) 0.0800(16) 0.0302(12) -0.0002(13) 0.0071(10)
 O02 0.0469(12) 0.0618(12) 0.0842(18) 0.0098(13) 0.0301(12) 0.0079(10)
 N04 0.0410(12) 0.0313(9) 0.0387(12) 0.0057(10) -0.0004(10) -0.0007(9)
 O04 0.0423(11) 0.0594(11) 0.0362(10) 0.0017(10) 0.0009(9) 0.0049(9)
 O05 0.154(3) 0.0535(12) 0.0422(13) 0.0093(11) -0.0011(17) -0.0074(14)
 O06 0.0582(16) 0.112(2) 0.137(3) 0.007(2) -0.006(2) 0.0356(15)
 N03 0.0610(16) 0.0452(12) 0.0410(13) -0.0063(11) -0.0068(12) -0.0006(12)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i, j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: *N,N*-diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

O01	-N04	1.250(3)	C05	-C06	1.388(4)
O03	-N04	1.244(3)	C02	-C03	1.378(4)
O02	-N04	1.226(3)	C08	-C10	1.492(5)
O04	-N03	1.276(3)	C07	-C09	1.491(5)
O05	-N03	1.233(4)	C05	-H05	0.9300
O06	-N03	1.221(4)	C02	-H02	0.9300
N02	-C04	1.477(3)	C06	-H06	0.9300
N02	-C08	1.515(4)	C08	-H08B	0.9700
N02	-C07	1.507(4)	C08	-H08A	0.9700
N01	-C01	1.444(3)	C03	-H03	0.9300
N02	-H002	0.9100	C07	-H07A	0.9700
N01	-H01B	0.8900	C07	-H07B	0.9700
N01	-H01A	0.8900	C09	-H09B	0.9600
N01	-H01C	0.8900	C09	-H09A	0.9600
C04	-C05	1.369(4)	C09	-H09C	0.9600
C04-C03		1.384(3)	C10	-H10C	0.9600
C01	-C06	1.378(3)	C10	-H10A	0.9600
C01	-C02	1.381(3)	C10	-H10B	0.9600

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: *N,N*-diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

C04	-N02	-C08	112.96(19)	C04	-C03	-C02	119.0(2)
C04	-N02	-C07	112.20(19)	N02	-C07	-C09	112.3(2)
C08	-N02	-C07	111.3(2)	C04	-C05	-H05	120.00
C07	-N02	-H002	107.00	C06	-C05	-H05	120.00
C04	-N02	-H002	107.00	C03	-C02	-H02	120.00
C08	-N02	-H002	107.00	C01	-C02	-H02	120.00
C01	-N01	-H01B	109.00	C01	-C06	-H06	120.00
H01A	-N01	-H01C	109.00	C05	-C06	-H06	120.00
C01	-N01	-H01C	109.00	N02	-C08	-H08B	109.00
H01A	-N01	-H01B	109.00	N02	-C08	-H08A	109.00
C01	-N01	-H01A	109.00	H08A	-C08	-H08B	108.00
H01B	-N01	-H01C	109.00	C10	-C08	-H08A	109.00
O03	-N04	-O02	120.1(2)	C10	-C08	-H08B	109.00
O01	-N04	-O02	120.3(2)	C04	-C03	-H03	120.00
O01	-N04	-O03	119.6(2)	C02	-C03	-H03	121.00
O04	-N03	-O05	117.5(3)	N02	-C07	-H07B	109.00
O05	-N03	-O06	125.2(3)	N02	-C07	-H07A	109.00
O04	-N03	-O06	117.3(3)	C09	-C07	-H07B	109.00
C05	-C04	-C03	121.3(2)	H07A	-C07	-H07B	108.00
N02	-C04	-C03	119.5(2)	C09	-C07	-H07A	109.00
N02	-C04	-C05	119.2(2)	H09A	-C09	-H09B	109.00
N01	-C01	-C02	119.04(19)	H09A	-C09	-H09C	109.00
N01	-C01	-C06	120.10(19)	C07	-C09	-H09A	109.00
C02	-C01	-C06	120.9(2)	C07	-C09	-H09B	109.00
C04	-C05	-C06	119.6(2)	C07	-C09	-H09C	109.00
C01	-C02	-C03	119.9(2)	H09B	-C09	-H09C	109.00
C01	-C06	-C05	119.2(2)	H10B	-C10	-H10C	109.00
N02	-C08	-C10	112.3(3)	C08	-C10	-H10A	109.00
C08	-C10	-H10B	109.00	H10A	-C10	-H10B	109.00
C08	-C10	-H10C	109.00	H10A	-C10	-H10C	109.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: *N,N*-diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

C08	-N02	-C04	-C05	120.1(2)			
C08	-N02	-C04	-C03	-59.1(3)			
C07	-N02	-C04	-C05	-113.1(3)			
C07	-N02	-C04	-C03	67.6(3)			
C04	-N02	-C08	-C10	-56.8(3)			
C07	-N02	-C08	-C10	175.9(2)			
C04	-N02	-C07	-C09	57.5(3)			
C08	-N02	-C07	-C09	-174.9(2)			
N02	-C04	-C05	-C06	-179.1(2)			
C03	-C04	-C05	-C06	0.2(4)			
N02	-C04	-C03	-C02	179.3(2)			
C05	-C04	-C03	-C02	0.1(4)			
N01	-C01	-C02	-C03	179.5(2)			
C06	-C01	-C02	-C03	-0.3(4)			
N01	-C01	-C06	-C05	-179.3(2)			
C02	-C01	-C06	-C05	0.6(3)			
C04	-C05	-C06	-C01	-0.5(4)			
C01		-C02			-C03	-C04	0.0(4)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) for: *N,N*-diethylbenzene1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

O01	.N01_n	2.854 (3)	O03	.H002	2.0300
O04	.N01_k	2.804 (3)	O03	.H09C	2.8500
O04	.C06_p	3.410 (4)	O03	.H05	2.4600
O04	.N01_n	2.731 (4)	O02	.H08A	2.8900
O03	.N02	2.927 (4)	O02	.H01A_n	2.6800
O03	.C05	3.238 (4)	O02	.H002	2.5100
O02	.N02	3.197 (4)	O02	.H06_k	2.4700
O02	.N01_n	3.165 (4)	O05	.H10B	2.6700
O02	.C06_k	3.214 (4)	O05	.H01C_p	2.2600
O02	.C08	3.390 (5)	O05	.H01B_k	2.4700
O05	.N01_p	2.964 (4)	O06	.H09B_p	2.8700
O05	.C06_p	3.157 (4)	O06	.H07A_e	2.6500
O05	.C01_p	3.033 (4)	O06	.H01A_n	2.6400
O05	.N01_k	3.264 (4)	O06	.H09A_e	2.7000
O05	.C10	3.241 (5)	N02	.O03	2.927 (4)
O06	.C07_e	3.313 (5)	N02	.O02	3.197 (4)
O06	.C09_e	3.241 (5)	N01	.O04_d	2.804 (3)
O01	.H08B_o	2.5900	N01	.O05_c	2.964 (4)
O01	.H03_o	2.5700	N01	.O05_d	3.264 (4)
O01	.H09A_e	2.9000	N01	.O02_a	3.165 (4)
O01	.H01C_n	2.7500	N01	.O01_a	2.854 (3)
O01	.H01A_n	2.2100	N01	.O04_b	2.731 (4)
O04	.H01A_n	2.5300	N03	.C06_p	3.319 (4)
O04	.H06_k	2.7400	N04	.H01A_n	2.7500
O04	.H01C_k	2.3400	N04	.H002	2.6200
O04	.H01B_k	2.5100	N03	.H01B_k	2.9000
O04	.H01B_n	2.1800	N03	.H01A_n	2.8600
O03	.H07B_e	2.6700	C01	.O05_c	3.033 (4)
C05	.O03	3.238 (4)	H002	.H09C	2.4700
C05	.C09	3.485 (5)	H002	.H05	2.2400
C02	.C09_f	3.576 (5)	H002	.H10B	2.4900
C06	.N03_c	3.319 (4)	H01A	.O04_b	2.5300
C06	.O04_c	3.410 (4)	H01A	.H02	2.2600
C06	.O05_c	3.157 (4)	H01A	.O01_a	2.2100
C06	.O02_g	3.214 (4)	H01A	.O02_a	2.6800
C08	.O02	3.390 (5)	H01A	.O06_b	2.6400
C03	.C10	3.536 (5)	H01A	.N04_a	2.7500
C07	.O06_h	3.313 (5)	H01A	.N03_b	2.8600
C09	.C02_i	3.576 (5)	H01B	.O04_b	2.1800
C09	.O06_h	3.241 (5)	H01B	.O04_d	2.5100
C09	.C05	3.485 (5)	H01B	.O05_d	2.4700
C10	.C03	3.536 (5)	H01B	.N03_d	2.9000
C10	.O05	3.241 (5)	H01C	.O01_a	2.7500
C04	.H10C	2.6300	H01C	.O05_c	2.2600
C04	.H09B	2.6100	H01C	.O04_d	2.3400
C05	.H09B	3.0200	H05	.O03	2.4600
C05	.H08A_e	3.0600	H05	.H002	2.2400
C06	.H08A_e	3.0100	H02	.H01A	2.2600
C08	.H03	2.8900	H02	.H02_j	2.4900
C03	.H10C	3.0300	H06	.O04_d	2.7400
C03	.H07A	2.8500	H06	.O02_g	2.4700
C03	.H08B	2.8000	H08A	.O02	2.8900
C07	.H03	2.9900	H08A	.C06_k	3.0100
H002	.N04	2.6200	H08A	.H07B	2.4200
H002	.O03	2.0300	H08A	.C05_k	3.0600

H002	.O02	2.5100	H08B	.C03	2.8000
H08B	.O01_l	2.5900	H07A	.H03	2.5000
H08B	.H03	2.3800	H07A	.C03	2.8500
H08B	.H07A	2.5600	H07A	.O06_h	2.6500
H03	.O01_l	2.5700	H07B	.H08A	2.4200
H03	.C08	2.8900	H07B	.O03_m	2.6700
H03	.C07	2.9900	H09A	.O06_h	2.7000
H03	.H08B	2.3800	H09A	.O01_m	2.9000
H03	.H07A	2.5000	H09B	.C04	2.6100
H10B	.H002	2.4900	H09B	.C05	3.0200
H10B	.O05	2.6700	H09B	.O06_c	2.8700
H10C	.C03	3.0300	H09C	.O03	2.8500
H10C	.C04	2.6300	H09C	.H002	2.4700
H07A	.H08B	2.5600			

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: *N,N*-diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate in F d d 2

N02--	H002	..	O03	0.9100	2.0300	2.927(4)	169.00	.
N02--	H002	..	O02	0.9100	2.5100	3.197(4)	132.00	.
N01--	H01A	..	O01	0.8900	2.2100	2.854(3)	129.00	3_554
N01--	H01B	..	O04	0.8900	2.1800	2.731(4)	120.00	3_554
N01--	H01B	..	O04	0.8900	2.5100	2.804(3)	100.00	8_454
N01--	H01B	..	O05	0.8900	2.4700	3.264(4)	149.00	8_454
N01--	H01C	..	O05	0.8900	2.2600	2.964(4)	135.00	3_555
N01--	H01C	..	O04	0.8900	2.3400	2.804(3)	113.00	8_454
C05--	H05	..	O03	0.9300	2.4600	3.238(4)	141.00	.
C06--	H06	..	O02	0.9300	2.4700	3.214(4)	137.00	8_454
C08--	H08B	..	O01	0.9700	2.5900	3.552(4)	173.00	16_55
C03--	H03	..	O01	0.9300	2.5700	3.470(4)	162.00	16_554

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[3554.00]	=	1/4-x, 1/4+y, -3/4+z
c	=	[3555.00]	=	1/4-x, 1/4+y, 1/4+z
d	=	[8454.00]	=	-1/4+x, 1/4-y, -1/4+z
f	=	[1554.00]	=	x, y, -1+z
h	=	[16555.00]	=	1/4+x, 1/4-y, 1/4+z
i	=	[1556.00]	=	x, y, 1+z
j	=	[14555.00]	=	1/2-x, 1/2-y, z
k	=	[16555.00]	=	1/4+x, 1/4-y, 1/4+z
l	=	[16554.00]	=	1/4+x, 1/4-y, -3/4+z
m	=	[16555.00]	=	1/4+x, 1/4-y, 1/4+z
n	=	[7545.00]	=	1/4-x, -1/4+y, 3/4+z
o	=	[8455.00]	=	-1/4+x, 1/4-y, 3/4+z
p	=	[7544.00]	=	1/4-x, -1/4+y, -1/4+z

Annexe (II)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: *Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)***

Crystal Data

Formula	C14 H18 N4 Ni O12		
Formula Weight	493.01		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P21/c		(No. 14)
a, b, c [Angstrom]	11.295 (5)	12.497 (5)	6.674 (5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	97.716 (5)	90
V [Ang**3]	933.5 (9)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.754		
Mu(MoKa) [/mm]	1.116		
F(000)	508		
Crystal Size [mm]	0.00 x	0.00 x	0.00

Data Collection

Temperature (K)	**293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.8, 25.0		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	6068,	1598,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	1498		

Refinement

Nref, Npar	1598,		178
R, wR2, S	0.2500,	0.8100,	1.20
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00,		0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.389,		0.367

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms for: *Bis-aminobenzoato diaqua
dinitrato-Nickel(II)* in P 21/c**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Ni	0	0	0	0.0185 (2)
O1	0.68394 (18)	0.01832 (17)	0.2366 (3)	0.0443 (7)
O1W	0.10043 (13)	0.05605 (13)	-0.2088 (2)	0.0270 (5)
O2	0.64844 (18)	0.18659 (16)	0.1323 (3)	0.0483 (7)
O3	-0.09925 (12)	0.14101 (11)	0.0194 (2)	0.0263 (5)
O4	0.03625 (14)	0.25184 (12)	-0.0582 (3)	0.0326 (5)
O5	-0.13128 (15)	0.31034 (12)	0.0223 (3)	0.0389 (6)
N1	0.12187 (15)	0.04212 (16)	0.2618 (3)	0.0235 (6)

N2	-0.06391 (16)	0.23621 (13)	-0.0059 (3)	0.0216 (5)
C1	0.61560 (19)	0.09249 (19)	0.1973 (3)	0.0305 (7)
C2	0.48663 (18)	0.08446 (18)	0.2160 (3)	0.0254 (6)
C3	0.4429 (2)	-0.01426 (19)	0.2638 (4)	0.0269 (7)
C4	0.3239 (2)	-0.0283 (2)	0.2794 (3)	0.0254 (7)
C5	0.24605 (17)	0.05784 (16)	0.2501 (3)	0.0209 (6)
C6	0.2893 (2)	0.15728 (18)	0.2022 (4)	0.0306 (7)
C7	0.40884 (19)	0.17052 (18)	0.1844 (4)	0.0313 (7)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: *Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)* in P 21/c

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H1	0.710 (3)	0.178 (3)	0.130 (5)	0.050 (10)
H2	0.497 (3)	-0.071 (2)	0.293 (4)	0.048 (8)
H3	0.297 (2)	-0.093 (2)	0.321 (4)	0.037 (7)
H4	0.239 (2)	0.214 (2)	0.184 (4)	0.035 (6)
H5	0.436 (2)	0.237 (2)	0.144 (4)	0.039 (7)
H6	0.174 (3)	0.033 (3)	-0.214 (5)	0.064 (10)
H7	0.105 (3)	0.123 (3)	-0.191 (4)	0.050 (9)
H8	0.110 (3)	-0.013 (2)	0.342 (5)	0.030 (8)
H9	0.093 (2)	0.101 (2)	0.312 (3)	0.027 (6)

=====

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^2) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^2$ for Isotropic Atoms

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: *Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II)* in P 21/c

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Ni	0.0133 (3)	0.0170 (3)	0.0261 (3)	-0.0002 (1)	0.0061 (2)	-0.0007 (1)
O1	0.0202 (10)	0.0660 (12)	0.0479 (12)	0.0033 (9)	0.0095 (9)	0.0081 (8)
O1W	0.0203 (9)	0.0248 (9)	0.0378 (9)	0.0050 (7)	0.0111 (7)	0.0019 (6)
O2	0.0263 (11)	0.0548 (12)	0.0665 (13)	-0.0067 (10)	0.0157 (9)	-0.0154 (9)
O3	0.0223 (8)	0.0176 (7)	0.0405 (9)	0.0013 (6)	0.0098 (6)	-0.0011 (5)
O4	0.0244 (9)	0.0242 (8)	0.0520 (11)	0.0039 (7)	0.0155 (8)	-0.0023 (6)
O5	0.0320 (9)	0.0234 (8)	0.0625 (12)	-0.0053 (7)	0.0107 (8)	0.0108 (7)
N1	0.0179 (9)	0.0232 (10)	0.0301 (10)	-0.0036 (8)	0.0056 (7)	-0.0009 (7)
N2	0.0205 (9)	0.0186 (9)	0.0258 (9)	-0.0004 (7)	0.0031 (7)	0.0014 (7)
C1	0.0205 (11)	0.0461 (14)	0.0253 (11)	-0.0078 (10)	0.0050 (9)	-0.0051 (10)
C2	0.0181 (10)	0.0354 (12)	0.0229 (11)	-0.0048 (9)	0.0030 (8)	-0.0026 (9)
C3	0.0195 (13)	0.0314 (12)	0.0300 (13)	0.0006 (9)	0.0036 (10)	0.0081 (9)

C4	0.0232(12)	0.0245(10)	0.0287(12)	0.0022(10)	0.0041(9)	-0.0006(10)
C5	0.0160(10)	0.0261(11)	0.0209(10)	-0.0050(8)	0.0032(8)	-0.0013(8)
C6	0.0226(11)	0.0224(11)	0.0465(14)	-0.0011(10)	0.0039(10)	0.0038(9)
C7	0.0250(12)	0.0246(11)	0.0445(13)	-0.0014(10)	0.0051(10)	-0.0056(9)

=====
The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i, j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) in P 21/c

Ni	-O1W	2.036(2)	N1	-C5	1.429(3)
Ni	-O3	2.102(2)	N1	-H8	0.89(3)
Ni	-N1	2.140(2)	N1	-H9	0.89(2)
Ni	-O1W_a	2.036(2)	C1	-C2	1.482(3)
Ni	-O3_a	2.102(2)	C2	-C3	1.382(3)
Ni	-N1_a	2.140(2)	C2	-C7	1.387(3)
O1	-C1	1.212(3)	C3	-C4	1.373(3)
O2	-C1	1.324(3)	C4	-C5	1.387(3)
O3	-N2	1.273(2)	C5	-C6	1.388(3)
O4	-N2	1.243(3)	C6	-C7	1.381(3)
O5	-N2	1.229(3)	C3	-H2	0.94(3)
O1W	-H6	0.89(3)	C4	-H3	0.92(2)
O1W	-H7	0.85(4)	C6	-H4	0.91(2)
O2	-H1	0.71(3)	C7	-H5	0.94(2)

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) in P 21/c

O1W	-Ni	-O3	96.00(6)	C5	-N1	-H9	108.6(15)
O1W	-Ni	-N1	96.77(6)	Ni	-N1	-H9	106.5(14)
O1W	-Ni	-O1W_a	180.00	C5	-N1	-H8	112(2)
O1W	-Ni	-O3_a	84.00(6)	H8	-N1	-H9	109(2)
O1W	-Ni	-N1_a	83.23(6)	O1	-C1	-O2	123.5(2)
O3	-Ni	-N1	91.92(6)	O1	-C1	-C2	122.3(2)
O1W_a	-Ni	-O3	84.00(6)	O2	-C1	-C2	114.2(2)
O3	-Ni	-O3_a	180.00	C1	-C2	-C3	117.8(2)
O3	-Ni	-N1_a	88.09(6)	C1	-C2	-C7	123.0(2)
O1W_a	-Ni	-N1	83.23(6)	C3	-C2	-C7	119.3(2)
O3_a	-Ni	-N1	88.09(6)	C2	-C3	-C4	121.0(2)
N1	-Ni	-N1_a	180.00	C3	-C4	-C5	119.9(2)
O1W_a	-Ni	-O3_a	96.00(6)	N1	-C5	-C6	120.94(19)
O1W_a	-Ni	-N1_a	96.77(6)	N1	-C5	-C4	119.60(19)
O3_a	-Ni	-N1_a	91.92(6)	C4	-C5	-C6	119.42(19)
Ni	-O3	-N2	126.58(12)	C5	-C6	-C7	120.4(2)
Ni	-O1W	-H7	106(2)	C2	-C7	-C6	120.1(2)
H6	-O1W	-H7	107(3)	C2	-C3	-H2	118.6(19)
Ni	-O1W	-H6	122(2)	C4	-C3	-H2	120.3(19)
C1	-O2	-H1	101(3)	C3	-C4	-H3	120.1(15)

Ni	-N1	-C5	121.18 (14)	C5	-C4	-H3	119.7 (15)
O3	-N2	-O4	119.82 (16)	C5	-C6	-H4	119.8 (15)
O3	-N2	-O5	118.18 (17)	C7	-C6	-H4	119.8 (15)
O4	-N2	-O5	122.00 (17)	C2	-C7	-H5	120.4 (14)
Ni	-N1	-H8	100 (2)	C6	-C7	-H5	119.5 (14)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) in P 21/c

O1W	-Ni	-O3	-N2	-30.52 (16)
N1	-Ni	-O3	-N2	66.49 (16)
O1W_a	-Ni	-O3	-N2	149.48 (16)
N1_a	-Ni	-O3	-N2	-113.51 (16)
O1W	-Ni	-N1	-C5	-22.11 (17)
O3	-Ni	-N1	-C5	-118.38 (16)
O1W_a	-Ni	-N1	-C5	157.89 (17)
O3_a	-Ni	-N1	-C5	61.62 (16)
Ni	-O3	-N2	-O4	4.3 (3)
Ni	-O3	-N2	-O5	-175.92 (15)
Ni	-N1	-C5	-C4	-89.6 (2)
Ni	-N1	-C5	-C6	87.9 (2)
O1	-C1	-C2	-C3	-5.5 (3)
O1	-C1	-C2	-C7	175.7 (2)
O2	-C1	-C2	-C3	173.8 (2)
O2	-C1	-C2	-C7	-5.1 (3)
C1	-C2	-C3	-C4	-178.6 (2)
C7	-C2	-C3	-C4	0.3 (4)
C1	-C2	-C7	-C6	179.3 (2)
C3	-C2	-C7	-C6	0.5 (4)
C2	-C3	-C4	-C5	-1.0 (3)
C3	-C4	-C5	-N1	178.5 (2)
C3	-C4	-C5	-C6	1.0 (3)
N1	-C5	-C6	-C7	-177.7 (2)
C4	-C5	-C6	-C7	-0.2 (4)
C5	-C6	-C7	-C2	-0.5 (4)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) for: Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) in P 21/c

O1	.O1W_b	2.637 (3)	O1W	.H8_a	2.48 (3)
O1	.C4_c	3.246 (4)	O2	.H3_e	2.83 (3)
O1W	.C5	3.276 (3)	O2	.H5	2.49 (2)
O1W	.N1_a	2.774 (3)	O3	.H8_a	2.88 (3)
O1W	.O3	3.075 (3)	O3	.H9	2.76 (2)
O1W O4	2.778 (3)	O3 H1_f	2.41 (3)		
O1W	.N1	3.122 (3)	O3	.H6_a	2.73 (4)
O1W	.O1_b	2.637 (3)	O3	.H7	2.87 (3)
O1W	.O3_a	2.769 (3)	O4	.H4	2.66 (2)
O2	.O5_d	3.100 (4)	O4	.H7	2.04 (4)
O2	.O3_d	3.097 (3)	O4	.H9_g	2.17 (2)
O3	.N1	3.049 (3)	O5	.H1_f	2.61 (4)
O3	.C5_a	3.370 (3)	O5	.H3_h	2.57 (2)
O3	.O1W	3.075 (3)	O5	.H8_h	2.39 (3)
O3	.O2_f	3.097 (3)	N1	.O1W	3.122 (3)
O3	.O1W_a	2.769 (3)	N1	.O3	3.049 (3)
O3	.N1_a	2.949 (3)	N1	.O5_j	3.231 (4)

O3	.C4_a	3.323(4)	N1	.O1W_a	2.774(3)
O4	.C6	3.354(4)	N1	.O3_a	2.949(3)
O4	.N1_g	3.053(3)	N1	.O4_i	3.053(3)
O4	.O1W	2.778(3)	N2	.O5_g	3.192(4)
O4	.N2_g	3.053(4)	N2	.O4_i	3.053(4)
O5	.C4_h	3.365(4)	N2	.H7	2.79(3)
O5	.O2_f	3.100(4)	N2	.H1_f	2.92(3)
O5	.N1_h	3.231(4)	C1	.C3_b	3.212(4)
O5	.N2_i	3.192(4)	C1	.C4_b	3.438(4)
O1	.H6_b	1.75(3)	C1	.C4_c	3.559(4)
O1	.H2	2.46(3)	C2	.C3_b	3.513(4)
C2	.C3_c	3.566(4)	H2	.H5_k	2.53(4)
C3	.C1_b	3.212(4)	H3	.H8	2.36(4)
C3	.C3_c	3.262(4)	H3	.O2_k	2.83(3)
C3	.C2_b	3.513(4)	H3	.O5_j	2.57(2)
C3	.C2_c	3.566(4)	H4	.O4	2.66(2)
C4	.O5_j	3.365(4)	H4	.H9	2.41(3)
C4	.C1_b	3.438(4)	H5	.O2	2.49(2)
C4	.O1_c	3.246(4)	H5	.H2_e	2.53(4)
C4	.O3_a	3.323(4)	H6	.O1_b	1.75(3)
C4	.C1_c	3.559(4)	H6	.C1_b	2.84(4)
C6	.O4	3.354(4)	H7	.O4	2.04(4)
C1	.H6_b	2.84(4)	H7	.N2	2.79(3)
H1	.O3_d	2.41(3)	H8	.H3	2.36(4)
H1	.O5_d	2.61(4)	H8	.O5_j	2.39(3)
H1	.N2_d	2.92(3)	H9	.H4	2.41(3)
H2	.O1	2.46(3)	H9	.O4_i	2.17(2)

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: Bis-aminobenzoato diaqua dinitrato-Nickel(II) in P 21/c

O2-- H1	.. O3	0.71(3)	2.41(3)	3.097(3)	163(4)	1_655
O1W-- H6	.. O1	0.89(3)	1.75(3)	2.637(3)	176(4)	3_655
O1W-- H7	.. O4	0.85(4)	2.04(4)	2.778(3)	145(3)	.
N1 -- H8	.. O5	0.89(3)	2.39(3)	3.231(4)	158(3)	2_545
N1 -- H9	.. O4	0.89(2)	2.17(2)	3.053(3)	176(2)	4_555
C3 -- H2	.. O1	0.94(3)	2.46(3)	2.783(4)	100.0(19)	
C4 -- H3	.. O5	0.92(2)	2.57(2)	3.365(4)	146(2)	2_545

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a = [3555.00] = -x, -y, -z
b = [3655.00] = 1-x, -y, -z
c = [3656.00] = 1-x, -y, 1-z
d = [1655.00] = 1+x, y, z
e = [2655.00] = 1-x, 1/2+y, 1/2-z
f = [1455.00] = -1+x, y, z
g = [4554.00] = x, 1/2-y, -1/2+z
h = [2555.00] = -x, 1/2+y, 1/2-z
i = [4555.00] = x, 1/2-y, 1/2+z
j = [2545.00] = -x, -1/2+y, 1/2-z
k = [2645.00] = 1-x, -1/2+y, 1/2-z

Annexe (III.a)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Crystal Data				
Formula		C10	H14	Cu N2 O7 S
Formula Weight				369.84
Crystal System				hexagonal
Space group		P65		(No.170)
a, b, c [Angstrom]	11.199 (5)	11.199 (5)		21.580 (5)
V [Ang**3]				2344 (2)
Z				6
D(calc) [g/cm**3]				1.572
Mu(MoKa) [/mm]				1.562
F(000)				1134
Crystal Size [mm]		0.00 x	0.00 x	0.00

Data Collection

Temperature (K)				**293
Radiation [Angstrom]		MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]				2.1, 30.0
Dataset		999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)		3986,	3986,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]				3797

Refinement

Nref, Npar		3986,	210	
R, wR2, S		5.8000,	16.1000,	1.10
w =				
Max. and Av. Shift/Error				0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]				-0.780, 1.42

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	----	----	----	-----
Cu01	0.42716 (6)	0.42582 (6)	0.06863 (3)	0.0197 (2)
S01	0.23236 (15)	0.62281 (15)	0.08966 (7)	0.0267 (4)
O01	0.2924 (5)	0.5606 (4)	0.0490 (2)	0.0308 (11)
O1W	0.4410 (5)	0.4306 (5)	-0.0229 (2)	0.0324 (16)
O03	0.2934 (8)	0.7695 (5)	0.0757 (3)	0.0539 (18)
O2W	0.5379 (5)	0.3108 (5)	0.0907 (2)	0.0328 (12)
O02	0.2606 (7)	0.6031 (7)	0.1543 (2)	0.048 (2)
O3W	0.3827 (6)	0.4414 (5)	0.1564 (2)	0.0360 (16)
O04	0.0842 (6)	0.5525 (8)	0.0810 (3)	0.064 (2)
N01	0.6129 (5)	0.6085 (4)	0.0730 (3)	0.0274 (14)

N02	0.2471 (4)	0.2421 (4)	0.0636 (3)	0.0225 (11)
C09	1.1213 (6)	0.9945 (6)	0.0647 (4)	0.0349 (19)
C02	0.8572 (7)	0.7313 (7)	0.0703 (7)	0.062 (4)
C08	0.9958 (6)	0.9910 (5)	0.0670 (4)	0.0244 (12)
C03	0.8626 (6)	0.8567 (5)	0.0687 (4)	0.0257 (14)
C01	0.7297 (8)	0.6152 (7)	0.0712 (8)	0.076 (4)
C07	0.9990 (6)	1.1165 (6)	0.0684 (4)	0.0341 (16)
C04	0.7371 (7)	0.8527 (7)	0.0761 (5)	0.043 (2)
C06	0.1236 (6)	0.2384 (5)	0.0651 (4)	0.0347 (16)
C05	0.6164 (7)	0.7288 (7)	0.0750 (6)	0.056 (3)
C10	0.2404 (6)	0.1207 (6)	0.0618 (4)	0.035 (2)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
H09	1.12488	0.91332	0.06508	0.0417
H02	0.93724	0.72563	0.07070	0.0739
H01	0.72823	0.53147	0.07036	0.0907
H07	0.91724	1.11850	0.07153	0.0408
H04	0.73531	0.93404	0.08186	0.0517
H06	0.12313	0.32119	0.06380	0.0411
H05	0.53338	0.72893	0.07558	0.0670
H10	0.32318	0.12067	0.05821	0.0415
H11W	0.437 (13)	0.424 (11)	0.0165 (5)	0.0837
H12W	0.572 (7)	0.274 (8)	0.067 (4)	0.0492
H13W	0.369 (8)	0.486 (7)	0.185 (3)	0.0483
H21W	0.450 (13)	0.366 (8)	-0.038 (4)	0.0837
H22W	0.605 (5)	0.377 (7)	0.110 (4)	0.0492
H23W	0.458 (5)	0.500 (6)	0.139 (4)	0.0483

=====
The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
T = 8*(Pi**2)*U*(Sin(Theta)/Lambda)**2 for Isotropic Atoms

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu01	0.0150 (3)	0.0149 (3)	0.0217 (3)	-0.0006 (3)	0.0005 (3)	0.0018 (2)
S01	0.0274 (7)	0.0228 (6)	0.0217 (6)	-0.0022 (5)	0.0022 (5)	0.0064 (5)
O01	0.030 (2)	0.024 (2)	0.0236 (19)	-0.0012 (16)	0.0012 (17)	0.0024 (18)
O1W	0.038 (3)	0.035 (3)	0.028 (2)	-0.0024 (19)	0.004 (2)	0.021 (2)
O03	0.086 (4)	0.019 (2)	0.043 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (3)	0.016 (2)
O2W	0.032 (2)	0.032 (2)	0.034 (2)	-0.0015 (19)	-0.001 (2)	0.0156 (19)
O02	0.067 (4)	0.062 (4)	0.023 (2)	-0.003 (2)	0.001 (2)	0.038 (3)

O3W	0.042 (3)	0.040 (3)	0.024 (2)	0.000 (2)	0.001 (2)	0.019 (2)
O04	0.030 (3)	0.085 (5)	0.059 (4)	-0.037 (4)	-0.006 (3)	0.016 (3)
N01	0.025 (2)	0.0135 (19)	0.037 (3)	-0.004 (2)	-0.002 (2)	0.0045 (16)
N02	0.0167 (19)	0.019 (2)	0.027 (2)	0.002 (2)	0.001 (2)	0.0054 (15)
C09	0.018 (2)	0.014 (2)	0.066 (5)	0.002 (3)	0.002 (3)	0.003 (2)
C02	0.019 (3)	0.015 (3)	0.144 (10)	-0.011 (5)	-0.002 (5)	0.003 (2)
C08	0.022 (2)	0.013 (2)	0.029 (2)	-0.003 (2)	-0.002 (2)	0.0019 (19)
C03	0.021 (2)	0.017 (2)	0.033 (3)	0.004 (2)	0.007 (3)	0.005 (2)
C01	0.030 (3)	0.017 (3)	0.171 (12)	-0.010 (5)	0.006 (6)	0.005 (3)
C07	0.019 (2)	0.017 (2)	0.061 (4)	-0.001 (3)	-0.008 (3)	0.005 (2)
C04	0.024 (3)	0.021 (3)	0.082 (6)	0.001 (3)	-0.006 (4)	0.009 (2)
C06	0.017 (2)	0.012 (2)	0.066 (4)	0.001 (3)	-0.003 (3)	0.0005 (18)
C05	0.016 (3)	0.022 (3)	0.128 (9)	0.001 (4)	-0.016 (4)	0.008 (2)
C10	0.022 (3)	0.020 (2)	0.061 (5)	-0.003 (3)	-0.004 (3)	0.009 (2)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
h(i) are the Reflection Indices.

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Cu01	-O01	2.648 (6)	N02	-C06	1.363 (9)
Cu01	-O1W	1.980 (4)	N02	-C10	1.324 (7)
Cu01	-O2W	2.241 (6)	C09	-C08	1.387 (10)
Cu01	-O3W	1.988 (5)	C09	-C10_b	1.377 (9)
Cu01	-N01	2.065 (5)	C02	-C01	1.369 (11)
Cu01	-N02	2.040 (4)	C02	-C03	1.376 (9)
Cu01	-H23W	1.68 (8)	C08	-C03	1.498 (8)
Cu01	-H11W	1.13 (3)	C08	-C07	1.388 (8)
S01	-O03	1.461 (5)	C03	-C04	1.393 (11)
S01	-O01	1.475 (5)	C07	-C06_b	1.382 (8)
S01	-O04	1.450 (8)	C04	-C05	1.370 (10)
S01	-O02	1.471 (5)	C09	-H09	0.9300
O1W	-H21W	0.84 (11)	C02	-H02	0.9300
O1W	-H11W	0.853 (18)	C01	-H01	0.9300
O2W	-H12W	0.86 (9)	C07	-H07	0.9300
O2W	-H22W	0.86 (8)	C04	-H04	0.9300
O3W	-H23W	0.85 (7)	C06	-H06	0.9300
O3W	-H13W	0.86 (7)	C05	-H05	0.9300
N01	-C01	1.273 (11)	C10	-H10	0.9300
N01	-C05	1.329 (9)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)

O01	-Cu01	-O1W	83.4(2)	O01	-S01	-O02	108.1(4)
O01	-Cu01	-O2W	176.87(15)	O01	-S01	-O04	109.6(4)
O01	-Cu01	-O3W	82.1(2)	O01	-S01	-O03	109.9(4)
O01	-Cu01	-N01	91.23(18)	O03	-S01	-O02	110.5(4)
O01	-Cu01	-N02	90.50(17)	O03	-S01	-O04	110.4(5)
O1W	-Cu01	-O2W	99.7(2)	O02	-S01	-O04	108.3(4)
O1W	-Cu01	-O3W	165.4(3)	Cu01	-O01	-S01	134.3(3)
O1W	-Cu01	-N01	89.6(2)	Cu01	-O1W	-H21W	114(6)
O1W	-Cu01	-N02	89.9(2)	H11W	-O1W	-H21W	110(11)
O2W	-Cu01	-O3W	94.8(2)	Cu01	-O1W	-H11W	4.00
O2W	-Cu01	-N01	89.3(2)	H12W	-O2W	-H22W	107(7)
O2W	-Cu01	-N02	89.06(19)	Cu01	-O2W	-H12W	131(6)
O3W	-Cu01	-N01	92.4(2)	Cu01	-O2W	-H22W	96(4)
O3W	-Cu01	-N02	88.5(2)	Cu01	-O3W	-H13W	150(4)
N01	-Cu01	-N02	178.1(2)	Cu01	-O3W	-H23W	57(6)
O2W	-Cu01	-H11W	97(7)	H13W	-O3W	-H23W	105(7)
O2W	-Cu01	-H23W	93(2)	C01	-N01	-C05	115.6(6)
O3W	-Cu01	-H11W	168(7)	Cu01	-N01	-C01	123.6(4)
O3W	-Cu01	-H23W	25(2)	Cu01	-N01	-C05	120.7(5)
N01	-Cu01	-H11W	90(6)	Cu01	-N02	-C06	120.4(3)
N01	-Cu01	-H23W	67(2)	C06	-N02	-C10	115.7(5)
N02	-Cu01	-H11W	89(6)	Cu01	-N02	-C10	123.9(4)
N02	-Cu01	-H23W	114(2)	C08	-C09	-C10_b	118.6(6)
H11W	-Cu01	-H23W	155(6)	C03	-C02	-C01_b	117.6(8)
O01	-Cu01	-H11W	87(7)	C03	-C08	-C07	121.6(6)
O01	-Cu01	-H23W	84(2)	C09	-C08	-C07	117.3(5)
O1W	-Cu01	-H11W	3.00	C09	-C08	-C03	121.0(5)
O1W	-Cu01	-H23W	153(2)	C02	-C03	-C04	115.8(6)
C02	-C03	-C08	122.6(7)	N01	-C01	-H01	116.00
C08	-C03	-C04	121.2(5)	C02	-C01	-H01	116.00
N01	-C01	-C02	127.6(7)	C08	-C07	-H07	120.00
C08	-C07	-C06_b	120.1(7)	C06_b	-C07	-H07	120.00
C03	-C04	-C05	120.0(7)	C03_b	-C04	-H04	120.00
N02	-C06	-C07_a	122.6(5)	C05	-C04	-H04	120.00
N01	-C05	-C04	122.8(8)	N02	-C06	-H06	119.00
N02	-C10	-C09_a	125.5(7)	C07_a	-C06	-H06	119.00
C08	-C09	-H09	121.00	N01	-C05	-H05	119.00
C10_b	-C09	-H09	121.00	C04	-C05	-H05	119.00
C03_b	-C02	-H02	121.00	N02	-C10	-H10	117.00
C01	-C02	-H02	121.00	C09_a	-C10	-H10	117.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)

O1W	-Cu01	-O01	-S01	-176.3(4)		
O3W	-Cu01	-O01	-S01	5.4(4)		
N01	-Cu01	-O01	-S01	-86.9(4)		
N02	-Cu01	-O01	-S01	93.8(4)		
O01	-Cu01	-N01	-C01	-167.0(10)		
O01	-Cu01	-N01	-C05	9.8(8)		
O1W	-Cu01	-N01	-C01	-83.7(11)		
O1W	-Cu01	-N01	-C05	93.1(8)		
O2W	-Cu01	-N01	-C01	16.1(10)		
O2W	-Cu01	-N01	-C05	-167.1(8)		
O3W		-Cu01	-N01	-C01		110.8(11)

O3W	-Cu01	-N01	-C05	-72.4 (8)
O01	-Cu01	-N02	-C06	-12.6 (6)
O01	-Cu01	-N02	-C10	170.8 (6)
O1W	-Cu01	-N02	-C06	-96.0 (6)
O1W	-Cu01	-N02	-C10	87.4 (7)
O2W	-Cu01	-N02	-C06	164.3 (6)
O2W	-Cu01	-N02	-C10	-12.3 (7)
O3W	-Cu01	-N02	-C06	69.5 (6)
O3W	-Cu01	-N02	-C10	-107.1 (7)
O03	-S01	-O01	-Cu01	122.0 (4)
O02	-S01	-O01	-Cu01	1.4 (5)
O04	-S01	-O01	-Cu01	-116.5 (4)
C05	-N01	-C01	-C02	-1 (2)
Cu01	-N01	-C01	-C02	176.0 (13)
Cu01	-N01	-C05	-C04	-178.0 (9)
C01	-N01	-C05	-C04	-1.0 (17)
C06	-N02	-C10	-C09_a	-3.7 (12)
Cu01	-N02	-C10	-C09_a	173.1 (7)
Cu01	-N02	-C06	-C07_a	-173.0 (6)
C10	-N02	-C06	-C07_a	3.9 (12)
C08	-C09	-C10_b	-N02_b	3.0 (14)
C10_b	-C09	-C08	-C03	178.6 (8)
C10_b	-C09	-C08	-C07	-2.2 (12)
C03	-C02	-C01	-N01	-3 (3)
C01	-C02	-C03	-C04	7.9 (18)
C01	-C02	-C03	-C08	-179.4 (12)
C09	-C08	-C07	-C06_b	2.5 (13)
C07	-C08	-C03	-C04	-4.5 (13)
C07	-C08	-C03	-C02	-176.9 (10)
C03	-C08	-C07	-C06_b	-178.3 (8)
C09	-C08	-C03	-C04	174.7 (9)
C09	-C08	-C03	-C02	2.4 (15)
C08	-C03	-C04	-C05	177.4 (10)
C02	-C03	-C04	-C05	-9.8 (16)
C08	-C07	-C06_b	-N02_b	-3.4 (13)
C03	-C04	-C05	-N01	6.6 (18)

**Table S8 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

S01	.H06	3.0100	O3W	.N02	2.812 (7)
S01	.H05	2.9800	O3W	.C06	3.298 (9)
S01	.H22W_c	3.16 (9)	O3W	.O2W	3.117 (9)
S01	.H21W_d	2.97 (14)	O3W	.O02	2.762 (11)
O01	.O1W	3.118 (8)	O04	.O3W_c	2.648 (9)
O01	.O3W	3.087 (7)	O01	.H22W_c	2.52 (9)
O01	.C06	3.145 (6)	O01	.H11W	2.82 (14)
O01	.C05	3.193 (10)	O01	.H05	2.4700
O01	.O2W_c	2.772 (6)	O01	.H06	2.4100
O1W	.N02	2.841 (7)	O03	.H21W_d	1.82 (13)
O1W	.O03_e	2.609 (11)	O2W	.H11W	2.62 (11)
O1W	.N01	2.850 (7)	O2W	.H10	2.3800
O1W	.O01	3.118 (8)	O2W	.H01	2.3600
O1W	.O2W	3.232 (7)	O2W	.H23W	2.88 (7)
O03	.O1W_d	2.609 (8)	O02	.H13W	2.29 (9)
O2W	.N02	3.006 (8)	O02	.H12W_d	2.00 (9)
O2W	.C01	3.015 (9)	O04	.H06	2.8600
O2W	.C10	2.988 (9)	O04	.H13W_c	2.55 (9)

O2W	.O3W	3.117 (9)	O04	.H23W_c	2.67 (8)
O2W	.N01	3.028 (7)	N01	.O1W	2.850 (7)
O2W	.O1W	3.232 (7)	N01	.O2W	3.028 (7)
O2W	.O01_f	2.772 (6)	N01	.O3W	2.926 (8)
O2W	.O02_e	2.795 (9)	N02	.O1W	2.841 (7)
O02	.O3W	2.762 (11)	N02	.O2W	3.006 (8)
O02	.O2W_d	2.795 (8)	N02	.O3W	2.812 (7)
O3W	.O04_f	2.648 (10)	N01	.H11W	2.36 (10)
O3W	.O01	3.087 (7)	N01	.H22W	2.67 (7)
O3W	.N01	2.926 (8)	N01	.H23W	2.10 (7)
N02	.H11W	2.32 (11)	H05	.O01	2.4700
C02	.C04_e	3.483 (19)	H10	.O2W	2.3800
C08	.C08_e	3.598 (12)	H10	.H12W	2.4400
C08	.C08_d	3.598 (12)	H11W	.O01	2.82 (14)
C04	.C02_d	3.483 (19)	H11W	.O2W	2.62 (11)
C09	.H02	2.6700	H11W	.N01	2.36 (10)
C02	.H09	2.6500	H11W	.N02	2.32 (11)
C01	.H22W	2.46 (7)	H11W	.H21W	1.39 (12)
C07	.H04	2.6400	H12W	.H01	2.5200
C04	.H07	2.6300	H12W	.H10	2.4400
H09	.C02	2.6500	H12W	.O02_e	2.00 (9)
H09	.H02	2.1100	H13W	.O02	2.29 (9)
H02	.C09	2.6700	H13W	.O04_f	2.55 (9)
H02	.H09	2.1100	H21W	.S01_e	2.97 (14)
H01	.O2W	2.3600	H21W	.O03_e	1.82 (12)
H01	.H12W	2.5200	H22W	.C01	2.46 (7)
H01	.H22W	1.8000	H22W	.H01	1.8000
H07	.C04	2.6300	H22W	.S01_f	3.16 (9)
H07	.H04	2.0600	H22W	.O01_f	2.52 (8)
H04	.C07	2.6400	H23W	.O2W	2.88 (7)
H04	.H07	2.0600	H23W	.N01	2.10 (7)
H06	.S01	3.0100	H23W	.C01	3.02 (7)
H06	.O01	2.4100	H23W	.C05	2.66 (7)
H06	.O04	2.8600	H23W	.H13W	1.36 (11)
H05	.S01	2.9800	H23W	.O04_f	2.67 (8)

**Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)3(SO4) in P6(5)**

Cu01--	H11W	..	O1W	1.13 (3)	0.853 (18)	1.980 (4)	172.00	.
O2W--	H12W	..	O02	0.86 (9)	2.00 (9)	2.795 (9)	153 (8)	2_654
O3W--	H13W	..	O02	0.86 (7)	2.29 (9)	2.762 (11)	115 (6)	.
O1W--	H21W	..	O03	0.84 (11)	1.82 (12)	2.609 (11)	154 (8)	2_654
C01--	H01	..	O2W	0.9300	2.3600	3.015 (9)	127.00	.
C06--	H06	..	O01	0.9300	2.4100	3.145 (6)	136.00	.
C05--	H05	..	O01	0.9300	2.4700	3.193 (10)	135.00	.
C10--	H10	..	O2W	0.9300	2.3800	2.988 (9)	122.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a = [1445.00] = -1+x, -1+y, z
b = [1665.00] = 1+x, 1+y, z
c = [2554.00] = x-y, x, -1/6+z
d = [6565.00] = y, 1-x+y, 1/6+z
e = [2654.00] = 1+x-y, x, -1/6+z
f = [6555.00] = y, -x+y, 1/6+z

Annexe (III. b)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

Crystal Data			
Formula	C10 H15 Cu N2 O7 S, 2(H2 O)		
Formula Weight	406.88		
Crystal System	hexagonal		
Space group	P65 (No.170)		
a, b, c [Angstrom]	11.202 (5)	11.202 (5)	21.580 (5)
V [Ang**3]	2345 (2)		
Z	6		
D(calc) [g/cm**3]	1.729		
Mu(MoKa) [/mm]	1.579		
F(000)	1260		
Crystal Size [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00		

Data Collection

Temperature (K)	**293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	2.8, 37.3		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	31252,	6926,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	6406		

Refinement

Nref, Npar	6926, 244		
R, wR2, S	0.0000, 0.0000, 0.00		
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	0.00, 0.00		

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Cu	0.57304 (4)	0.57417 (4)	0.01531 (2)	0.0196 (1)
S1	0.76748 (9)	0.37718 (9)	0.03633 (4)	0.0247 (2)
O1	0.7072 (3)	0.4388 (3)	-0.00497 (15)	0.0314 (7)
O02	0.7381 (5)	0.3950 (4)	0.10119 (16)	0.0436 (10)
O1W	0.6180 (4)	0.5583 (3)	0.10297 (15)	0.0328 (8)
O2W	0.5603 (3)	0.5685 (3)	-0.07605 (16)	0.0291 (7)
O3	0.9172 (4)	0.4446 (5)	0.0274 (2)	0.0534 (13)
O3W	0.4628 (3)	0.6888 (3)	0.03738 (16)	0.0294 (7)
O4	0.7073 (5)	0.2293 (3)	0.0229 (2)	0.0479 (13)
N1	0.3890 (3)	0.3923 (3)	0.01988 (19)	0.0274 (8)
N2	0.7545 (3)	0.7577 (3)	0.01085 (17)	0.0223 (6)
C1	0.3849 (4)	0.2716 (4)	0.0233 (4)	0.0465 (18)

C021	0.8761 (3)	0.7622 (3)	0.0115 (3)	0.0349 (11)
C2	0.2624 (4)	0.1466 (4)	0.0202 (4)	0.0505 (18)
C3	0.1365 (3)	0.1430 (3)	0.0168 (2)	0.0243 (7)
C4	0.1421 (4)	0.2687 (4)	0.0170 (5)	0.066 (2)
C5	0.2686 (5)	0.3874 (4)	0.0177 (6)	0.081 (3)
C6	0.7578 (3)	0.8804 (3)	0.0096 (3)	0.0344 (11)
C7	0.8784 (3)	1.0055 (3)	0.0116 (3)	0.0325 (11)
C8	0.0045 (3)	0.0100 (3)	0.0145 (2)	0.0222 (6)
C9	1.0010 (3)	0.8836 (3)	0.0147 (3)	0.0326 (11)
O4W	0.1426 (7)	0.6264 (6)	0.0905 (3)	0.092 (2)
O5W	0.3126 (4)	0.8783 (8)	0.0379 (2)	0.0399 (10)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H1	0.46717	0.27109	0.02792	0.0558
H021	0.87660	0.67949	0.00959	0.0418
H2	0.26439	0.06458	0.02041	0.0604
H02	0.756 (4)	0.389 (4)	0.1402 (7)	0.007 (9)
H4	0.06147	0.27320	0.01673	0.0791
H5	0.26949	0.47086	0.01646	0.0974
H6	0.67469	0.88003	0.00731	0.0411
H7	0.87547	1.08700	0.01105	0.0389
H9	1.08266	0.88115	0.01698	0.0390
H11W	0.652 (6)	0.560 (7)	0.1385 (17)	0.0492
H12W	0.543 (7)	0.618 (5)	-0.100 (3)	0.0500
H13W	0.542 (3)	0.721 (7)	0.021 (3)	0.0500
H21W	0.540 (4)	0.484 (4)	0.102 (3)	0.0492
H22W	0.507 (6)	0.484 (2)	-0.086 (3)	0.0500
H23W	0.409 (5)	0.703 (8)	0.015 (3)	0.0500
H41	0.064 (4)	0.574 (6)	0.074 (4)	0.0598
H42	0.152 (7)	0.582 (7)	0.120 (3)	0.0598
H15W	0.249 (5)	0.831 (13)	0.012 (3)	0.0598
H25W	0.392 (3)	0.905 (11)	0.023 (3)	0.0598

=====
The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
T = 8*(Pi**2)*U*(Sin(Theta)/Lambda)**2 for Isotropic Atoms

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cu	0.0152(1)	0.0143(1)	0.0215(2)	0.0005(1)	-0.0008(1)	0.0016(1)
S1	0.0253(3)	0.0218(3)	0.0203(3)	0.0031(3)	-0.0012(3)	0.0068(3)
O1	0.0309(13)	0.0280(12)	0.0247(12)	0.0040(10)	-0.0011(10)	0.0068(10)
O02	0.066(2)	0.053(2)	0.0188(13)	0.0023(13)	-0.0011(14)	0.0349(19)
O1W	0.0381(14)	0.0388(15)	0.0241(13)	0.0007(11)	-0.0013(11)	0.0212(12)
O2W	0.0337(13)	0.0291(12)	0.0249(13)	-0.0016(10)	-0.0048(10)	0.0160(10)
O3	0.0247(13)	0.072(3)	0.047(2)	0.020(2)	-0.0035(13)	0.0117(15)
O3W	0.0311(12)	0.0281(11)	0.0327(14)	-0.0026(10)	0.0007(11)	0.0176(10)
O4	0.071(3)	0.0210(12)	0.038(2)	0.0003(12)	0.0015(18)	0.0127(14)
N1	0.0198(10)	0.0166(10)	0.0370(18)	0.0022(11)	0.0013(12)	0.0026(8)
N2	0.0150(8)	0.0150(8)	0.0309(14)	-0.0025(10)	0.0012(9)	0.0030(7)
C1	0.0150(12)	0.0211(13)	0.100(5)	0.004(2)	0.0104(19)	0.0065(10)
C021	0.0169(11)	0.0128(10)	0.066(3)	-0.0013(15)	-0.0014(15)	0.0007(9)
C2	0.0212(14)	0.0186(13)	0.109(5)	-0.002(2)	0.006(2)	0.0080(11)
C3	0.0182(10)	0.0132(9)	0.0341(16)	0.0010(11)	-0.0005(12)	0.0023(8)
C4	0.0196(15)	0.0139(12)	0.156(7)	0.004(3)	0.001(3)	0.0020(11)
C5	0.0253(17)	0.0134(13)	0.198(10)	0.001(3)	-0.026(4)	0.0048(12)
C6	0.0183(12)	0.0178(11)	0.063(3)	0.0045(15)	0.0039(15)	0.0060(10)
C7	0.0137(10)	0.0145(10)	0.061(3)	-0.0011(15)	0.0006(15)	0.0009(8)
C8	0.0146(9)	0.0162(10)	0.0293(13)	0.0014(11)	0.0017(10)	0.0029(8)
C9	0.0160(11)	0.0184(11)	0.061(3)	-0.0019(16)	0.0016(15)	0.0067(9)
O4W	0.079(4)	0.064(3)	0.083(5)	0.023(3)	-0.052(3)	-0.001(3)
O5W	0.0394(15)	0.0397(16)	0.0434(19)	-0.0041(14)	-0.0066(14)	0.0219(13)

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and
h(i) are the Reflection Indices.

**Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

Cu	-O1	2.651(4)	O5W	-H15W	0.85(7)
Cu	-O1W	1.988(4)	N1	-C5	1.323(7)
Cu	-O2W	1.975(4)	N1	-C1	1.332(5)
Cu	-O3W	2.233(4)	N2	-C021	1.338(5)
Cu	-N1	2.052(3)	N2	-C6	1.357(4)
Cu	-N2	2.047(3)	C1	-C2	1.388(6)
Cu	-H21W	2.07(6)	C021	-C9	1.382(5)
Cu	-H13W	1.85(6)	C2	-C3	1.393(6)
S1	-O02	1.474(4)	C3	-C8	1.485(4)
S1	-O1	1.481(4)	C3	-C4	1.378(5)
S1	-O4	1.472(3)	C4	-C5	1.376(6)
S1	-O3	1.468(5)	C6	-C7	1.378(4)
O02	-H02	0.88(2)	C7	-C8_b	1.390(5)
O1W	-H21W	0.85(4)	C8	-C9_a	1.397(4)
O1W	-H11W	0.85(5)	C1	-H1	0.9300

O2W	-H12W	0.85 (6)	C021	-H021	0.9300
O2W	-H22W	0.86 (2)	C2	-H2	0.9300
O3W	-H13W	0.85 (6)	C4	-H4	0.9300
O3W	-H23W	0.85 (7)	C5	-H5	0.9300
O4W	-H42	0.85 (7)	C6	-H6	0.9300
O4W	-H41	0.85 (6)	C7	-H7	0.9300
O5W	-H25W	0.85 (6)	C9	-H9	0.9300

Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)

O1	-Cu	-O1W	82.22 (14)	O1	-S1	-O3	110.6 (2)
O1	-Cu	-O2W	82.49 (13)	O1	-S1	-O4	110.3 (2)
O1	-Cu	-O3W	177.15 (12)	O1	-S1	-O02	108.9 (3)
O1	-Cu	-N1	90.89 (12)	O02	-S1	-O3	109.3 (3)
O1	-Cu	-N2	90.26 (12)	O02	-S1	-O4	109.4 (2)
O1W	-Cu	-O2W	164.61 (17)	O3	-S1	-O4	108.4 (3)
O1W	-Cu	-O3W	94.94 (15)	Cu	-O1	-S1	133.50 (19)
O1W	-Cu	-N1	92.25 (15)	S1	-O02	-H02	146 (3)
O1W	-Cu	-N2	88.04 (14)	Cu	-O1W	-H11W	170 (5)
O2W	-Cu	-O3W	100.34 (14)	Cu	-O1W	-H21W	83 (4)
O2W	-Cu	-N1	89.74 (15)	H11W	-O1W	-H21W	106 (6)
O2W	-Cu	-N2	90.28 (14)	H12W	-O2W	-H22W	108 (6)
O3W	-Cu	-N1	89.47 (13)	Cu	-O2W	-H12W	129 (4)
O3W	-Cu	-N2	89.40 (13)	Cu	-O2W	-H22W	107 (4)
N1	-Cu	-N2	178.85 (14)	Cu	-O3W	-H13W	53 (4)
O2W	-Cu	-H13W	93 (2)	Cu	-O3W	-H23W	130 (5)
O2W	-Cu	-H21W	153.4 (12)	H13W	-O3W	-H23W	112 (6)
O3W	-Cu	-H13W	21.5 (18)	H41	-O4W	-H42	107 (7)
O3W	-Cu	-H21W	94.2 (14)	H15W	-O5W	-H25W	112 (7)
N1	-Cu	-H13W	109.8 (18)	Cu	-N1	-C5	122.5 (3)
N1	-Cu	-H21W	68.1 (13)	C1	-N1	-C5	116.3 (4)
N2	-Cu	-H13W	69.1 (18)	Cu	-N1	-C1	121.2 (3)
N2	-Cu	-H21W	112.2 (13)	Cu	-N2	-C6	121.9 (3)
H13W	-Cu	-H21W	108 (2)	Cu	-N2	-C021	121.2 (2)
O1	-Cu	-H13W	158.9 (18)	C021	-N2	-C6	116.8 (3)
O1	-Cu	-H21W	83.4 (14)	N1	-C1	-C2	122.4 (5)
O1W	-Cu	-H13W	101 (2)	N2	-C021	-C9	123.3 (3)
O1W	-Cu	-H21W	24.2 (12)	C1	-C2	-C3	120.5 (4)
C4	-C3	-C8	122.6 (4)	C9	-C021	-H021	118.00
C2	-C3	-C4	116.3 (3)	C3	-C2	-H2	120.00
C2	-C3	-C8	121.1 (3)	C1	-C2	-H2	120.00
C3	-C4	-C5	119.1 (5)	C3	-C4	-H4	120.00
N1	-C5	-C4	125.2 (4)	C5	-C4	-H4	120.00
N2	-C6	-C7	123.1 (3)	N1	-C5	-H5	117.00
C6	-C7	-C8_b	120.0 (3)	C4	-C5	-H5	117.00
C7_a	-C8	-C9_a	116.8 (3)	C7	-C6	-H6	118.00
C3	-C8	-C9_a	121.7 (3)	N2	-C6	-H6	118.00
C3	-C8	-C7_a	121.5 (3)	C6	-C7	-H7	120.00
C021	-C9	-C8_b	119.9 (3)	C8_b	-C7	-H7	120.00
N1	-C1	-H1	119.00	C8_b	-C9	-H9	120.00
C2	-C1	-H1	119.00	C021	-C9	-H9	120.00
N2	-C021	-H021	118.00				

**Table S7 - Torsion Angles (Degrees)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)]2H2O in P6(5)**

O1W	-Cu	-O1	-S1	5.0(3)
O2W	-Cu	-O1	-S1	-176.7(3)
N1	-Cu	-O1	-S1	-87.1(3)
N2	-Cu	-O1	-S1	93.0(3)
O1	-Cu	-N1	-C1	11.5(5)
O1	-Cu	-N1	-C5	-166.4(7)
O1W	-Cu	-N1	-C1	-70.7(5)
O1W	-Cu	-N1	-C5	111.4(7)
O2W	-Cu	-N1	-C1	94.0(5)
O2W	-Cu	-N1	-C5	-83.9(7)
O3W	-Cu	-N1	-C1	-165.7(5)
O3W	-Cu	-N1	-C5	16.5(7)
O1	-Cu	-N2	-C021	-11.9(4)
O1	-Cu	-N2	-C6	170.8(4)
O1W	-Cu	-N2	-C021	70.3(4)
O1W	-Cu	-N2	-C6	-107.0(4)
O2W	-Cu	-N2	-C021	-94.4(4)
O2W	-Cu	-N2	-C6	88.3(4)
O3W	-Cu	-N2	-C021	165.3(4)
O3W	-Cu	-N2	-C6	-12.0(4)
O02	-S1	-O1	-Cu	2.5(3)
O3	-S1	-O1	-Cu	-117.6(3)
O4	-S1	-O1	-Cu	122.5(3)
Cu	-N1	-C1	-C2	-173.4(6)
C5	-N1	-C1	-C2	4.6(12)
C1	-N1	-C5	-C4	-1.9(16)
Cu	-N1	-C5	-C4	176.1(9)
Cu	-N2	-C021	-C9	-173.5(5)
C6	-N2	-C021	-C9	4.0(9)
Cu	-N2	-C6	-C7	174.7(5)
C021	-N2	-C6	-C7	-2.8(9)
N1	-C1	-C2	-C3	-3.7(13)
N2	-C021	-C9	-C8_b	-3.0(10)
C1	-C2	-C3	-C4	-0.3(11)
C1	-C2	-C3	-C8	-179.0(6)
C4	-C3	-C8	-C7_a	0.8(9)
C4	-C3	-C8	-C9_a	-179.6(7)
C2	-C3	-C8	-C7_a	179.5(6)
C2	-C3	-C4	-C5	2.8(13)
C8	-C3	-C4	-C5	-178.5(8)
C2	-C3	-C8	-C9_a	-1.0(8)
C3	-C4	-C5	-N1	-1.9(18)
N2	-C6	-C7	-C8_b	0.6(10)
C6	-C7	-C8_b	-C9	0.5(8)
C6	-C7	-C8_b	-C3_b	-179.9(5)
C3	-C8	-C9_a	-C021_a	-179.0(5)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom)
for: CuII(4,4'-bpy) (H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)

S1	.H1	2.9600	O3	.O4W_c	2.690 (9)
S1	.H021	3.0300	O3W	.O2W	3.236 (5)
S1	.H41_c	3.04 (6)	O3W	.O1W	3.115 (6)
S1	.H42_d	2.98 (7)	O3W	.C6	2.965 (5)
S1	.H12W_e	3.00 (8)	O3W	.C5	2.995 (5)
O1	.O1W	3.091 (5)	O3W	.O1_h	2.762 (5)
O1	.O2W	3.092 (5)	O3W	.N2	3.013 (5)
O1	.C1	3.186 (6)	O3W	.N1	3.019 (4)
O1	.C021	3.159 (4)	O3W	.O02_i	2.788 (7)
O1	.O3W_f	2.762 (5)	O4	.O2W_e	2.615 (5)
O02	.O5W_g	2.846 (7)	O4	.O4W_d	2.832 (10)
O02	.O1W	2.760 (7)	O4W	.O3_n	2.690 (9)
O02	.O3W_e	2.788 (5)	O4W	.O4_h	2.832 (9)
O1W	.N2	2.804 (5)	O4W	.O5W	2.739 (8)
O1W	.S1	3.519 (5)	O4W	.C1_h	3.314 (9)
O1W	.O1	3.091 (5)	O5W	.O02_i	2.846 (7)
O1W	.N1	2.913 (5)	O5W	.C2_o	3.344 (7)
O1W	.O3_h	2.662 (7)	O5W	.C1_h	3.321 (10)
O1W	.C021	3.297 (6)	O5W	.O4W	2.739 (8)
O1W	.O3W	3.115 (6)	O5W	.O2W_h	2.731 (7)
O1W	.O02	2.760 (7)	O1	.H021	2.4200
O2W	.O1	3.092 (5)	O1	.H1	2.4900
O2W	.N1	2.842 (5)	O02	.H23W_e	2.00 (7)
O2W	.N2	2.851 (5)	O02	.H11W	2.60 (7)
O2W	.O3W	3.236 (5)	O02	.H15W_g	2.47 (9)
O2W	.O5W_j	2.731 (5)	O02	.H25W_g	2.53 (8)
O2W	.O4_i	2.615 (7)	O02	.H21W	2.85 (5)
O3	.O1W_f	2.662 (6)	O1W	.H15W_g	2.79 (11)
O2W	.H13W	2.77 (6)	N1	.H21W	2.31 (6)
O2W	.H25W_j	2.26 (5)	N1	.H22W	2.58 (6)
O2W	.H6_f	2.9000	N2	.H13W	2.22 (5)
O3	.H41_c	1.85 (7)	C1	.O5W_j	3.321 (10)
O3	.H021	2.9100	C1	.O4W_d	3.314 (11)
O3	.H21W_f	2.42 (6)	C2	.O5W_k	3.344 (7)
O3	.H11W_f	2.47 (6)	C2	.C4_e	3.538 (14)
O3W	.H25W	2.92 (7)	C4	.C2_i	3.538 (14)
O3W	.H02_i	2.10 (5)	C8	.C8_e	3.598 (6)
O3W	.H5	2.3600	C8	.C8_i	3.598 (6)
O3W	.H6	2.3600	C2	.H9_a	2.6300
O4	.H12W_e	1.78 (8)	C4	.H7_a	2.6500
O4	.H42_d	2.01 (8)	C5	.H23W	3.07 (8)
O4W	.H1_h	2.8700	C7	.H4_b	2.6600
O4W	.H11W_i	2.67 (5)	C9	.H2_b	2.6200
O4W	.H15W	2.61 (9)	H1	.O1	2.4900
O5W	.H23W	2.72 (7)	H1	.S1	2.9600
O5W	.H2_o	2.4300	H1	.O4W_d	2.8700
O5W	.H11W_i	2.88 (6)	H021	.S1	3.0300
O5W	.H02_i	2.24 (5)	H021	.O3	2.9100
O5W	.H22W_h	1.91 (5)	H021	.O1	2.4200
O5W	.H9_n	2.6300	H2	.H9_a	2.0500
N1	.O2W	2.842 (5)	H2	.C9_a	2.6200
N1	.O1W	2.913 (5)	H2	.H15W_k	2.5400
N1	.O3W	3.019 (4)	H2	.O5W_k	2.4300
N2	.O2W	2.851 (5)	H02	.O5W_g	2.24 (3)

N2	.O3W	3.013(5)	H02	.H25W_g	1.88(9)
N2	.O1W	2.804(5)	H02	.H23W_e	1.29(8)
H02	.O3W_e	2.10(3)	H13W	.H23W	1.41(9)
H02	.H15W_g	2.06(11)	H13W	.O2W	2.77(6)
H02	.H13W_e	2.41(8)	H13W	.N2	2.22(5)
H4	.C7_a	2.6600	H15W	.H2_o	2.5400
H4	.H7_a	2.0900	H15W	.O4W	2.61(9)
H5	.H23W	2.2700	H15W	.O1W_i	2.79(9)
H5	.O3W	2.3600	H15W	.H9_n	2.2000
H6	.H13W	1.6800	H15W	.O02_i	2.47(8)
H6	.O2W_h	2.9000	H15W	.H11W_i	2.08(11)
H6	.O3W	2.3600	H15W	.H02_i	2.06(10)
H7	.C4_b	2.6500	H21W	.O02	2.85(5)
H7	.H4_b	2.0900	H21W	.O3_h	2.42(6)
H9	.H2_b	2.0500	H21W	.H11W	1.36(8)
H9	.O5W_l	2.6300	H21W	.N1	2.31(6)
H9	.C2_b	2.6300	H21W	.C1	2.73(5)
H9	.H15W_l	2.2000	H22W	.O5W_j	1.91(4)
H11W	.O5W_g	2.88(7)	H22W	.H25W_j	1.56(8)
H11W	.H41_m	2.33(10)	H23W	.C5	3.07(8)
H11W	.H15W_g	2.08(14)	H23W	.O5W	2.72(7)
H11W	.O02	2.60(7)	H23W	.H02_i	1.29(8)
H11W	.O3_h	2.47(7)	H23W	.O02_i	2.00(7)
H11W	.O4W_m	2.67(4)	H23W	.H5	2.2700
H12W	.O4_i	1.78(7)	H23W	.H25W	2.37(10)
H12W	.H25W_j	2.47(7)	H25W	.O3W	2.92(7)
H12W	.S1_i	3.00(8)	H25W	.H02_i	1.88(8)
H13W	.C6	2.19(6)	H25W	.H23W	2.37(10)
H13W	.H02_i	2.41(8)	H25W	.O02_i	2.53(7)
H13W	.H6	1.6800	H25W	.H22W_h	1.56(9)
H25W	.O2W_h	2.26(6)	H41	.H11W_i	2.33(9)
H25W	.H12W_h	2.47(10)	H42	.S1_h	2.98(8)
H41	.O3_n	1.85(7)	H42	.O4_h	2.01(7)
H41	.S1_n	3.04(6)			

**Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: CuII(4,4'-bpy)(H2O)4(SO4)2H2O in P6(5)**

O02--	H02	..	O3W	0.88(2)	2.10(3)	2.788(5)	134(3)	6_555
O02--	H02	..	O5W	0.88(2)	2.24(3)	2.846(7)	126(3)	6_555
O2W--	H12W	..	O4	0.85(6)	1.78(7)	2.615(7)	170(7)	2_554
Cu --	H13W	..	O3W	1.85(6)	0.85(6)	2.233(4)	106(5)	.
O5W--	H15W	..	O02	0.85(7)	2.47(8)	2.846(7)	108(6)	2_554
O2W--	H22W	..	O5W	0.86(2)	1.91(4)	2.731(5)	161(6)	2_654
O3W--	H23W	..	O02	0.85(7)	2.00(7)	2.788(7)	154(7)	2_554
O5W--	H25W	..	O02	0.85(6)	2.53(7)	2.846(7)	103(6)	2_554
O5W--	H25W	..	O2W	0.85(6)	2.26(6)	2.731(7)	116(5)	6_565
O4W--	H41	..	O3	0.85(6)	1.85(7)	2.690(9)	166(7)	1_455
O4W--	H42	..	O4	0.85(7)	2.01(7)	2.832(9)	164(6)	6_565
C1 --	H1	..	O1	0.9300	2.4900	3.186(6)	132.00	.
C021--	H021	..	O1	0.9300	2.4200	3.159(4)	136.00	.
C2 --	H2	..	O5W	0.9300	2.4300	3.344(7)	167.00	1_545
C5 --	H5	..	O3W	0.9300	2.3600	2.995(5)	125.00	.
C6 --	H6	..	O3W	0.9300	2.3600	2.965(5)	123.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a =[1445.00] = -1+x, -1+y, z
b =[1665.00] = 1+x, 1+y, z
c =[1655.00] = 1+x, y, z
d =[2654.00] = 1+x-y, x, -1/6+z
e =[6555.00] = y, -x+y, 1/6+z
f =[2654.00] = 1+x-y, x, -1/6+z
h =[6565.00] = y, 1-x+y, 1/6+z
i =[2554.00] = x-y, x, -1/6+z
j =[2654.00] = 1+x-y, x, -1/6+z
k =[1545.00] = x, -1+y, z
l =[1655.00] = 1+x, y, z
n =[1455.00] = -1+x, y, z
o =[1565.00] = x, 1+y, z

Annexe (III.C)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}**

in Fmm2

Crystal Data

Formula	C20 H40 Co N4 O4		
Formula Weight	459.49		
Crystal System	orthorhombic		
Space group	Fmm2	(No. 42)	
a, b, c [Angstrom]	17.903 (5)	23.915 (5)	7.244 (5)
V [Ang**3]	3102 (2)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	0.984		
Mu(MoKa) [/mm]	0.577		
F(000)	988		
Crystal Size [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00		

Data Collection

Temperature (K)	**293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.7, 27.5		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	1417,	1417,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	1390		

Refinement

Nref, Npar	1417, 80		
R, wR2, S	8.3000, 20.2000, 1.10		
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.21, 0.05		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	0.00, 0.00		
Max. and Av. Shift/Error	0.21, 0.05		

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}**

in Fmm2

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Co01	0	0	0.83638 (2)	0.0305 (5)
O1W	0	0	1.125 (2)	0.27 (6)
O2W	0	0	0.581 (8)	0.19 (2)
O3W	0.1142 (7)	0	0.919 (3)	0.099 (6)
N01	0	0.0888 (4)	0.8829 (14)	0.037 (3)
N02	0	0.3846 (4)	0.7573 (19)	0.054 (3)
C04	0	0.2682 (4)	0.7650 (16)	0.038 (3)

C03	0	0.2056(4)	0.7676(16)	0.036(3)
C02	0.0621(5)	0.1755(4)	0.894(4)	0.134(14)
C01	0.0601(5)	0.1182(4)	0.885(4)	0.115(10)
C06	-0.0613(7)	0.3560(4)	0.862(12)	0.21(2)
C05	-0.0633(7)	0.2980(5)	0.850(8)	0.18(2)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters
for: poly {t etra aqua bis (pip eridine) Co (II)}
in Fmm2**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
H02A	0.11113	0.18823	0.85600	0.1617
H1W	0.047(16)	0	1.16(9)	1.1(5)
H02B	0.05477	0.18682	1.02132	0.1617
H2W	0.044(2)	0	0.625(12)	0.038(17)
H01A	0.08760	0.10794	0.77431	0.1360
H01B	0.08936	0.10472	0.98840	0.1360
H06A	-0.05674	0.36618	0.99104	0.2522
H06B	-0.10867	0.37047	0.81816	0.2522
H05A	-0.10798	0.28790	0.78179	0.2139
H05B	-0.06937	0.28350	0.97423	0.2139
H31	0.094(4)	0	0.814(6)	0.046(16)
H32	0.1617(14)	0	0.911(14)	2(3)

=====
The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
T = 8*(Pi**2)*U*(Sin(Theta)/Lambda)**2 for Isotropic Atoms

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: poly {t etra aqua bis (pip eridine) Co (II)}
in Fmm2**

Atom	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)
U(1,2)	-----	-----	-----	-----	-----
---	-----	-----	-----	-----	-----
Co01	0.0315(8)	0.0180(8)	0.0421(10)	0	0
O1W	0.64(17)	0.17(3)	0.002(6)	0	0
O2W	0.34(4)	0.10(2)	0.12(6)	0	0
O3W	0.058(5)	0.102(12)	0.136(14)	0	-0.025(7)
N01	0.036(3)	0.022(3)	0.054(7)	-0.005(3)	0
N02	0.084(7)	0.025(4)	0.052(6)	0.002(4)	0
C04	0.055(5)	0.028(5)	0.031(4)	0.009(4)	0
C03	0.051(5)	0.026(4)	0.032(4)	0.006(4)	0
C02	0.048(5)	0.024(4)	0.33(4)	-0.016(9)	-0.078(12)
C01	0.048(4)	0.026(4)	0.27(3)	-0.002(9)	-0.067(11)
C06	0.073(7)	0.024(5)	0.53(6)	0.01(3)	-0.02(3)
C05	0.064(6)	0.026(4)	0.45(6)	0.03(2)	-0.05(3)

=====
 The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sumij}(h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
 Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}
in Fmm2

Co01	-O1W	2.091(15)	O3W	-H32	0.85(3)
Co01	-O2W	1.85(6)	O3W	-H31	0.84(5)
Co01	-O3W	2.130(14)	C04	-C05_b	1.47(3)
Co01	-N01	2.150(10)	C04	-C05	1.47(3)
Co01	-O3W_a	2.130(14)	C04	-C03	1.497(14)
Co01	-N01_a	2.150(10)	C03	-C02	1.61(2)
Co01	-H31_a	1.69(7)	C03	-C02_b	1.61(2)
Co01	-H2W	1.72(8)	C02	-C01	1.372(14)
Co01	-H31	1.69(7)	C06	-C05	1.390(18)
Co01	-H2W_a	1.72(8)	C02	-H02A	0.9700
N01	-C01_b	1.285(11)	C02	-H02B	0.9700
N01	-C01	1.285(11)	C01	-H01A	0.9700
O1W	-H1W_a	0.9(4)	C01	-H01B	0.9700
O1W	-H1W	0.9(5)	C06	-H06A	0.9700
N02	-C06_b	1.50(5)	C06	-H06B	0.9700
N02	-C06	1.50(5)	C05	-H05A	0.9700
O2W	-H2W	0.85(5)	C05	-H05B	0.9700
O2W	-H2W_a	0.85(5)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}
in Fmm2

O1W	-Co01	-O2W	180.00(1)	N01	-Co01	-H2W_a	98.0(3)
O1W	-Co01	-O3W	73.7(6)	O1W	-Co01	-H2W	152.8(17)
O1W	-Co01	-N01	81.0(3)	O1W	-Co01	-H31	95.5(15)
O1W	-Co01	-O3W_a	73.7(6)	O1W	-Co01	-H2W_a	152.8(17)
O1W	-Co01	-N01_a	81.0(3)	O1W	-Co01	-H31_a	95.5(15)
O2W	-Co01	-O3W	106.3(6)	O2W	-Co01	-H2W	27.2(17)
O2W	-Co01	-N01	99.0(3)	O2W	-Co01	-H31	84.5(15)
O2W	-Co01	-O3W_a	106.3(6)	O2W	-Co01	-H2W_a	27.2(17)
O2W	-Co01	-N01_a	99.0(3)	O2W	-Co01	-H31_a	84.5(15)
O3W	-Co01	-N01	87.48(11)	O3W	-Co01	-H2W	79.1(18)
O3W	-Co01	-O3W_a	147.4(8)	O3W	-Co01	-H31	21.8(16)
O3W	-Co01	-N01_a	87.48(11)	O3W	-Co01	-H2W_a	133.5(18)
O3W_a	-Co01	-N01	87.48(11)	O3W	-Co01	-H31_a	169.2(16)
N01	-Co01	-N01_a	162.0(4)	N01	-Co01	-H2W	98.0(3)
O3W_a	-Co01	-N01_a	87.48(11)	N01	-Co01	-H31	90.9(2)
O3W_a	-Co01	-H2W	133.5(18)	N01	-Co01	-H31_a	90.9(2)
N01_a	-Co01	-H2W	98.0(3)	H2W	-Co01	-H31	57(2)
H2W	-Co01	-H2W_a	54(2)	Co01	-N01	-C01	122.8(6)

H2W	-Co01	-H31_a	112 (2)	Co01	-N01	-C01_b	122.8 (6)
O3W_a	-Co01	-H31	169.2 (16)	C01	-N01	-C01_b	113.7 (9)
N01_a	-Co01	-H31	90.9 (2)	Co01	-O1W	-H1W	107.00
H2W_a	-Co01	-H31	112 (2)	Co01	-O1W	-H1W_a	107.00
H31	-Co01	-H31_a	169 (2)	H1W	-O1W	-H1W_a	147.00
O3W_a	-Co01	-H2W_a	79.1 (18)	C06	-N02	-C06_b	94 (3)
O3W_a	-Co01	-H31_a	21.8 (16)	Co01	-O2W	-H2W	68 (6)
N01_a	-Co01	-H2W_a	98.0 (3)	H2W	-O2W	-H2W_a	136 (11)
N01_a	-Co01	-H31_a	90.9 (2)	Co01	-O2W	-H2W_a	68 (6)
H2W_a	-Co01	-H31_a	57 (2)	Co01	-O3W	-H32	160 (7)
H31	-O3W	-H32	112 (9)	H02A	-C02	-H02B	108.00
Co01	-O3W	-H31	48 (5)	N01	-C01	-H01A	106.00
C03	-C04	-C05	118.6 (9)	N01	-C01	-H01B	106.00
C03	-C04	-C05_b	118.6 (9)	C02	-C01	-H01A	106.00
C05	-C04	-C05_b	100.5 (18)	C02	-C01	-H01B	106.00
C04	-C03	-C02_b	117.0 (7)	H01A	-C01	-H01B	106.00
C02	-C03	-C02_b	87.3 (10)	N02	-C06	-H06A	108.00
C04	-C03	-C02	117.0 (7)	N02	-C06	-H06B	108.00
C03	-C02	-C01	113.7 (15)	C05	-C06	-H06A	108.00
N01	-C01	-C02	124.7 (9)	C05	-C06	-H06B	108.00
N02	-C06	-C05	116 (4)	H06A	-C06	-H06B	107.00
C04	-C05	-C06	119 (2)	C04	-C05	-H05A	107.00
C03	-C02	-H02A	109.00	C04	-C05	-H05B	108.00
C03	-C02	-H02B	109.00	C06	-C05	-H05A	108.00
C01	-C02	-H02A	109.00	C06	-C05	-H05B	108.00
C01	-C02	-H02B	109.00	H05A	-C05	-H05B	107.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees)
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}
in Fmm2

O1W	-Co01	-N01	-C01	95.1 (17)
O2W	-Co01	-N01	-C01	-85.0 (17)
O3W	-Co01	-N01	-C01	21.2 (18)
Co01	-N01	-C01	-C02	173 (2)
C01_b	-N01	-C01	-C02	2 (4)
C06_b	-N02	-C06	-C05	-61 (5)
C05	-C04	-C03	-C02	-112 (2)
C05	-C04	-C03	-C02_b	-10 (3)
C05_b	-C04	-C03	-C02	10 (3)
C03	-C04	-C05	-C06	175 (4)
C05_b	-C04	-C05	-C06	44 (6)
C04	-C03	-C02	-C01	-178.1 (15)
C02_b	-C03	-C02	-C01	62.8 (19)
C03	-C02	-C01	-N01	-41 (4)
N02	-C06	-C05	-C04	10 (7)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom)
for: poly {tétra aqua bis (pipéridine) Co (II)}
in Fmm2

Co01	.H01A	3.0500	O3W	.O2W	3.19 (5)
Co01	.H01B	3.1700	N01	.O1W	2.754 (14)
Co01	.H01A_a	3.0500	N01	.C03	2.916 (14)
Co01	.H01B_a	3.1700	N01	.O3W_a	2.960 (11)

Co01	.H01A_b	3.0500	N01	.O2W	3.05(4)
Co01	.H01B_b	3.1700	N01	.N02_e	2.786(17)
Co01	.H01A_c	3.0500	N01	.N02_g	2.786(17)
Co01	.H01B_c	3.1700	N01	.O3W	2.960(11)
O1W	.O3W	2.531(18)	N01	.O3W_a	2.960(11)
O1W	.N01	2.754(14)	O1W	.H31_a	2.81(6)
O1W	.N02_d	2.922(11)	O1W	.H31_a	2.81(6)
O1W	.O3W_a	2.531(18)	O1W	.H31	2.81(6)
O1W	.N01_a	2.754(14)	N02	.C01_k	2.90(3)
O1W	.N02_g	2.922(11)	N02	.O1W_k	2.922(11)
O1W	.O3W_a	2.531(18)	N02	.C01_i	2.90(3)
O1W	.N02_e	2.922(11)	N02	.N01_i	2.786(17)
O1W	.N01_a	2.754(14)	N02	.O1W_i	2.922(11)
O1W	.N02_f	2.922(11)	N02	.C02_i	3.20(3)
O2W	.N01_a	3.05(4)	N02	.C04	2.784(14)
O2W	.N01	3.05(4)	N02	.O1W_j	2.922(11)
O2W	.O3W_a	3.19(5)	N02	.O1W_h	2.922(11)
O2W	.O3W	3.19(5)	N02	.C02_k	3.20(3)
O2W	.N01_a	3.05(4)	N02	.N01_k	2.786(17)
O2W	.O3W_a	3.19(5)	O2W	.H31_a	2.38(7)
O3W	.N01_a	2.960(11)	O2W	.H31	2.38(7)
O3W	.N01	2.960(11)	O2W	.H31_a	2.38(7)
O3W	.O1W	2.531(18)	O3W	.H01A_c	2.8300
O3W	.N01_a	2.960(11)	O3W	.H01B	2.5900
O3W	.H2W	2.47(8)	C02	.C06_e	3.47(9)
O3W	.H01B_c	2.5900	C02	.C04_g	3.21(3)
O3W	.H01A	2.8300	C02	.C01_b	2.582(13)
N01	.H2W_a	2.94(6)	C02	.C04_e	3.21(3)
N01	.H2W	2.94(6)	C02	.C05_b	2.947(17)
N01	.H31	2.76(5)	C01	.N02_e	2.90(3)
N01	.H02B	2.7300	C01	.C02_b	2.582(13)
C04	.C02_i	3.21(3)	C01	.O3W	2.998(11)
N01	.H31_a	2.76(4)	C01	.N02_g	2.90(3)
C04	.C05_k	3.58(5)	C01	.C06_e	3.51(9)
N01	.H02B_b	2.7300	C06	.C05_b	2.628(18)
N01	.H2W_a	2.94(6)	C06	.C03_e	3.47(7)
N01	.H31_a	2.76(4)	C06	.C03_g	3.47(7)
C04	.C05_i	3.58(5)	C06	.C02_i	3.47(9)
C04	.N02	2.784(14)	C06	.C01_i	3.51(9)
C04	.C02_k	3.21(3)	C05	.C02_b	2.947(17)
N02	.H01B_k	2.5300	C05	.C03_e	3.23(6)
C03	.C05_i	3.23(6)	C05	.C04_g	3.58(5)
C03	.C05_k	3.23(6)	C05	.C04_e	3.58(5)
N02	.H02B_i	2.6100	C05	.C02_i	3.36(6)
N02	.H02B_k	2.6100	C05	.C06_b	2.628(18)
C03	.C06_k	3.47(7)	C05	.C03_g	3.23(6)
N02	.H01B_i	2.5300	C04	.H02B_i	2.2900
C03	.N01	2.916(14)	C04	.H02A	2.8400
C03	.C06_i	3.47(7)	C04	.H06A	3.0300
C02	.C05_e	3.36(6)	C04	.H05B_k	2.7400
C02	.N02_e	3.20(3)	C04	.H02B	2.8600
C02	.N02_g	3.20(3)	C04	.H02A_b	2.8400
C04	.H02B_k	2.2900	C06	.H06B_b	3.0800
C04	.H05B_i	2.7400	C05	.H02A_b	2.7600
C04	.H06A_b	3.0300	C05	.H05B_b	2.5600
C04	.H02B_b	2.8600	C05	.H02B_i	2.4100
C03	.H05A_b	2.7600	C05	.H02B_b	2.9400
C03	.H05B_i	2.4800	C05	.H06A_b	2.8800

C03	.H05B	2.6900	H02A	.C04	2.8400		
C03	.H05B_k	2.4800	H02A	.H01A	2.0500		
C03	.H01A	2.8100	H02A	.H01B	2.2500		
C03	.H05A	2.7600	H02A	.C05_b	2.7600		
C03	.H06A_i	2.8300	H02A	.H05A_b	2.4400		
C03	.H05B_b	2.6900	H02A	.H05B_b	2.5500		
C03	.H01A_b	2.8100	H1W	.O3W	2.1(6)		
C03	.H06A_k	2.8300	H02B	.N01	2.7300		
C02	.H05B_b	2.6500	H02B	.C04	2.8600		
C02	.H06A_i	3.0900	H02B	.H01B	2.0700		
C02	.H05A_e	3.0500	H02B	.C02_b	2.3000		
C02	.H05A_b	2.9300	H02B	.C01_b	2.8100		
C02	.H02B_b	2.3000	H02B	.C05_b	2.9400		
C01	.H02B_b	2.8100	H02B	.H02B_b	1.9600		
C01	.H06A_i	2.8800	H02B	.H05B_b	2.3500		
C01	.H01A_b	2.7700	H02B	.N02_e	2.6100		
C01	.H31	2.94(2)	H02B	.C04_e	2.2900		
C01	.H01B_b	2.8000	H02B	.C06_e	2.6700		
C06	.H01B_i	2.9100	H02B	.C05_e	2.4100		
C06	.H05B_b	3.0200	H02B	.H05A_e	2.2000		
C06	.H02B_i	2.6700	H02B	.N02_g	2.6100		
C06	.H06A_b	2.3200	H02B	.C04_g	2.2900		
H2W	.O3W	2.47(8)	H06A	.H06A_b	2.0300		
H2W	.N01	2.94(6)	H06A	.C03_e	2.8300		
H2W	.H31	1.64(9)	H06A	.C02_e	3.0900		
H2W	.N01_a	2.94(6)	H06A	.C01_e	2.8800		
H2W	.H2W_a	1.58(5)	H06A	.H01A_e	2.2100		
H2W	.H2W_a	1.58(5)	H06A	.C03_g	2.8300		
H2W	.N01_a	2.94(6)	H06B	.H05A	1.9900		
H01A	.Co01	3.0500	H06B	.H05B	2.4700		
H01A	.O3W	2.8300	H06B	.C06_b	3.0800		
H01A	.C03	2.8100	H06B	.H01B_i	2.4900		
H01A	.H02A	2.0500	H05A	.C03	2.7600		
H01A	.H31	2.6000	H05A	.H06A	2.5800		
H01A	.C01_b	2.7700	H05A	.H06B	1.9900		
H01A	.H06A_i	2.2100	H05A	.C02_b	2.9300		
H01B	.Co01	3.1700	H05A	.H02A_b	2.4400		
H01B	.O3W	2.5900	H05A	.C02_i	3.0500		
H01B	.H02A	2.2500	H05A	.H02B_i	2.2000		
H01B	.H02B	2.0700	H05B	.C03	2.6900		
H01B	.C01_b	2.8000	H05B	.H06A	1.9900		
H01B	.N02_e	2.5300	H05B	.H06B	2.4700		
H01B	.C06_e	2.9100	H05B	.C02_b	2.6500		
H01B	.H06B_e	2.4900	H05B	.C06_b	3.0200		
H01B	.N02_g	2.5300	H05B	.C05_b	2.5600		
H06A	.C04	3.0300	H05B	.H02A_b	2.5500		
H06A	.H05A	2.5800	H05B	.H02B_b	2.3500		
H06A	.H05B	1.9900	H05B	.H05B_b	2.4800		
H06A	.C06_b	2.3200	H05B	.C04_e	2.7400		
H06A	.C05_b	2.8800	H05B	.C03_e	2.4800		
H05B	.C04_g	2.7400	H31	.H01A	2.6000		
H05B	.C03_g	2.4800	H31	.N01_a	2.76(5)		
H31	.O1W	2.81(6)	H31	.N01_a	2.76(5)		
H31	.O2W	2.38(7)	H31	.H01A_c	2.6000		
H31	.N01	2.76(5)	H32	.H31	1.40(9)		
H31	.H2W	1.64(9)					

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)

O1W	--	H1W	..	O3W	0.9(5)	2.1(6)	2.531(18)	108.00	.
C02	--	H02B	..	N02	0.9700	2.6100	3.20(3)	119.00	6_555
C01	--	H01B	..	O3W	0.9700	2.5900	2.998(11)	105.00	.
C01	--	H01B	..	N02	0.9700	2.5300	2.90(3)	103.00	6_555

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	=	[2555.00]	=	-x, -y, z
b	=	[3555.00]	=	-x, y, z
c	=	[4555.00]	=	x, -y, z
d	=	[5545.00]	=	x, -1/2+y, 1/2+z
e	=	[6555.00]	=	-x, 1/2-y, 1/2+z
f	=	[7545.00]	=	-x, -1/2+y, 1/2+z
g	=	[8555.00]	=	x, 1/2-y, 1/2+z
h	=	[5554.00]	=	x, 1/2+y, -1/2+z
i	=	[6554.00]	=	-x, 1/2-y, -1/2+z
j	=	[7554.00]	=	-x, 1/2+y, -1/2+z
k	=	[8554.00]	=	x, 1/2-y, -1/2+z

Annexe (III. d)

**Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n**

Crystal Data

Formula	C20 H8 N4 O4 Zn, 2(C12 N O3 S), 2(H2 O)		
Formula Weight	946.11		
Crystal System	monoclinic		
Space group	P21/n		(No. 14)
a, b, c [Angstrom]	9.109(5)	18.676(5)	13.340(5)
alpha, beta, gamma [deg]	90	95.728(5)	90
V [Ang**3]	2258.1(16)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	1.391		
Mu(MoKa) [/mm]	0.704		
F(000)	952		
Crystal Size [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00		

Data Collection

Temperature (K)	293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 30.1		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	24739,	6620,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	5260		

Refinement

Nref, Npar	6620,		307
R, wR2, S	5.2000,		15.8000, 1.06
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00,		0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.44,		0.81

**Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement
Parameters of the non-Hydrogen atoms
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate.in P 21/n**

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]	
----	---	---	---	-----	-----
Zn	0	1/2	0	0.0289(1)	
O1W	0.0329(3)	0.38778(11)	-0.02542(16)	0.0416(6)	
O2W	0.2179(2)	0.52342(12)	-0.01919(16)	0.0426(6)	
N1	0.0547(3)	0.48215(12)	0.15982(16)	0.0351(6)	
N2	0.2220(3)	0.42455(15)	0.68519(17)	0.0470(7)	
C1	0.1206(3)	0.53249(15)	0.21935(19)	0.0416(8)	
C2	0.1581(3)	0.52326(16)	0.32154(19)	0.0419(8)	
C3	0.1272(3)	0.45927(14)	0.36709(18)	0.0334(6)	
C4	0.0607(4)	0.40629(18)	0.3046(2)	0.0561(10)	
C5	0.0263(4)	0.41969(18)	0.2031(2)	0.0535(9)	

C6	0.1620 (3)	0.44722 (14)	0.47693 (18)	0.0346 (7)
C7	0.2245 (6)	0.49984 (19)	0.5405 (3)	0.0701 (13)
C8	0.2517 (6)	0.4864 (2)	0.6428 (3)	0.0719 (13)
C9	0.1590 (4)	0.37526 (19)	0.6253 (2)	0.0562 (10)
C10	0.1289 (4)	0.38364 (17)	0.5218 (2)	0.0527 (9)
S1	0.14665 (6)	0.18873 (3)	0.38101 (4)	0.0274 (2)
O3	0.1068 (2)	0.11373 (10)	0.39624 (14)	0.0378 (5)
O4	0.2893 (2)	0.20641 (12)	0.43306 (14)	0.0416 (6)
O5	0.0284 (2)	0.23640 (11)	0.40391 (14)	0.0406 (6)
N3	0.2055 (3)	0.21917 (15)	-0.05850 (16)	0.0462 (7)
C11	0.1631 (2)	0.19825 (12)	0.25059 (16)	0.0277 (6)
C12	0.2934 (3)	0.22117 (17)	0.21613 (19)	0.0427 (8)
C13	0.3032 (3)	0.22656 (18)	0.1129 (2)	0.0469 (9)
C14	0.1839 (3)	0.21039 (14)	0.04307 (17)	0.0339 (7)
C15	0.0519 (3)	0.1913 (2)	0.0786 (2)	0.0554 (12)
C16	0.0427 (3)	0.1849 (2)	0.1819 (2)	0.0510 (11)
C17	0.1392 (3)	0.18477 (14)	-0.14430 (18)	0.0360 (7)
C18	0.0189 (4)	0.1396 (2)	-0.1493 (2)	0.0532 (10)
C19	-0.0337 (4)	0.1078 (2)	-0.2413 (3)	0.0614 (13)
C20	0.0318 (4)	0.1211 (2)	-0.3281 (2)	0.0564 (10)
C21	0.1510 (4)	0.1661 (2)	-0.3233 (2)	0.0551 (10)
C22	0.2050 (3)	0.19817 (18)	-0.2332 (2)	0.0465 (9)
O3W	0.7967 (2)	0.09746 (13)	0.38901 (15)	0.0481

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

**Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n**

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H011	-0.022 (6)	0.361 (3)	-0.045 (5)	0.1051
H012	0.123 (6)	0.383 (3)	-0.043 (4)	0.1051
H022	0.254 (5)	0.4841 (16)	-0.037 (4)	0.1051
H021	0.281 (4)	0.549 (2)	0.016 (4)	0.1051
H061	0.771 (5)	0.096 (3)	0.3257 (10)	0.1051
H062	0.879 (3)	0.120 (3)	0.398 (4)	0.1051

=====
The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
T = 8*(Pi**2)*U*(Sin(Theta)/Lambda)**2 for Isotropic Atoms

**Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n**

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Zn	0.0280(2)	0.0326(2)	0.0263(2)	-0.0021(1)	0.0046(1)	-0.0028(1)
O1W	0.0432(10)	0.0358(10)	0.0468(10)	-0.0045(8)	0.0099(9)	0.0028(8)
O2W	0.0304(9)	0.0515(11)	0.0471(11)	-0.0163(9)	0.0092(8)	-0.0074(8)
N1	0.0399(11)	0.0376(10)	0.0277(9)	0.0001(8)	0.0031(8)	-0.0095(9)
N2	0.0476(13)	0.0601(15)	0.0318(10)	0.0008(10)	-0.0040(9)	0.0023(12)
C1	0.0561(16)	0.0365(13)	0.0316(11)	0.0005(10)	0.0011(11)	-0.0122(12)
C2	0.0568(16)	0.0374(13)	0.0303(12)	-0.0013(10)	-0.0012(11)	-0.0122(12)
C3	0.0344(11)	0.0363(12)	0.0291(10)	-0.0008(9)	0.0013(8)	-0.0050(9)
C4	0.087(2)	0.0464(16)	0.0326(13)	0.0040(11)	-0.0060(14)	-0.0298(16)
C5	0.078(2)	0.0487(16)	0.0316(12)	0.0031(11)	-0.0061(13)	-0.0287(16)
C6	0.0349(12)	0.0403(13)	0.0281(10)	-0.0007(9)	0.0002(9)	-0.0021(10)
C7	0.107(3)	0.063(2)	0.0360(16)	0.0045(14)	-0.0141(18)	-0.040(2)
C8	0.101(3)	0.072(2)	0.0380(16)	0.0018(15)	-0.0163(18)	-0.031(2)
C9	0.075(2)	0.0545(18)	0.0367(14)	0.0097(12)	-0.0059(14)	-0.0045(16)
C10	0.080(2)	0.0425(15)	0.0334(13)	0.0029(11)	-0.0055(13)	-0.0103(15)
S1	0.0262(3)	0.0338(3)	0.0222(2)	0.0016(2)	0.0023(2)	0.0006(2)
O3	0.0390(9)	0.0363(9)	0.0377(9)	0.0089(7)	0.0026(7)	-0.0002(7)
O4	0.0341(9)	0.0582(12)	0.0308(8)	0.0006(8)	-0.0052(7)	-0.0078(8)
O5	0.0428(10)	0.0462(10)	0.0341(9)	-0.0022(7)	0.0103(7)	0.0119(8)
N3	0.0527(14)	0.0627(15)	0.0242(9)	0.0032(10)	0.0091(9)	-0.0130(12)
C11	0.0259(10)	0.0333(11)	0.0241(9)	0.0015(8)	0.0030(8)	0.0015(8)
C12	0.0389(13)	0.0595(17)	0.0299(11)	-0.0022(11)	0.0043(10)	-0.0213(12)
C13	0.0482(15)	0.0614(18)	0.0324(12)	-0.0015(12)	0.0106(11)	-0.0246(14)
C14	0.0379(12)	0.0397(12)	0.0247(10)	0.0031(9)	0.0059(9)	0.0015(10)
C15	0.0329(13)	0.107(3)	0.0257(12)	0.0003(14)	0.0005(10)	-0.0082(15)
C16	0.0312(12)	0.096(3)	0.0261(11)	-0.0006(13)	0.0047(9)	-0.0130(14)
C17	0.0389(12)	0.0443(14)	0.0252(10)	0.0061(9)	0.0054(9)	0.0075(10)
C18	0.0539(17)	0.067(2)	0.0410(14)	-0.0091(14)	0.0164(13)	-0.0111(15)
C19	0.0507(18)	0.079(3)	0.0547(18)	-0.0173(17)	0.0061(14)	-0.0085(17)
C20	0.0556(18)	0.073(2)	0.0389(14)	-0.0103(14)	-0.0029(13)	0.0110(16)
C21	0.0610(19)	0.077(2)	0.0277(12)	0.0029(13)	0.0067(12)	0.0117(17)
C22	0.0479(15)	0.0639(18)	0.0288(12)	0.0066(11)	0.0095(10)	0.0027(13)
O3W	0.0429	0.0671	0.0352	0.0068	0.0075	-0.0146

=====

The Temperature Factor has the Form of $\text{Exp}(-T)$ Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for
Anisotropic Atoms. $\text{Astar}(i)$ are Reciprocal Axial Lengths and
 $h(i)$ are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom)
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n

Zn	-O1W	2.149(2)	C1	-C2	1.383(4)
Zn	-O2W	2.073(2)	C2	-C3	1.382(4)
Zn	-N1	2.166(2)	C3	-C6	1.485(3)
Zn	-O1W_a	2.149(2)	C3	-C4	1.393(4)
Zn	-O2W_a	2.073(2)	C4	-C5	1.382(4)
Zn	-N1_a	2.166(2)	C6	-C7	1.383(5)
S1	-O4	1.449(2)	C6	-C10	1.377(4)
S1	-O5	1.453(2)	C7	-C8	1.385(6)
S1	-O3	1.466(2)	C9	-C10	1.389(4)
S1	-C11	1.770(2)	C11	-C16	1.380(3)
O1W	-H012	0.88(5)	C11	-C12	1.383(3)
O1W	-H011	0.74(5)	C12	-C13	1.393(4)
O2W	-H021	0.85(4)	C13	-C14	1.392(4)
O2W	-H022	0.85(4)	C14	-C15	1.383(4)
O3W	-H061	0.854(15)	C15	-C16	1.394(4)
O3W	-H062	0.86(4)	C17	-C22	1.404(4)
N1	-C1	1.334(4)	C17	-C18	1.379(5)
N1	-C5	1.338(4)	C18	-C19	1.404(5)
N2	-C9	1.313(4)	C19	-C20	1.377(5)
N2	-C8	1.326(5)	C20	-C21	1.370(5)
N3	-C17	1.396(4)	C21	-C22	1.388(4)
N3	-C14	1.398(3)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees)
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n

O1W	-Zn	-O2W	92.06(10)	Zn	-N1	-C5	121.56(18)
O1W	-Zn	-N1	89.04(8)	C1	-N1	-C5	116.9(2)
O1W	-Zn	-O1W_a	180.00	Zn	-N1	-C1	121.54(18)
O1W	-Zn	-O2W_a	87.94(10)	C8	-N2	-C9	116.5(3)
O1W	-Zn	-N1_a	90.96(8)	C14	-N3	-C17	130.5(3)
O2W	-Zn	-N1	91.43(9)	N1	-C1	-C2	123.5(3)
O1W_a	-Zn	-O2W	87.94(10)	C1	-C2	-C3	120.0(3)
O2W	-Zn	-O2W_a	180.00	C4	-C3	-C6	121.3(2)
O2W	-Zn	-N1_a	88.57(9)	C2	-C3	-C6	122.1(2)
O1W_a	-Zn	-N1	90.96(8)	C2	-C3	-C4	116.5(2)
O2W_a	-Zn	-N1	88.57(9)	C3	-C4	-C5	120.0(3)
N1	-Zn	-N1_a	180.00	N1	-C5	-C4	123.1(3)
O1W_a	-Zn	-O2W_a	92.06(10)	C3	-C6	-C7	122.1(3)
O1W_a	-Zn	-N1_a	89.04(8)	C7	-C6	-C10	116.2(3)
O2W_a	-Zn	-N1_a	91.43(9)	C3	-C6	-C10	121.7(2)
O5	-S1	-C11	106.40(10)	C6	-C7	-C8	119.8(3)
O3	-S1	-C11	106.18(11)	N2	-C8	-C7	123.6(4)
O3	-S1	-O4	111.96(12)	N2	-C9	-C10	123.8(3)
O3	-S1	-O5	110.93(11)	C6	-C10	-C9	120.0(3)
O4	-S1	-O5	114.06(12)	S1	-C11	-C16	119.67(17)
O4	-S1	-C11	106.76(10)	C12	-C11	-C16	119.1(2)
Zn	-O1W	-H011	128(5)	S1	-C11	-C12	121.17(17)
Zn	-O1W	-H012	107(4)	C11	-C12	-C13	119.5(2)
H011	-O1W	-H012	117(6)	C12	-C13	-C14	121.6(3)
H022	-O2W	-H021	112(4)	N3	-C14	-C15	125.0(2)

Zn	-O2W	-H021	131 (3)	C13	-C14	-C15	118.3 (2)
Zn	-O2W	-H022	105 (3)	N3	-C14	-C13	116.6 (2)
H061	-O3W	-H062	108 (5)	C14	-C15	-C16	120.1 (2)
C11	-C16	-C15	121.3 (2)	C18	-C19	-C20	121.3 (3)
N3	-C17	-C18	126.7 (2)	C19	-C20	-C21	118.7 (3)
C18	-C17	-C22	118.2 (2)	C20	-C21	-C22	121.1 (3)
N3	-C17	-C22	115.1 (2)	C17	-C22	-C21	120.7 (3)
C17	-C18	-C19	120.1 (3)				

Table S7 - Torsion Angles (Degrees)
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n

O1W	-Zn	-N1	-C1	148.7 (2)	
O1W	-Zn	-N1	-C5	-30.1 (3)	
O2W	-Zn	-N1	-C1	56.7 (2)	
O2W	-Zn	-N1	-C5	-122.1 (3)	
O1W_a	-Zn	-N1	-C1	-31.3 (2)	
O1W_a	-Zn	-N1	-C5	149.9 (3)	
O2W_a	-Zn	-N1	-C1	-123.3 (2)	
O2W_a	-Zn	-N1	-C5	57.9 (3)	
O3	-S1	-C11	-C12	-121.6 (2)	
O3	-S1	-C11	-C16	60.6 (2)	
O4	-S1	-C11	-C12	-2.0 (2)	
O4	-S1	-C11	-C16	-179.8 (2)	
O5	-S1	-C11	-C12	120.2 (2)	
O5	-S1	-C11	-C16	-57.6 (3)	
Zn	-N1	-C5	-C4	179.5 (3)	
Zn	-N1	-C1	-C2	-179.7 (2)	
C5	-N1	-C1	-C2	-0.8 (4)	
C1	-N1	-C5	-C4	0.6 (5)	
C8	-N2	-C9	-C10	2.9 (6)	
C9	-N2	-C8	-C7	-2.3 (7)	
C17	-N3	-C14	-C13	152.4 (3)	
C14	-N3	-C17	-C22	-169.7 (3)	
C17	-N3	-C14	-C15	-31.7 (5)	
C14	-N3	-C17	-C18	9.8 (5)	
N1	-C1	-C2	-C3	-0.1 (4)	
C1	-C2	-C3	-C6	-178.6 (3)	
C1	-C2	-C3	-C4	1.2 (4)	
C6	-C3	-C4	-C5	178.4 (3)	
C2	-C3	-C4	-C5	-1.3 (5)	
C4	-C3	-C6	-C7	-178.3 (4)	
C2	-C3	-C6	-C7	1.4 (5)	
C2	-C3	-C6	-C10	179.1 (3)	
C4	-C3	-C6	-C10	-0.6 (4)	
C3	-C4	-C5	-N1	0.5 (5)	
C3	-C6	-C10	-C9	-178.0 (3)	
C10	-C6	-C7	-C8	0.7 (6)	
C3	-C6	-C7	-C8	178.5 (4)	
C7	-C6	-C10	-C9	-0.2 (5)	
C6	-C7	-C8	-N2	0.5 (8)	
N2	-C9	-C10	-C6	-1.7 (6)	
S1	-C11	-C12	-C13	178.6 (2)	
C16	-C11	-C12	-C13	-3.5 (4)	
S1		-C11	-C16	-C15	-179.5 (3)

C12	-C11	-C16	-C15	2.6 (5)
C11	-C12	-C13	-C14	1.0 (5)
C12	-C13	-C14	-N3	178.7 (3)
C12	-C13	-C14	-C15	2.5 (5)
N3	-C14	-C15	-C16	-179.2 (3)
C13	-C14	-C15	-C16	-3.4 (5)
C14	-C15	-C16	-C11	0.9 (5)
N3	-C17	-C18	-C19	-178.8 (3)
C22	-C17	-C18	-C19	0.7 (5)
N3	-C17	-C22	-C21	178.8 (3)
C18	-C17	-C22	-C21	-0.7 (5)
C17	-C18	-C19	-C20	-0.5 (6)
C18	-C19	-C20	-C21	0.3 (6)
C19	-C20	-C21	-C22	-0.3 (5)
C20	-C21	-C22	-C17	0.5 (5)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom)
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n

n

Zn	.O3W_b	3.689 (3)	O3W	.O1W_j	2.775 (4)
Zn	.O3W_c	3.689 (3)	O4	.O1W_j	2.843 (4)
S1	.H021_i	2.99 (4)	O5	.N3_k	3.144 (4)
S1	.H062_h	2.78 (4)	O5	.C10	3.254 (4)
O1W	.C5	3.113 (4)	O1W	.H022	2.72 (4)
O1W	.C1_a	3.185 (4)	O2W	.H012	2.77 (6)
O1W	.N1	3.026 (3)	O3	.H062_h	2.08 (3)
O1W	.N1_a	3.077 (4)	O3	.H021_i	1.91 (4)
O1W	.O2W	3.039 (4)	O3W	.H022_j	1.88 (4)
O1W	.O2W_a	2.932 (4)	O3W	.H012_j	1.94 (5)
O1W	.O4_d	2.843 (4)	O4	.H011_j	2.13 (6)
O1W	.O3W_c	2.775 (4)	O5	.H062_h	2.56 (5)
O2W	.N1	3.036 (4)	N1	.O1W_a	3.077 (4)
O2W	.O3W_c	2.699 (3)	N1	.O2W	3.036 (4)
O2W	.O1W	3.039 (4)	N1	.O1W	3.026 (3)
O2W	.O3_e	2.750 (3)	N1	.O2W_a	2.961 (4)
O2W	.C1	3.392 (4)	N2	.O3W_f	2.767 (3)
O2W	.C5_a	3.318 (4)	N3	.O5_l	3.144 (4)
O2W	.N1_a	2.961 (4)	N2	.H061_f	1.922 (18)
O2W	.O1W_a	2.932 (4)	C1	.O3_e	3.407 (4)
O3	.C1_i	3.407 (4)	C2	.C9_g	3.584 (5)
O3	.O3W_h	2.833 (3)	C3	.C8_g	3.587 (6)
O3	.O2W_i	2.750 (3)	C8	.C3_g	3.587 (6)
O3W	.Zn_j	3.689 (3)	C8	.C19_e	3.577 (6)
O3W	.O3_n	2.833 (3)	C8	.C18_e	3.539 (6)
O3W	.N2_o	2.767 (3)	C9	.C2_g	3.584 (5)
O3W	.Zn_i	3.689 (3)	C10	.O5	3.254 (4)
O3W	.O2W_j	2.699 (3)	C12	.C19_m	3.582 (5)
C13	.C20_m	3.567 (5)	H061	.C8_o	2.88 (3)
C15	.C18	3.175 (4)	H061	.H012_j	2.35 (6)
C18	.C8_i	3.539 (6)	H061	.H022_j	2.38 (6)
C18	.C15	3.175 (4)	H061	.C9_o	2.82 (2)
C19	.C12_d	3.582 (5)	H062	.S1_n	2.78 (4)
C19	.C8_i	3.577 (6)	H062	.O5_n	2.56 (5)
C20	.C13_d	3.567 (5)	H062	.H012_j	2.54 (6)

C8	.H061_f	2.88(3)	H062	.O3_n	2.08(3)
C9	.H061_f	2.82(2)	H062	.H022_j	2.46(6)
H011	.O4_d	2.13(6)	H022	.O3W_c	1.88(4)
H012	.H022	2.23(7)	H022	.H061_c	2.38(6)
H012	.H061_c	2.35(6)	H022	.H012	2.23(7)
H012	.H062_c	2.54(6)	H022	.H062_c	2.46(6)
H012	.O3W_c	1.94(5)	H021	.S1_e	2.99(4)
H061	.N2_o	1.922(19)	H021	.O3_e	1.91(4)

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg)
for: Diphenyl-Amin-4 sulfonate poly{tetraaquabis(4,4'-
bipyridine)Zinc(II)}hydrate in P 21/n

O1W--	H011	..	O4	0.74(5)	2.13(6)	2.843(4)	164(6)	4_454
O1W--	H012	..	O3W	0.88(5)	1.94(5)	2.775(4)	159(5)	4_454
O3W--	H061	..	N2	0.854(15)	1.922(19)	2.767(3)	170(5)	4_554
O3W--	H062	..	O3	0.86(4)	2.08(3)	2.833(3)	146(5)	1_655
O3W--	H062	..	O5	0.86(4)	2.56(5)	3.338(3)	151(4)	1_655
O2W--	H022	..	O3W	0.85(4)	1.88(4)	2.699(3)	163(5)	4_454
O2W--	H021	..	O3	0.85(4)	1.91(4)	2.750(3)	170(3)	2_555

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [3565.00]	= -x, 1-y, -z
b	= [2555.00]	= 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
c	= [4454.00]	= -1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
e	= [2555.00]	= 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z
f	= [4455.00]	= -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
g	= [3566.00]	= -x, 1-y, 1-z
h	= [1455.00]	= -1+x, y, z
i	= [2545.00]	= 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z
j	= [4555.00]	= 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
k	= [4455.00]	= -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
l	= [4554.00]	= 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z
m	= [4555.00]	= 1/2+x, 1/2-y, 1/2+z
n	= [1655.00]	= 1+x, y, z
o	= [4554.00]	= 1/2+x, 1/2-y, -1/2+z

Annexe (IV)

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbc_a

Crystal Data

Formula	C3 H5 Cl Co O5		
Formula Weight	215.45		
Crystal System	orthorhombic		
Space group	Pbca (No. 61)		
a, b, c [Angstrom]	7.568 (5)	8.879 (5)	19.168 (5)
V [Ang**3]	1288.0 (12)		
Z	8		
D(calc) [g/cm**3]	2.222		
Mu(MoKa) [/mm]	3.036		
F(000)	856		
Crystal Size [mm]	0.00 x	0.00 x	0.00

Data Collection

Temperature (K)	**293		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	3.4, 30.0		
Dataset	999:-99 ; 999:-99 ; 999:-99		
Tot., Uniq. Data, R(int)	6888,	1875,	0.000
Observed Data [I > 2.0 sigma(I)]	1400		

Refinement

Nref, Npar	1875, 97		
R, wR2, S	4.5000, 10.2000, 1.03		
w =			
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.00, 1.05		

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbc_a

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Co	0.42914 (6)	0.52307 (5)	0.41471 (2)	0.0145 (1)
Cl	0.28589 (10)	0.53076 (11)	0.52817 (5)	0.0222 (3)
O1	0.5425 (3)	0.4865 (3)	0.31516 (14)	0.0201 (7)
O1W	0.4999 (3)	0.7454 (3)	0.41445 (16)	0.0276 (8)
O2	0.6633 (4)	0.3531 (3)	0.22977 (15)	0.0327 (9)
O3	0.3487 (3)	0.3032 (3)	0.40620 (13)	0.0175 (7)
O4	0.1877 (3)	0.5773 (3)	0.35955 (13)	0.0178 (7)
Cl	0.5896 (4)	0.3653 (4)	0.29109 (19)	0.0177 (10)

C2	0.5697(4)	0.2146(4)	0.3268(2)	0.0176(10)
C3	0.3986(4)	0.1983(4)	0.36681(18)	0.0132(9)

U(eq) = 1/3 of the trace of the orthogonalized U Tensor

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang ²]
----	---	---	---	-----
H01	0.67168	0.43674	0.21194	0.0490
H02A	0.57620	0.13559	0.29197	0.0211
H02B	0.66779	0.20067	0.35877	0.0211
H051	0.578(3)	0.782(4)	0.4415(17)	0.0198
H05	0.406(3)	0.798(4)	0.417(2)	0.0198

=====

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Co	0.0156(2)	0.0112(2)	0.0168(3)	-0.0021(2)	-0.0008(2)	-0.0004(2)
Cl	0.0181(4)	0.0284(5)	0.0202(4)	-0.0038(4)	0.0001(3)	0.0089(3)
O1	0.0275(12)	0.0132(13)	0.0197(13)	-0.0005(10)	0.0042(10)	-0.0018(10)
O1W	0.0173(11)	0.0180(14)	0.0474(18)	-0.0027(13)	-0.0088(12)	-0.0017(10)
O2	0.0524(17)	0.0183(15)	0.0273(15)	0.0030(12)	0.0220(14)	0.0043(13)
O3	0.0213(11)	0.0114(12)	0.0198(13)	-0.0047(10)	0.0054(10)	-0.0021(9)
O4	0.0208(11)	0.0109(11)	0.0218(13)	-0.0032(11)	-0.0063(9)	0.0027(9)
C1	0.0124(13)	0.0176(19)	0.0231(19)	0.0014(15)	0.0039(12)	-0.0018(12)
C2	0.0143(13)	0.0129(17)	0.0255(19)	0.0007(14)	0.0055(13)	0.0003(12)
C3	0.0146(13)	0.0100(16)	0.0151(16)	0.0012(13)	0.0003(11)	0.0006(11)

=====

The Temperature Factor has the Form of Exp(-T) Where
 $T = 8 * (\text{Pi}^{**2}) * U * (\text{Sin}(\text{Theta}) / \text{Lambda})^{**2}$ for Isotropic Atoms
 $T = 2 * (\text{Pi}^{**2}) * \text{Sum}_{ij} (h(i) * h(j) * U(i,j) * \text{Astar}(i) * \text{Astar}(j))$, for Anisotropic Atoms. Astar(i) are Reciprocal Axial Lengths and h(i) are the Reflection Indices.

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

Co	-C1	2.4310(19)	O4	-C3_d	1.265(4)
Co	-O1	2.117(3)	O1W	-H05	0.85(3)
Co	-O1W	2.045(3)	O1W	-H051	0.85(3)
Co	-O3	2.051(3)	O2	-H01	0.8200
Co	-O4	2.165(3)	C1	-C2	1.511(5)
Co	-Cl_b	2.4654(19)	C2	-C3	1.512(5)
O1	-C1	1.224(4)	C2	-H02A	0.9700
O2	-C1	1.306(5)	C2	-H02B	0.9700
O3	-C3	1.257(4)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

C1	-Co	-O1	172.44(8)	Co	-O4	-C3_d	124.8(2)
C1	-Co	-O1W	95.27(9)	Co	-O1W	-H051	123(2)
C1	-Co	-O3	88.02(7)	Co	-O1W	-H05	108(2)
C1	-Co	-O4	93.11(7)	H051	-O1W	-H05	110(3)
C1	-Co	-Cl_b	89.90(3)	C1	-O2	-H01	109.00
O1	-Co	-O1W	92.28(11)	O1	-C1	-O2	122.5(3)
O1	-Co	-O3	84.41(10)	O1	-C1	-C2	125.4(3)
O1	-Co	-O4	86.33(9)	O2	-C1	-C2	112.2(3)
Cl_b	-Co	-O1	90.92(7)	C1	-C2	-C3	113.6(3)
O1W	-Co	-O3	174.84(11)	O3	-C3	-O4_c	122.7(3)
O1W	-Co	-O4	90.29(10)	O4_c	-C3	-C2	117.9(3)
Cl_b	-Co	-O1W	87.66(7)	O3	-C3	-C2	119.4(3)
O3	-Co	-O4	85.55(10)	C1	-C2	-H02A	109.00
Cl_b	-Co	-O3	96.34(7)	C1	-C2	-H02B	109.00
Cl_b	-Co	-O4	176.50(7)	C3	-C2	-H02A	109.00
Co	-C1	-Co_b	90.10(3)	C3	-C2	-H02B	109.00
Co	-O1	-C1	126.3(2)	H02A	-C2	-H02B	108.00
Co	-O3	-C3	131.6(2)				

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

O1W	-Co	-C1	-Co_b	-87.64(7)
O3	-Co	-C1	-Co_b	96.35(7)
O4	-Co	-C1	-Co_b	-178.22(7)
Cl_b	-Co	-C1	-Co_b	0.00(3)
O1W	-Co	-O1	-C1	158.3(3)
O3	-Co	-O1	-C1	-25.7(3)
O4	-Co	-O1	-C1	-111.5(3)
Cl_b	-Co	-O1	-C1	70.6(3)
Cl	-Co	-O3	-C3	-163.0(3)
O1	-Co	-O3	-C3	17.0(3)
O4	-Co	-O3	-C3	103.7(3)
Cl_b	-Co	-O3	-C3	-73.4(3)

C1	-Co	-O4	-C3_d	62.1 (3)
O1	-Co	-O4	-C3_d	-125.5 (3)
O1W	-Co	-O4	-C3_d	-33.2 (3)
O3	-Co	-O4	-C3_d	149.9 (3)
C1	-Co	-C1_b	-Co_b	0.00 (5)
O1	-Co	-C1_b	-Co_b	-172.48 (8)
O1W	-Co	-C1_b	-Co_b	95.28 (9)
O3	-Co	-C1_b	-Co_b	-88.00 (7)
Co	-O1	-C1	-O2	-178.0 (2)
Co	-O1	-C1	-C2	2.6 (5)
Co	-O3	-C3	-C2	14.5 (5)
Co	-O3	-C3	-O4_c	-166.3 (2)
Co	-O4	-C3_d	-O3_d	2.2 (5)
Co	-O4	-C3_d	-C2_d	-177.0 (2)
O1	-C1	-C2	-C3	38.1 (5)
O2	-C1	-C2	-C3	-141.5 (3)
C1	-C2	-C3	-O3	-46.4 (4)
C1	-C2	-C3	-O4_c	134.4 (3)

Table S8 - Contact Distances (Angstrom) for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chlorido-dicobalt(II) in Pbca

Co	.O2_e	3.741 (4)	O2	.O4_j	3.194 (4)
Co	.H01_e	3.2100	O2	.O3_k	2.993 (4)
Co	.H05_c	3.23 (3)	O2	.O4_k	2.632 (4)
C1	.O1W	3.318 (4)	O2	.O1W_j	3.175 (5)
C1	.O3	3.126 (3)	O2	.C3_k	2.913 (5)
C1	.O4	3.342 (3)	O2	.Co_k	3.741 (4)
C1	.O1W_a	3.138 (3)	O2	.O1_k	3.222 (4)
C1	.O1_b	3.275 (4)	O2	.C1_k	3.253 (5)
C1	.O1W_b	3.139 (3)	O3	.C1	3.126 (3)
C1	.C1_b	3.459 (3)	O3	.C1	2.915 (5)
C1	.O3_b	3.378 (3)	O3	.O2_e	2.993 (4)
C1	.H02B_f	3.1200	O3	.O4	2.865 (4)
C1	.H051_a	2.36 (3)	O3	.O1W_c	2.692 (4)
C1	.H051_b	3.02 (3)	O3	.O1	2.801 (4)
O1	.O1W	3.002 (4)	O3	.C1_b	3.377 (3)
O1	.O3	2.801 (4)	O4	.C1	3.342 (3)
O1	.O4	2.930 (4)	O4	.O3	2.865 (4)
O1	.C3	2.952 (5)	O4	.O2_e	2.632 (4)
O1	.C1_b	3.275 (4)	O4	.O2_g	3.194 (4)
O1	.O2_e	3.222 (4)	O4	.O1W	2.986 (4)
O1W	.C1_h	3.138 (3)	O4	.O1	2.930 (4)
O1W	.O3_d	2.692 (4)	O1	.H02A_g	2.6000
O1W	.C1	3.318 (4)	O1	.H01_e	2.8900
O1W	.O1	3.002 (4)	O1W	.H02B_i	2.7600
O1W	.O4	2.986 (4)	O2	.H05_j	2.90 (4)
O1W	.O2_g	3.175 (5)	O3	.H01_e	2.8900
O1W	.C1_b	3.139 (3)	O3	.H05_c	1.94 (2)
O1W	.C3_d	3.179 (4)	O4	.H05	2.79 (3)
O4	.H01_e	1.8600	H02A	.O1_j	2.6000
O4	.H05_c	2.81 (4)	H02A	.H01_j	2.5800
C1	.O2_e	3.253 (5)	H02B	.C1_l	3.1200
C3	.O2_e	2.913 (5)	H02B	.O1W_m	2.7600
C3	.H01_j	2.8200	H02B	.H051_m	2.6000
C3	.H05_c	2.65 (3)	H051	.C1_h	2.36 (3)

H01	.C3_g	2.8200	H051	.H02B_i	2.6000
H01	.H02A_g	2.5800	H05	.O2_g	2.90(4)
H01	.Co_k	3.2100	H05	.Co_d	3.23(3)
H01	.O1_k	2.8900	H05	.O3_d	1.94(2)
H01	.O3_k	2.8900	H05	.O4_d	2.81(4)
H01	.O4_k	1.8600	H05	.C3_d	2.65(3)

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: diaqua (μ -2-carboxyacetato- κ^3 O, O':O'') (2-carboxyacetato- κ O) di- μ -chloro-dicobalt(II) in Pbca

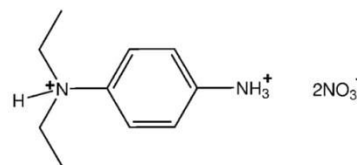
O2--	H01	O4	0.8200	1.8600	2.632(4)	157.00	6_555
O1W--	H051	C1	0.85(3)	2.36(3)	3.138(3)	152(3)	3_566
O1W--	H05	O3	0.85(3)	1.94(2)	2.692(4)	147(3)	7_555

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a = [3466.00] = $-1/2+x, 3/2-y, 1-z$
b = [5666.00] = $1-x, 1-y, 1-z$
c = [7545.00] = $1/2-x, -1/2+y, z$
d = [7555.00] = $1/2-x, 1/2+y, z$
e = [6455.00] = $-1/2+x, y, 1/2-z$
f = [3456.00] = $-1/2+x, 1/2-y, 1-z$
g = [4655.00] = $1-x, 1/2+y, 1/2-z$
h = [3566.00] = $1/2+x, 3/2-y, 1-z$
i = [7655.00] = $3/2-x, 1/2+y, z$
j = [4645.00] = $1-x, -1/2+y, 1/2-z$
k = [6555.00] = $1/2+x, y, 1/2-z$
l = [3556.00] = $1/2+x, 1/2-y, 1-z$
m = [7645.00] = $3/2-x, -1/2+y, z$

Publications

Publication 1



Crystal structure of *N,N*-diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate

Yasmina Bouaoud,^a Graham Smith,^{b*} Hocine Merazig^a and Zouaoui Setifi^{c,*}

^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria, ^bScience and Engineering Faculty, Queensland University of Technology, GPO Box 2434, Brisbane, Queensland 4001, Australia, and ^cDépartement de Technologie, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955-Skikda, BP 26, Route d'El-Hadaiek, Skikda 21000, Algeria. *Correspondence e-mail: g.smith@qut.edu.au, setifi_zouaoui@yahoo.fr

Received 15 October 2014; accepted 19 October 2014

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of Neuchâtel, Switzerland

In the structure of the title molecular salt, $C_{10}H_{18}N_2^{2+} \cdot 2NO_3^-$, the dinitrate salt of 4-(*N,N*-diethylamino)aniline, the two ethyl groups lie almost perpendicular to the plane of the benzene ring [the ring-to-ethyl C—C—N—C torsion angles are -59.5 (2) and 67.5 (3)°]. The aminium groups of the cation form inter-species N—H...O hydrogen bonds with the nitro O-atom acceptors of both anions, giving rise to chain substructures lying along *c*. The chains are linked *via* further N—H...O hydrogen bonds, forming two-dimensional networks lying parallel to (010). These sheets are linked by C—H...O hydrogen bonds, forming a three-dimensional structure.

Keywords: crystal structure; diaminium; nitrate salt; hydrogen bonding.

CCDC reference: 1029930

1. Related literature

For the structures of metal complex structures with dicationic 4-[*N,N*-diethylamino]aniline or 4-[*N,N*-diethylamino]-2-methylaniline species as counter-ions, see: Dobrzycki & Woźniak (2008); Bringley *et al.* (2005). For the structure of similar dicationic benzene-1,4-diaminium species, see: Chandrasekaran (1969); Anderson *et al.* (2006).

2. Experimental

2.1. Crystal data

$C_{10}H_{18}N_2^{2+} \cdot 2NO_3^-$
 $M_r = 290.28$
 Orthorhombic, *Fdd2*
 $a = 38.821$ (5) Å
 $b = 20.900$ (5) Å
 $c = 7.172$ (5) Å
 $V = 5819$ (4) Å³
 $Z = 16$
 Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.11$ mm⁻¹
 $T = 293$ K
 $0.30 \times 0.18 \times 0.09$ mm

2.2. Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
 Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 2003)
 $T_{\min} = 0.950$, $T_{\max} = 0.988$
 7645 measured reflections
 3156 independent reflections
 2522 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.046$

2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$
 $wR(F^2) = 0.111$
 $S = 1.03$
 3156 reflections
 193 parameters
 5 restraints
 H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.17$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.19$ e Å⁻³

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>
N1—H1A...O5	0.90 (2)	1.84 (2)	2.731 (3)	178 (2)
N1—H1B...O5 ⁱ	0.89 (2)	1.92 (2)	2.803 (3)	175 (2)
N1—H1C...O3 ⁱⁱ	0.89 (2)	1.99 (2)	2.855 (3)	165 (2)
N2—H21...O1	0.87 (2)	2.08 (2)	2.930 (3)	167 (2)
N2—H21...O2	0.87 (2)	2.60 (2)	3.198 (3)	127 (2)
C2—H2...O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.47	3.216 (4)	137
C3—H3...O1	0.93	2.46	3.236 (4)	141
C5—H5...O3 ^{iv}	0.93	2.57	3.467 (4)	161
C8—H8A...O3 ^{iv}	0.97	2.59	3.552 (4)	173

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+\frac{1}{2}, z-\frac{1}{2}$; (ii) $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (iii) $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$; (iv) $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, z+\frac{1}{2}$.

Data collection: APEX2 (Bruker, 2009); cell refinement: APEX2 and SAINT (Bruker, 2009); data reduction: SAINT; program(s) used to solve structure: SHELXS97 (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: SHELXL97 (Sheldrick, 2008) within WinGX (Farrugia, 2012); molecular graphics: PLATON (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: PLATON.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research and the Algerian

data reports

Directorate General for Scientific Research for financial support. They also acknowledge the support of URCHEMS and Queensland University of Technology.

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: SU5003).

References

- Anderson, K. M., Goeta, A. E., Hancock, K. S. B. & Steed, J. W. (2006). *Chem. Commun.* pp. 2138–2140.
- Bringley, J. F., Rajeswaran, M., Olson, L. P. & Liebert, N. M. (2005). *J. Solid State Chem.* **178**, 3074–3089.
- Bruker (2009). *APEX2* and *SAINT*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chandrasekaran, R. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 369–374.
- Dobrzycki, L. & Woźniak, K. (2008). *CrystEngComm*, **10**, 577–589.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Sheldrick, G. M. (2003). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.

supporting information

Acta Cryst. (2014). E70, o1191–o1192 [doi:10.1107/S1600536814022946]

Crystal structure of *N,N*-diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate**Yasmina Bouaoud, Graham Smith, Hocine Merazig and Zouaoui Setifi****S1. Comment**

In the Cambridge Structural Database (CSD, V5.35, last update May 2014; Allen, 2002), only one structure with the title dicationic species 4-(*N,N*-diethylamino)aniline (DEAA²⁺) as a counter-ion is found, in the complex (DEAA²⁺)₂ [PbCl₆]⁴⁻ hydrate (Dobrzycki & Woźniak, 2008). Complexes with the analogous 4-(*N,N*-diethylamino)-2-methylaniline dication as a counter-ion are also known, *e.g.* with [CuCl₄]²⁻ (Dobrzycki & Woźniak, 2008) and with [Ag₂Br₆]⁴⁻ and [Ag₂I₆]⁴⁻ (Bringley *et al.*, 2005).

In the title compound, Fig. 1, the two ethyl groups lie almost perpendicular to the plane of the benzene ring [C5—C4—N2—C7/C8 torsion angles are 67.5 (3) and -59.5 (2)°], respectively, which is similar to the conformation assumed by these groups in the structures of the analogous dications in all of the previously mentioned complex structures.

In the crystal of the title salt, all the aminium groups of the cation form inter-species N—H⋯O hydrogen bonds with the nitro O-atoms of both anions (Table 1), which includes an asymmetric three-centre *R*²₁(4) association with the tertiary aminium group (N2) and O1 and O2 (Table 1). One-dimensional chains are formed along *c* (Fig. 2) and are further extended into a two-dimensional network lying parallel to (010). Weak C—H⋯O hydrogen-bonding associations are also present in an overall three-dimensional structure (Fig. 3), in which nitrate O-atoms O4 and O6 are not involved in any interactions.

S2. Experimental

The title compound was synthesized from a mixture of Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (291 mg, 1 mmol) and 4-(*N,N*-diethylamino)-aniline sulfate (262 mg, 1 mmol) in methanol (40 ml). The resulting solution was stirred for 30 min at room temperature. After 10 d, single crystals suitable for X-ray diffraction were collected by filtration, washed with water and dried in air (yield 35%).

S3. Refinement

N-bound H atoms were located from a difference Fourier map and included in the refinement with restraints [N—H = 0.88 (2) Å] and allowed to ride with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$. Other H-atoms were placed in calculated positions [C—H = 0.93 Å (aromatic), 0.97 Å (methylene) and 0.96 Å (methyl)] and allowed to ride in the refinement, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ (aromatic and methylene) or $1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ (methyl).

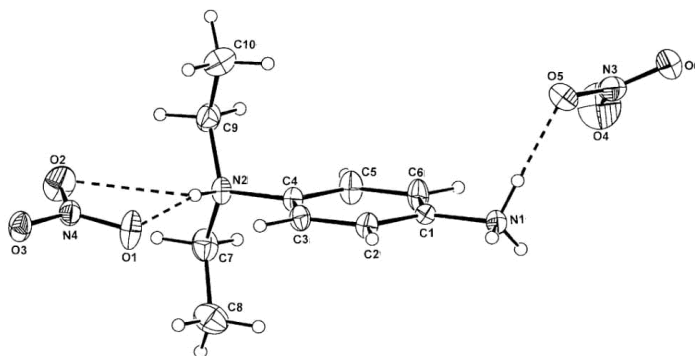


Figure 1

The molecular structure of the title salt, with atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1 for details).

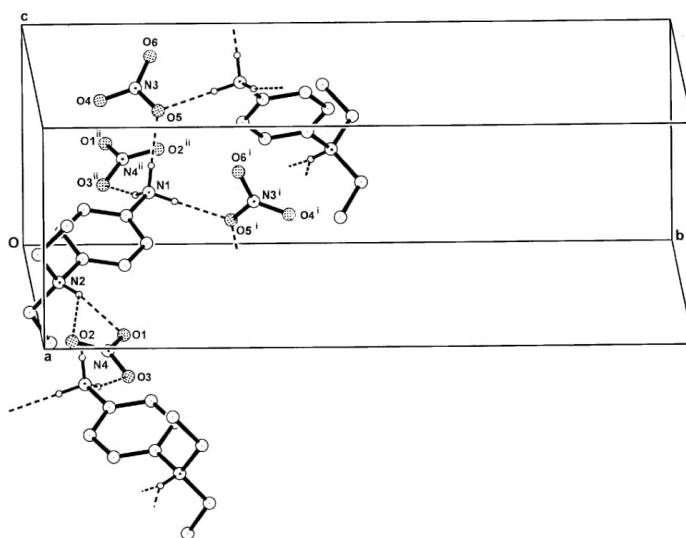


Figure 2

A partial extension of the cation-anion chain substructure in the title salt in the unit cell viewed along *a*. Non-associative H-atoms are omitted and formal hydrogen-bonding associations are shown as dashed lines (see Table 1 for details; for symmetry codes see Table 1).

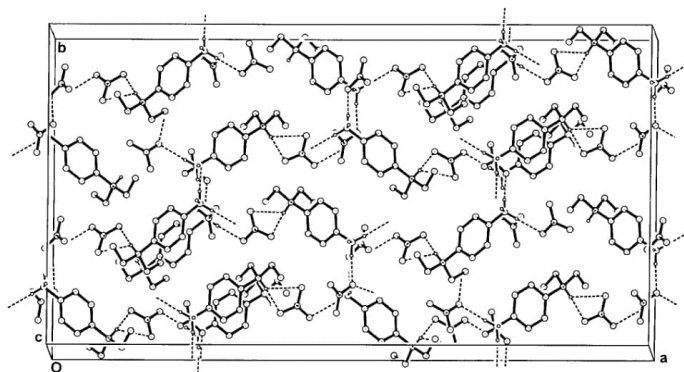


Figure 3

The crystal packing of the title salt viewed along *c*, illustrating the three-dimensional structure. Hydrogen bonds are shown as dashed lines (see Table 1 for details).

N,N-Diethylbenzene-1,4-diaminium dinitrate

Crystal data

$C_{10}H_{18}N_2^{2+} \cdot 2NO_3^-$

$M_r = 290.28$

Orthorhombic, *Fdd2*

Hall symbol: *F 2 -2d*

$a = 38.821$ (5) Å

$b = 20.900$ (5) Å

$c = 7.172$ (5) Å

$V = 5819$ (4) Å³

$Z = 16$

$F(000) = 2464$

$D_x = 1.325$ Mg m⁻³

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073$ Å

Cell parameters from 6123 reflections

$\theta = 2.4$ – 30.4°

$\mu = 0.11$ mm⁻¹

$T = 293$ K

Plate, brown

$0.30 \times 0.18 \times 0.09$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD

diffractometer

Radiation source: fine-focus sealed tube

Graphite monochromator

ω - 2θ scans

Absorption correction: multi-scan

(*SADABS*; Sheldrick, 2003)

$T_{\min} = 0.950$, $T_{\max} = 0.988$

7645 measured reflections

3156 independent reflections

2522 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.046$

$\theta_{\max} = 27.4^\circ$, $\theta_{\min} = 2.9^\circ$

$h = -50$ – 42

$k = -21$ – 26

$l = -8$ – 9

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.043$

$wR(F^2) = 0.111$

$S = 1.03$

3156 reflections

193 parameters

5 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites

H atoms treated by a mixture of independent
and constrained refinement

supporting information

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0471P)^2 + 2.0648P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 0.17 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Geometry. Bond distances, angles *etc.* have been calculated using the rounded fractional coordinates. All su's are estimated from the variances of the (full) variance-covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account in the estimation of distances, angles and torsion angles

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
N1	0.49457 (4)	0.17907 (9)	0.4684 (3)	0.0325 (5)
N2	0.59991 (4)	0.03665 (8)	0.1133 (3)	0.0347 (5)
C1	0.52168 (4)	0.14297 (9)	0.3774 (3)	0.0279 (5)
C2	0.54483 (5)	0.17368 (10)	0.2631 (3)	0.0326 (6)
C3	0.57043 (5)	0.13844 (10)	0.1755 (3)	0.0334 (6)
C4	0.57233 (4)	0.07369 (9)	0.2053 (3)	0.0298 (6)
C5	0.54930 (5)	0.04263 (10)	0.3202 (3)	0.0438 (7)
C6	0.52374 (5)	0.07787 (10)	0.4069 (3)	0.0427 (7)
C7	0.58608 (6)	-0.00904 (11)	-0.0298 (4)	0.0496 (8)
C8	0.62331 (6)	0.00310 (12)	0.2507 (4)	0.0482 (8)
C9	0.56544 (8)	0.02374 (14)	-0.1775 (4)	0.0669 (10)
C10	0.63942 (7)	0.04803 (16)	0.3874 (5)	0.0715 (10)
O1	0.63464 (4)	0.13421 (8)	-0.1120 (3)	0.0636 (6)
O2	0.66914 (4)	0.05414 (9)	-0.1229 (3)	0.0650 (7)
O3	0.68100 (4)	0.13959 (8)	-0.2769 (2)	0.0463 (5)
N4	0.66175 (4)	0.10900 (9)	-0.1699 (2)	0.0370 (5)
O4	0.47981 (6)	0.10514 (10)	0.8776 (4)	0.1004 (10)
O5	0.50571 (4)	0.19404 (7)	0.8419 (2)	0.0464 (5)
O6	0.47157 (5)	0.18295 (13)	1.0743 (3)	0.0839 (8)
N3	0.48499 (5)	0.15919 (11)	0.9348 (3)	0.0503 (7)
H1A	0.4986 (5)	0.1832 (10)	0.591 (2)	0.0390*
H1B	0.4959 (5)	0.2192 (8)	0.428 (3)	0.0390*
H1C	0.4749 (4)	0.1587 (10)	0.448 (3)	0.0390*
H2	0.54330	0.21760	0.24480	0.0390*
H3	0.58620	0.15850	0.09710	0.0400*
H5	0.55090	-0.00130	0.33920	0.0530*
H6	0.50800	0.05770	0.48500	0.0510*
H7A	0.60520	-0.03140	-0.08780	0.0600*
H7B	0.57170	-0.04060	0.03180	0.0600*
H8A	0.61010	-0.02880	0.31810	0.0580*
H8B	0.64140	-0.01890	0.18270	0.0580*
H9A	0.55700	-0.00740	-0.26470	0.1010*
H9B	0.57970	0.05410	-0.24160	0.1010*

supporting information

H9C	0.54630	0.04560	-0.12110	0.1010*
H10A	0.65400	0.02450	0.47070	0.1070*
H10B	0.62170	0.06920	0.45760	0.1070*
H10C	0.65280	0.07930	0.32170	0.1070*
H21	0.6122 (5)	0.0669 (9)	0.063 (3)	0.0420*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
N1	0.0309 (8)	0.0341 (10)	0.0325 (9)	-0.0016 (7)	0.0053 (7)	-0.0021 (8)
N2	0.0328 (8)	0.0319 (9)	0.0393 (10)	0.0006 (7)	0.0112 (8)	-0.0013 (8)
C1	0.0254 (8)	0.0315 (10)	0.0269 (10)	0.0005 (7)	0.0000 (7)	-0.0008 (9)
C2	0.0324 (9)	0.0246 (10)	0.0407 (11)	-0.0032 (8)	0.0056 (9)	0.0027 (8)
C3	0.0310 (9)	0.0332 (10)	0.0360 (11)	-0.0076 (8)	0.0083 (8)	0.0025 (9)
C4	0.0285 (9)	0.0274 (10)	0.0336 (10)	0.0003 (8)	0.0060 (8)	-0.0021 (9)
C5	0.0471 (12)	0.0260 (11)	0.0582 (14)	0.0007 (9)	0.0193 (11)	0.0061 (10)
C6	0.0411 (11)	0.0346 (12)	0.0523 (14)	-0.0042 (9)	0.0210 (10)	0.0096 (11)
C7	0.0531 (12)	0.0396 (13)	0.0562 (15)	-0.0013 (10)	0.0095 (12)	-0.0171 (12)
C8	0.0400 (11)	0.0537 (15)	0.0510 (13)	0.0125 (10)	0.0069 (11)	0.0077 (12)
C9	0.0802 (17)	0.068 (2)	0.0525 (15)	-0.0061 (15)	-0.0071 (15)	-0.0158 (16)
C10	0.0478 (13)	0.099 (2)	0.0676 (18)	0.0045 (14)	-0.0118 (14)	0.0000 (18)
O1	0.0462 (9)	0.0616 (11)	0.0829 (13)	0.0066 (8)	0.0289 (10)	-0.0033 (11)
O2	0.0620 (10)	0.0481 (10)	0.0850 (14)	0.0088 (8)	0.0077 (11)	0.0312 (11)
O3	0.0395 (8)	0.0460 (9)	0.0534 (10)	0.0014 (7)	0.0143 (7)	0.0140 (8)
N4	0.0318 (8)	0.0412 (10)	0.0380 (10)	-0.0007 (8)	0.0055 (8)	-0.0010 (9)
O4	0.1129 (17)	0.0573 (13)	0.131 (2)	-0.0358 (12)	0.0083 (18)	0.0035 (16)
O5	0.0603 (9)	0.0431 (9)	0.0359 (8)	-0.0042 (7)	0.0010 (8)	-0.0006 (8)
O6	0.0538 (10)	0.156 (2)	0.0418 (10)	0.0075 (12)	0.0096 (9)	-0.0029 (14)
N3	0.0427 (10)	0.0652 (14)	0.0429 (11)	-0.0016 (10)	-0.0053 (9)	0.0083 (11)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

O1—N4	1.248 (2)	C4—C5	1.378 (3)
O2—N4	1.229 (3)	C5—C6	1.383 (3)
O3—N4	1.247 (2)	C7—C9	1.495 (4)
O4—N3	1.219 (3)	C8—C10	1.495 (4)
O5—N3	1.273 (3)	C2—H2	0.9300
O6—N3	1.233 (3)	C3—H3	0.9300
N1—C1	1.450 (3)	C5—H5	0.9300
N2—C4	1.477 (3)	C6—H6	0.9300
N2—C8	1.513 (3)	C7—H7A	0.9700
N2—C7	1.501 (3)	C7—H7B	0.9700
N1—H1B	0.889 (17)	C8—H8A	0.9700
N1—H1C	0.886 (17)	C8—H8B	0.9700
N1—H1A	0.897 (15)	C9—H9B	0.9600
N2—H21	0.87 (2)	C9—H9A	0.9600
C1—C2	1.375 (3)	C9—H9C	0.9600
C1—C6	1.379 (3)	C10—H10C	0.9600

supporting information

C2—C3	1.387 (3)	C10—H10A	0.9600
C3—C4	1.372 (3)	C10—H10B	0.9600
C4—N2—C7	112.31 (15)	C1—C2—H2	120.00
C4—N2—C8	112.79 (19)	C3—C2—H2	120.00
C7—N2—C8	111.43 (17)	C4—C3—H3	120.00
H1A—N1—H1B	102.6 (19)	C2—C3—H3	120.00
H1A—N1—H1C	111.0 (19)	C4—C5—H5	121.00
H1B—N1—H1C	116.7 (18)	C6—C5—H5	120.00
C1—N1—H1B	107.6 (13)	C5—C6—H6	120.00
C1—N1—H1C	107.5 (13)	C1—C6—H6	120.00
C1—N1—H1A	111.4 (13)	C9—C7—H7A	109.00
C4—N2—H21	101.6 (13)	N2—C7—H7A	109.00
C7—N2—H21	112.0 (14)	N2—C7—H7B	109.00
C8—N2—H21	106.1 (13)	C9—C7—H7B	109.00
O2—N4—O3	120.47 (17)	H7A—C7—H7B	108.00
O1—N4—O3	119.57 (18)	N2—C8—H8B	109.00
O1—N4—O2	119.96 (17)	N2—C8—H8A	109.00
O4—N3—O5	117.3 (2)	C10—C8—H8B	109.00
O5—N3—O6	117.5 (2)	H8A—C8—H8B	108.00
O4—N3—O6	125.2 (2)	C10—C8—H8A	109.00
C2—C1—C6	120.92 (18)	H9A—C9—H9B	109.00
N1—C1—C6	119.10 (17)	H9A—C9—H9C	109.00
N1—C1—C2	119.98 (17)	C7—C9—H9A	110.00
C1—C2—C3	119.36 (19)	C7—C9—H9B	109.00
C2—C3—C4	119.44 (19)	C7—C9—H9C	110.00
N2—C4—C3	119.10 (17)	H9B—C9—H9C	109.00
C3—C4—C5	121.52 (18)	H10B—C10—H10C	109.00
N2—C4—C5	119.37 (17)	C8—C10—H10A	109.00
C4—C5—C6	118.90 (19)	C8—C10—H10B	109.00
C1—C6—C5	119.86 (19)	C8—C10—H10C	109.00
N2—C7—C9	112.6 (2)	H10A—C10—H10B	109.00
N2—C8—C10	112.8 (2)	H10A—C10—H10C	110.00
C7—N2—C4—C3	-113.1 (2)	C6—C1—C2—C3	0.5 (3)
C7—N2—C4—C5	67.5 (3)	N1—C1—C6—C5	179.57 (19)
C8—N2—C4—C3	120.0 (2)	C2—C1—C6—C5	-0.3 (3)
C8—N2—C4—C5	-59.5 (2)	C1—C2—C3—C4	-0.4 (3)
C4—N2—C7—C9	57.5 (3)	C2—C3—C4—N2	-179.28 (19)
C8—N2—C7—C9	-174.8 (2)	C2—C3—C4—C5	0.2 (3)
C4—N2—C8—C10	-56.5 (3)	N2—C4—C5—C6	179.47 (19)
C7—N2—C8—C10	176.1 (2)	C3—C4—C5—C6	0.0 (3)
N1—C1—C2—C3	-179.37 (19)	C4—C5—C6—C1	0.0 (3)

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D</i> —H... <i>A</i>	<i>D</i> —H	H... <i>A</i>	<i>D</i> ... <i>A</i>	<i>D</i> —H... <i>A</i>
N1—H1A...O5	0.90 (2)	1.84 (2)	2.731 (3)	178 (2)

supporting information

N1—H1B···O5 ⁱ	0.89 (2)	1.92 (2)	2.803 (3)	175 (2)
N1—H1C···O3 ⁱⁱ	0.89 (2)	1.99 (2)	2.855 (3)	165 (2)
N2—H21···O1	0.87 (2)	2.08 (2)	2.930 (3)	167 (2)
N2—H21···O2	0.87 (2)	2.60 (2)	3.198 (3)	127 (2)
C2—H2···O2 ⁱⁱⁱ	0.93	2.47	3.216 (4)	137
C3—H3···O1	0.93	2.46	3.236 (4)	141
C5—H5···O3 ^{iv}	0.93	2.57	3.467 (4)	161
C8—H8A···O3 ^{iv}	0.97	2.59	3.552 (4)	173

Symmetry codes: (i) $-x+1, -y+1/2, z-1/2$; (ii) $x-1/4, -y+1/4, z+3/4$; (iii) $-x+5/4, y+1/4, z+1/4$; (iv) $-x+5/4, y-1/4, z+3/4$.

Publication 2

Crystal structure of poly[*diaqua*(μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3O,O':O''$)(2-carboxyacetato- κO)di- μ -chlorido-dicobalt(II)]Yasmina Bouaoud,^a Zouaoui Setifi,^{a,b*} Andrii Buvailo,^{c,d*} Vadim A. Potaskalov,^e Hocine Merzig^a and Georges Dénès^fReceived 2 November 2015
Accepted 3 December 2015Edited by M. Weil, Vienna University of
Technology, Austria^aUnité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (CHEMS), Université Constantine 1, Constantine 25000, Algeria, ^bLaboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures (LCIMN), Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif 19000, Algeria, ^cNational Taras Shevchenko University of Kyiv, Department of Chemistry, Volodymyrska str. 64, 01601 Kiev, Ukraine, ^dSciMax LLC, 2 Marshala Yakubovskogo str. 03191, Kyiv, Ukraine, ^eDepartment of General and Inorganic Chemistry, National Technical University of Ukraine, 'Kyiv Polytechnic Institute', 37 Prospect Peremogy, 03056 Kiev, Ukraine, and ^fLaboratory of Solid State Chemistry and Mössbauer Spectroscopy, Laboratories for Inorganic Materials, Department of Chemistry and Biochemistry, Concordia University, Montréal, Québec, H3G 1M8, Canada. *Correspondence e-mail: setifi_zouaoui@yahoo.fr, futureintentions@gmail.com**Keywords:** crystal structure; malonate; cobalt; coordination polymer**CCDC reference:** 1440440**Supporting information:** this article has supporting information at journals.iucr.org/e

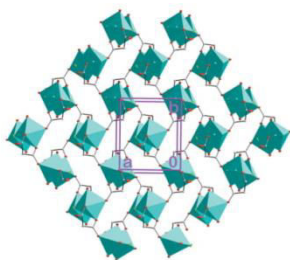
The asymmetric unit of the title polymer, $[\text{Co}_2(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, comprises one Co^{II} atom, one water molecule, one singly deprotonated malonic acid molecule (HMal^- ; systematic name 2-carboxyacetate) and one Cl^- anion. The Co^{II} atom is octahedrally coordinated by the O atom of a water molecule, by one terminally bound carboxylate O atom of an HMal^- anion and by two O atoms of a chelating HMal^- anion, as well as by two Cl^- anions. The Cl^- anions bridge two Co^{II} atoms, forming a centrosymmetric Co_2Cl_2 core. Each malonate ligand is involved in the formation of six-membered chelate rings involving one Co^{II} atom of the dinuclear unit and at the same time is coordinating to another Co^{II} atom of a neighbouring dinuclear unit in a bridging mode. The combination of chelating and bridging coordination modes leads to the formation of a two-dimensional coordination polymer extending parallel to (001). Within a layer, $\text{O}-\text{H}_{\text{water}} \cdots \text{Cl}$ and $\text{O}-\text{H}_{\text{water}} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds are present. Adjacent layers are linked through $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ hydrogen bonds involving the carboxylic acid OH and carbonyl groups.

1. Chemical context

Complexes with paramagnetic metal ions and extended structures are interesting due to their potential applications in molecular magnetism (Moroz *et al.*, 2012; Pavlishchuk *et al.*, 2010, 2011; Yuste *et al.*, 2009). Malonic acid exhibits both chelating and bridging modes of coordination and is an efficient ligand for achieving two- or three-dimensional polymeric structures (Delgado *et al.*, 2004). In the present communication we report on the structure of a two-dimensional coordination polymer, $[\text{Co}(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4)\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]_n$, containing both chelating and bridging functions of singly deprotonated malonic acid ligands.

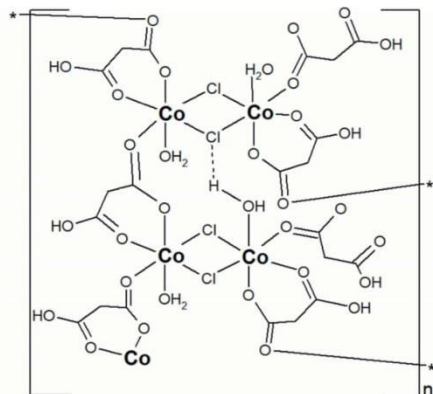
2. Structural commentary

The structure of the title compound is characterized by the presence of a two-dimensional coordination polymer extending parallel to (001). The monomeric fragment can be described as being composed of a centrosymmetric binuclear Co_2Cl_4 motif with the Co^{II} atoms having an overall distorted octahedral environment. The two octahedra are fused



OPEN ACCESS

together *via* two bridging Cl atoms with Co—Cl bond lengths of 2.4312 (12) and 2.4657 (16) Å.



In the octahedron, the Cl[−] atoms occupy equatorial positions, the other two equatorial positions being defined by the carboxylate O atom of a bridging hydrogenmalonate anion (HMal[−]) and one O atom of a chelating HMal[−] anion, while

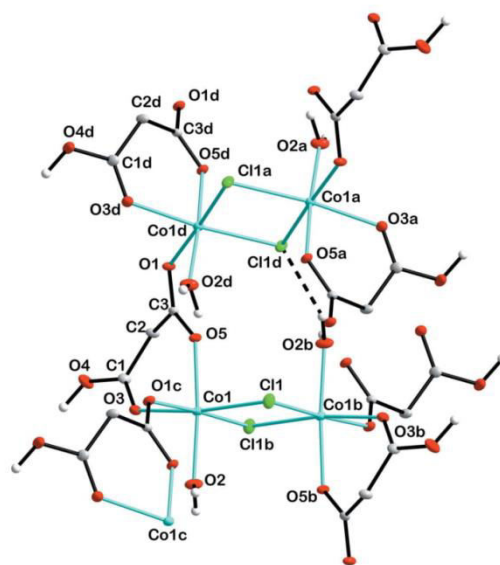


Figure 1
A fragment of the title coordination polymer, showing the atom labelling. All H atoms, except those of hydroxy groups, have been omitted for clarity. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The intralayer O—H...Cl hydrogen bonds are shown as dashed lines. [Symmetry codes: (a) $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$; (b) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (c) $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, z$; (d) $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$.]

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H1O2...O5 ⁱ	0.93	1.94	2.689 (4)	136
O2—H2O2...Cl1 ⁱⁱ	0.92	2.32	3.135 (3)	147
O4—H1O4...O1 ⁱⁱⁱ	0.97	1.67	2.629 (4)	169

Symmetry codes: (i) $-x + \frac{1}{2}, y - \frac{1}{2}, z$; (ii) $x - \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iii) $-x + 1, y - \frac{1}{2}, -z + \frac{1}{2}$.

one water O atom and the other O atom of the chelating HMal[−] anion are in axial positions (Fig. 1). The corresponding Co—O_{malonate} bond lengths range from 2.051 (3) to 2.165 (3) Å which is similar to other structures containing this ligand in chelating and bridging modes (Delgado *et al.*, 2004). The Co—O_{water} bond has a length of 2.046 (3) Å. The C—O bond lengths in the carboxylic group differ significantly [1.225 (2) and 1.306 (4) Å] while those in the carboxylate group [1.258 (4) and 1.267 (4) Å] are more or less the same, which is typical for this functional group (Wörl *et al.*, 2005a,b).

3. Supramolecular features

The distribution of the dinuclear units within a coordination layer follows a chess-like pattern whereby each dinuclear coordination node is interconnected with each other through four bridging HMal[−] ligands (Fig. 2). The binuclear coordination nodes are additionally connected *via* intralayer O—H_{water}...Cl and O—H_{water}...O hydrogen bonds (Table 1 and Fig. 3). Adjacent layers are linked along [001] *via* interlayer O—H...O=C hydrogen bonds involving two HMal[−] ligands (Table 1 and Fig. 3).

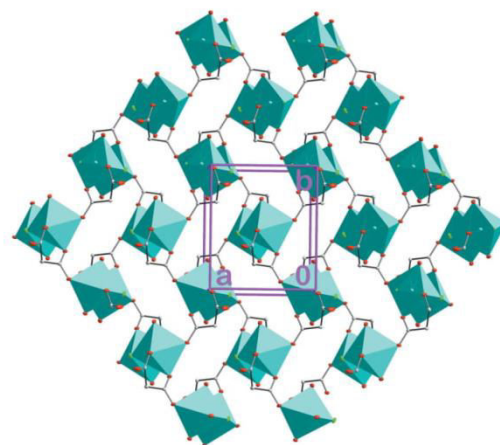


Figure 2
A view of the polymeric coordination layer in the crystal of the title compound, extending parallel to (001).

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	[Co ₂ (C ₃ H ₃ O ₄) ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₂]
<i>M_r</i>	430.90
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>Pbca</i>
Temperature (K)	296
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7.568 (5), 8.879 (5), 19.168 (5)
<i>V</i> (Å ³)	1288.0 (12)
<i>Z</i>	4
Radiation type	Mo <i>K</i> α
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	3.04
Crystal size (mm)	0.20 × 0.14 × 0.07
Data collection	
Diffractometer	Nonius KappaCCD
Absorption correction	Multi-scan (<i>SADABS</i> ; Bruker, 2004)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.632, 0.820
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] reflections	6888, 1875, 1400
<i>R_{int}</i>	0.055
(sin θ/λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.704
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.046, 0.116, 1.05
No. of reflections	1875
No. of parameters	91
H-atom treatment	H-atom parameters constrained
Δρ _{max} , Δρ _{min} (e Å ⁻³)	1.05, -1.00

Computer programs: *COLLECT* (Nonius, 2000), *DENZO/SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997), *SHELXS97* and *SHELXL97* (Sheldrick, 2008) and *DIAMOND* (Brandenburg, 2010).

4. Database survey

A search of the Cambridge Structural Database (Groom & Allen, 2014) revealed a number of coordination polymeric structures containing cobalt(II) malonate moieties in different coordination modes. While the most typical coordination mode of malonate ligands in polymeric structures appears to be a μ₃-bridging mode of the fully deprotonated acid involving all four oxygen atoms (usually two of them forming a chelating ring with one Co^{II} atom) (Delgado *et al.*, 2004; Xue *et al.*, 2003; Lightfoot & Snedden, 1999; Walter-Levy *et al.*, 1973; Zheng & Xie, 2004; Montney *et al.*, 2008; Fu *et al.*, 2006; Djeghri *et al.*, 2006), there are also cases of less-common coordination modes in polymeric structures such as a μ₂-bridging mode of the fully deprotonated ligand connecting two metal atoms (Gil de Muro *et al.*, 1999; Pérez-Yáñez *et al.*, 2009; Jin & Chen, 2007). Much less common in coordination polymers is a mono-deprotonated state of malonic acid (Adarsh *et al.*, 2010), while there are also few examples of non-polymeric coordination compounds (Walter-Levy *et al.*, 1973; Clarkson *et al.*, 2001; Wang *et al.*, 2005).

5. Synthesis and crystallization

The title compound was synthesized by heating together 0.104 g (1 mmol) malonic acid dissolved in 15 ml of propanol and 0.238 g (1 mmol) of CoCl₂·6H₂O dissolved in 5 ml of water. Violet crystals suitable for X-ray analysis were isolated

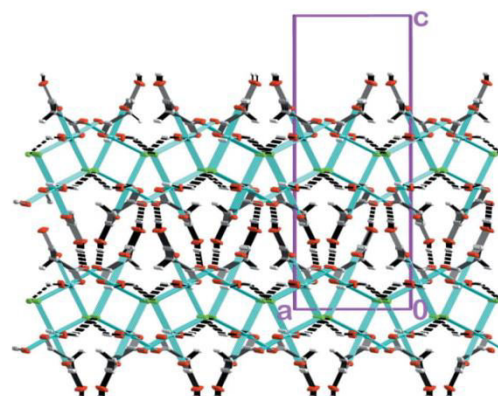


Figure 3
A view along [010] of the crystal packing of the title compound showing the inter- and intralayer hydrogen-bonding system (dashed lines).

after two weeks by slow evaporation of the solvent from the resulting mixture. Crystals were washed with small amounts of propanol and dried in air yielding 0.071 g (36%) of the title compound.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. H atoms bound to O atoms were located from a difference-Fourier map and constrained to ride on their parent atoms, with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$. All C-bound H atoms were positioned geometrically and were also constrained to ride on their parent atoms, with $\text{C}-\text{H} = 0.97 \text{ \AA}$, and $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Algerian MESRS (Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique), the DGRSDT (Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique) and URCHEMS for financial support.

References

- Adarsh, N. N., Sahoo, P. & Dastidar, P. (2010). *Cryst. Growth Des.* **10**, 4976–4986.
- Brandenburg, K. (2010). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2004). *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Clarkson, A. J., Blackman, A. G. & Clark, C. R. (2001). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 758–765.
- Delgado, F. S., Hernandez-Molina, M., Sanchiz, J., Ruiz-Perez, C., Rodriguez-Martin, Y., Lopez, T., Lloret, F. & Julve, M. (2004). *CrystEngComm*, **6**, 106–111.

research communications

- Djehgri, A., Balegroune, F., Guehria Laidoudi, A. & Toupet, L. (2006). *Acta Cryst.* **C62**, m126–m128.
- Fu, X.-C., Nie, L., Zhang, Q., Li, M.-T. & Wang, X.-Y. (2006). *Chin. J. Struct. Chem. (Jiegou Huaxue)*, **25**, 1449–1452.
- Gil de Muro, I., Insausti, M., Lezama, L., Pizarro, J. L., Arriortua, M. I. & Rojo, T. (1999). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 935–943.
- Groom, C. R. & Allen, F. H. (2014). *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 662–671.
- Jin, S.-W. & Chen, W.-Z. (2007). *Polyhedron*, **26**, 3074–3084.
- Lightfoot, P. & Snedden, A. (1999). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 3549–3551.
- Montney, M. R., Supkowski, R. M. & LaDuca, R. L. (2008). *Polyhedron*, **27**, 2997–3003.
- Moroz, Y. S., Demeshko, S., Haukka, M., Mokhir, A., Mitra, U., Stocker, M., Müller, P., Meyer, F. & Fritsky, I. O. (2012). *Inorg. Chem.* **51**, 7445–7447.
- Nonius (2000). *COLLECT*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- 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.
- Pavlishchuk, A. V., Kolotilov, S. V., Zeller, M., Shvets, O. V., Fritsky, I. O., Lofland, S. E., Addison, A. W. & Hunter, A. D. (2011). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4826–4836.
- Pavlishchuk, A. V., Kolotilov, S. V., Zeller, M., Thompson, L. K., Fritsky, I. O., Addison, A. W. & Hunter, A. D. (2010). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 4851–4858.
- Pérez-Yáñez, S., Castillo, O., Cepeda, J., García-Terán, J. P., Luque, A. & Román, P. (2009). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 3889–3899.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.
- Walter-Levy, L., Perrotey, J. & Visser, J. W. (1973). *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **277**, 1351–1354.
- Wang, Z.-L., Wei, L.-H. & Niu, J.-Y. (2005). *Acta Cryst.* **E61**, m1907–m1908.
- Wörl, S., Fritsky, I. O., Hellwinkel, D., Pritzkow, H. & Krämer, R. (2005b). *Eur. J. Inorg. Chem.* pp. 759–765.
- Wörl, S., Pritzkow, H., Fritsky, I. O. & Krämer, R. (2005a). *Dalton Trans.* pp. 27–29.
- Xue, Y.-H., Lin, D.-D. & Xu, D.-J. (2003). *Acta Cryst.* **E59**, m750–m752.
- Yuste, C., Bentama, A., Marino, N., Armentano, D., Setifi, F., Triki, S., Lloret, F. & Julve, M. (2009). *Polyhedron*, **28**, 1287–1294.
- Zheng, Y.-Q. & Xie, H.-Z. (2004). *J. Coord. Chem.* **57**, 1537–

supporting information

Acta Cryst. (2016). E72, 21–24 [doi:10.1107/S2056989015023269]

Crystal structure of poly[diaqua(μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3 O, O': O''$)(2-carboxyacetato- κO)di- μ -chlorido-dicobalt(II)]

Yasmina Bouaoud, Zouaoui Setifi, Andrii Buvailo, Vadim A. Potaskalov, Hocine Merazig and Georges Dénés

Computing details

Data collection: *COLLECT* (Nonius, 2000); cell refinement: *DENZO/SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); data reduction: *DENZO/SCALEPACK* (Otwinowski & Minor, 1997); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick, 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *DIAMOND* (Brandenburg, 2010); software used to prepare material for publication: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008).

Poly[diaqua(μ -2-carboxyacetato- $\kappa^3 O, O': O''$)(2-carboxyacetato- κO)di- μ -chlorido-cobalt(II)]

Crystal data

[Co₂(C₃H₃O₄)₂Cl₂(H₂O)₂]
M_r = 430.90
 Orthorhombic, *Pbca*
 Hall symbol: -P 2ac 2ab
a = 7.568 (5) Å
b = 8.879 (5) Å
c = 19.168 (5) Å
V = 1288.0 (12) Å³
Z = 4

F(000) = 856
D_x = 2.222 Mg m⁻³
 Mo *K*α radiation, λ = 0.71073 Å
 Cell parameters from 1003 reflections
 θ = 3.4–27.6°
 μ = 3.04 mm⁻¹
T = 296 K
 Block, violet
 0.20 × 0.14 × 0.07 mm

Data collection

Nonius KappaCCD
 diffractometer
 Radiation source: fine-focus sealed tube
 Horizontally mounted graphite crystal
 monochromator
 Detector resolution: 9 pixels mm⁻¹
 φ scans and ω scans with κ offset
 Absorption correction: multi-scan
 (*SADABS*; Bruker, 2004)

T_{min} = 0.632, *T_{max}* = 0.820
 6888 measured reflections
 1875 independent reflections
 1400 reflections with *I* > 2σ(*I*)
R_{int} = 0.055
 θ_{max} = 30.0°, θ_{min} = 3.4°
h = -10→10
k = -12→12
l = -24→26

Refinement

Refinement on *F*²
 Least-squares matrix: full
R [*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.046
wR(*F*²) = 0.116
S = 1.05
 1875 reflections
 91 parameters
 0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
 direct methods
 Secondary atom site location: difference Fourier
 map
 Hydrogen site location: inferred from
 neighbouring sites
 H-atom parameters constrained

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0552P)^2 + 0.9469P]$$

where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.05 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -1.00 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Special details

Experimental. The O—H H atoms were located from the difference Fourier map but constrained to ride its parent atom, with $U_{\text{iso}} = 1.5 U_{\text{eq}}$ (parent atom). Other H atoms were positioned geometrically and were also constrained to ride on their parent atoms, with C—H = 0.97 Å, and $U_{\text{iso}} = 1.2 U_{\text{eq}}$ (parent atom).

Geometry. All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R -factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R -factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > \sigma(F^2)$ is used only for calculating R -factors(gt) *etc.* and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R -factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R -factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Co1	0.57087 (6)	0.47694 (6)	0.58530 (2)	0.01449 (15)
Cl1	0.71412 (10)	0.46924 (11)	0.47183 (5)	0.0223 (2)
C1	0.4104 (4)	0.6347 (4)	0.70892 (19)	0.0177 (7)
C2	0.4303 (4)	0.7853 (4)	0.6731 (2)	0.0176 (7)
H2A	0.3323	0.7991	0.6411	0.021*
H2B	0.4237	0.8644	0.7079	0.021*
C3	0.6012 (4)	0.8016 (4)	0.63323 (18)	0.0133 (7)
O1	0.6877 (3)	0.9227 (3)	0.64044 (14)	0.0179 (5)
O2	0.5004 (3)	0.2544 (3)	0.58516 (16)	0.0276 (6)
H1O2	0.5966	0.1929	0.5746	0.041*
H2O2	0.3970	0.2004	0.5857	0.041*
O3	0.4575 (3)	0.5133 (3)	0.68488 (14)	0.0202 (6)
O4	0.3363 (4)	0.6465 (3)	0.77023 (15)	0.0321 (7)
H1O4	0.3361	0.5574	0.7994	0.048*
O5	0.6515 (3)	0.6967 (3)	0.59383 (13)	0.0175 (5)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Co1	0.0156 (2)	0.0112 (2)	0.0167 (3)	−0.00042 (16)	−0.00079 (17)	−0.00210 (19)
Cl1	0.0181 (4)	0.0284 (5)	0.0204 (4)	0.0089 (3)	0.0002 (3)	−0.0038 (4)
C1	0.0123 (13)	0.0175 (19)	0.0233 (19)	−0.0019 (12)	0.0039 (13)	0.0013 (15)
C2	0.0146 (13)	0.0125 (17)	0.0257 (19)	0.0004 (12)	0.0054 (13)	0.0009 (15)
C3	0.0148 (13)	0.0099 (16)	0.0152 (17)	0.0007 (11)	0.0005 (11)	0.0014 (13)
O1	0.0206 (11)	0.0110 (12)	0.0220 (13)	−0.0028 (9)	0.0063 (10)	−0.0034 (11)
O2	0.0171 (11)	0.0177 (15)	0.0481 (19)	−0.0021 (10)	−0.0059 (12)	−0.0016 (13)
O3	0.0274 (13)	0.0133 (13)	0.0198 (14)	−0.0018 (10)	0.0038 (10)	−0.0005 (11)
O4	0.0514 (17)	0.0192 (15)	0.0257 (15)	0.0046 (13)	0.0211 (14)	0.0029 (12)
O5	0.0213 (11)	0.0116 (12)	0.0196 (13)	−0.0021 (9)	0.0052 (10)	−0.0047 (10)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

Co1—O2	2.046 (3)	C2—C3	1.509 (4)
Co1—O5	2.051 (3)	C2—H2A	0.9700
Co1—O3	2.118 (3)	C2—H2B	0.9700
Co1—O1 ⁱ	2.165 (3)	C3—O5	1.258 (4)
Co1—Cl1	2.4312 (12)	C3—O1	1.267 (4)
Co1—Cl1 ⁱⁱ	2.4657 (16)	O1—Co1 ⁱⁱⁱ	2.165 (3)
Cl1—Co1 ⁱⁱ	2.4657 (16)	O2—H1O2	0.9325
C1—O3	1.225 (5)	O2—H2O2	0.9180
C1—O4	1.306 (4)	O4—H1O4	0.9698
C1—C2	1.511 (5)		
O2—Co1—O5	174.98 (11)	O4—C1—C2	112.4 (3)
O2—Co1—O3	92.46 (11)	C3—C2—C1	113.6 (3)
O5—Co1—O3	84.46 (10)	C3—C2—H2A	108.8
O2—Co1—O1 ⁱ	90.35 (10)	C1—C2—H2A	108.8
O5—Co1—O1 ⁱ	85.50 (10)	C3—C2—H2B	108.8
O3—Co1—O1 ⁱ	86.33 (10)	C1—C2—H2B	108.8
O2—Co1—Cl1	95.04 (9)	H2A—C2—H2B	107.7
O5—Co1—Cl1	88.02 (7)	O5—C3—O1	122.5 (3)
O3—Co1—Cl1	172.49 (8)	O5—C3—C2	119.5 (3)
O1 ⁱ —Co1—Cl1	93.10 (8)	O1—C3—C2	118.0 (3)
O2—Co1—Cl1 ⁱⁱ	87.62 (8)	C3—O1—Co1 ⁱⁱⁱ	124.9 (2)
O5—Co1—Cl1 ⁱⁱ	96.38 (8)	Co1—O2—H1O2	111.3
O3—Co1—Cl1 ⁱⁱ	90.93 (8)	Co1—O2—H2O2	136.6
O1 ⁱ —Co1—Cl1 ⁱⁱ	176.52 (8)	H1O2—O2—H2O2	111.2
Cl1—Co1—Cl1 ⁱⁱ	89.89 (4)	C1—O3—Co1	126.2 (3)
Co1—Cl1—Co1 ⁱⁱ	90.11 (4)	C1—O4—H1O4	117.0
O3—C1—O4	122.3 (4)	C3—O5—Co1	131.5 (2)
O3—C1—C2	125.3 (3)		
O2—Co1—Cl1—Co1 ⁱⁱ	87.60 (8)	C2—C1—O3—Co1	-2.5 (5)
O5—Co1—Cl1—Co1 ⁱⁱ	-96.39 (8)	O2—Co1—O3—C1	-158.3 (3)
O1 ⁱ —Co1—Cl1—Co1 ⁱⁱ	178.22 (8)	O5—Co1—O3—C1	25.7 (3)
Cl1 ⁱⁱ —Co1—Cl1—Co1 ⁱⁱ	0.0	O1 ⁱ —Co1—O3—C1	111.5 (3)
O3—C1—C2—C3	-38.3 (5)	Cl1 ⁱⁱ —Co1—O3—C1	-70.6 (3)
O4—C1—C2—C3	141.5 (3)	O1—C3—O5—Co1	166.5 (2)
C1—C2—C3—O5	46.5 (5)	C2—C3—O5—Co1	-14.4 (5)
C1—C2—C3—O1	-134.3 (4)	O3—Co1—O5—C3	-17.1 (3)
O5—C3—O1—Co1 ⁱⁱⁱ	2.2 (5)	O1 ⁱ —Co1—O5—C3	-103.9 (3)
C2—C3—O1—Co1 ⁱⁱⁱ	-176.9 (2)	Cl1—Co1—O5—C3	162.9 (3)
O4—C1—O3—Co1	177.8 (2)	Cl1 ⁱⁱ —Co1—O5—C3	73.2 (3)

Symmetry codes: (i) $-x+3/2, y-1/2, z$; (ii) $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii) $-x+3/2, y+1/2, z$.

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>
O2—H1O2···O5 ⁱ	0.93	1.94	2.689 (4)	136
O2—H2O2···C11 ^{iv}	0.92	2.32	3.135 (3)	147
O4—H1O4···O1 ^v	0.97	1.67	2.629 (4)	169

Symmetry codes: (i) $-x+3/2, y-1/2, z$; (iv) $x-1/2, -y+1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$.

Résumé

Résumé

Ce travail a pour objet la conception, la synthèse ainsi que l'étude structurale d'architectures supramoléculaires obtenues par auto-assemblage, en se basant sur les concepts de la chimie supramoléculaire, qui s'occupe de la conception et la synthèse de matériaux appelés hybrides organiques-inorganiques. Ces matériaux, sont souvent constitués d'une matrice organique ayant des sites de coordination branchés sur un squelette bien choisi. Ces sites orientés par la géométrie du squelette peuvent participer dans des interactions intermoléculaires qui sont suffisamment fortes et directionnelles pour guider la topologie du cristal résultant. La stratégie envisagée utilise des processus d'auto-assemblage engageant des interactions réversibles entre les différentes entités. L'auto-assemblage dirigé par de fortes interactions intermoléculaires directionnelles est largement utilisé pour fabriquer des matériaux dont les composants doivent être positionnés en trois dimensions (3D) d'une manière prévisible. Cette stratégie peut également être utilisée pour contrôler l'association supramoléculaire en deux dimensions (2D), ce qui permet la construction de couches organisées et prédéterminées dans différents types des composés. Notre travail a mis l'accent sur le comportement des fonctions amine et carboxylate comme fonction primaire de coordination qui sont analogues à d'autres groupements utilisés dans plusieurs études précédentes de l'assemblage moléculaire direct. De même, nous avons étudié l'association de composés à base du ligand N-donneur 4, 4'-bpy conçu pour former des fragments pour favoriser la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. La capacité de ces composés à former de couches organisées à l'échelle moléculaire en 2D et leur organisation en 3D a été étudiée par diffraction des rayons X. Dans notre étude, nous avons systématiquement modifié plusieurs paramètres afin d'examiner leurs effets sur l'organisation moléculaire. Nos résultats suggèrent que les analyses structurales combinées en 2D et 3D constituent un important atout dans l'effort pour comprendre les interactions entre les molécules et l'effet des ponts hydrogène dans la construction du réseau cristallin.

Mots-clés : Amine, N-donneur, dicarboxylate, chimie supramoléculaire, coordination, auto-assemblage, pont hydrogène, diffraction des rayons-X.

Abstract

Abstract

This study involves the design, synthesis and structural analysis of supramolecular architectures obtained by self-assembly, based on the concepts of supramolecular chemistry. This branch explores the properties of organometallic molecules called hybrid materials organics-inorganics. These materials typically incorporate sites of coordination connected to well-chosen skeletons with defined geometries. These sites oriented by the geometry of the skeleton, can participate in intermolecular interactions that are sufficiently strong and directional to control the topology of the resulting assembly. This strategy is thereby based on self-assembly processes involving reversible interactions between units. Self-assembly directed by strong directional intermolecular interactions is widely used to produce materials whose components must be positioned in three dimensions (3D) in a predictable way. This strategy can also be used to control molecular association in two dimensions (2D), thereby allowing the construction of predictably organized and predetermined patterns on various compounds. Our work has focused on the behavior of the amine and N-donor's groups as primary sites of coordination. These groups are analogues of other groups, which have been widely used in previous studies of directed molecular assembly. Also, we have studied the 3D and 2D association of compounds with N-donor's ligand 4, 4'-bpy designed to favor the formation of sheets to promote the formation of intermolecular hydrogen bonds. The ability of these compounds to form predictably ordered 2D patterns and their organization in 3D has been investigated by X-ray diffraction. In our study, we have systematically changed various parameters to examine their effect on molecular organization. Our results suggest that combined structural analyses in 2D and 3D are an important asset in the effort to understand the act of hydrogen bonds in the construction of the network of the crystal.

Keywords: Amine, N-donor's, dicarboxylate, supramolecular chemistry, coordination, self-assembly, hydrogen bond, X-ray diffraction.

ملخص

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تصميم و تركيب و كذا دراسة البنيات الهندسية للمركبات التي تدعى بالمركبات ما فوق الجزيئية، و التي يتم الحصول عليها عن طريق التجمّع الذاتي استنادا إلى مفاهيم الكيمياء ما فوق الجزيئية التي تهتم بتركيب المواد المهجنة العضوية – اللاعضوية حيث تتكوّن هذه المواد غالبا من مركب عضوي له مواقع سند متصلة بهيكل يتم اختياره.

و قد تشارك هذه المواقع الموجهة بواسطة هندسة الهيكل في التفاعلات بين الجزيئة حيث تكون هذه الأخيرة قويّة بما يكفي لتوجيه طوبولوجيا البلورات الناتجة. تستخدم الاستراتيجية الموحّات على عمليات التجميع الذاتي التي تستخدم التفاعلات العكسية بين المركبات المختلفة. و يتم استخدام التجميع الذاتي الموجه بواسطة تفاعلات قويّة بين الجزيئات على نطاق واسع لتركيب المواد ثلاثية الأبعاد بطريقة يمكن التنبؤ بها. كما يمكن أيضا استخدام هذه الاستراتيجية للتحكّم في الارتباط ثنائي الأبعاد، ممّا يسمح ببناء طبقات منظّمة و محدّدة مسبقا.

لقد ركّز عملنا على سلوك وظائف الأمين و الكربوكسيل كوظيفة تنسيق أساسية مماثلة للمجموعات الأخرى المستخدمة في العديد من الدراسات السابقة للتّجمع الجزيئي المباشر، فقد حقّقنا تركيب جزيئات مترابطة باستخدام مخلب الأزوت المانح المصمّمة لتشكيل أجزاء من أجل تعزيز الروابط الهيدروجينية بين الجزيئات. و لقد تمّ فحص قدرة هذه المركبات على تشكيل طبقات ثنائية الأبعاد مع تنظيمها في البعد الثالث بواسطة انعكاس الأشعة السينية. كما قمنا في دراستنا بتعديل العديد من العوامل بشكل منهجي لفحص تأثيراتها على تنظيم الجزيئات، و تشير النتائج التي توصلنا إليها إلى أنّ الدراسة الهيكلية للمركبات ثنائية و ثلاثية الأبعاد تعدّ أحد الأصول المهمّة في محاولة فهم التفاعلات بين الجزيئات و مدى تأثير الجسور الهيدروجينية في بنية الشبكة البلورية.

الكلمات المفتاحية: أمين، الأزوت المانح، ثنائي كربوكسيلي، الكيمياء ما فوق الجزيئية، سند، التجمّع الذاتي، الجسر الهيدروجيني، انعكاس الأشعة السينية