

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

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

N° d'ordre : 66/DS/2020

Série : 09/CH/2020

### Thèse

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

Spécialité : Chimie Inorganique

Par

**M<sup>elle</sup>. Hayet ANANA**

Intitulée

---

## «Composés à base de lanthanides: élaboration, caractérisation structurale et propriétés»

---

Soutenue le : 04/11/2020

Devant le jury composé :

**Mr. Hocine MERAZIG**

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Président

**Mr. Chaouki BOUDAREN**

Professeur. Université Frères Mentouri Constantine 1

Rapporteur

**Mr. Sofiane BOUACIDA**

Professeur. Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi

Examineur

**Mme. Amel DJEDOUANI**

Professeur. Ecole Normal Supérieure de Constantine

Examinatrice

## Remerciement

*Ce travail a été effectué à l'unité de recherche de chimie de l'environnement et moléculaire structurale, CHEMS Université de Frères Mentouri Constantine 1 Constantine, Algérie.*

*Je veux profondément remercier le professeur **Chaouki BOUDAREN**, Professeur à l'Université de Constantine 1 pour m'avoir proposée ce sujet, et pour avoir dirigé ce travail.*

*Je suis très honorée que Monsieur **Hocine MERAZIG**, Professeur à l'université de Constantine ait accepté la présidence de ce jury et je le remercie vivement.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **Sofiane BOUACIDA**, Professeur à l'Université de Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime aussi mes remerciements à Mme **Amel DJEDOUANI**, Professeur à l'Ecole normale supérieure de Constantine, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Mes vifs remerciements à Melle **Chahrazed TRIFA**, maître de conférences à l'université de Constantine 1 pour leurs aides précieuses pour diriger ce travail.*

*Je remercie également toutes les personnes qui ont effectué les analyses de SC-DRX sur mes produits : Mr. **Mhamed BOUDRAA** et Mme **Lamia BENDJEDDOU**, Professeurs à l'Université de Constantine 1.*

*Je veux ainsi remercier Mr **Jorge A. R. NAVARRO**, Professeurs au département de chimie inorganique, université de Granada, Espagne. Et tous les membres de leur groupe de recherche et en particulièrement: **Nacho JIMENEZ** et **Rodrigo GIL-SAN-MILLAN**. Pour accepter mon demande de stage et pour faire les analyses complémentaires de mes produits (DRX sur poudre, IR, fluorescence et analyse thermique).*

*Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## *Dédicace*

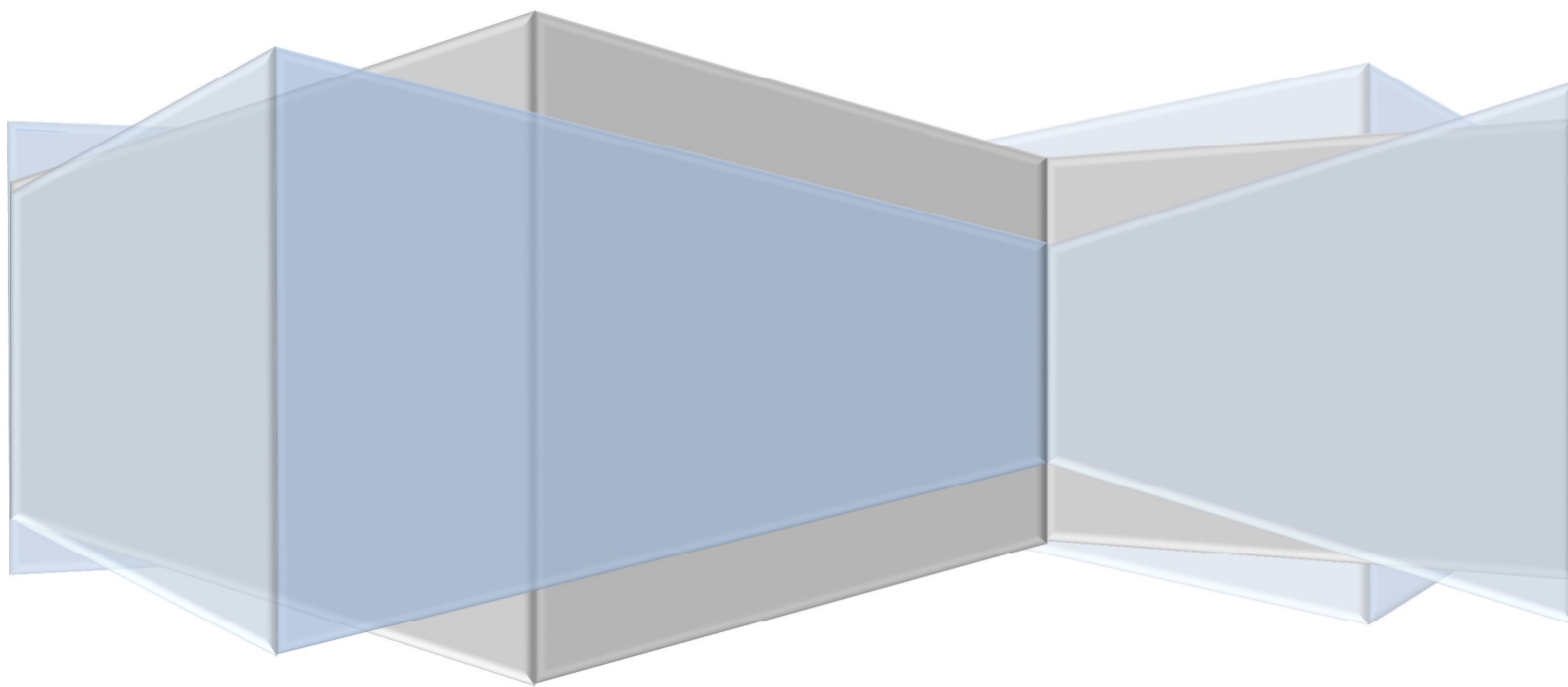
*À mes très chers parents,  
Devant tous les sacrifices que vous avez  
consentis pour moi, aucun mot ne saura  
exprimer la grandeur des sentiments que  
j'ai pour vous.*

*À ma sœur Amina et mon frère  
Mohamed El Fateh.*

*À toute ma famille.*

*À tous mes amis.*

# Sommaire



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I Généralités</b>	
<b>I-1 Introduction générale sur les lanthanides</b>	<b>3</b>
<b>I-2 Configuration électronique et nombre d'oxydation</b>	<b>3</b>
<b>I-3 Propriétés fondamentales des lanthanides</b>	<b>4</b>
<b>I-3-1 Chimie de coordination</b>	<b>4</b>
<b>I-3-2 Propriétés magnétiques des lanthanides (III)</b>	<b>7</b>
<b>I-3-3 Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III)</b>	<b>7</b>
<b>I-4 Applications des complexes de lanthanides (III)</b>	<b>10</b>
<b>I-5 Les polymères à base de carboxylates et de terres rares</b>	<b>13</b>
<b>I-5-1 Les ligands dicarboxylates</b>	<b>14</b>
<b>I-7 La chimie des acides fumarique, tartrique et 1, 4-phénylenediacétique</b>	<b>17</b>
<b>I-7-1 L'acide fumarique</b>	<b>17</b>
<b>I-7-1-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide fumarique</b>	<b>17</b>
<b>I-7-1-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et de lanthanides</b>	<b>18</b>
<b>I-7-2 L'acide L-tartrique</b>	<b>23</b>
<b>I-7-2-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide tartrique</b>	<b>23</b>
<b>I-7-2-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et des lanthanides</b>	<b>25</b>
<b>I-7-3 L'acide 1, 4-phénylenediacétique</b>	<b>28</b>
<b>I-7-3-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide 1, 4-phénylenediacétique</b>	<b>28</b>
<b>I-7-3-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et des lanthanides</b>	<b>30</b>
<b>Chapitre II Techniques expérimentales et outils</b>	
<b>II-1 Introduction</b>	<b>31</b>
<b>II-2 Structure des matériaux</b>	<b>31</b>
<b>II-2-1 la diffraction des rayons X (DRX)</b>	<b>31</b>
<b>II-2-1-1 Analyse par DRX sur monocristal</b>	<b>32</b>
<b>a) Choix du monocristal</b>	<b>33</b>
<b>b) Etude sur un diffractomètre Bruker APEX II</b>	<b>33</b>
<b>c) Résolution et affinement des structures</b>	<b>34</b>
<b>II-2-1-2 DRX sur poudre</b>	<b>35</b>
<b>a) Préparation des échantillons</b>	<b>35</b>
<b>b) Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre</b>	<b>35</b>
<b>c) Les méthodes de l'indexation</b>	<b>36</b>
<b>d) Les facteurs de qualité</b>	<b>37</b>
<b>e) Etude sur un diffractomètre D2 Phaser BRUKER</b>	<b>37</b>
<b>II-3 Composition chimique des matériaux</b>	<b>38</b>
<b>II-3-1 Spectroscopie IR</b>	<b>38</b>
<b>II-3-1-1 Principe de la technique</b>	<b>38</b>
<b>II-3-1-2 Equipement</b>	<b>39</b>

## Sommaire

II-3-2 Spectrométrie de Fluorescence	40
II-3-2-1 Principe de la technique	40
II-3-2-2 Equipement	41
II-3-3 Analyses thermiques	42
II-3-3-1 Principe de la technique	42
II-3-3-2 Equipement	42
II-4 Méthodes de synthèses des complexes	43
II-4-1 Synthèse hydrothermale	43
II-4-2 Synthèse en chimie douce	45
II-5 Autres méthodes d'études des complexes	45
II-5-1 La théorie des graphes	45
II-5-2 Analyse de la surface Hirshfeld	46
II-5-3 Analyse topologique	48
<b>Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate</b>	
III-1 Introduction	49
III-2 Le complexe $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)	49
III-2-1 Préparation de $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)	49
III-2-2 Caractérisations préliminaires	49
a) Analyse par spectroscopie infrarouge	49
b) Caractérisation par fluorescence	51
c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre	51
III-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$	52
III-2-4 Description de la structure	54
III-2-4-1 L'unité asymétrique	54
III-2-4-2 Le polyèdre de coordination du lanthane	58
III-2-4-3 Les ligands fumarates et dihydrogène fumarate	59
III-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau	61
a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (1)	63
b) Analyse de surface Hirshfeld	64
III-2-4-5 L'analyse topologique	67
III-2-5 Analyse thermique de composé (1)	68
III-3 Le complexe $[[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]8\text{H}_2\text{O}]_n$ (2)	70
III-3-1 Synthèse de $[[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]8\text{H}_2\text{O}]_n$	70
III-3-2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	70
III-3-3 Résolution et affinement de la structure de $[[\text{Yb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4]8\text{H}_2\text{O}]_n$	71
III-3-4 Description de la structure	73
III-3-4-1 L'unité asymétrique	73
III-3-4-2 Le polyèdre de coordination d'ytterbium	76
III-3-4-3 Les ligands fumarates	76
III-3-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau	78
a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (2)	81
b) Analyse de surface Hirshfeld	82
III-3-4-5 L'analyse topologique	84
III-4 Conclusion	85

## Sommaire

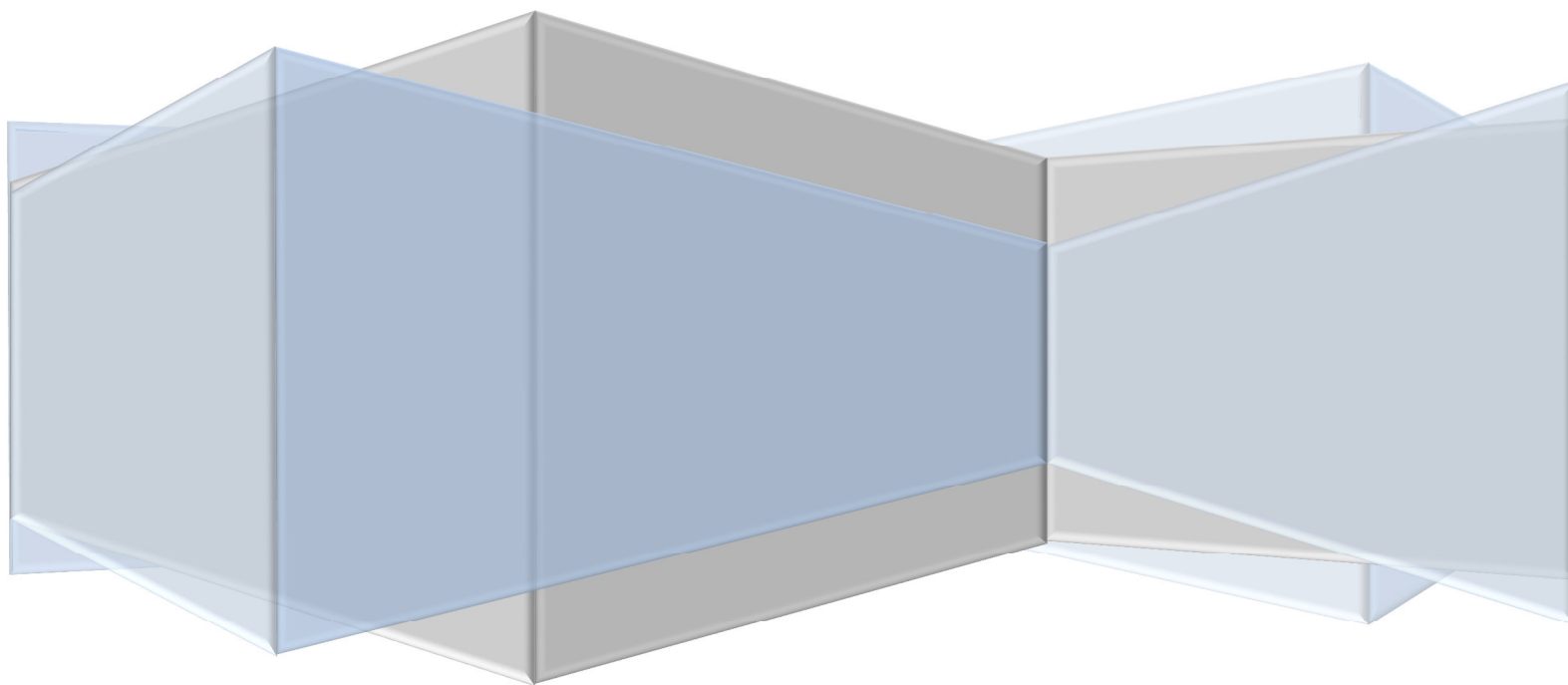
<b>Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate</b>	
<b>IV-1 Introduction</b>	<b>86</b>
<b>IV-2 Le complexe <math>[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n</math> (3)</b>	<b>86</b>
<b>IV-2-1 Préparation de <math>[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n</math> (3)</b>	<b>86</b>
<b>IV-2-2 Analyses préliminaires</b>	<b>86</b>
a) <b>Caractérisation par spectroscopie infrarouge</b>	<b>86</b>
b) <b>Caractérisation par fluorescence</b>	<b>87</b>
c) <b>Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>88</b>
<b>IV-2-3 Résolution et affinement de la structure de <math>[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n</math></b>	<b>89</b>
<b>IV-2-4 Description de la structure</b>	<b>91</b>
<b>IV-2-4-1 L'unité asymétrique</b>	<b>91</b>
<b>IV-2-4-2 Les polyèdres de coordination de lanthane</b>	<b>94</b>
<b>IV-2-4-3 Les ligands tartrates</b>	<b>95</b>
<b>IV-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau</b>	<b>98</b>
a) <b>Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (3)</b>	<b>100</b>
b) <b>Analyse de surface Hirshfeld</b>	<b>103</b>
<b>IV-2-4-5 L'analyse topologique</b>	<b>106</b>
<b>IV-2-5 Analyse thermique de composé (3)</b>	<b>107</b>
<b>IV-3 Les complexes <math>[[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n</math> / Ln= La (4), Ce (5), Nd (6)</b>	<b>108</b>
<b>IV-3-1 Préparation des complexes <math>[[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n</math></b>	<b>108</b>
<b>IV-3-2 analyses préliminaires</b>	<b>108</b>
a) <b>Caractérisation par spectroscopie infrarouge</b>	<b>108</b>
b) <b>Caractérisation par fluorescence</b>	<b>110</b>
c) <b>Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>111</b>
<b>IV-3-3 Résolution et affinement des structures des composés (4-6)</b>	<b>111</b>
<b>IV-3-4 Description de la structure</b>	<b>113</b>
<b>IV-3-4-1 L'unité asymétrique</b>	<b>113</b>
<b>IV-3-4-2 Les polyèdres de coordination des lanthanes</b>	<b>117</b>
<b>IV-3-4-3 Les ligands tartrates</b>	<b>118</b>
<b>IV-3-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau</b>	<b>120</b>
a) <b>Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (4)</b>	<b>124</b>
b) <b>Analyse de surface Hirshfeld</b>	<b>126</b>
<b>IV-3-4-5 L'analyse topologique</b>	<b>128</b>
<b>IV-3-5 Analyse thermique des composés (4, 5 et 6)</b>	<b>128</b>
<b>IV-4 Conclusion</b>	<b>131</b>
<b>Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate</b>	
<b>V-1 Introduction</b>	<b>132</b>
<b>V-2 Synthèse et caractérisation de polymère <math>[[\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n</math> [Ln = Ce (7), Nd(8), Sm(9), Gd(10), Tb(11), Dy(12), Tm(13), Yb(14) et Lu(15), DPA= 1,4-phénylenediacétate</b>	<b>132</b>
<b>V-2-1 préparation des polymères 7-15</b>	<b>132</b>
<b>V-2-2 analyses préliminaires</b>	<b>132</b>
a) <b>Caractérisation par spectroscopie infrarouge</b>	<b>132</b>

## Sommaire

<b>b) Caractérisation par fluorescence</b>	<b>134</b>
<b>c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre</b>	<b>137</b>
<b>V-2-3 Résolution et affinement de la structure de <math>[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n</math> (14) DPA = 1,4-phénylenediactate</b>	<b>139</b>
<b>V-2-4 Description de la structure</b>	<b>141</b>
<b>V-2-4-1 L'unité asymétrique</b>	<b>141</b>
<b>V-2-4-2 Les polyèdres de coordination des ytterbiums</b>	<b>144</b>
<b>V-2-4-3 Les ligands 1,4-phénylenediactates</b>	<b>145</b>
<b>V-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau</b>	<b>148</b>
<b>a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (14)</b>	<b>150</b>
<b>b) Analyse de surface Hirshfeld</b>	<b>152</b>
<b>V-2-4-5 L'analyse topologique</b>	<b>154</b>
<b>V-3 Conclusion</b>	<b>155</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>156</b>
<b>Références bibliographiques</b>	<b>159</b>
<b>Annexes</b>	
<b>Annexe A</b>	<b>A-1</b>
<b>Annexe B</b>	<b>A-5</b>
<b>Annexe C</b>	<b>A-8</b>
<b>Annexe D</b>	<b>A-14</b>
<b>Annexe E</b>	<b>A-20</b>
<b>Annexe F</b>	<b>A-26</b>
<b>Annexe G</b>	<b>A-32</b>



# Introduction générale



### Introduction générale

Les ions lanthanides trivalents présentent des propriétés optiques fascinantes [1]. La découverte des éléments correspondants et leurs premières utilisations industrielles étaient intimement liées à leurs propriétés optiques. Cette relation a été maintenue jusqu'à nos jours, alors que de nombreuses applications de haute technologie de matériaux contenant des lanthanides tels que les dispositifs d'éclairage économiseurs d'énergie, les écrans, les fibres optiques et les amplificateurs, les lasers, les taches luminescentes réactives pour les analyses biomédicales et la détection et l'imagerie cellulaire reposent fortement sur l'émission brillante et de couleur pure des ions lanthanides [2].

Par conséquent, ces dernières années, les complexes à base d'acide carboxyliques et de lanthanides ont attiré de plus en plus l'attention en raison de leurs architectures structurales fascinantes et de leurs applications potentielles comme la luminescence, le magnétisme, la catalyse et la séparation des gaz [3-7]. Durant ces années, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la chimie des carboxylates de lanthanides, ces derniers étant susceptibles d'adopter un grand nombre de structures variées à l'origine de propriétés physiques très différentes (luminescente, magnétique, catalytique, ...).

Dans ce contexte, nos recherches ont porté sur la synthèse de 15 nouveaux complexes de coordination à base de lanthanides et d'acides dicarboxyliques et sur l'étude par la SC-DRX, les propriétés spectroscopiques et photophysiques et/ou la stabilité thermique des complexes correspondants, suivi par l'étude de réseau de liaison hydrogène, l'analyse de la surface de Hirshfeld et la topologie de chaque complexe ou série de complexes.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres:

Dans le premier et le deuxième chapitre, nous présenterons la chimie et l'utilisation des lanthanides et de ces complexes des coordinations avec les acides organiques. Puis nous terminerons ce chapitre par la présentation des différents ligands utilisés dans ce travail. Ainsi les techniques expérimentales et les outils.

Le troisième chapitre sera consacré à la synthèse de deux nouveaux complexes à base de lanthane et de ytterbium et de l'acide fumarique ( $H_2fum$ ) de formules générales  $[La_2(fum)_3(H_2fum)(H_2O)_2]_n$  (**1**) et  $[Yb_2(fum)_3(H_2O)_4]_n \cdot 8H_2O$  (**2**) respectivement. Ainsi l'étude par DRX, propriétés spectroscopiques des deux complexes et la décomposition thermique de complexes à base de lanthane. Et n'oublie pas l'étude de réseau de liaisons hydrogène, l'analyse de la surface de Hirshfeld et la topologie de ces derniers.

## Introduction générale

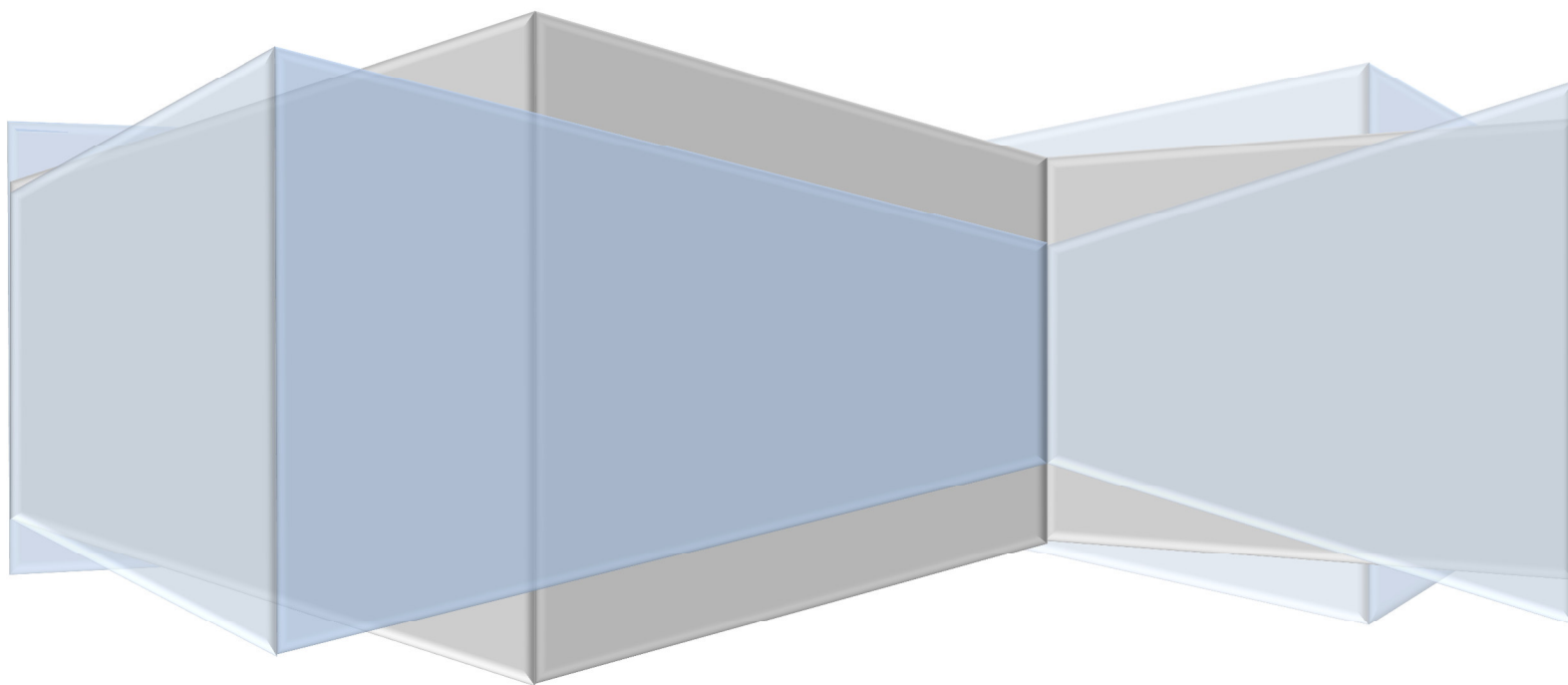
Dans le quatrième chapitre, nous présenterons la synthèse, les propriétés spectroscopiques et photophysiques, la détermination structurale par DRX sur monocristal et sur poudre, la stabilité thermique, le réseau de liaisons hydrogène, l'analyse de la surface de Hirshfeld et la topologie de quatre polymères originaux à base de Lanthane, Cérium et Néodyme et de L-tartrate (TTA) de formule générale  $[[\text{La}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**) et  $[\text{Ln}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  [ $\text{Ln} = \text{La}$  (**4**),  $\text{Ce}$  (**5**) et  $\text{Nd}$  (**6**)].

Le cinquième chapitre est consacré la synthèse par voie hydrothermale d'une série de complexes isostructuraux à base de lanthanides et de ligand 1,4-phenylenediacetate (DPA) de formule générale  $[[\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  avec [ $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**7**),  $\text{Nd}$  (**8**),  $\text{Sm}$  (**9**),  $\text{Gd}$  (**10**),  $\text{Tb}$  (**11**),  $\text{Dy}$  (**12**),  $\text{Tm}$  (**13**),  $\text{Yb}$  (**14**) et  $\text{Lu}$  (**15**)]. Toutes les autres analyses, omit la stabilité thermique, ont été effectués pour cette série de composés. Les techniques expérimentales sont détaillées dans le dernier chapitre de ce mémoire.

Enfin nous clôturons par une conclusion générale en évoquant les principaux résultats obtenus sur ce vaste domaine de recherche. Quelques perspectives de recherche sur la suite de ce travail seront données. Les références ayant trait à un chapitre seront répertoriées à la fin de chacun d'entre eux. De même, les annexes A à G concernent les tableaux des données cristallographiques et géométriques des complexes (1-7) (positions atomiques, agitations thermiques, longueurs des liaisons, angles et angles de torsion).

# Chapitre I

## Généralités



## Chapitre I: Généralités

### I-1 Introduction générale sur les lanthanides

Les lanthanides (Ln), qu'on nomme souvent encore les terres rares (TR en y ajoutant le scandium, l'yttrium et le lanthane), même si elles ne sont pas si rares que cela, représentent le groupe des éléments composés entre les numéros atomiques 57 et 71, allant du lanthane jusqu'au lutétium. Par convention, l'ensemble de ces éléments est désigné par le symbole Ln.

Les lanthanides sont exploités ultérieurement si on considère les autres éléments du tableau périodique, c'est l'exemple de trois lanthanides Yb, Tb et Er qui sont isolés en 1842. Et la découverte du Prométhium (Pm), élément instable créé artificiellement par l'Homme en 1947 vient compléter la série des 15 lanthanides [8]. Les principaux minerais de lanthanides sont les bastnasites  $\text{LnFCO}_3$ ; les monazites  $(\text{Ln}, \text{Th})\text{PO}_4$ ; et les xénotimes  $(\text{Y}, \text{Ln})\text{PO}_4$  [9]. Les géologues trouvent que les lanthanides de numéro atomique pair (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er et Yb) sont géochimiquement plus abondantes que celles à numéro atomique impair (La, Pr, Pm, Eu, Tb, Ho, Tm et Lu) : c'est le résultat de l'effet Oddo-Harkins.

Les lanthanides sont utilisés dans plusieurs domaines: pour la fabrication d'accumulateur et d'aimants, notamment pour les moteurs de voitures électriques, ou encore comme pigments pour des colorants ou comme dopants pour la fabrication de laser.

### I-2 Configuration électronique et nombre d'oxydation

En parcourant la période, la configuration électronique des lanthanides varie de  $[\text{Xe}]4f^05d^16s^2$  à  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$  (Tableau I-1), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. La plupart des ions lanthanides adoptent la configuration  $[\text{Xe}]f^{n+1}6s^2$ .

Ainsi, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série [10]. Le nombre d'oxydation courant des lanthanides est +III [11]. Certains d'entre eux peuvent également former des ions avec des degrés d'oxydation différents: +II [11] (pour le samarium, l'euprasiium ou l'ytterbium) ou +IV (pour le cérium). Nous n'étudierons que des cations trivalents (de degré d'oxydation +III), stables en solution aqueuse.

## Chapitre I: Généralités

Tableau I-1: Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents [12]

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>0</sup>
58	Cérium	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>3</sup>
61	Prométhéum	Pm	[Xe]4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup>
62	Samariu	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>5</sup>
63	Europium	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup>
65	Terbium	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup>
67	Holmium	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup>
68	Erbium	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>11</sup>
69	Thulium	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>13</sup>
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup>

### I-3 Propriétés fondamentales des lanthanides

#### I-3-1 Chimie de coordination

Les orbitales 4f présentent une extension radiale plus faible que les orbitales pleines 5s<sup>2</sup> et 5p<sup>6</sup> et sont ainsi protégées des perturbations externes [13]. Ainsi, les électrons de valence 4f sont peu sensibles à leur environnement chimique et la formation d'une liaison chimique par une interaction covalente impliquant des électrons 4f est impossible. L'interaction métal-ligand dans les complexes de Ln(III) est donc décrite par un modèle purement ionique avec une excellente précision. Une autre conséquence est le faible effet du champ des ligands, qui peut être considéré comme une perturbation de l'ion libre. Cet effet est de l'ordre de 500 cm<sup>-1</sup>, contre 5000 à 30000 cm<sup>-1</sup> pour les métaux de transition.

Ainsi, contrairement aux métaux d, les niveaux d'énergie dans les complexes de lanthanides (III) sont très proches de ceux de l'ion libre. De ce fait, les propriétés spectroscopiques et magnétiques qui en découlent sont très peu influencées par le ligand organique lié au métal.

## Chapitre I: Généralités

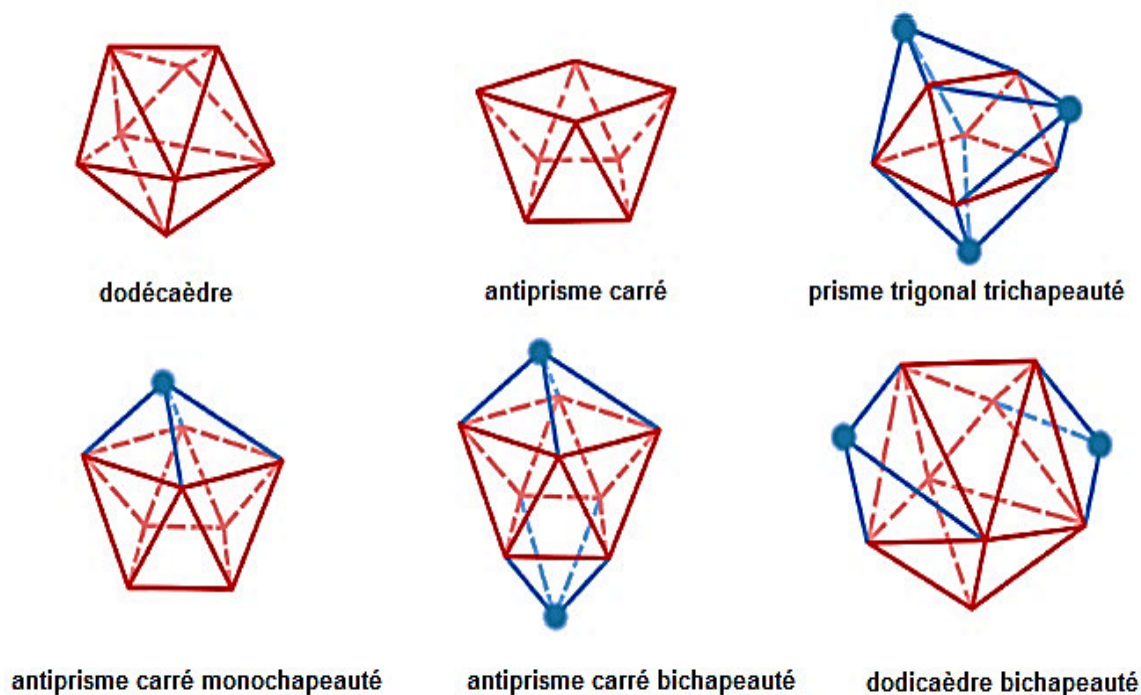
Les ions lanthanides sont des acides durs dans la classification de Pearson [14]. De ce fait, ils ont plus d'affinité pour les ligands à atomes donneurs «durs» (O, halogènes) que pour les ligands à atomes donneurs plus «mous» (S, P, N aromatique). La liaison métal-ligand est purement ionique, les complexes ainsi formés sont généralement «labiles», impliquant un échange de ligands facilité. Pour former des complexes stables en solution aqueuse, les ligands doivent posséder des atomes donneurs qui puissent déplacer les molécules d'eau fortement liées à l'ion Ln(III). Les donneurs durs anioniques de types carboxylates, phosphinates ou phosphonates lient fortement les ions trivalents. Parmi les donneurs neutres, les amines polarisables sont préférées aux oxygènes des éthers.

La forte acidité au sens de Lewis des ions Ln(III) conduit également à l'activation des molécules d'eau coordonnées au centre métallique, donnant lieu à la formation, à pH basique, d'hydroxocomplexes insolubles Ln(OH)<sub>3</sub>.

Le caractère non directionnel de l'interaction métal-ligand se traduit par une faible préférence stéréochimique dans la coordination. Par conséquent, les nombres de coordination ainsi que leurs géométries associées sont essentiellement contrôlés par des facteurs stériques et électrostatiques [15]. D'un point de vue électrostatique, ces ions très durs vont accommoder un grand nombre (6-12) d'atomes donneurs de façon à minimiser l'énergie électrostatique. D'autre part, les contraintes stériques vont avoir une très grande influence sur la sphère de coordination. Un ligand multidenté donné peut imposer une coordination particulière autour de l'ion en stabilisant le complexe par effet chélate.

A l'état solide, des nombres de coordination variant entre 3 et 14 peuvent être observés, les plus fréquents se situent entre 8 et 10. Les polyèdres de coordination associés sont souvent déformés par rapport aux polyèdres modèles. Pour une coordination de 8, les polyèdres les plus courants sont l'antiprisme à base carrée et le dodécaèdre, pour une coordination de 9, le prisme trigonal tricappé et l'antiprisme carré cappé et enfin pour une coordination de 10, l'antiprisme carré bicappé et le dodécaèdre bicappé (Figure I-1).

En solution, les nombres de coordination sont plus difficiles à prévoir [16]. En effet, l'acide dur qu'est l'ion Ln(III) va compléter sa sphère de coordination en se liant à des molécules de solvant ou des anions (eau, chlorure, hydroxyde, ...) si le nombre d'atomes donneurs du ligand est trop faible.



**Figure I-1:** *Polyèdres de coordination usuels des ions lanthanides (III).*

Très souvent, on observe une diminution globale du nombre de coordination avec le rayon ionique. En particulier, de fourmillantes études ont étalé que dans l'eau, les ions lanthanides du début de la série ( $L_n = \text{La-Nd}$ ) adoptent un nombre de coordination de 9, alors que les ions métalliques les plus petits ( $L_n = \text{Tb-Lu}$ ) montrent préférentiellement une coordination de 8 et un équilibre entre des nombres de coordination de 8 et de 9 est observé pour  $L_n = \text{Nd-Tb}$  [17]. La décroissance systématique du rayon ionique examinée le long de la série (de  $L_n = \text{La}$  à  $L_n = \text{Lu}$ ), liée à une contraction progressive des orbitales 5s et 5p et appelée «contraction lanthanidique» [18] peut dérouler cette tendance. Mais cette variation reste très faible (contraction de 15% entre La et Lu et d'environ 1% entre deux ions successifs). Il devient par conséquent très difficile de concevoir un récepteur spécifique d'un ion  $L_n(\text{III})$  donné. Par ailleurs, le rayon ionique dépend du nombre de coordination et augmente de 0,3 Å lorsque l'on passe d'une coordination de 6 à 12 (Tableau I-2) [19].



## Chapitre I: Généralités

**Tableau I-2:** Rayons ioniques ( $\text{\AA}$ ) des ions Ln(III) en fonction du nombre de coordination [19].

lanthanides	NC=6	NC=7	NC=8	NC=9	NC=10	NC=12
La	1,032	1,100	1,160	1,216	1,27	1,360
Ce	1,010	1,070	1,143	1,196	1,25	1,340
Pr	0,990		1,126	1,179		
Nd	0,983		1,109	1,163		1,270
Sm	0,958		1,020	1,079	1,132	1,240
Eu	0,947	1,010	1,066	1,12		
Gd	0,938	1,000	1,053	1,107		
Tb	0,923	0,980	1,040	1,095		
Dy	0,912	0,970	1,027	1,083		
Ho	0,901		1,015	1,072	1,120	
Er	0,890	0,945	1,004	1,062		
Tm	0,880		0,994	1,052		
Yb	0,868	0,925	0,985	1,042		
Lu	0,861		0,977	1,032		

### I-3-2 Propriétés magnétiques des lanthanides (III)

Une propriété caractéristique des cations lanthanides trivalents est leur paramagnétisme résultant de la présence d'au moins un électron non-apparié dans leurs orbitales 4f. Seuls les cations lanthane ( $4f^0$ ) et lutécium ( $4f^{14}$ ) sont diamagnétiques. Alors que les autres qui possédant des électrons 4f non appariés sont paramagnétiques. Parmi eux, l'ion Gd(III), situé au milieu de la série, est particulièrement intéressant. En effet, ses 7 électrons non appariés ( $S= 7/2$ ) lui confèrent un moment magnétique élevé et la symétrie de son état orbital S lui permet de présenter un temps de relaxation électronique long ( $T_{1e} > 10^{-9}$  s) en comparaison des autres Ln(III) paramagnétiques (s10–13 s pour Eu(III), Yb(III) et Dy(III)) [20]. De ce fait, les complexes de Gd(III) sont largement utilisés comme agents de contraste pour l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM).

### I-3-3 Propriétés spectroscopiques des lanthanides (III)

Tous les ions lanthanides, excepté La(III) et Lu(III) (de configurations respectives  $4f^0$  et  $4f^{14}$ ) sont luminescents. Les transitions  $f-f$  sont théoriquement interdites par les règles de sélection électrique dipolaire (règle de Laporte et règle du spin). En pratique, le couplage des états électroniques avec les états vibrationnels et les mélanges de fonctions d'ondes de

## Chapitre I: Généralités

différents nombres quantiques J ou de différentes parités atténuent cette interdiction. De ce fait, les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et 10  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et certains ions présentent une durée de vie de luminescence longue (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)).

Nous avons vu précédemment que du fait du blindage des électrons 4f, le champ cristallin a une faible influence sur les orbitales 4f. Ainsi, la longueur d'onde d'émission du métal est indépendante du ligand organique utilisé et n'est pratiquement pas déplacée. Par ailleurs, l'absorption et l'émission sont quasi-monochromatiques. L'efficacité de la luminescence des ions Ln(III) est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental: plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental (que nous nommerons "désexcitation", par la suite) non radiatifs sont probables. Le diagramme d'énergies des ions Ln(III) aqueux est représenté dans la figure I-2 [21].

Les ions Tb(III) et Eu(III) ont des temps de vie raisonnables (autour de la milliseconde) et émettent dans le visible (vert  $\lambda_{\text{em}} = 550 \text{ nm}$  et rouge  $\lambda_{\text{em}} = 620 \text{ nm}$ , respectivement). De ce fait, ce sont les ions les plus utilisés pour leur application comme sondes luminescentes pour l'analyse et le diagnostic biomédical. Dans une moindre mesure, Sm(III) (orange  $\lambda_{\text{em}} = 590 \text{ nm}$ ) et Dy(III) (jaune-orange  $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$ ) sont également employés. L'utilisation des ions émettant dans l'infrarouge (Nd(III) :  $\lambda_{\text{em}} = 1065 \text{ nm}$ , Er(III) :  $\lambda_{\text{em}} = 1550 \text{ nm}$  et Yb(III) :  $\lambda_{\text{em}} = 978 \text{ nm}$ ), délaissée il y a quelque temps, est aujourd'hui en plein essor. Initialement utilisés dans le développement de fibres optiques, de lasers et d'amplificateurs pour les télécommunications [22-23], ils suscitent aujourd'hui un intérêt remarquable pour le développement de sondes luminescentes pour l'analyse biomédicale.

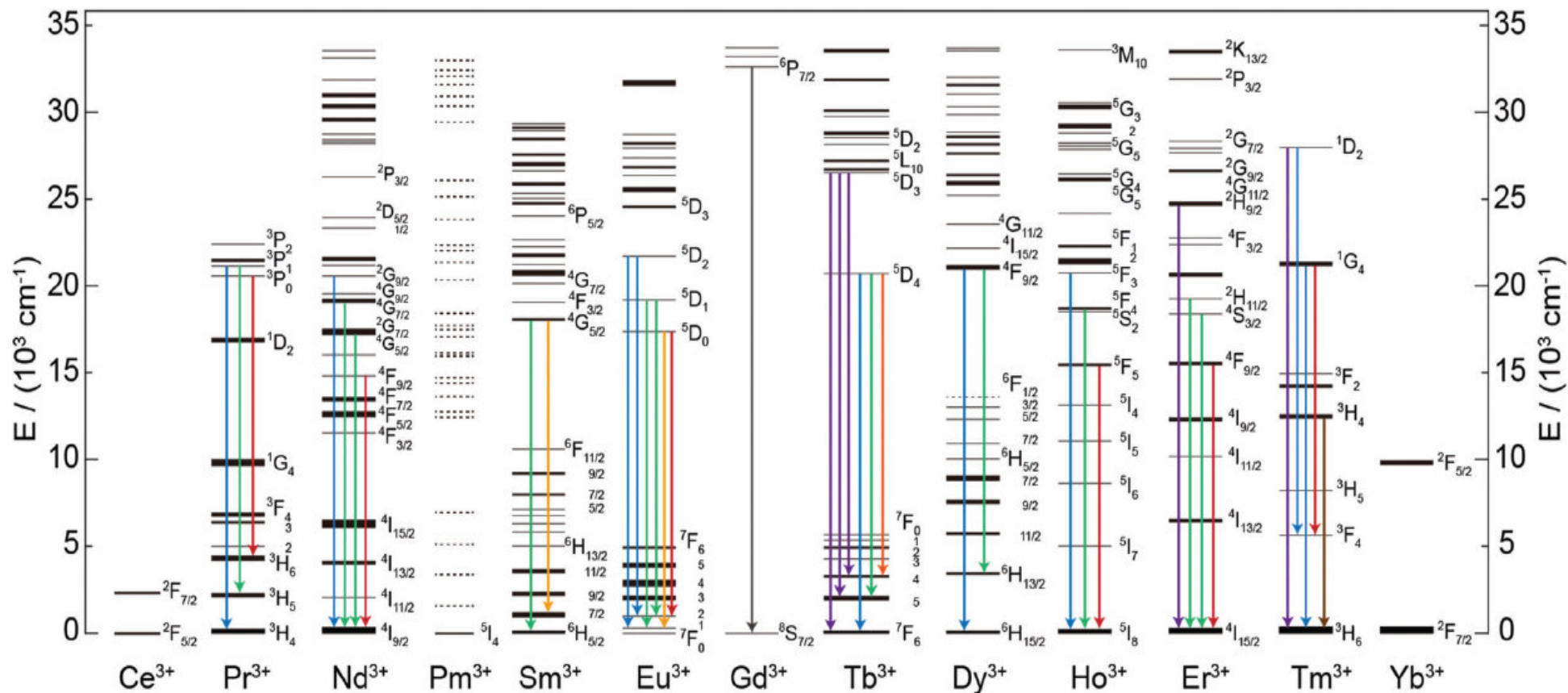


Figure I-2: Diagramme partiel d'énergies pour les ions Ln(III) aqueux : principaux niveaux luminescents (en couleur) et leurs niveaux fondamentaux [21].

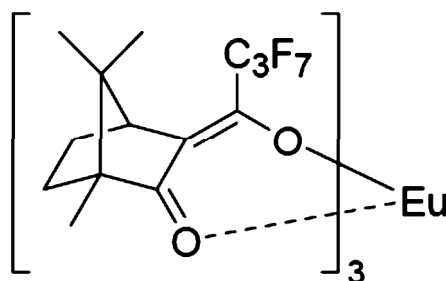
## Chapitre I: Généralités

En effet, une émission dans l'infrarouge permet de s'affranchir de l'absorption de l'eau et du milieu biologique qui deviennent transparents aux longueurs d'ondes supérieures à 900 nm. Cela permet ainsi d'explorer des tissus beaucoup plus profonds (20 cm au lieu de quelques millimètres). L'ion Gd(III), en revanche, est peu utilisé car son émission dans l'ultraviolet interfère avec les processus d'absorption ou d'émission des composés organiques et biologiques.

### I-4 Applications des complexes de lanthanides (III)

Les propriétés spectroscopiques, électroniques et magnétiques particulières des lanthanides permettent leur utilisation dans de nombreux domaines.

- ❖ L'utilisation des lanthanides comme catalyseurs [24-25] pour la synthèse organique a pris son essor avec les travaux précurseurs de Kagan et *al* [26], sur les réactions activées par  $\text{SmI}_2$  et ceux de Luche et *al* [27], sur la réduction chimio- et stéréosélective de fonctions carbonyle par  $\text{CeCl}_3/\text{NaBH}_4$ . L'intérêt des lanthanides pour la catalyse asymétrique [28] a été démontré pour la première fois par Danishefsky et *al* [29], avec une réaction de Diels-Alder activée par le complexe  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  (Figure I-3) dont les excès énantiomériques pouvaient atteindre 58%.



**Figure I-3:** Structure du complexe  $[\text{Eu}(\text{hfc})_3]$  dérivé du 3-heptafluoropropylhydroxyméthylène-(+)-camphorate (hfc).

D'autres complexes de lanthanides catalysent efficacement diverses réactions énantiométriques comme les réactions de réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley [30], d'hydrogénation [31], d'hydrosilylation [32], d'hydroamination [31], de polymérisation [33] ou encore de Mukaiyama [34]. Les propriétés catalytiques des lanthanides proviennent principalement de leur acidité selon Lewis.

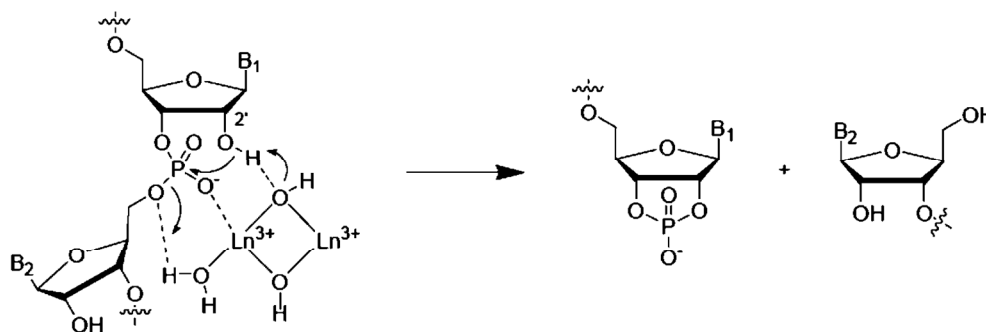
- ❖ Aujourd'hui, l'ADN de bactéries ou virus est manipulé à l'aide d'enzymes naturelles. Dans le but d'exploiter l'ADN d'animaux ou de plantes d'ordres supérieurs, la

## Chapitre I: Généralités

conception d'enzymes artificielles permettant la coupure spécifique de certaines séquences de l'ADN et de l'ARN est nécessaire. Jusqu'à récemment, l'hydrolyse de l'ADN n'était pas possible en l'absence d'enzymes naturelles, et l'hydrolyse non enzymatique de l'ARN était ardue. Cela provient de l'extrême stabilité de la liaison phosphodiester qui, à pH 7 et à 30°C, présente des demi-vies estimées à 1000 ans pour l'ARN et 200 millions d'années pour l'ADN! [35]

Il y a quelques années, la remarquable activité catalytique d'ions lanthanides pour l'hydrolyse d'acides nucléiques a été découverte, permettant ainsi l'hydrolyse de l'ADN [36] et de l'ARN [37-38] dans des conditions physiologiques avec des vitesses raisonnables. Le  $Ce^{4+}$  est le plus actif pour l'hydrolyse de l'ADN,[39] alors que les trois derniers ions de la série des lanthanides ( $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  et  $Lu^{3+}$ ) constituent d'excellents catalyseurs pour l'hydrolyse de l'ARN [40]. Avec ces ions métalliques, des accélérations de l'ordre de  $10^8$  à  $10^{12}$  sont obtenues.

Sur l'exemple de l'ARN, l'hydrolyse de la liaison phosphodiester débute par la coordination de l'ARN au cation  $Ln^{3+}$  (acide de Lewis oxophile) du complexe bimétallique  $[(Ln^{3+})_2(OH)_2]^{4+}$ , ce qui accentue le caractère électrophile de l'atome de phosphore (Figure I-4). Une addition nucléophile du groupement OH en position 2' a ensuite lieu sur le centre phosphoré, l'hydroxyde coordonné au lanthanide jouant le rôle de catalyseur basique. L'autre alternative est que le groupement OH en position 2' soit directement coordonné au lanthanide, la formation de l'alcoolate correspondant étant alors facilitée. Sous l'influence d'une molécule d'eau coordonnée au lanthanide (ou de l'ion lanthanide lui-même) se comportant comme un catalyseur acide, l'intermédiaire avec un atome de phosphore pentavalent libère les deux riboses conduisant à l'hydrolyse de la fonction phosphodiester de l'ARN.

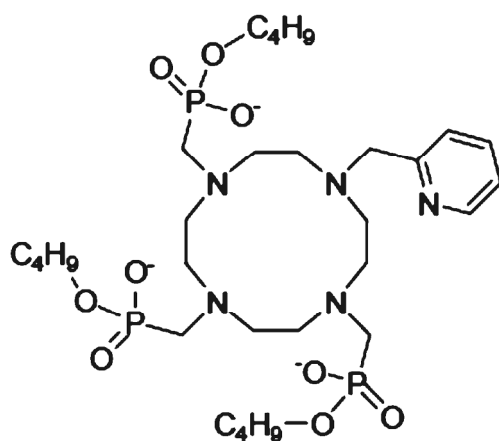


**Figure I-4:** Mécanisme proposé de l'hydrolyse de l'ARN catalysée par un lanthanide(III) [35].

## Chapitre I: Généralités

Ainsi, des enzymes artificielles ont été préparées à partir d'ions lanthanides, et constituent des outils incontournables pour de nouvelles applications en biotechnologie, biologie moléculaire et thérapeutique [41].

- ❖ Maintenant la technique d'imagerie par luminescence est applicable uniquement *in vitro* ou pour les expériences sur les petits animaux. Deux types de marqueurs luminescents sont utilisés pour l'imagerie par fluorescence en temps résolu : les complexes de lanthanides émettant dans le visible (Eu(III) et Tb(III) principalement) et ceux émettant dans l'infrarouge, principalement l'Yb(III). L'émission dans l'infrarouge présente un avantage considérable puisqu'elle permet de s'affranchir de l'absorption de l'eau et des tissus biologiques et, à terme, d'explorer des tissus plus en profondeur. Dans tous les cas, les efforts de recherche sont dirigés vers l'élaboration de marqueurs spécifiques. Des stratégies analogues à celles développées pour les agents de contraste pour l'IRM sont utilisées. Les efforts se sont principalement concentrés sur la détection des cellules cancéreuses [42]. Les ligands utilisés sont semblables à ceux utilisés pour la complexation du Gd(III). La plupart sont dérivés des ligands polyaminocarboxylate de type acide dodecane tetraacétique (DOTA) ou acide diéthylenetriaminepentaacétique (DTPA) pour lesquels un (ou plusieurs) bras acétate (ou phosphonate) a été fonctionnalisé par un chromophore [42-43]. Par exemple, D. J. Bornhop et al. ont mis au point un ligand dérivé du cyclène (Figure I-5) dont la luminescence du complexe de Tb(III) a été observée *in vitro* chez le hamster [44].



**Figure I-5:** Exemple de ligand construit sur une plateforme cyclen.

## Chapitre I: Généralités

D. Parker et ses collaborateurs ont également réalisé des images de cellules (fixées et vivantes) avec le complexe d'Eu(III) dérivé du pyridinothioxanthone dont la structure est représentée figure I-6. Pour les trois lignées cellulaires NIH 3T3, Hela et HDF, seule la luminescence du noyau est observée. Ainsi, le complexe est sélectif du noyau de la cellule et son utilisation ouvre de nouvelles voies pour la visualisation des mécanismes au sein du noyau.

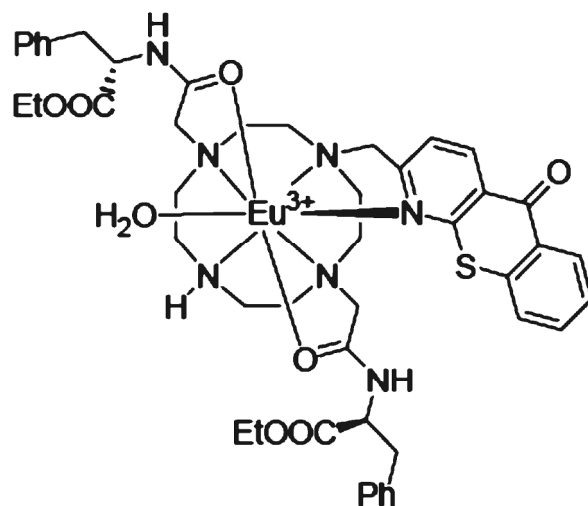
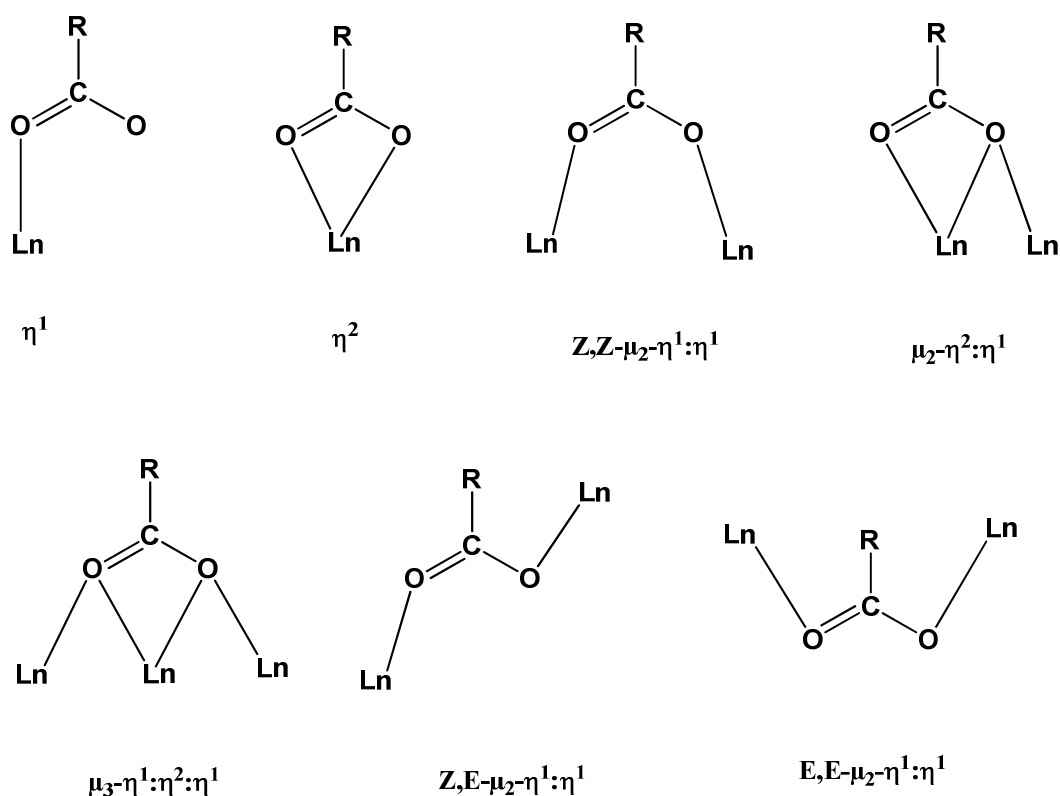


Figure I-6: Senseur sélectif du citrate.

### I-5 Les polymères à base de carboxylates et de terres rares

La plus grande classe de polymères de terres rares est ceux qui contiennent des ligands à base de carboxylate [45]. Les carboxylates répondent à la nature oxophile des ions métalliques  $4f$  et leur capacité à adopter de nombreux modes de liaison différents correspond bien à l'absence de géométrie de coordination définie pour les métaux. Les groupes carboxylates peuvent se coordonner dans des modes de liaison allant du mode relativement rare  $\eta^1$  à la chélation et à la transition simultanées dans un mode  $\mu_2-\eta^2: \eta^1$  ou  $\mu_3-\eta^1: \eta^2: \eta^1$  (Figure I-7).

## Chapitre I: Généralités



**Figure I-7:** Modes de liaisons observés pour les complexes des carboxylates et des terres rares.

Le nombre de polymères  $\text{Ln}-\text{RCO}_2^-$  est trop important pour être couvert de manière exhaustive dans une partie d'un chapitre, et seul un aperçu de certains types de structure généraux et de ligands communs peut être donné à côté d'exemples plus inhabituels. Les ligands monocarboxylates, tels que les dérivés d'acétate et de benzoate, presque exclusivement forment des polymères 1D, bien qu'avec une variété de différents modes de pontage entre des métaux adjacents. Pour cette raison, moins de temps est consacré à l'examen de ces espèces, l'accent étant mis sur les ligands de polycarboxylates et sur la variété structurale intéressante que l'on peut observer pour leurs complexes polymériques.

### I-5-1 Les ligands dicarboxylates

Les ligands dicarboxylates sont couramment utilisés pour synthétiser des polymères de coordination de lanthanides et vont de ligands relativement rigides, tels que les dérivés du benzène ou du naphthalène, à des espèces plus flexibles avec des chaînes alkyle entre les groupes carboxylates terminaux. L'utilisation de ces ligands offre un contraste significatif entre les structures en fonction de la longueur de la chaîne alkyle, avec des polymères connus contenant des ligands  $[\text{O}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}_2]^{2-}$ , où  $n=1$  (malonate), 2 (succinate), 3 (glutarate) ou



## Chapitre I: Généralités

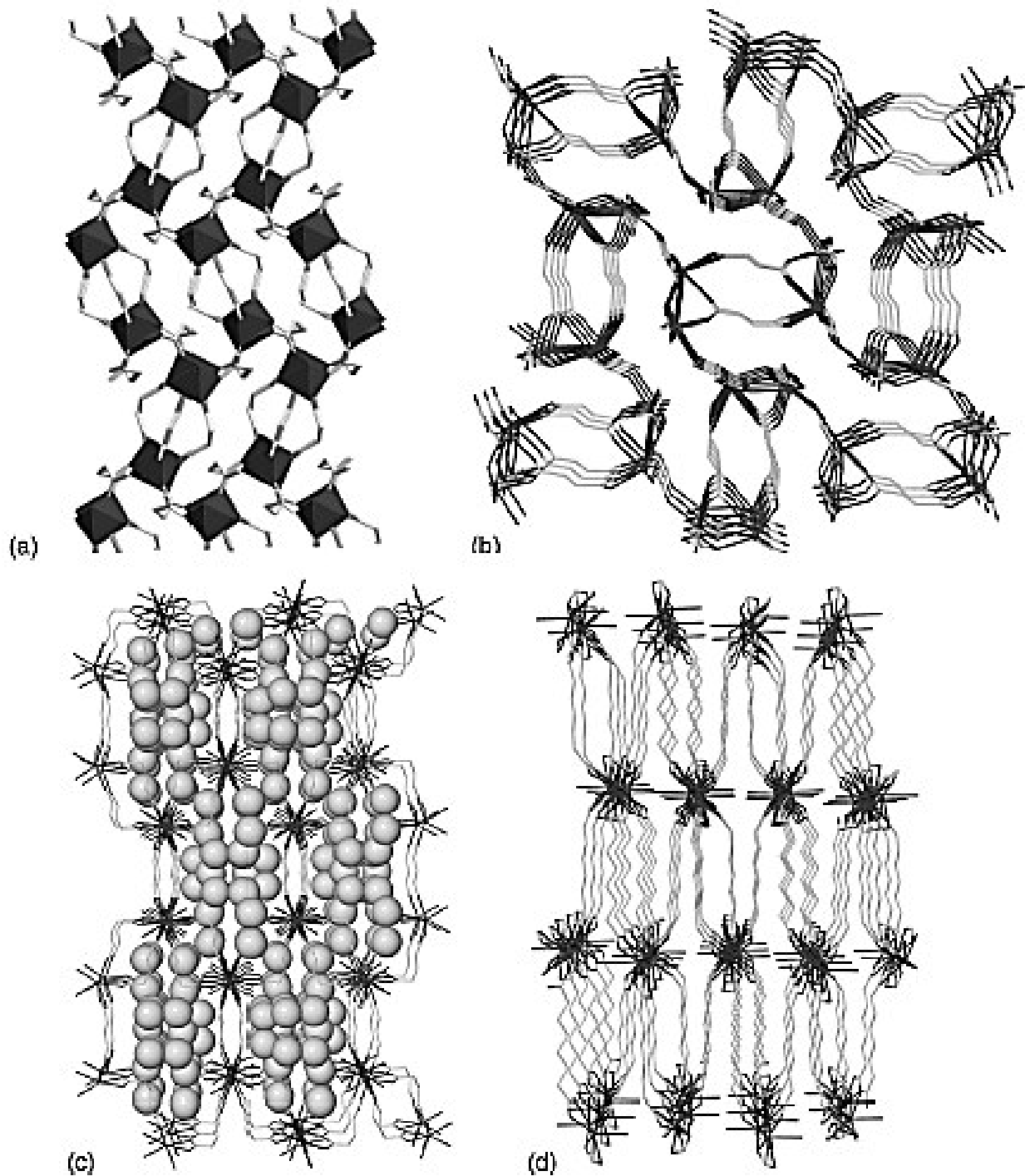
4 (adipate), en plus d'autres anions à chaîne droite tels que le fumarate et le tartrate. La capacité des groupes carboxylates à la fois à chélater et à établir des ponts signifie que le ligand ne peut souvent pas être traité comme un connecteur linéaire simple (tel que la 4,4'-bipyridine) et que les réseaux de coordination sont d'autant plus compliqués.

Des ligands plus flexibles à base d'alkyle adoptent des structures diverses bien que la tendance générale de donner des chaînes ou des clusters de Ln-carboxylates, comme pour les dérivés de benzoate. L'alkyldicarboxylate le plus court, le malonate, s'est lié de différentes manières, y compris la chélation à un métal en utilisant des atomes d'oxygène provenant des extrémités opposées du ligand (pour produire un cycle chélaté à six chaînons). Il a été signalé que des polymères de malonate subissent une transition de phase [46] en fonction de la température et présentent un couplage ferromagnétique entre des atomes de gadolinium et des groupes carboxylates de coordination  $\mu_2\text{-}\eta^2\text{:}\eta^1$  [47]. Le ligand succinate le plus long, dans la plupart des cas, ne forme pas de cycle chélaté analogue à celui observé pour les polymères de malonate, mais forme un pont entre les chaînes Ln-carboxylate d'une manière plus «conventionnelle»; cependant, il existe des exemples de formation d'un cycle chélaté à sept chaînons [48]. Des ponts flexibles sont observés dans des complexes tels que  $[\text{Sc}_2(\text{suc})_{2.5}(\text{OH})]$ , capable de jouer le rôle d'un catalyseur acide de Lewis. Les unités de scandium dioctaédriques (avec un pont d'hydroxyde à angle unique) la structure 3D est assurée grâce à des anions succinates, chaque atome d'oxygène du ligand étant coordonné à un atome de scandium différent (Figure I-8a) [49]. On a également observé que l'anion succinate agissait comme un ligand à connexion 5 ou 6.

Un ligand de longueur similaire de succinate est le fumarate, bien que la présence (de la double liaison) signifie que la géométrie du ligand est plus rigide. Par exemple, le polymère 3D  $\{[\text{Sm}_2(\text{fumarate})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$  contient des canaux contenant des clusters hexamériques d'eau qui peuvent être éliminés, ce qui donne une seconde phase cristalline (Figure I-8b) [50]. La réhydratation donne le produit original, comme le montrent les études de diffraction des rayons X sur poudre. Les ligands fumarates établissent un pont entre les chaînes Sm-carboxylates avec une variété de modes de coordination chélatants et de ponts des groupes carboxylates terminaux. Des augmentations supplémentaires de la longueur de l'anion au glutarate entraînent des espaces plus grands entre les chaînes Ln-CO<sub>2</sub>, ce qui permet l'inclusion de molécules dans les canaux, comme dans le réseau 3D  $\{[\text{Pr}_2(\text{glu})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 10,5 \text{H}_2\text{O}\}$  (figure I-8c) [51]. Des chaînes alkyles plus longues ont également été utilisées, telles que l'adipate, et il a été récemment fait de suberate (hexane-1,6-dicarboxylate)

## Chapitre I: Généralités

comme ligand dans le complexe  $[La_2(\text{suberate})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  avec La-Carboxylates parallèle séparés par la distance des chaînes hexyle (figure I-8d) [52].



**Figure I-8:** (a) La structure 3D de succinate  $[Sc_2(\text{suc}). 2,5(\text{OH})]$ ; (b)  $\{[Sm_2(\text{fumarate})_3(\text{H}_2\text{O})_4]. 3\text{H}_2\text{O}\}$ ; (c) de grands canaux contenant des invités dans le polymère de glutarate  $\{[Pr_2(\text{glu})_3(\text{H}_2\text{O})_4]. 10,5\text{H}_2\text{O}\}$ ; (d) le  $[La_2(\text{suberate})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  à espacement hexyle.

## I-7 La chimie des acides fumarique, tartrique et 1, 4-phénylenediacétique

### I-7-1 L'acide fumarique

#### I-7-1-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide fumarique

L'acide fumarique est un intermédiaire chimique multifonctionnel qui trouve des applications dans presque tous les domaines de la chimie industrielle [53-54]. Leur molécule contient deux groupes carboxyle acides et une double liaison en positions  $\alpha$ ,  $\beta$  (figure I-9).

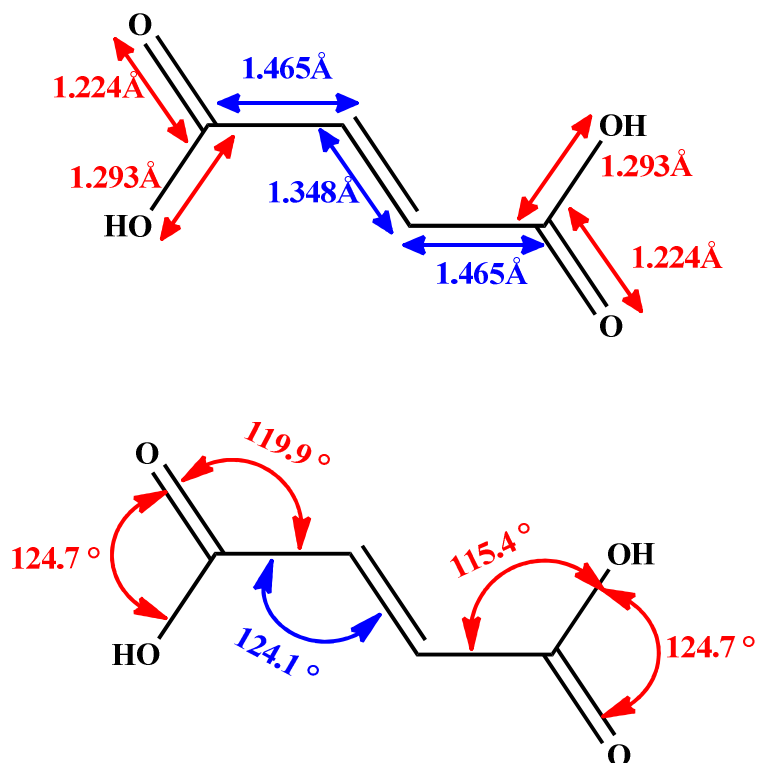


Figure I-9: L'acide fumarique (distances et angles).

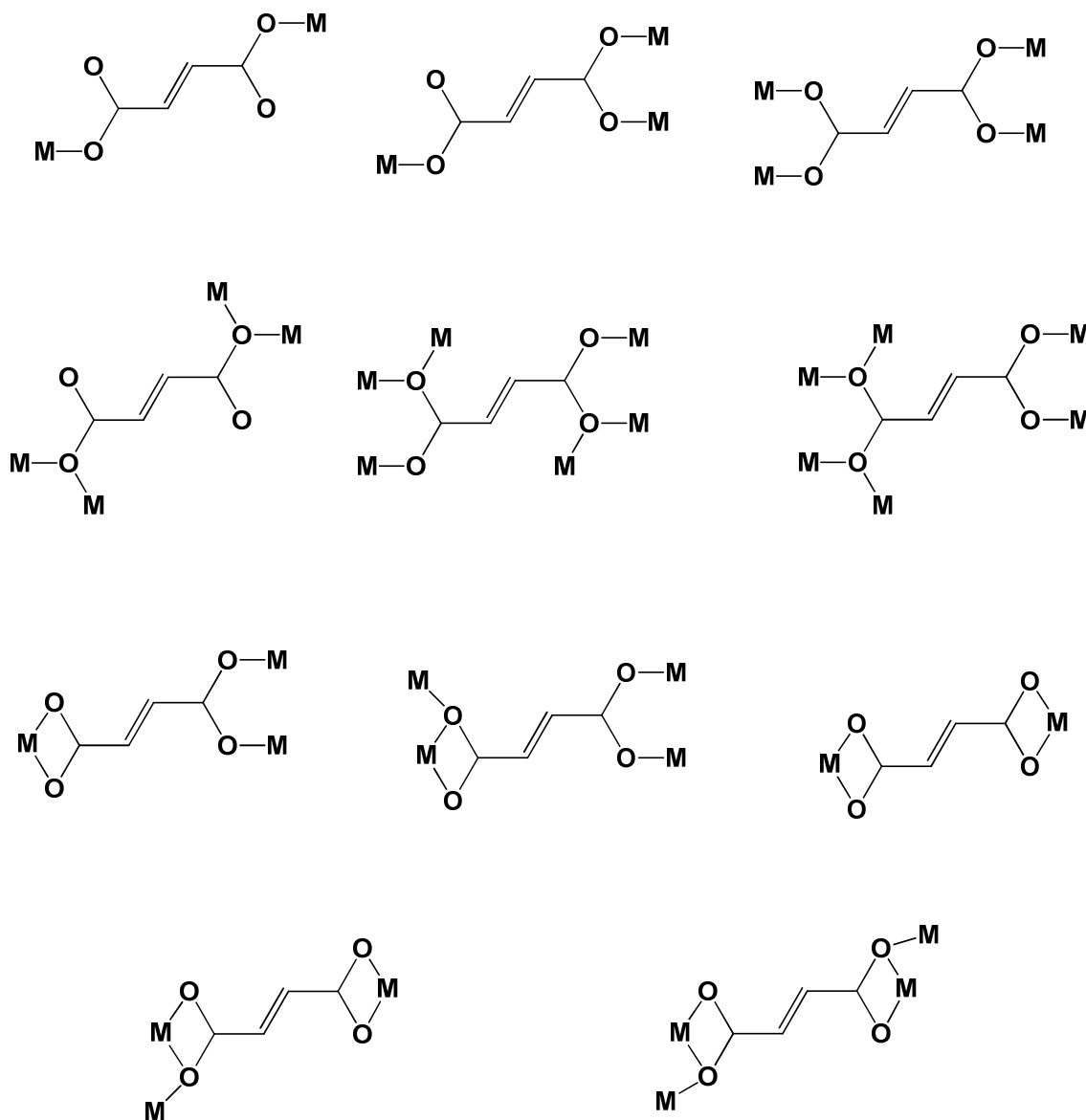
Il est naturellement présent dans de nombreuses plantes et tire son nom de la plante *Fumaria officinalis*, une plante grimpante annuelle. Il est également connu comme acide (E)-2-butènedioïque, acide allomaléique, acide bolétique, acide lichénique, acide fumarique ou acide trans-1,2-éthylènedicarboxylique. Il est utilisé comme acidulant dans les aliments et les produits pharmaceutiques et comme une matière première dans la fabrication de résines de polyester non saturés, d'encres à prise rapide, de laques pour meubles et comme produits chimiques d'encollage du papier [55-56].

Deux types d'anions ont été considérés dans les complexes ou les composés à base de l'acide fumarique: le monoanion ou bien l'hydrogène fumarate  $HL^-$ ,  $^-OOC-CH=CH-COOH$  ou

## Chapitre I: Généralités

$C_4H_3O_4^-$  [57-61], Ainsi comme anion ou dianion fumarate  $L^{-2}$ ,  $^-OOC-CH=CH-COO^-$  ou  $C_4H_2O_4^{-2}$  [62-66].

L'anion fumarate forme avec ces voisins cationique ou métallique plusieurs modes de coordination, c'est l'exemple de monodontate, bidentate, tridentate chélate ...ect [67-70] (Figure I-10).



**Figure I-10:** Modes de coordination de l'anion fumarate.

### I-7-1-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et de lanthanides

Les complexes à base de l'acide fumarique ont été largement étudiés. Les complexes  $[cis-Co(H_2O)_4(fum)]_n(H_2O)_n$  (violet) et  $[trans-Co(H_2O)_4(fum)]_n$  (rose) ont été synthétisé par la réaction de 10 ml d'une solution aqueuse de fumarate disodique (0.1M) et 10 ml d'une

## Chapitre I: Généralités

solution aqueuse chaude de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.1 M). Le mélange résultant a été agité pendant 15 à 20 minutes puis filtré. Le filtrat a été maintenu dans un dessiccateur au  $\text{CaCl}_2$ . Après quelques jours, deux types de cristaux ont été obtenus ayant une couleur distincte (violet et rose respectivement) et une forme appropriée pour l'analyse aux rayons X [71].

Un autre exemple de complexes à base de l'acide fumarique et les métaux de transition le  $\text{Ag}_2(\text{fum})(\text{H}_2\text{fum})(\text{pyz})_2$  avec  $\text{pyz}$  = pyrazine. Il a été synthétisé par voie hydrothermale d'un mélange équimolaire de nitrate d'argent (0,170 g), d'acide fumarique (0,116 g) et de pyrazine (0,080 g) et 5,0 ml d'eau. Le pH de la solution avant et après la réaction était égal à 2 [72].

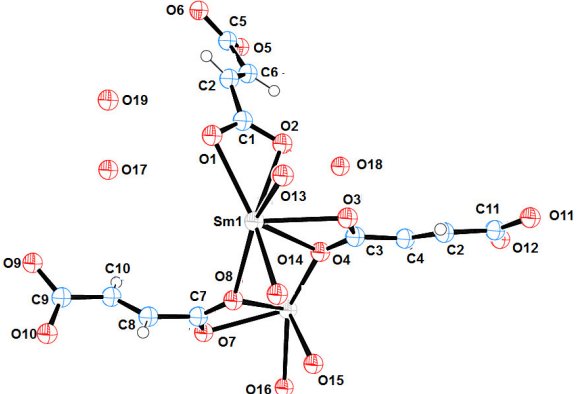
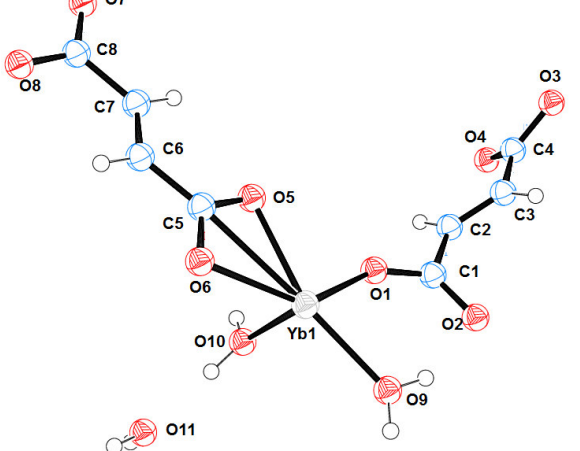
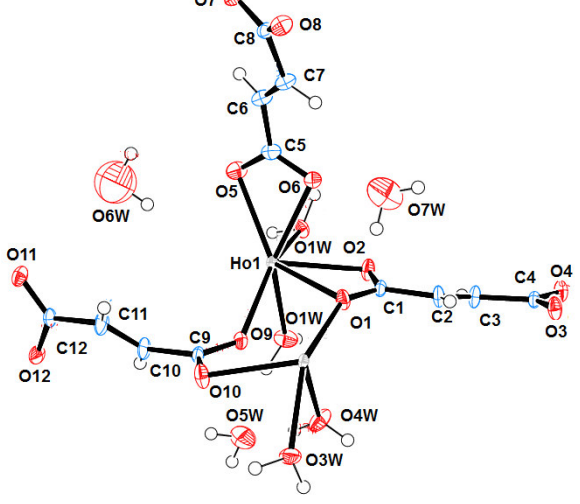
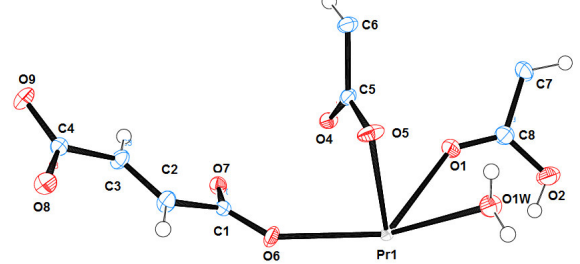
D'autres complexes de cobalt Co(II) [73-83] de zinc Zn(II) [84-96] de manganèse Mn(II) [97-111], de nickel Ni(II) [112-122] de fer Fe(II) [123-125] de cadmium Cd(II) [126-134] et de cuivre Cu(II) [135-152] ont été reportés et leurs structures moléculaires déterminées.

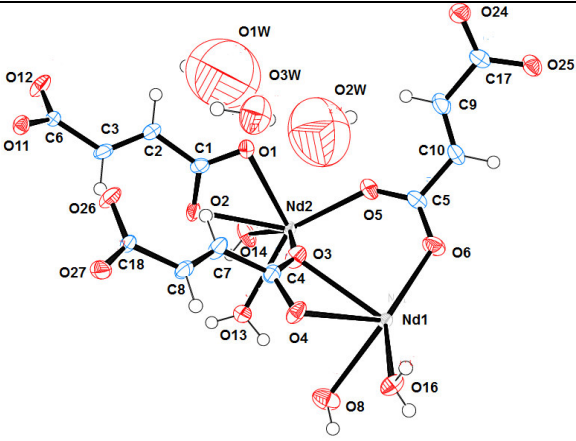
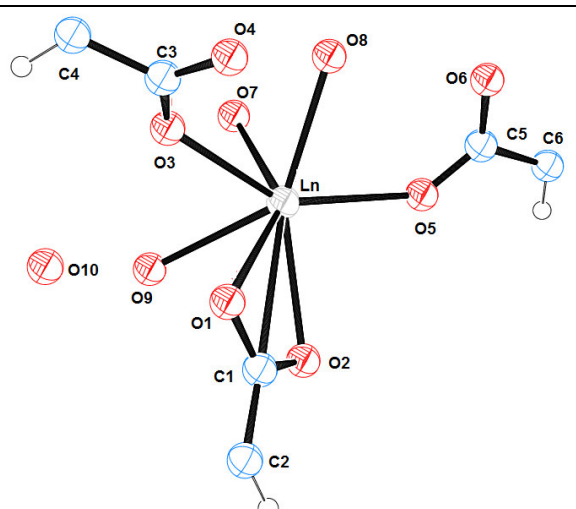
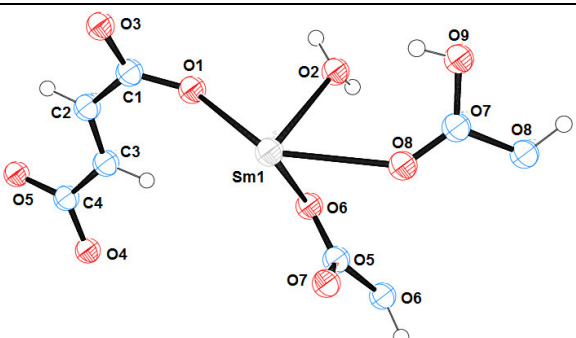
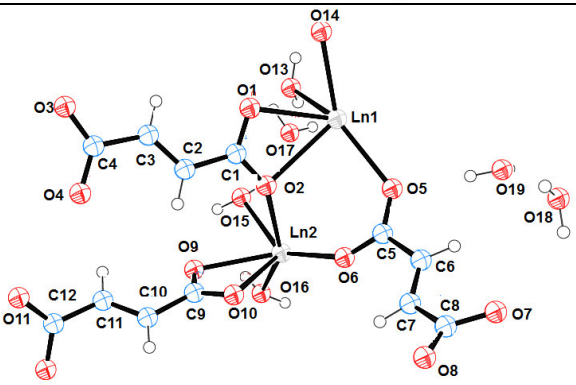
Une recherche bibliographique sur la chimie de coordination de ce ligand et les terres rares a montré qu'à partir de ce ligand, plusieurs complexes mono et binucléaires ont été préparés. Les représentations de ces composés sont reportées dans le tableau 1-3.

**Tableau I-3:** Complexes à base de terres rares et de l'acide fumarique.

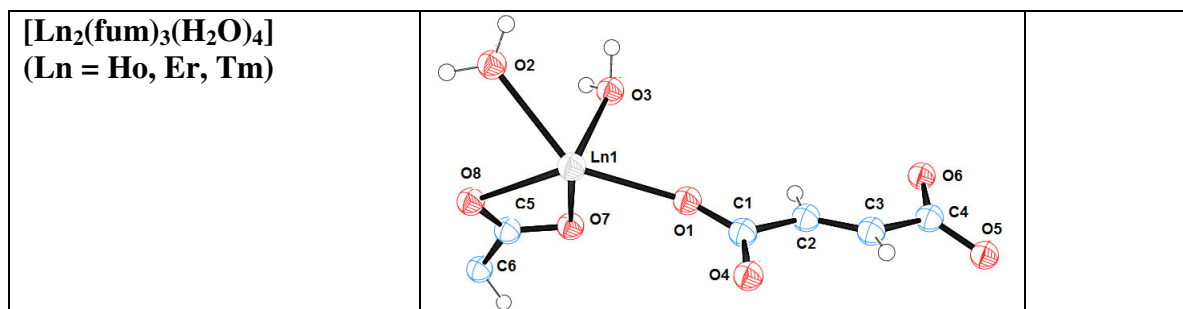
Complexe	structure	références
$[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln = La, Pr)		[153]

<p><math>[\text{Er}_2(\text{fum})_3(\text{phen})_2]_n</math></p>		
<p><math>\{[\text{Eu}_2(\text{fum})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n</math></p>		<p>[154]</p>
<p><math>[\text{Gd}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></p>		<p>[155]</p>
<p><math>[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]_n</math> (Ln = Ce, Nd),</p>		<p>[156]</p>

<p><math>[[\text{Sm}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_3]_n</math></p>		
<p><math>[[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_2]_n</math></p>		
<p><math>[[\text{Ho}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4].3\text{H}_2\text{O}]_n</math></p>		<p>[157]</p>
<p><math>[\text{Pr}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]_n</math></p>		<p>[158]</p>

<p><b>[Nd<sub>2</sub>(fum)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O</b></p>		<p><b>[159]</b></p>
<p><b>Ln<sub>2</sub>(fum)<sub>3</sub>·8H<sub>2</sub>O</b> (Ln = Sm, Eu, Nd)</p>		<p><b>[160]</b></p>
<p><b>[Sm<sub>2</sub>(fum)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>fum)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]</b></p>		<p><b>[161]</b></p>
<p><b>[Ln<sub>2</sub>(fum)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·3H<sub>2</sub>O</b> (Ln = Tb, Dy)</p>		





### I-7-2 L'acide L-tartrique

#### I-7-2-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide tartrique

L'acide tartrique (Figure I-11) est un additif important dans les aliments et les produits pharmaceutiques. Les structures de ses différentes formes sont d'ordre historique.

Intérêt remontant à l'œuvre de Pasteur (1848, 1850). L'étude du tassement moléculaire et des liaisons hydrogènes dans L'acide tartrique et ses dérivés sont pertinents pour le développement d'approches pour l'ingénierie du cristal [162-163]. De plus, l'acide tartrique a souvent cité comme un cas satisfaisant la règle de Wallach [164], qui stipule que les cristaux de racisme ont tendance à être plus denses que leurs homologues chiraux [165]. La structure du composé du titre, (Figure I-11) (également connu sous le nom d'acide DL-tartrique ou racémique), n'a pas été rapportée. Auparavant, bien que les structures de la [acide (+) - tartrique homochirale ou acide (2R, 3R) - (+) - tartrique, (II)] et formes méso ont été déterminés [166-168].

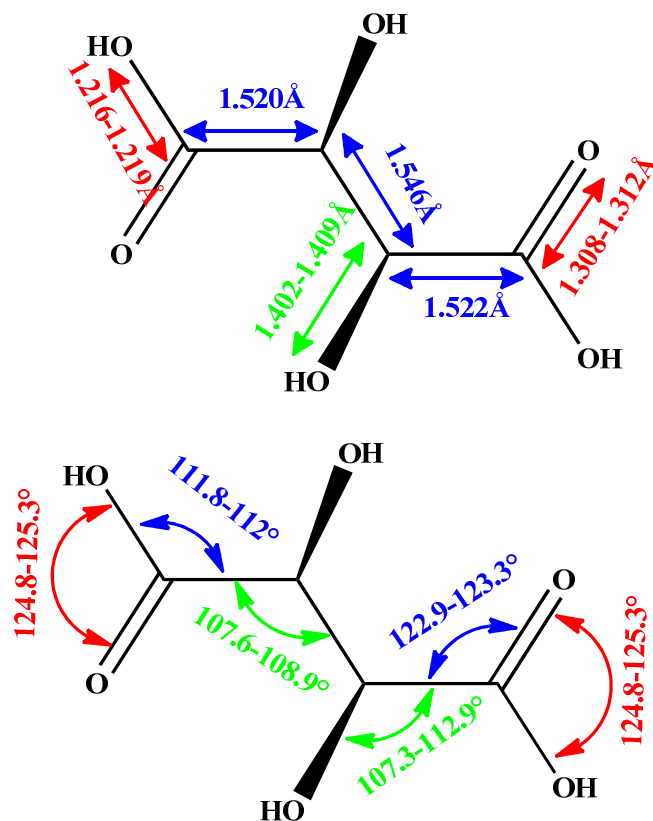


Figure I-11: L'acide L-tartrique (distances et angles).

D'après la littérature on distingue quatre type d'anions de l'acide tartrique, le mono [169-170], bi[171], tri[172] et tétra-anion [173-177] (Figure I-12). Ainsi que plusieurs modes de coordination ont été observé dans les complexes à base de ce ligand [178] (Figure I-13).

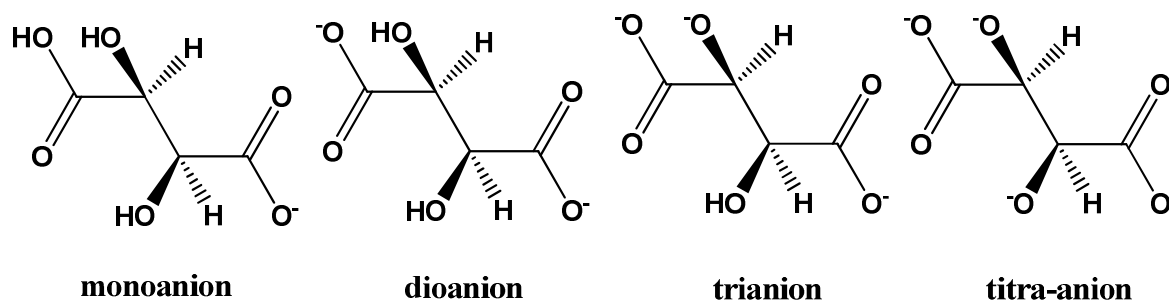


Figure I-12: Les types d'anions de l'acide tartrique.

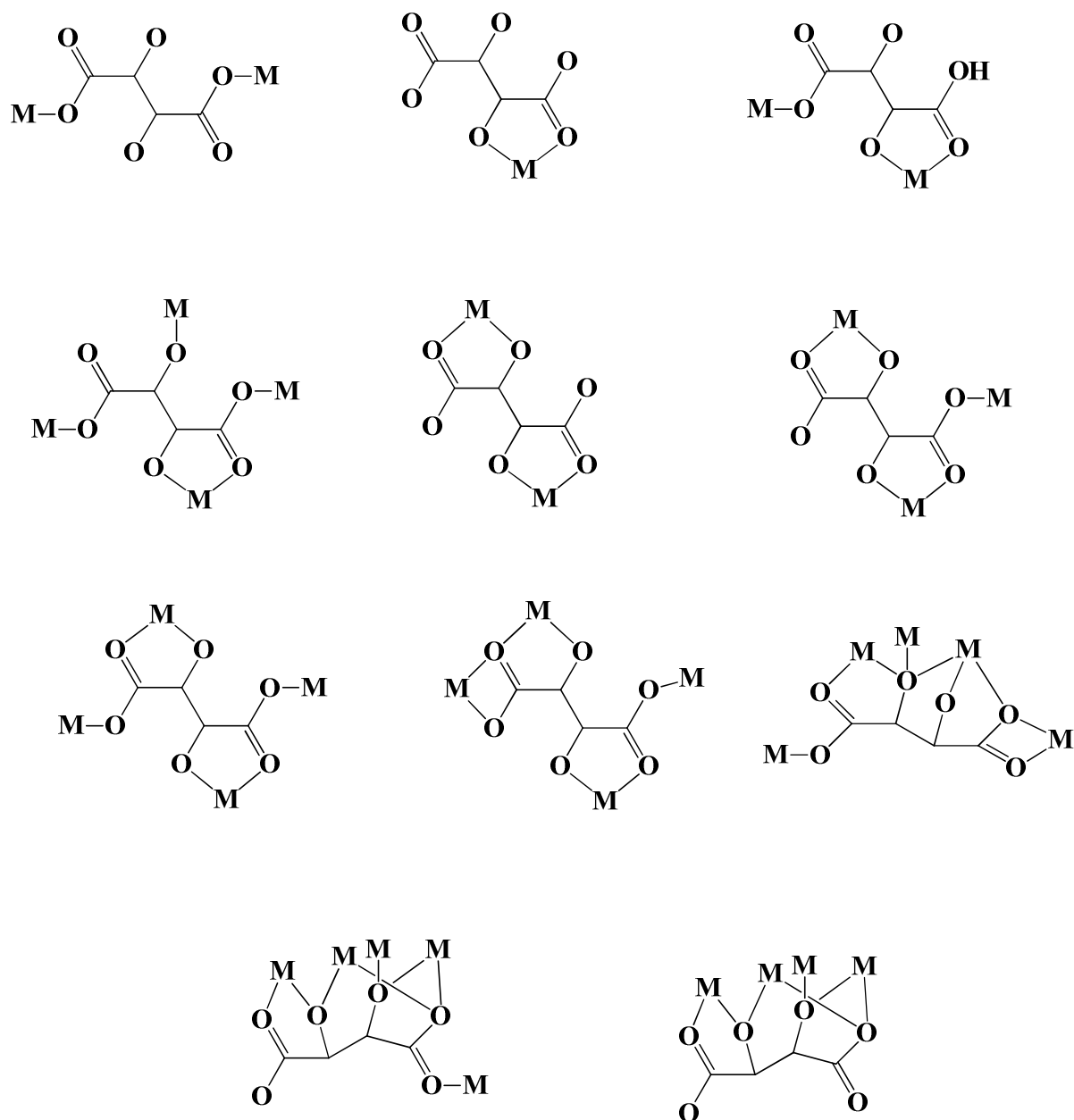


Figure I-13: Modes de coordination de l'anion tartrate.

### I-7-2-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et des lanthanides

L'acide tartrique est utilisé comme agent complexant des cations métalliques ; dans la littérature [179], plusieurs études ont reporté ces propriétés complexantes vis-à-vis de cations tels que le cuivre [180-194], le vanadium [195-197], le cobalt [198-203], le manganèse [204-206], le nickel [207-210] et le zinc [211-216]. Ces propriétés trouvent une application dans des procédés de dépollution des eaux contaminées.

Le système  $\text{Cu}^{2+}$ -tartrate a fait l'objet d'études plus approfondies en raison de son intérêt dans les processus catalytiques et biologiques. Néanmoins, les résultats trouvés dans la

## Chapitre I: Généralités

littérature divergent suivant les auteurs : Ramamoorthy et Manning [217] ont mis en évidence, par des études potentiométriques, la formation de complexes mononucléaires cuivre(II)-tartrate, alors que Chasteen et Belford [218] ainsi que Bottari et Vicedomini [219] proposent la formation de complexes dinucléaires. Les travaux de Chasteen et Belford [218] sont confortés par l'analyse radiocristallographique d'un composé de stoechiométrie 1:1 présentant une structure dimère de cuivre avec les ions tartrate.

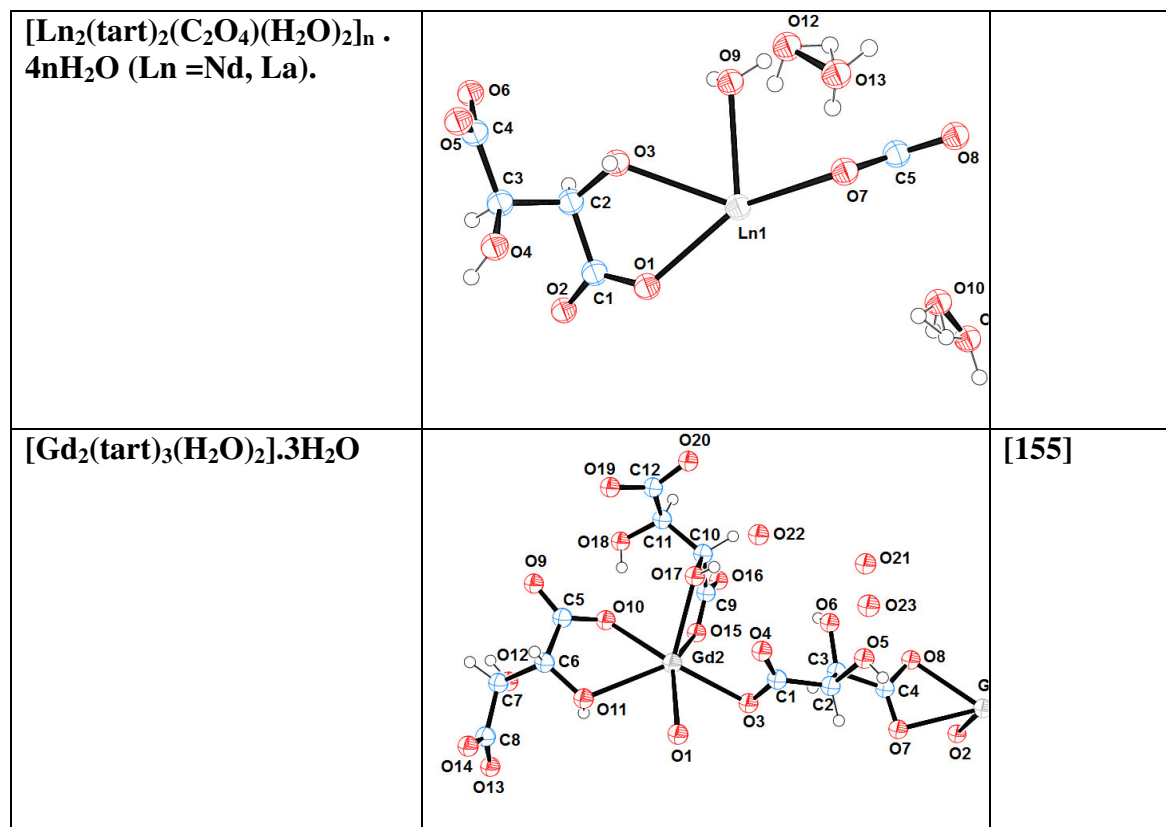
L'acide tartrique ( $H_2tar$ ), en tant qu'excellent candidat, est un acide hydroxy-dicarboxylique possède six sites de coordination qui sont utiles pour obtenir des structures à haute dimension. Les complexes de terres rares ont attiré une attention considérable en tant que matériaux sensoriels prometteurs en raison de leur chimie de coordination unique et de leur luminescence intense avec de longues périodes de temps de vie excitées [220-222]. Il a été rapporté que le nombre de coordination des ions Ln(III) diminue souvent au cours de la période en raison de la contraction des lanthanides [223-225]. Jusqu'à présent, quelques exemples de tartrate de terres rares sont connus [226-227]. Thusharietal. [228], Atharetal. [229], Yanetal. [230] et Wang et al. [231] ont rapporté la synthèse hydrothermale de tartrates de lanthanides ayant des structures différentes, respectivement. D'autres exemples sont mentionnés dans le tableau 1-4 :

**Tableau I-4:** Complexes à base de terres rares et de l'acide tartrique

Complexe	structure	références
$[Sm(tart)(Htart)(H_2O)_3]_n$		[232]
$[Er_2(L-tart)_3(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$		[233]

Chapitre I: Généralités

$\{[\text{La}_2(\text{tart})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$		<p>[234]</p>
$[\text{La}(\text{tart}) \cdot 1.5(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$		<p>[235]</p>
$[\text{La}_2(\text{tart})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
$[\text{Ln}_2(\text{tart})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (Ln = Sm, Eu, Tb, Dy)		<p>[236]</p>



### I-7-3 L'acide 1, 4-phénylenediactétique

#### I-7-3-1 La chimie, les ions et les modes de coordination de l'acide 1, 4-phénylenediactétique

L'acide 1,4-phénylenediactétique [237] (Figure I-14) est un acide arénediacétique utilisé dans la préparation d'agents de blanchiment fluorescents. Il possède des propriétés fluorescentes qui permettent une utilisation dans des sondes fluorescentes. Il est également utilisé comme intermédiaire pharmaceutique.

Les fonctions carboxylates dans l'ion 1,4-phénylenediactétate peu former avec ces voisin métalliques plusieurs modes de coordination : monodentate, monodentate pontant, bidentate chélatant, bidentate pontant et bidentate pontant et chélatant...etc comme le montre la figure I-15:

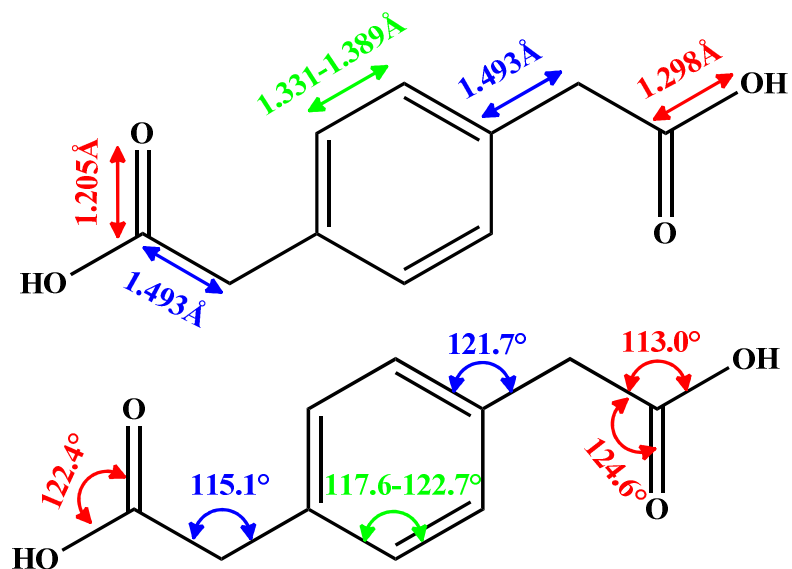


Figure I-14: L'acide 1, 4-phénylenediacétique (distances et angles).

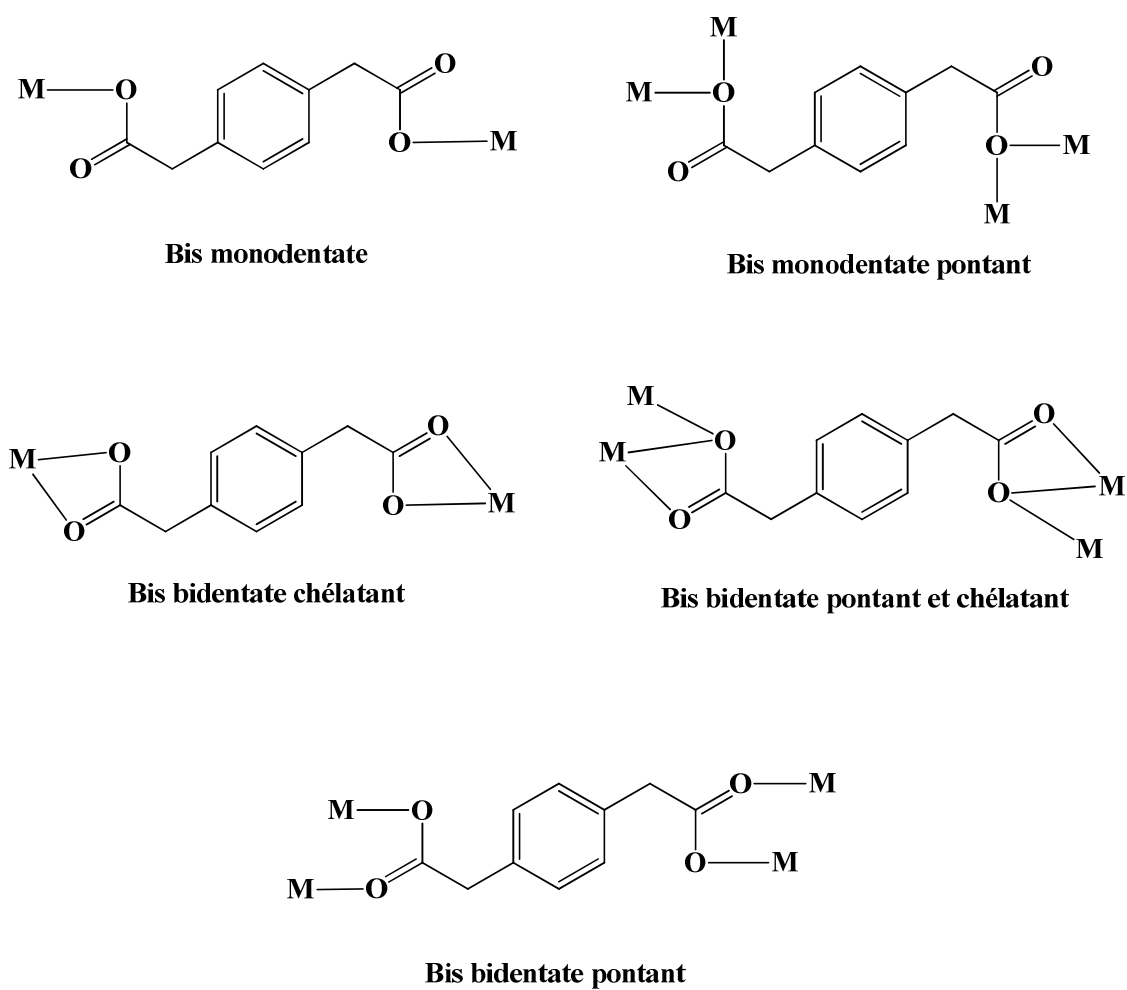


Figure I-15: Quelques modes de coordination de l'anion 1, 4-phénylenediacétate.

## Chapitre I: Généralités

### I-7-3-2 Complexes de coordination à base de métaux de transitions et des lanthanides

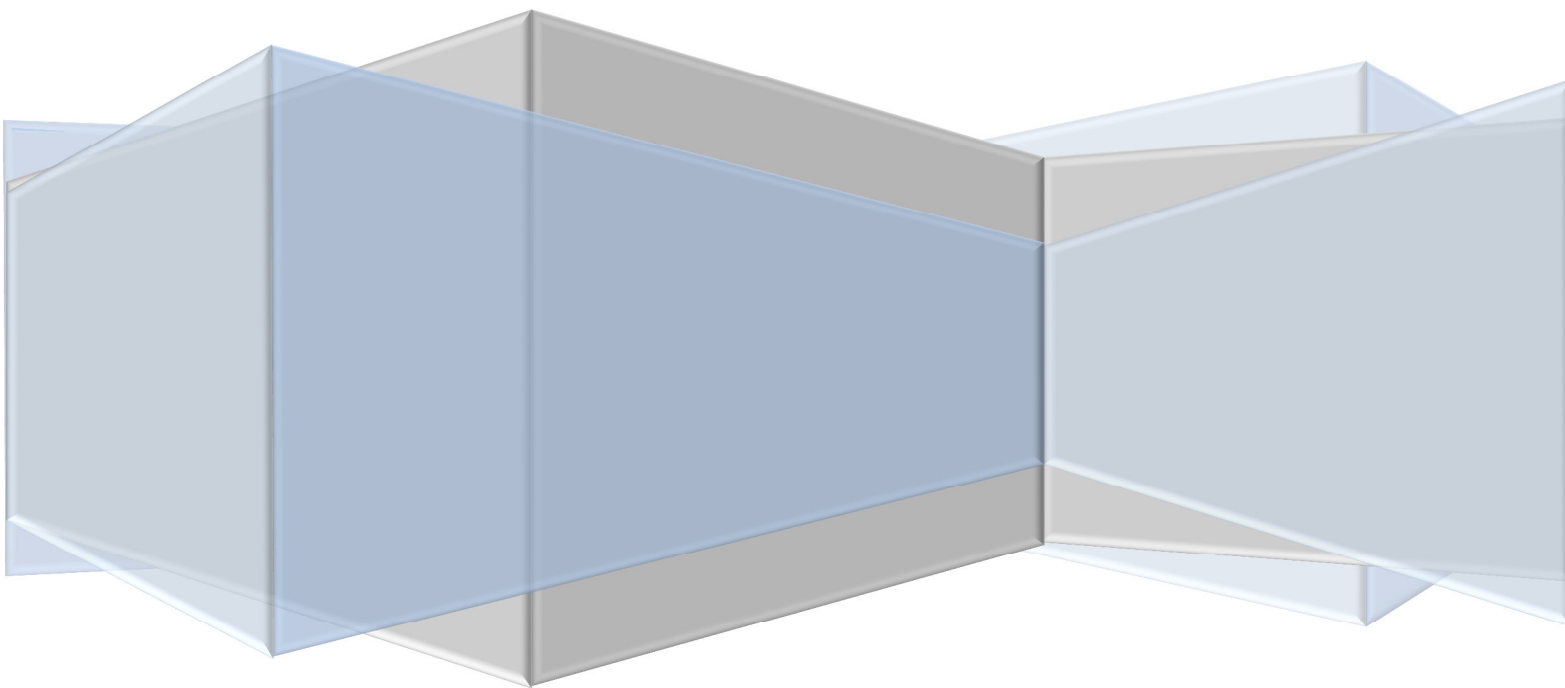
Au meilleur de notre connaissance, les polymères de coordination avec le phénylencetate n'ont pas fait l'objet d'études approfondies. Bien que ses polymères de coordination avec certains ions de métaux de transition (Cu [238-343], Zn [244-252] Mn [253-256], Co [257-264], Ni [265-267] et Cd [268-270]). Jusqu'à présent aucun complexe pour les autres métaux de transitions n'a été observé.

La recherche bibliographique sur les complexes de ce ligand et de lanthanides a montré la rareté de ce type de complexes avec ce ligand, on trouve seulement deux séries la première ce sont des complexes isostructuraux dinucléaires avec une coordination neuf pour les deux noyaux lanthanides, et l'autre c'est une étude théorique des complexes de formule générale  $\text{Ln}_2(\text{PDA})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  avec Ln= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu [271].



# **Chapitre II**

## **Techniques expérimentales**



## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

### II-1 Introduction

De nombreuses techniques d'analyses ont été employées dans le but de caractériser et ainsi connaître au mieux les différents matériaux utilisés au cours de cette thèse. Une description succincte du principe de chacune de ces techniques et de l'équipement utilisé est présentées ci-après.

Les déterminations structurales ont été réalisées en utilisant les résultats de la diffraction des rayons X. Ensuite, certaines phases pures ont pu être caractérisées par les méthodes thermiques (ATG-DTG), par spectroscopie infrarouge et par fluorescences.

### II-2 Structure des matériaux

#### II-2-1 la diffraction des rayons X (DRX)

Cette techniques de base pour la caractérisation cristallographique de la matière repose sur le fait que les distances interatomiques sont de l'ordre de grandeur d'onde des rayons X ( $0.2 \text{ \AA} < \lambda < 2 \text{ \AA}$ ). La périodicité spatiale des structures cristallines est à l'origine d'interférences constructives des rayonnements diffusés par les différents atomes. Les rayons X qui sont des ondes électromagnétiques interagissent avec les électrons des atomes. Ainsi, les résultats de la diffraction X permettront d'avoir accès aux cartes de densité électronique dans la maille cristalline. En effet, chaque atome de numéro Z contient Z électrons qui sont distribués autour du noyau. Chaque électron j a sa propre densité électronique  $\rho_{(r)j}$  et un facteur de forme  $f_e$ . Le facteur de forme atomique ou facteur de diffusion atomique  $f_a$  est la somme des facteurs de forme des électrons de l'atome :

$$f_a = \sum f_e(Q) = \sum \rho_{(r)j} \cdot e^{iQr} dV_r$$

Ce facteur de diffusion atomique est la transformé de Fourier de la densité électronique de l'atome. Pour un angle de diffraction  $2\theta = 0$ , le facteur de diffusion atomique est égal au nombre d'électrons Z. Lorsque l'angle de diffraction augmente,  $f_a$  diminue puisque des interférences destructives apparaissent en raison de la dispersion spatiale du nuage électronique.

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

Sur l'ensemble de la maille l'amplitude diffractée dans une direction donnée correspond à la somme des amplitudes complexes  $f_a$  diffusés par les atomes. Cette amplitude diffractée par tous les atomes est appelée facteur de structure et peut être écrite :

$$F_{hkl} = \sum N_j f_j \exp(-B_j(\sin \theta / \lambda)^2) \cdot \exp(i2\pi(hx_j + lz_j))$$

Avec:

- ❖  $N_j$ : nombre d'atomes.
- ❖  $f_j$ : facteur de diffusion de l'atome  $j$ .
- ❖  $\exp(-B(\sin\theta/\lambda)^2)$ : transformée de Fourier du nuage de probabilité de Gauss remplaçant la position ponctuelle de l'atome et où  $B_j$  est le facteur de déplacement atomique isotrope de l'atome  $j$ .
- ❖  $\exp(i2\pi(hx_j+ky_j+lz_j))$ : phase des ondes diffusées avec :  $x_j, y_j, z_j$ - coordonnées réduites de l'atome  $j$ .

Par définition, l'intensité diffractée correspond au carré du module du facteur de structure :

$$I_{hkl} = |F_{hkl}|^2$$

### II-2-1-1 Analyse par DRX sur monocristal

La radiocristallographie est l'étude des solides cristallisés à l'aide des rayons X. En rencontrant un cristal, ces rayonnements subissent, en particulier, le phénomène de diffraction. L'interprétation de ce phénomène permet de déduire deux types d'informations :

- ℑ Analyse de la symétrie : caractéristique de la maille, réseau, groupe ponctuel et groupe spatial.
- ℑ L'architecture des molécules d'une part, et l'agencement des molécules entre elles d'autre part, autrement dit la détermination de l'arrangement atomique dans l'espace tridimensionnel.

L'étude de la structure cristalline fait intervenir :

- ❖ Choix du monocristal
- ❖ Etude sur un diffractomètre
- ❖ Résolution et affinement de la structure

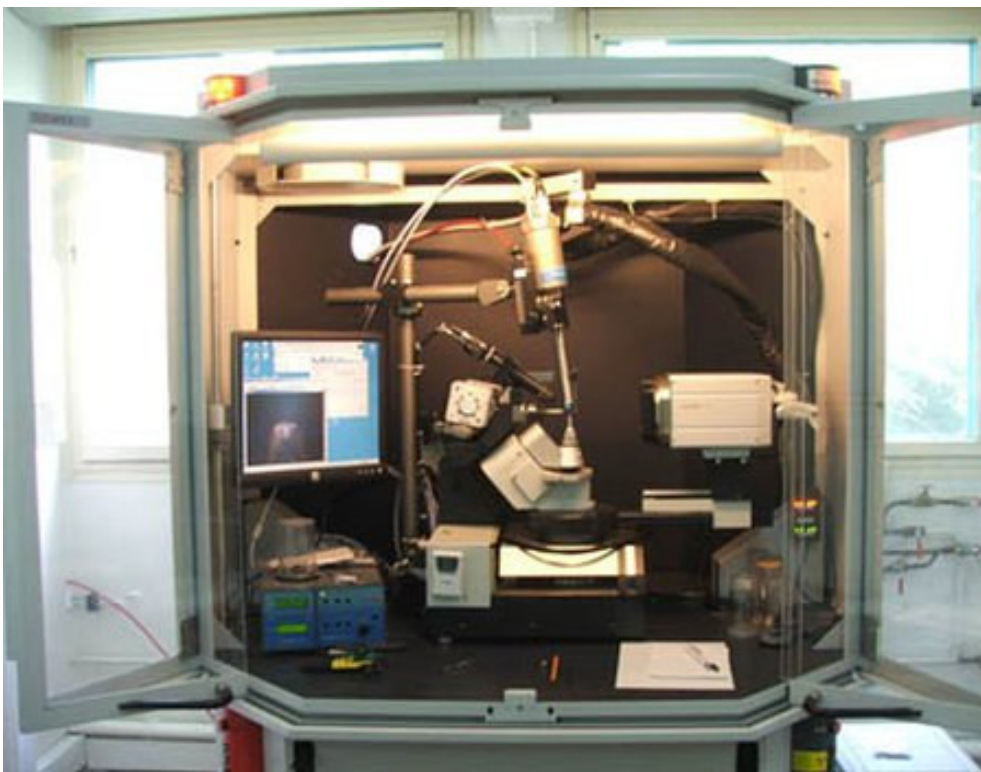
## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

### a) Choix du monocristal

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Au préalable, les cristaux sont triés à l'aide d'un microscope optique est testé pour vérifier leur cristallinité et l'absence de macles, une taille suffisante nécessaire pour obtenir des bonnes intensités de diffraction et leur forme géométrique simple permet d'indexer leur faces et obtenir une bonne correction d'absorption.

### b) Etude sur un diffractomètre Bruker APEX II

Les analyses par diffraction des rayons X des composés (1-7) ont été effectuées à l'unité de recherche chimie de l'environnement et moléculaire structurale (URCHEMS) à l'université de frères Mentouri Constantine 1, en utilisant un diffractomètre Bruker APEX II (Figure V-1) utilisé les radiations  $K\alpha$  du Molybdène ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). C'est un diffractomètre à quatre cercles à détecteur bidimensionnel de type CCD (APEX II). Equipement basse température azote liquide : Cryostream (Oxford Cryosystems) permettant d'atteindre les 90 K.



**Figure II-1:** *diffractomètre Bruker APEX II.*

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

### c) Résolution et affinement des structures

La résolution structurale a été effectuée à l'aide de la chaîne de logiciels, WinGX [272] et le programme Olex2 [273], les premières solutions ont été proposées par le programme Sir97 [274]. Les calculs cristallographiques ont été effectués à l'aide des programmes suivants: CrysAlis CCD [275] pour la collecte de données; CrysAlis RED [276] pour le raffinement cellulaire, la réduction des données et la correction empirique de l'absorption; SHELXS-97 [277] pour la solution de structure; XABS2 [278] pour une correction d'absorption plus précise; SHELXL-97 pour affiner la structure et préparer les matériaux pour la publication; PLATON [279] pour les calculs géométriques; Diamond [280], Mercury [281] pour les graphiques moléculaires.

La première étape de la résolution d'une structure consiste à trouver une bonne hypothèse structurale de départ. Cette étape ne donne en général, que des valeurs approchées des positions atomiques. Il faut donc ajuster les coordonnées atomiques de façon que l'accord entre les facteurs de structure calculés ( $F_C$ ) sur la base de distribution d'atome, à ceux observés ( $F_O$ ) provenant des intensités mesurées soit le meilleur possible.

Le bon accord entre les structures observée et calculée se manifeste par une faible valeur des deux facteurs de mérite  $R_1$  et  $wR_2$ .

$$R_1 = \frac{\sum |F_O| - |F_C|}{\sum |F_O|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_O^2 - F_C^2)^2}{\sum w(F_O^2)}}$$

où:

$$w = \frac{4F_{obs}^2}{\sigma^2(I)(p|F_{obs}|^2)}$$

et  $0,02 < p < 0,08$ ,  $\sigma(I)$  est l'écart-type sur l'intensité observée.

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

### II-2-1-2 DRX sur poudre

La diffraction des rayons X par les poudres est certainement l'une des techniques d'analyses les plus utilisées en chimie de l'état solide. Les analyses qualitative et quantitative, la connaissance des propriétés structurales et microstructurales des échantillons microcristallins trouvent, en effet, leurs applications dans de nombreux domaines. Les techniques de la diffraction des rayons X ont été utilisées à des fins d'identification de phase ou d'indexation des diagrammes de poudre.

#### a) Préparation des échantillons

D'une manière générale, la poudre doit être finement broyée (en milieu sec ou humide) afin de minimiser les effets d'orientation préférentielle des cristallites. Cependant, les conditions de broyage ne nécessitent pas d'être rigoureuses pour la détermination de l'isotypie des composés et pour l'indexation des diagrammes de diffraction. En effet, il est recommandé de lisser les échantillons afin d'éviter une erreur systématique sur la position des raies de diffraction, due aux effets de surface. De même, une faible épaisseur de poudre prévient ce décalage systématique dû à la pénétration du faisceau incident dans l'échantillon, surtout lorsque celui-ci est peu absorbant.

#### b) Les étapes de la résolution structurale à partir d'un diagramme de poudre

##### ➤ Enregistrements des données

L'enregistrement des données à l'aide d'un diffractomètre haute résolution est optimisé (pas et temps de comptage) dans le but d'avoir la meilleure statistique de comptage possible.

##### ➤ Consultation de la base de données

La consultation de la base de données, comme par exemple PDF (ICDD) [282] peut mettre en évidence un composé iso structural dont la structure pour l'affinement servira de modèle pour l'affinement.

##### ➤ Indexation d'un diagramme de diffraction par la poudre

L'objectif de l'indexation d'un diagramme de poudre est la détermination de la symétrie du cristal, des dimensions de la maille unitaire et des indices de Miller  $hkl$  de chaque réflexion. D'un point de vue chimique, l'indexation du diagramme de poudre permet de démontrer que celle-ci est pure. C'est une opération délicate et importante de l'analyse structurale dont le succès dépend de la qualité des données. En effet, l'indexation exige une erreur absolue inférieure à  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) sur la position angulaire des vingt premières raies. Cette

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

précision peut être atteinte après un ajustement optimum du diffractomètre en minimisant l'erreur sur le zéro.

### c) Les méthodes de l'indexation

Contrairement aux données du monocristal où les intensités de diffraction sont repérées dans l'espace réciproque tridimensionnel, un diagramme de poudre n'est que la projection par rotation des vecteurs du réseau réciproque sur une direction radiale. L'indexation ne peut donc être réalisée qu'à partir des modules des vecteurs  $d^*_{hkl}$ . Le principe de l'indexation repose sur la résolution de la forme quadratique générale  $Q_{hkl}$  suivante, exprimée en fonction des paramètres de maille dans le réseau réciproque et des indices de Miller :

$$Q_{hkl} = d^{*2} = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2klb^*.c^* + 2lhc^*.a^* + 2hka^*.b^*$$

Les développements modernes de l'indexation ont été décrits par Louër [283].

Les principaux programmes d'indexation, quelle que soit la symétrie du réseau cristallin, reposent sur les trois approches suivantes :

- ❖ La méthode de Runge-Ito-de Wolff, fondée sur l'existence de relations particulières dans l'espace réciproque. Le premier programme ITO (ITO15 en est la version récente) utilisant ces principes a été écrit par Visser [284]. Il est particulièrement performant pour les composés de basse symétrie.
- ❖ La méthode fondée sur la permutation des indices de Miller des premières raies du diagramme, proposée par Werner en 1964 [285].
- ❖ ]. Il s'agit d'une méthode semi-exhaustive d'essais-erreurs, pour laquelle il existe plusieurs programmes comme TREOR90 [286].
- ❖ La méthode dichotomique fondée sur la variation des paramètres de la maille sur des domaines finis, suivie d'une réduction progressive de ces intervalles par dichotomies successives. Cette méthode exhaustive a été développée par D. Louër, M. Louër et A. Boulouf [287-288].
- ❖ Le programme DICVOL04 [289] est la version qui a été utilisé dans les travaux présentés dans cette thèse.

### d) Les facteurs de qualité

Des critères de qualité ont été introduits pour permettre de quantifier la véracité d'une solution. Ces paramètres, appelés facteurs de qualité, sont définis comme suit :

$$M_N = \frac{Q_N}{2 \overline{\Delta Q} N_{obs}}$$

proposé par de Wolff en 1968 [290] et

$$F_N = \frac{N}{\overline{\Delta(2\theta)} N_{obs}}$$

défini par Smith et Snyder (1979), où  $Q_N$  est la valeur de  $Q (= 1/d^2)$  pour la  $N^{i\text{ème}}$  raie observée,  $N_{poss}$  est le nombre de réflexions théoriquement possibles jusqu'à la  $N^{i\text{ème}}$  observée et  $\overline{\Delta(Q)}$  et  $\overline{\Delta(2\theta)}$  sont les écarts moyens entre  $Q_{obs}$  et  $Q_{calc}$  et entre  $2\theta_{obs}$  et  $2\theta_{calc}$ , respectivement. La probabilité pour qu'une solution soit correcte augmente avec des valeurs croissantes des facteurs de qualité. L'écart angulaire moyen  $\overline{\Delta(2\theta)}$  illustre également la précision des données expérimentales. Dans la suite de ce travail le facteur  $F_N$  sera noté  $F_N = \text{valeur } \overline{\Delta(2\theta)} N_{poss}$ .

Il convient de noter que l'indexation des diagrammes de poudre obtenus au cours de nos travaux a été réalisée avec une erreur absolue inférieure ou égale à  $0.03^\circ$  ( $2\theta$ ) sur la position des vingt premières raies de diffraction. De plus, les solutions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque les facteurs de qualité étaient supérieurs à 20.

L'indexation du diagramme de poudre, suivie de l'étude de la totalité du diagramme par le programme NBS\*AIDS83 [291], permet d'obtenir les paramètres de maille affinés. Après transformation éventuelle de la maille élémentaire en maille conventionnelle, les groupes d'espaces possibles sont déduits à partir de l'analyse des extinctions systématiques.

### e) Etude sur un diffractomètre D2 Phaser BRUKER

La diffraction des rayons X sur poudre de tous les composés omit le composé (2) a été réalisée à la faculté de chimie inorganique dans l'université de Granada à l'Espagne, en utilisant un diffractomètre D2 Phaser BRUKER de 2<sup>nd</sup> génération (Figure V-2) équipé avec un tube à rayon X de 300W (30 KV @ 10mA) avec anode en cuivre. La géométrie du goniomètre en est une en  $\theta$ - $\theta$ . De façon à réduire le temps d'analyse, le domaine angulaire a



## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

été défini de 5 à 60° en 2Theta (au lieu de 5 à 90° 2Theta généralement utilisé en diffractométrie des phases minérales). Un porte échantillon consistant en un monocristal orienté de silicium a été utilisé (permettant la mesure de très petites quantités de poudre). L'échantillon réduit en poudre a été étalé en une très fine couche sur le porte échantillon en silicium.

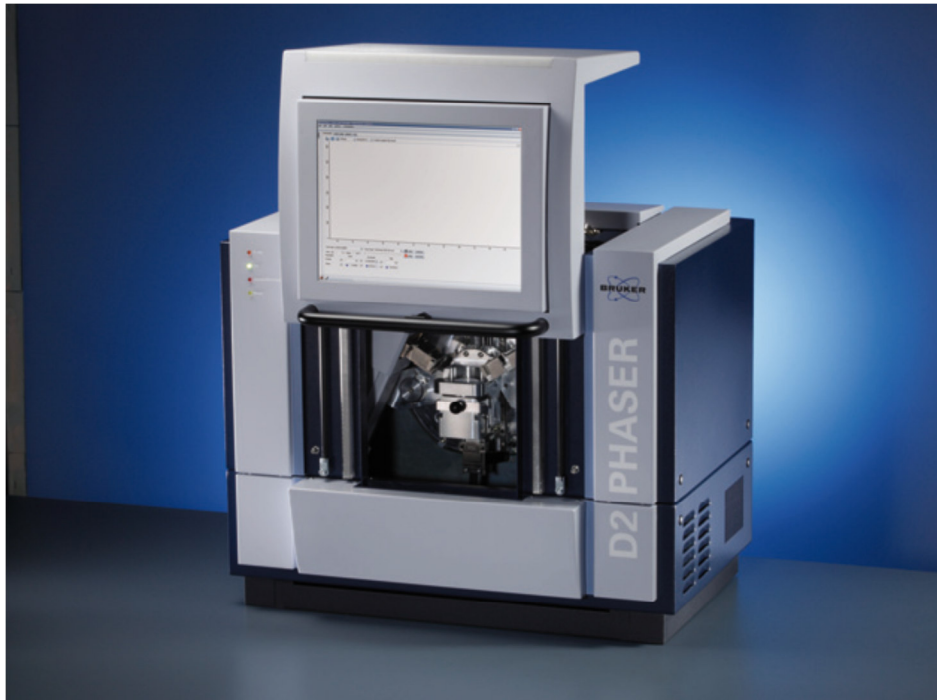


Figure II-2: Diffractomètre BRUKER mode D2 Phaser.

### II-3 Composition chimique des matériaux

#### II-3-1 Spectroscopie IR

##### II-3-1-1 Principe de la technique

Les vibrations moléculaires sont à l'origine de l'absorption du rayonnement infrarouge (IR) par la matière, car les niveaux d'énergie moléculaires vibrationnels sont séparés par des énergies qui tombent dans le domaine infrarouge du spectre électromagnétique. La partie infrarouge du rayonnement électromagnétique est partagée en trois domaines : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5  $\mu\text{m}$  en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000  $\mu\text{m}$ ). La mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon, puis la détection et l'analyse spectrale (par transmission ou par réflexion) de ce rayonnement après qu'il ait interagi avec la

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

matière est l'objet de la spectroscopie infrarouge. Cette spectroscopie, très sélective, est couramment utilisée pour l'identification de composés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules, sur l'organisation de la matière...

### II-3-1-2 Equipement

Les analyses ont été effectuées à la faculté de chimie inorganique dans l'université de Granada à l'Espagne, elles ont été menées sur un spectromètre Bruker tensor 27 (Figure V-3) équipé d'une platine ATR avec un cristal de diamant, d'un détecteur au sulfate de triglycine deutéré RT-DLa TGS et piloté par le logiciel OpusLab v 7.0 122. Les acquisitions ont été réalisées en effectuant 32 balayages entre 4 000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 1  $\text{cm}^{-1}$ . Avec ces paramètres, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente varie entre 0,4  $\mu\text{m}$  et 2,7  $\mu\text{m}$  dans le substrat. Le porte-échantillon contenant la membrane composite est directement placé dans le compartiment de mesure du spectromètre.

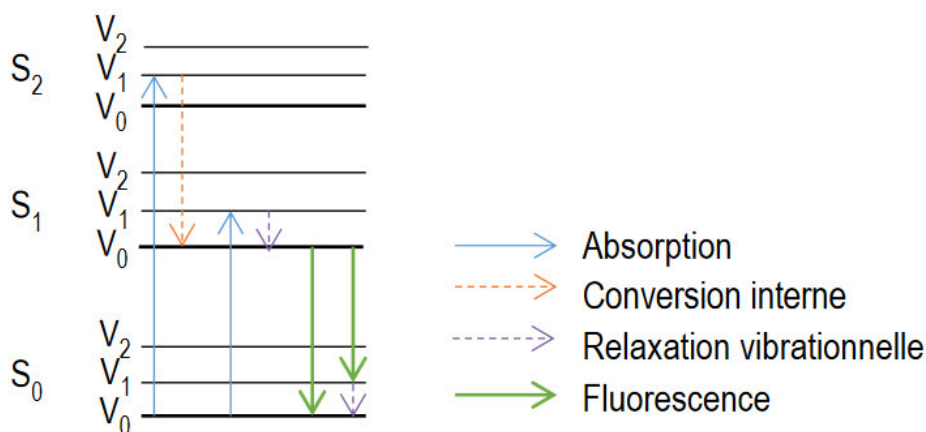


**Figure II-3:** Spectromètre IR à transformée de Fourier de type tensor 27 de la marque Bruker.

### II-3-2 Spectrométrie de Fluorescence

#### II-3-2-1 Principe de la technique

La fluorescence repose sur le principe que lorsqu'une substance est excitée par une source lumineuse, des photons sont absorbés par celle-ci. Suite à cette absorption de lumière par la substance, ses électrons deviennent excités et peuvent passer d'un niveau d'énergie inférieur vers un niveau d'énergie supérieur. Le niveau d'énergie de l'état non excité est aussi appelé état fondamental ( $S_0$ ) et les niveaux d'énergie supérieurs sont appelés états excités (ou  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_n$ ), tel qu'illustré à la figure V-4. Chaque état excité possède différents niveaux vibrationnels  $V_i$  [292]. Il est donc possible que l'électron se retrouve sur un niveau vibrationnel différent de zéro. Afin qu'il y ait fluorescence, les électrons doivent se retrouver au niveau  $S_1V_0$ . Ceux qui ont plus d'énergie subissent donc une conversion interne et une relaxation vibrationnelle. La conversion interne est observée lorsque l'électron passe d'un niveau d'énergie supérieure vers le niveau  $S_1$ . La relaxation vibrationnelle quant à elle survient lorsque l'électron passe d'un état vibrationnel élevé vers l'état  $V_0$  au sein du niveau  $S_1$  [292]. Une fois l'électron au niveau  $S_1V_0$ , il peut regagner le niveau  $S_0$  en libérant un photon. C'est ce phénomène qui est appelé fluorescence. Le nombre de photons libérés lors du processus de fluorescence est proportionnel à la quantité d'électrons ayant passé de l'état  $S_0$  à l'état excité, qui est proportionnelle à la concentration de la substance excitée. Le diagramme de Jablonski (Figure V-4) permet d'illustrer le phénomène de fluorescence. Ce ne sont pas toutes les substances qui émettent en fluorescence. Parmi les substances émettrices il y a les aromatiques. Le temps de vie en fluorescence correspond au temps entre l'absorption du photon et son émission et est de l'ordre de  $10^{-12}$  à  $10^{-9}$  secondes. Ceci correspond donc au temps moyen passé à l'état excité. Un temps de vie en fluorescence plus court permet d'obtenir un fluorophore plus sensible.

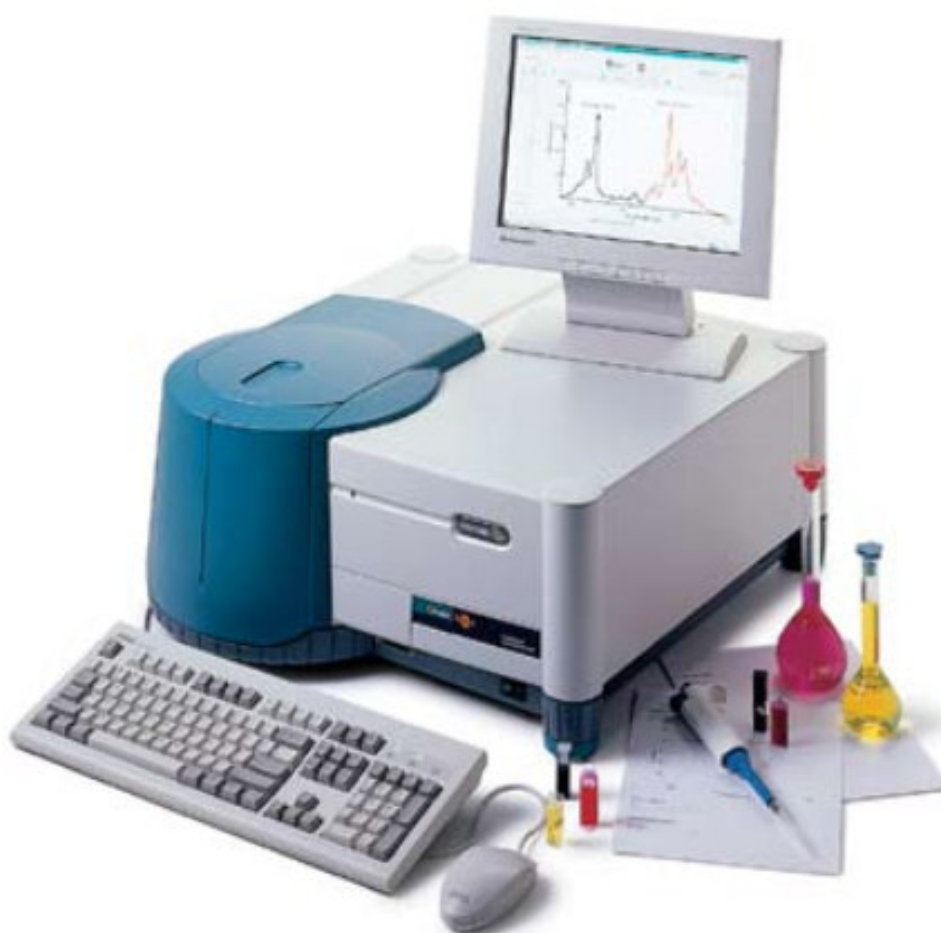


**Figure II-4:** Diagramme de Jablonski.

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

### II-3-2-2 Equipement

Les spectres de fluorescence de composés ont été effectués à la faculté de chimie inorganique dans l'université de Granada à l'Espagne, ils ont été acquis avec un spectrofluorimètre Cary Eclipse, Varian (Les Ulis, France) (Figure V-5) utilisant un faisceau de fibres optiques à double bras (C Technologies, Cedar Knolls, NJ) constitué de 147 fibres randomisées. Les deux bras du faisceau ont été couplés à la partie excitation et émission du spectrofluorimètre via un accessoire de coupleur à fibre optique fourni par Varian (numéro de pièce FA-VAR00-AP1). La partie commune du faisceau de fibres a été maintenue à une distance fixe (5 mm). Les échantillons sont préparés sous forme de pastille de 1 mm de diamètre.



**Figure II-5:** *Spectrofluorimètre Cary Eclipse.*

## **Chapitre II: Techniques expérimentales et outils**

### **II-3-3 Analyses thermiques**

#### **II-3-3-1 Principe de la technique**

Des analyses thermiques ont été réalisées sur l'ensemble des matériaux étudiés durant la thèse. Cette technique montre un intérêt particulier dans le cas de l'étude des MOFs qui sont constitués d'une partie organique (ligand) dégradée à des températures plus faibles que la matière inorganique. Les analyses thermiques sont ainsi essentielles pour déterminer, d'une part, la stabilité thermique des matériaux et également pour quantifier la partie organique permettant la détermination de la formule chimique des matériaux.

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sont des analyses complémentaires [293]:

L'analyse thermogravimétrique (ATG) met en évidence les variations de masse subies par un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier, par exemple, les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon et renseigne donc sur la composition du matériau analysé.

#### **II-3-3-2 Equipement**

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à la faculté de chimie inorganique dans l'université de Granada à l'Espagne, elles ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur METTLER-TOLEDO mode TGA/DSC1 system (Figure V-6). Environ 10 mg de l'échantillon est déposé dans un creuset en alumine ayant un volume de 70  $\mu$ l. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère oxydante (sous air reconstitué 80% d'azote et 20% d'oxygène). L'échantillon subit une montée en température de 35 à 950 °C avec un débit de chauffe de 10 °C/min.

Le système TGA/DSC mesure la masse des échantillons en fonction de la température. Il permet d'effectuer des analyses compositionnelles ou d'étudier la cinétique des réactions au niveau des échantillons. Le système TGA/DSC est équipé d'une ultra-microbalance haut de gamme METTLER TOLEDO avec des poids d'étalonnage intégrés pour une précision inégalée.



**Figure II-6:** *Thermoanalyseur METTLER-TOLEDO mode TGA/DSC1 system.*

## II-4 Méthodes de synthèses des complexes

### II-4-1 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui a fait ses preuves pour la préparation des particules fines de taille inférieure à 100 nm [294]. Elle est basée sur des réactions qui se produisent en présence d'un équilibre entre l'eau liquide et l'eau vapeur sous une température et une pression élevées ( $T > 100^{\circ}\text{C}$  et  $P > 1$  bar). La synthèse hydrothermale est de plus en plus utilisée ces dernières années pour la préparation d'oxydes nanostructurés [295-296], céramiques.... Cette méthode consiste à chauffer les ligands et les sels de métaux (oxydes, hydroxydes, nitrates...) en solution ou en suspension dans l'eau dans une enceinte fermée appelée autoclave.

Les propriétés de l'eau, utilisée comme solvant, sont modifiées par le chauffage sous pression, ce qui entraîne une plus grande mobilité des espèces dissoutes et qui augmente également leur réactivité. D'autre part, la précipitation lente des produits après réaction favorise les plus petites tailles de grains.

La réaction se fait, généralement, sous une pression autogène qui correspond à la pression de vapeur saturante de la solution à température et composition de solution données (Tableau V-1).

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

**Tableau II-1** : Variation de la pression de la vapeur d'eau dans un réacteur fermé en fonction de la température [297].

<b>Température (°C)</b>	100	110	120	130	140	150	160	170
<b>Pression (bar)</b>	1,033	1,46	2,025	2,75	3,68	4,87	6,3	8,08
<b>Température (°C)</b>	180	190	200	210	220	230	240	250
<b>Pression (bar)</b>	10,23	12,8	15,86	19,46	22,6	28,45	34,14	40,5

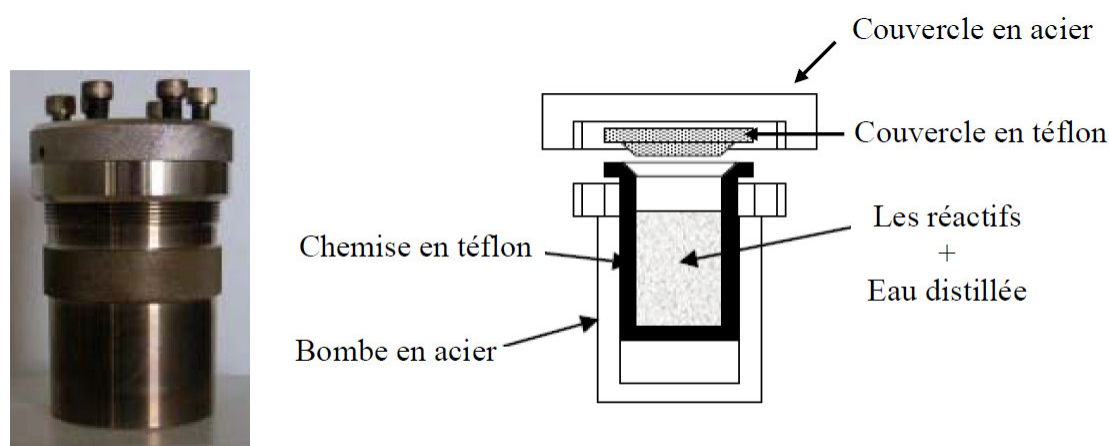
Les réactifs de départ et le solvant sont introduits dans un corps cylindrique en Téflon qui est lui-même placé dans un autoclave en acier inoxydable. L'ensemble est ensuite fermé hermétiquement puis chauffé dans un four ou une étuve. En générale un programmeur permet de contrôler les vitesses de montée et de descente en température ainsi que le temps de palier, qui peut atteindre huit jours. De nombreux paramètres, tels que la nature et les proportions de réactifs, la température et le temps de chauffage, mais aussi le taux de remplissage de l'autoclave, peuvent influencer la synthèse.

Différents types d'autoclaves peuvent être utilisés en synthèse hydrothermale:

- ❖ Les autoclaves à joint froid avec un maximum d'utilisation 3 K bar et 700°C.
- ❖ Les autoclaves à joint chaud avec un maximum d'utilisation 1 K bar et 600°C.
- ❖ Les autoclaves à prélèvement fonctionnant sous pression de H<sub>2</sub>O jusqu'à une pression de 500 bars et une température de 500°C.

Le schéma des autoclaves que nous avons utilisés au laboratoire pour la synthèse de nos composés au cours de notre travail est présenté sur la figure II-7.

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils



**Figure II-7:** photo et schéma simplifié d'un autoclave.

### II-4-2 Synthèse en chimie douce

Les méthodes d'élaboration de nanomatériaux inorganiques ou hybrides reposant sur la « chimie douce » mettent en jeu des réactions de polycondensation s'effectuant à des températures peu élevées ( $\gg 20^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ ), en solvant aqueux ou organique, à partir de précurseurs moléculaires ou nanoparticulaires. Ces conditions de « chimie douce » sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie supramoléculaire ou de la chimie des polymères sont réalisées. Ceci permet de « compatibiliser », de marier efficacement le monde des polymères riche en composantes flexibles et fonctionnelles avec les matières très variées, robustes et durables constituant le monde minéral.

## II-5 Autres méthodes d'études des complexes

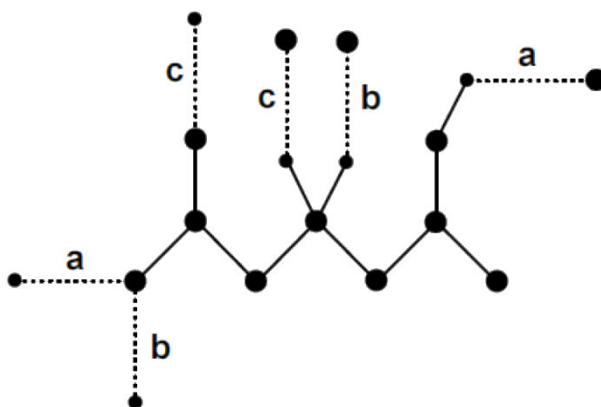
### II-5-1 La théorie des graphes

En dérivant l'approche du graphe des modelés des liaisons hydrogène, afin de rationaliser ce type de liaisons, Etter (1990) [298] définit un réseau comme un sous-ensemble d'un groupe de molécules dans lequel chaque molécule est reliée à l'autre par au moins une liaison hydrogène. Un motif est alors un réseau dans lequel il n'existe qu'un seul type de liaison hydrogène. Les motifs des liaisons hydrogène sont des concepts familiers dans la glace et les clathrates hydrates, puisque les molécules d'eau sont liées uniquement par des liaisons  $\text{O}_w\text{-H}\cdots\text{O}_w$ . Les chaînes et les boucles qui se produisent dans les glucides et leurs hydrates sont, par cette définition, des réseaux, car les molécules sont reliées par des combinaisons de  $\text{O-H}$  et  $\text{O}_w\text{-H}$ , en tant que donneurs et  $\text{O-H}$ ,  $\text{O}_w\text{-H}$  et  $\text{O}$  en tant que accepteurs [299].



## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

La méthode de la théorie des graphes, utilise pour décrire les réseaux des liaisons hydrogène des lettres majuscules G (G = S, C, R ou D) pour distinguer entre des liaisons inter et intramoléculaires et si ces liaisons forment des chaînes finies ou infinies ou des anneaux (S= intramoléculaire; C= chaînes infinies; R= anneaux ou cycle; D= discret non cycliques et chaînes finies). Des nombres en indice (d) ou en exposant (a) de ces lettres, indiquent respectivement le nombre des différents types de donneurs et d'accepteurs. Un paramètre entre parenthèses (n) indique le nombre d'atomes dans le cycle ou la longueur de répétition de la chaîne, y compris les liaisons covalentes. Cette procédure identifie la liaison hydrogène comme une configuration distincte. Des réseaux complexes peuvent nécessiter plusieurs séries de symboles, à savoir du premier, deuxième et troisième ordre, ou le choix dans ce cas peut ne pas être unique. Des concepts mathématiques apportent à cette théorie par J. Grell et al. (1999) [230], font la distinction entre les graphes quantitatifs et les graphes qualitatifs (Figure V-8, Tableau V-2).



**Figure II-8:** présentation des atomes et les LHs dans l'acide iminodiacétique IMDA [300].

**Tableau II-2 :** Quelques exemples de graphes quantitatifs et qualitatifs dans le composé IMDA

Le graphe qualitatif	Le graphe quantitatif
$C^1_1(\vec{a}\vec{a})$	$C^1_1(8)$
$R^2_4(\vec{a}\vec{b})$	$R^2_4(14)$
$C^2_2(\vec{a}\vec{c})$	$C^2_2(9)$

### II-5-2 Analyse de la surface Hirshfeld

L'analyse de surface de Hirshfeld est un outil puissant pour obtenir des informations supplémentaires sur l'interaction intermoléculaire des cristaux moléculaires. La taille et la forme de la surface d'Hirshfeld permettent l'investigation qualitative et quantitative et la

## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

visualisation des contacts étroits intermoléculaires dans les cristaux moléculaires [301]. La surface d'Hirshfeld entourant une molécule est définie par un ensemble de points dans l'espace 3D où la contribution à la densité électronique de la molécule d'intérêt est égale à la contribution de toutes les autres molécules.

Les surfaces moléculaires de Hirshfeld sont construites sur la base d'une distribution d'électrons calculée comme la somme des densités d'électrons des atomes sphériques [302, 303]. Ainsi, une isosurface est obtenue, et pour chaque point de l'isosurface, deux distances peuvent être définies:  $d_e$ , la distance du point à l'atome le plus proche à l'extérieur de la surface, et  $d_i$ , la distance à l'atome le plus proche à l'intérieur de la surface.

De plus, l'identification des régions d'importance particulière pour les interactions intermoléculaires est obtenue en cartographiant la distance de contact normalisée ( $d_{norm}$ ), exprimée comme suit:

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdw})}{r_i^{vdw}} + \frac{(d_e - r_e^{vdw})}{r_e^{vdw}}$$

où  $r_i^{vdw}$  et  $r_e^{vdw}$  sont les rayons de van der Waals des atomes [304]. La valeur de  $d_{norm}$  est négative ou positive lorsque les contacts intermoléculaires sont plus courts ou plus longs que  $r^{vdw}$  respectivement. Les tracés graphiques des surfaces moléculaires d'Hirshfeld cartographiées avec  $d_{norm}$  utilisent le schéma de couleurs rouge, blanc et bleu où la couleur rouge indique les contacts intermoléculaires les plus courts, la couleur blanche montre les contacts autour de la séparation  $r_{vdw}$  et la couleur bleue est utilisée pour indiquer les distances de contact plus longues. En raison de la symétrie entre  $d_e$  et  $d_i$  dans l'expression de  $d_{norm}$ , où deux surfaces d'Hirshfeld se touchent, les deux afficheront un point rouge identique en intensité de couleur ainsi qu'en taille et en forme [305].

La combinaison de  $d_e$  et  $d_i$  sous la forme de l'empreintes digitales 2D fournit un résumé des contacts intermoléculaires dans le cristal et complète les surfaces d'Hirshfeld [306]. De tels graphiques fournissent des informations sur les interactions intermoléculaires dans l'environnement immédiat de chaque molécule dans l'unité asymétrique. De plus, les contacts étroits entre des types d'atomes particuliers peuvent être mis en évidence dans des tracés dits d'empreintes digitales résolus [304], ce qui permet d'affecter facilement un contact intermoléculaire à un certain type d'interaction et de résumer quantitativement la nature et le type de contacts intermoléculaires.

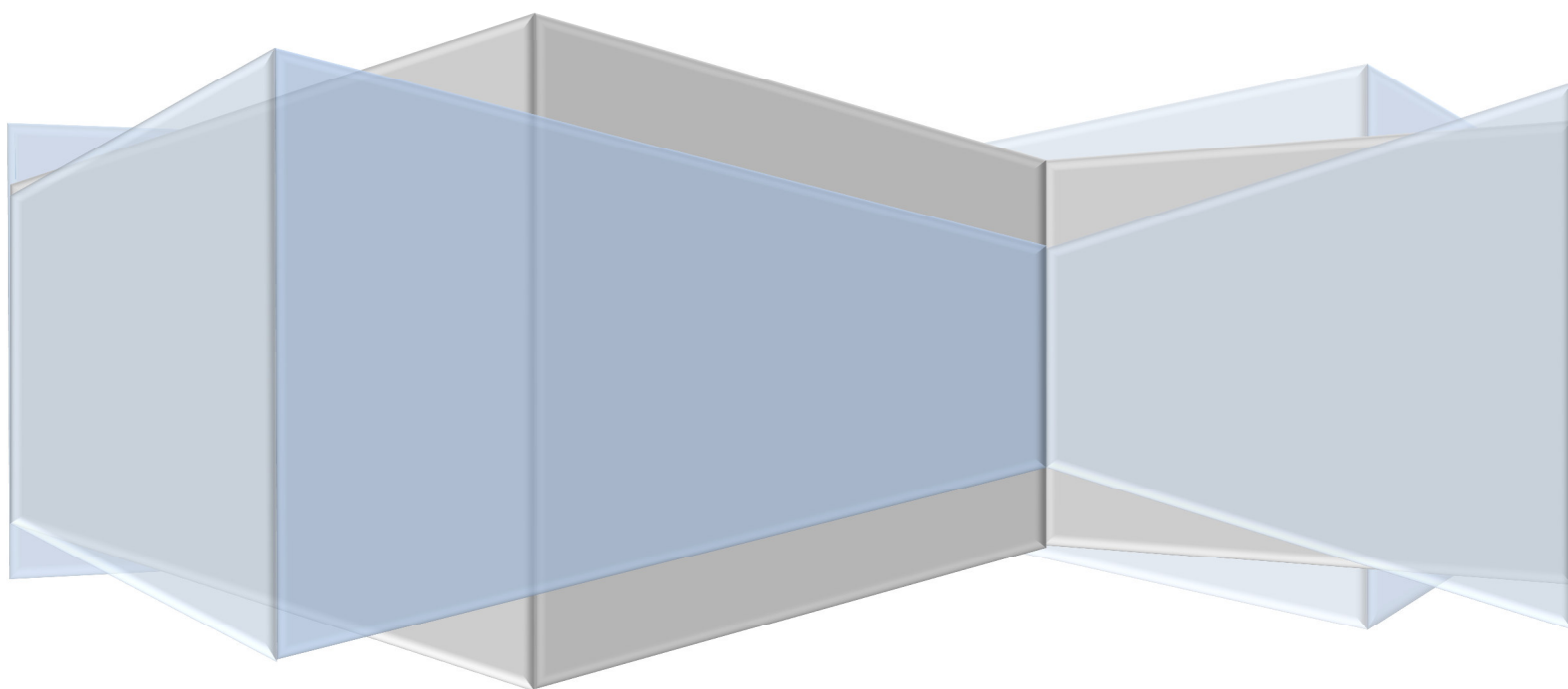
## Chapitre II: Techniques expérimentales et outils

Deux propriétés colorées supplémentaires (indice de forme et courbure) basées sur la courbure locale de la surface peuvent également être spécifiées [307]. Les surfaces d'Hirshfeld sont cartographiées avec des tracés  $d_{norm}$ , shape-index, courbure et empreintes digitales 2D (pleins et résolus) présentés dans cet article ont été générés à l'aide de Crystal-Explorer 3.1 [308].

### II-5-3 Analyse topologique

L'analyse topologique des réseaux des polymères de coordination synthétisés, de leur interpénétration, et les figures de représentations simplifiées de ceux-ci ont été réalisées à l'aide de la suite logicielle TOPOS [309]. Dans une première étape, le logiciel AutoCN est utilisé pour déterminer la connectivité de tous les atomes de la structure, créant ainsi une "*adjacency matrix*" ("matrice de contiguïté"). Une deuxième étape consiste à réduire la structure à l'assemblage des nœuds du réseau à l'aide du programme ADS. Enfin, le "*vertex symbol*" ("symbole du sommet") du réseau est déterminé et comparé aux bases de données TTD (Topos Topological Database) et TTO (Topological Types Observed). Le cas échéant le degré d'interpénétration de la structure est calculé.

**Chapitre III**  
**Polymères de coordination à**  
**base du ligand fumarate**



## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

### III-1 Introduction

La recherche bibliographique a révélé l'existence des plusieurs phases à base de ligand fumarate avec les métaux de lanthanides (voir chapitre 1). Dans ce chapitre, seront décrit successivement la synthèse, les propriétés spectroscopiques (IR), la fluorescence, l'étude de la structure par la diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, et la décomposition thermique des nouveaux complexes mononucléaires à base de lanthane et d'ytterbium et de l'acide fumarique avec les formules:  $[\text{La}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (1) et  $[[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4]8\text{H}_2\text{O}]_n$  (2).

### III-2 Le complexe $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)

#### III-2-1 Préparation de $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (1)

La synthèse du composé (1) a été effectuée par voie hydrothermale dans un autoclave chemisé d'un récipient en téflon d'un volume de 15 ml. La méthode consiste à mélanger le chlorure de lanthane hexahydraté (0.5 mmol; 0.185g) avec l'acide fumarique (1 mmol; 0.116g) dans un volume d'eau bidistillée (10 ml). Après agitation, le mélange est versé dans l'enceinte en téflon et placé dans une étuve pendant deux jours à la température de 140°C. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux marron sous forme de prisme, ces derniers ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau, à l'éthanol, puis séchés à l'air.

#### III-2-2 Analyse préliminaires

##### a) Caractérisations par spectroscopie infrarouge

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée sur le polymère de coordination synthétisé. Cette technique va nous permettre d'observer les modes de vibration caractéristiques des liaisons C-C, C=C, C-O et M-O. L'observation de ces liaisons donne une information essentielle sur la coordination du ligand par le centre métallique.

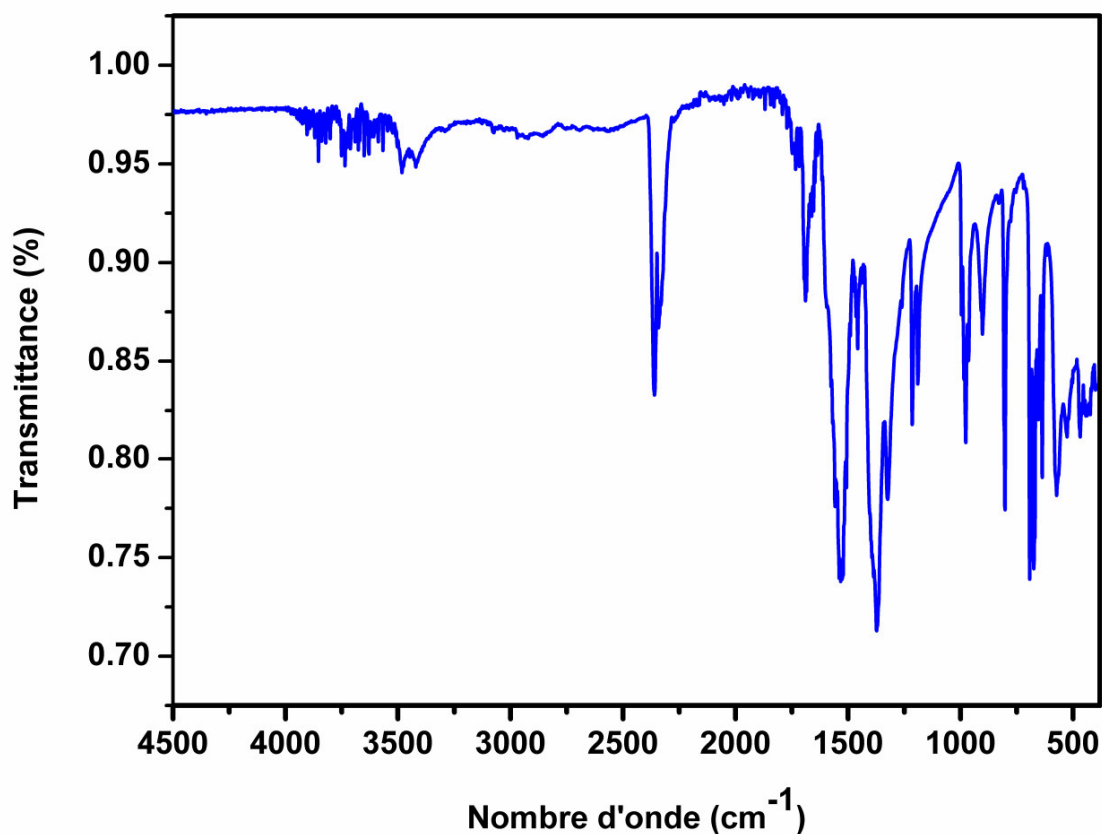
Le spectre IR du composé (1) (Figure III-1) présente des pics entre 3600- 3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondants aux molécules d'eau et du groupe hydroxyle de l'acide fumarique [68]. Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre 1373 et 1458  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et entre 1541 et 1690  $\text{cm}^{-1}$  pour l'élongation asymétrique. Les pics à environ 991  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués aux vibrations de C-H hors du plan de l'anti-configuration des ligands fumarates [310]. Le pic à 470  $\text{cm}^{-1}$  signifié la vibration de la liaison La-O [311].

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

Afin de déterminer le mode de coordination du complexe (**1**), nous avons procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et la vibration d'élongation symétriques du groupe OCO, que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [312]. Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente deux modes de coordination monodentate et chélate pontant (Tableau III-1).

**Tableau III-1:** Modes de coordination du complexe  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$ .

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1373	1541	169	168	pontant
1458	1690	228	232	Monodentate



**Figure III-1 :** Spectre IR du Composé (I).

#### b) Caractérisation par fluorescence

Le spectre d'émission de fluorescence a été enregistré en utilisant VARIAN CARY eclipse fluorescence Spe et il est représenté sur la figure III-2. La région du spectre située entre 350-550 nm Le composé présente uniquement des bandes d'émission du ligand. Lors d'une excitation à 255 nm, une émission intense est observée à 525 nm, ce qui peut être attribué à la transition de type LLCT (ligand to ligand transfert charge) (centrée sur le ligand).

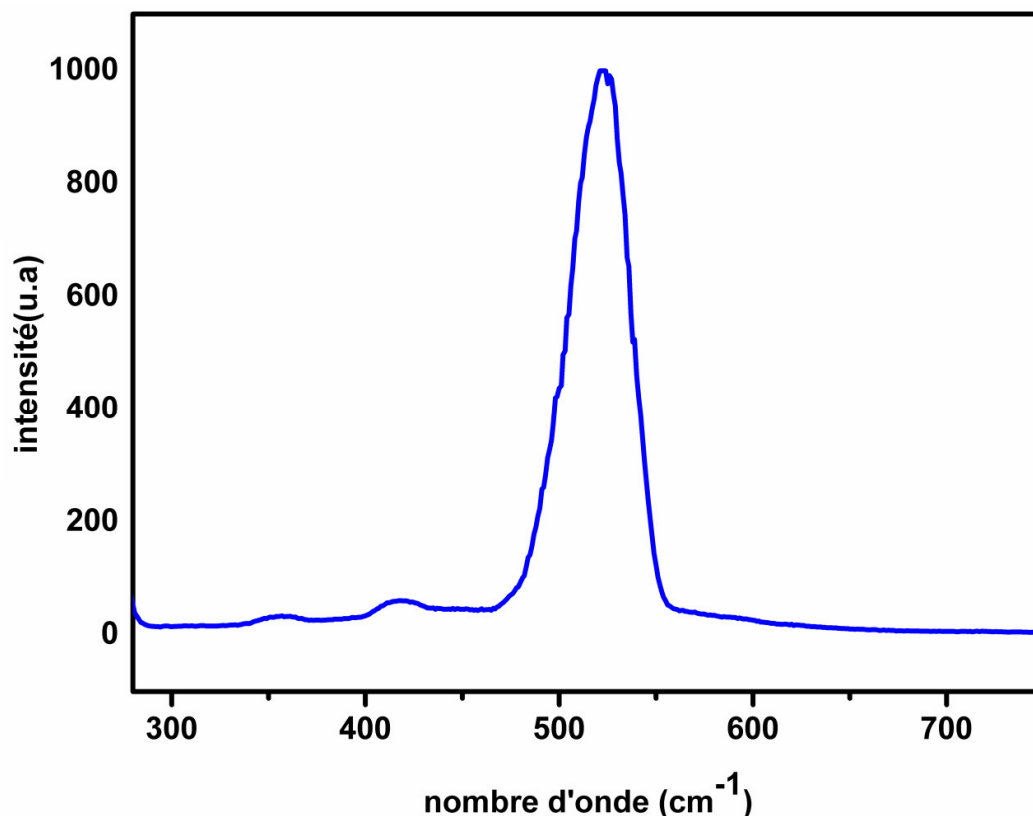
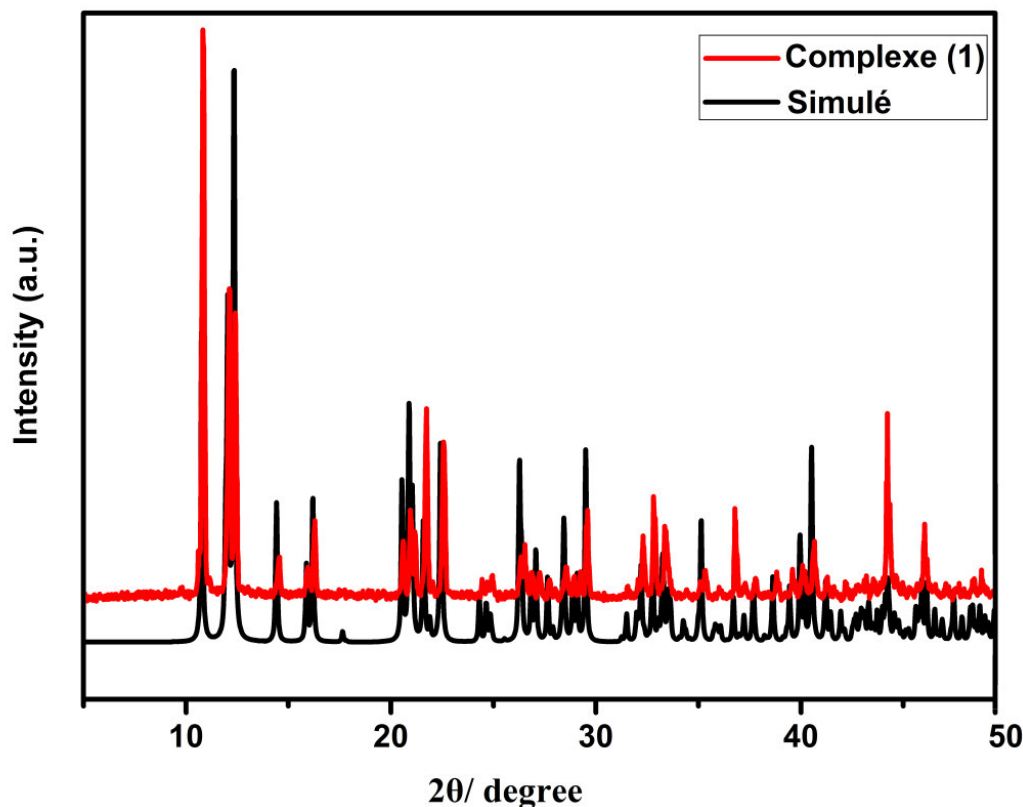


Figure III-2: Spectre d'émission du composé (I).

#### c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

La structure présentée ci-après est issue de l'analyse d'un monocristal préalablement extrait de la solution mère. Afin de pouvoir caractériser ultérieurement le matériau, nous nous sommes assuré que l'échantillon était homogène et monophasé. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de  $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure III-3).



**Figure III-3:** Diagramme de diffraction des rayons X par la poudre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , pas de  $0,02^\circ 2\theta$ , 50s/pas) de  $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (rouge) et diagramme simulé à partir de la structure issue du monocristal (noire).

### III-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

L'enregistrement de données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\text{Mo}K\alpha = 0,71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $2,5^\circ$ - $34,6^\circ$  en  $\theta$  sur un monocristal de dimensions  $(0,12 \times 0,11 \times 0,08) \text{ mm}^3$ .

L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [313]. Une correction d'absorption du cristal a été réalisée à partir des valeurs de transmission minimum et maximum égales à 0.731 et 1.000 à l'aide du programme SADABS [314].

La structure de  $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  a été déterminée sur la base de 17677 réflexions, parmi lesquelles 3901 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire



### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

$2.5 \leq \theta \leq 34.6^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $13 \geq h \geq -13$ ,  $22 \geq k \geq -23$ ,  $14 \geq l \geq -14$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-2.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide la chaîne de logiciels, WINGX [315]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR-2002 [316]; son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [317].

Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à 0.82 Å et 0.93 Å respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$  ou  $1.5U_{eq}(C, O)$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe A).

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [311], Diamond [318] et Mercury [281].

## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

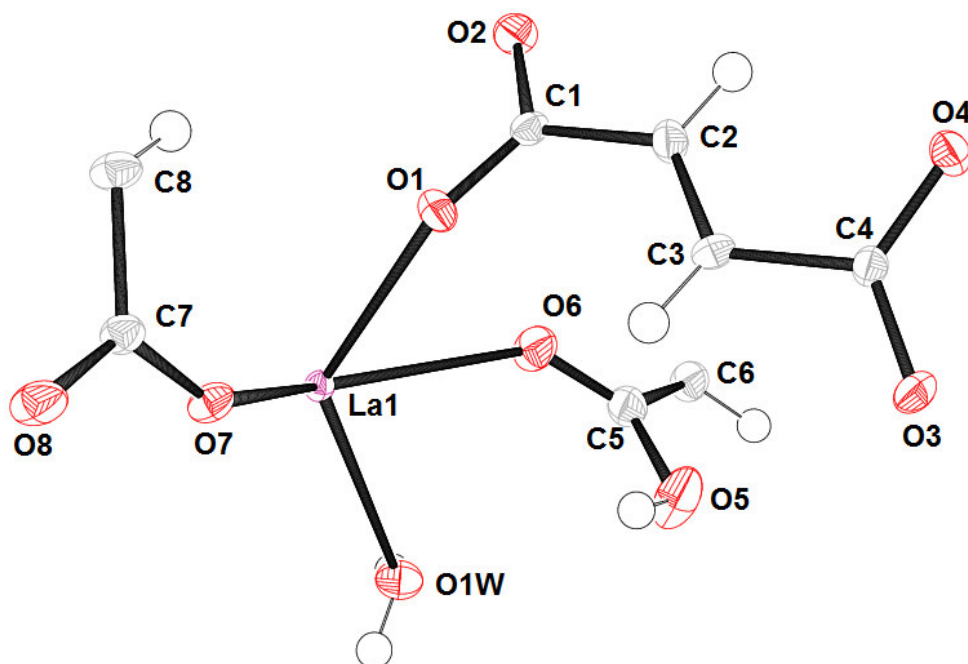
**Tableau III-2:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement dans la structure  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$ .

Données cristallographiques			
Formule chimique	$[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$	Température (K)	150
Système cristallin	monoclinique	Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	386.05
a (Å)	8.4299 (5)	Z	2
b (Å)	14.6789 (8)	Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	2.417
c (Å)	8.8096 (5)	Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.12 x0.11x0.08
$\beta$ (°)	103.318 (3)	Forme et couleur	Prismatique, marron.
V (Å <sup>3</sup> )	1060.80 (11)		
Acquisition des données			
Diffractomètre	Bruker APEX II	Réflexions enregistrées	13 $\geq h \geq -13$ 22 $\geq k \geq -23$ 14 $\geq l \geq -14$
Réflexions mesurées	17677		
réflexions indépendantes	4523		
réflexions avec I>2 $\sigma$ (I)	3901		
R <sub>int</sub>	0.027		
Domaine de $\theta$ (°)	34.6°- 2.5°		
Affinement de la structure			
Nombre de paramètres	171	( $\Delta/\sigma$ )max	0.003
R1 [ $F_2 > 2\sigma(F_2)$ ]	0.020	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	2.06
wR2 [ $F_2 > 2\sigma(F_2)$ ]	0.043	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.67
GoF	1.02		

### III-2-4 Description de la structure

#### III-2-4-1 L'unité asymétrique

Les résultats de l'analyse structurale par les rayons X montrent clairement la formation d'un nouveau composé de coordination. L'unité asymétrique de  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$  se compose d'un seul atome de lanthane, un et demi du ligand fumarate ( $L^{-2}$ ), demi molécule de l'acide fumarique ( $H_2L$ ) et une molécule d'eau. La figure III-4 montre le système d'interconnexion des entités LaO<sub>9</sub>, ligand fumarate, l'acide fumarique et les molécules d'eau.



**Figure III-4:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{c}$  (Figure III-5). Ces chaînes sont connectées par le ligand fumarate via le mode de coordination monodentate, comme l'indique la figure III-6, génère une couche bidimensionnelle parallèle au plan (011). On retrouve ce type des couches organique-inorganique dans, par exemple, la série de composés  $[Ln_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln: Ce; Pr; Nd; Sm) [158, 161, 319].

La distance entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 4.739 Å avec un angle La—La—La de 136,96°. Par ailleurs, la distance inter-chaîne la plus courte est de 6.112 Å, 8.430 Å respectivement, et la plus longue est de 9.418 Å (Figure III-7).

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

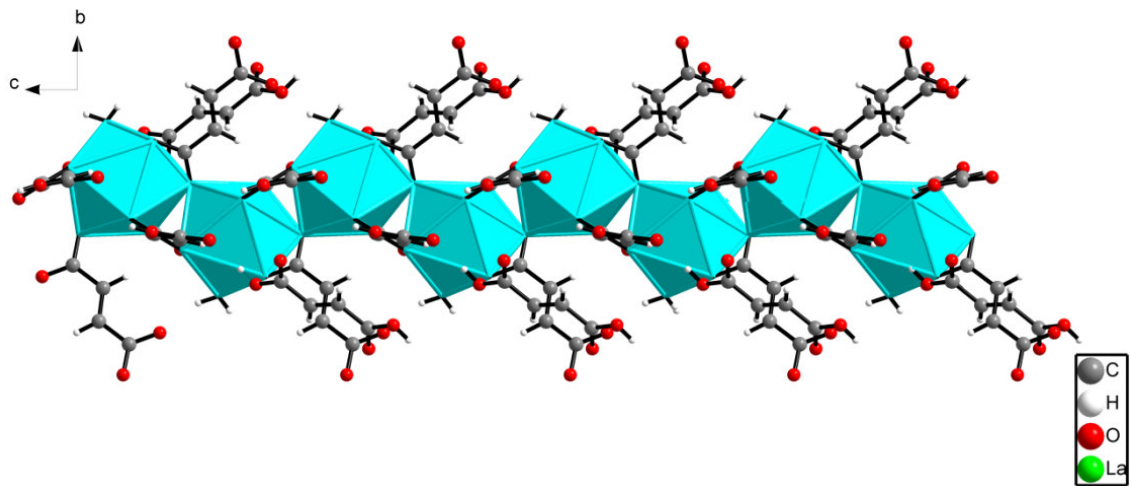


Figure III-5 : les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{c}$  dans le composé (1).

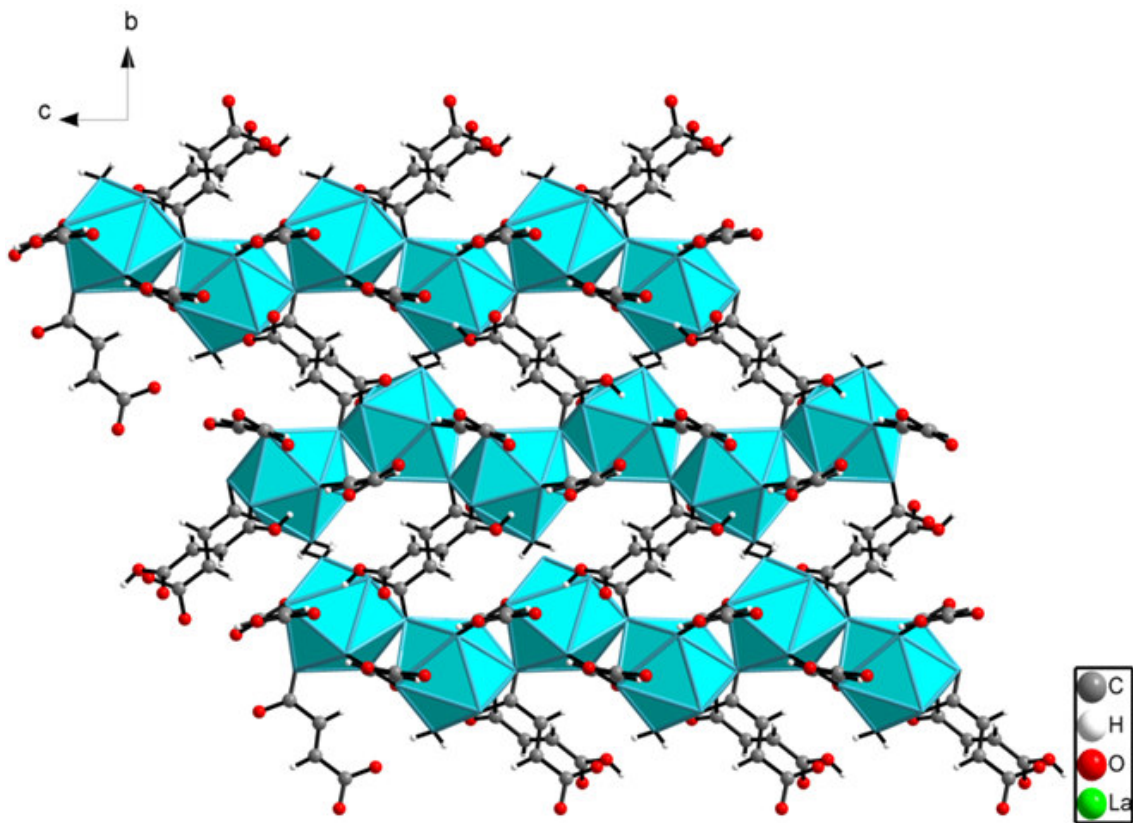
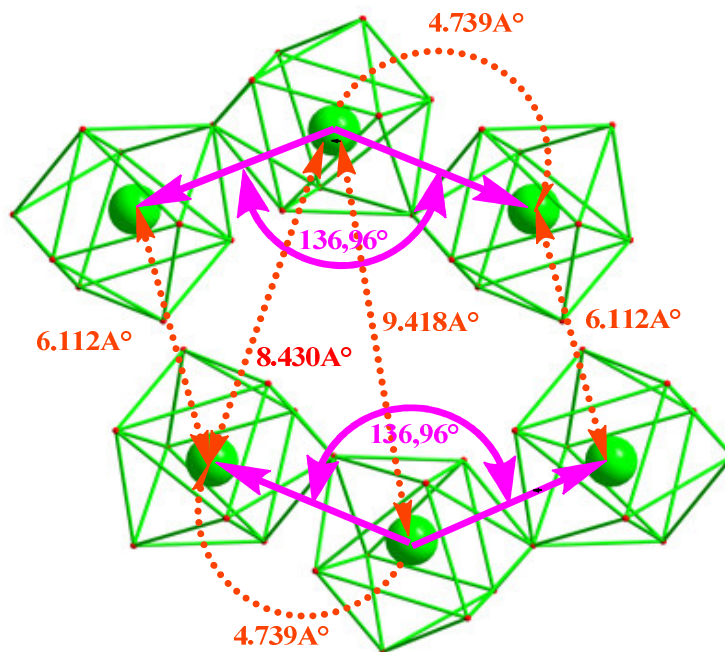
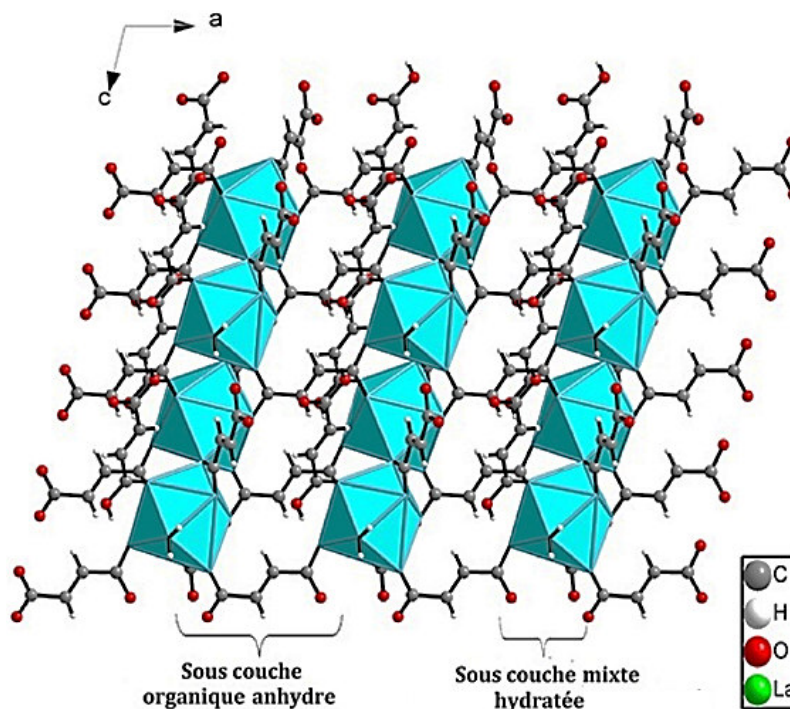


Figure III-6: Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{a}$ .



**Figure III-7:** les distances La-La et les angles La-La-La dans la structure (1).

La projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$  indique la présence des couches bidimensionnelles (Figure III-8). Ces feuillets contiennent ainsi des sous couches anhydres nettement organiques et des sous couches hydratées mixtes (organiques-inorganiques). Le développement de ces feuillets suivant l'axe  $\vec{b}$  assuré la tridimensionnalité de la structure (Figure III-9).



**Figure III-8:** Les types des sous couches dans la structure du composé (1).

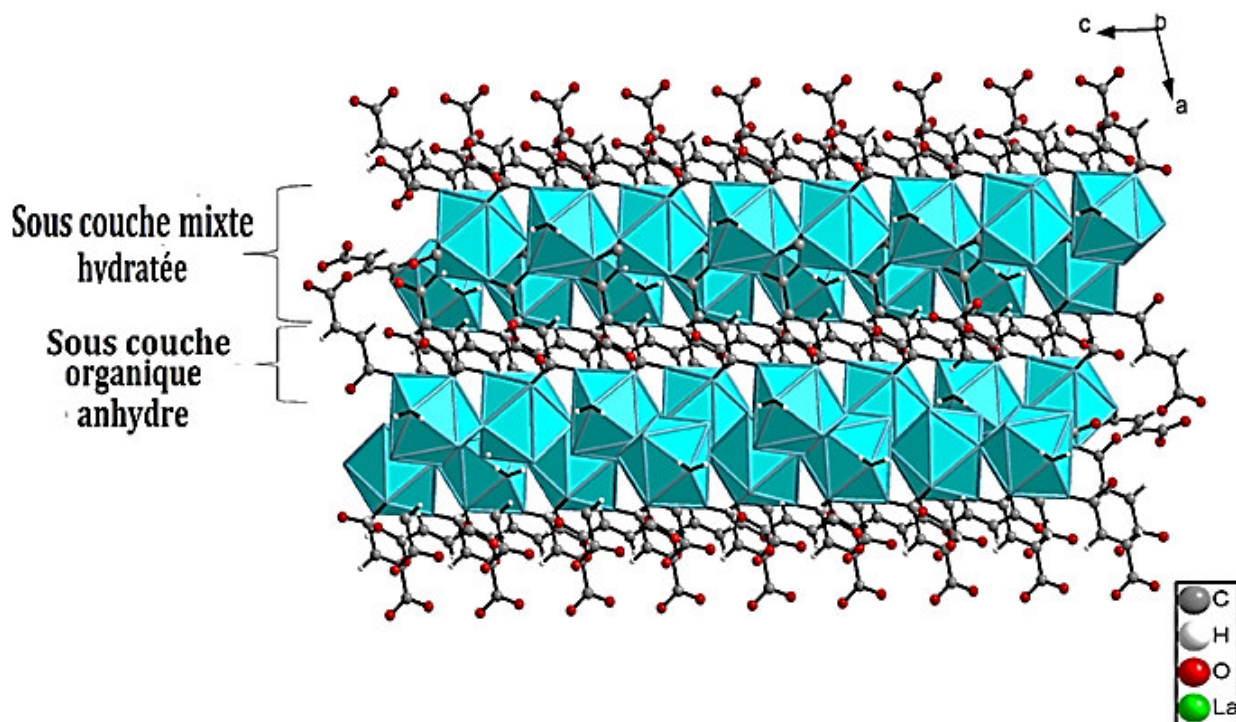
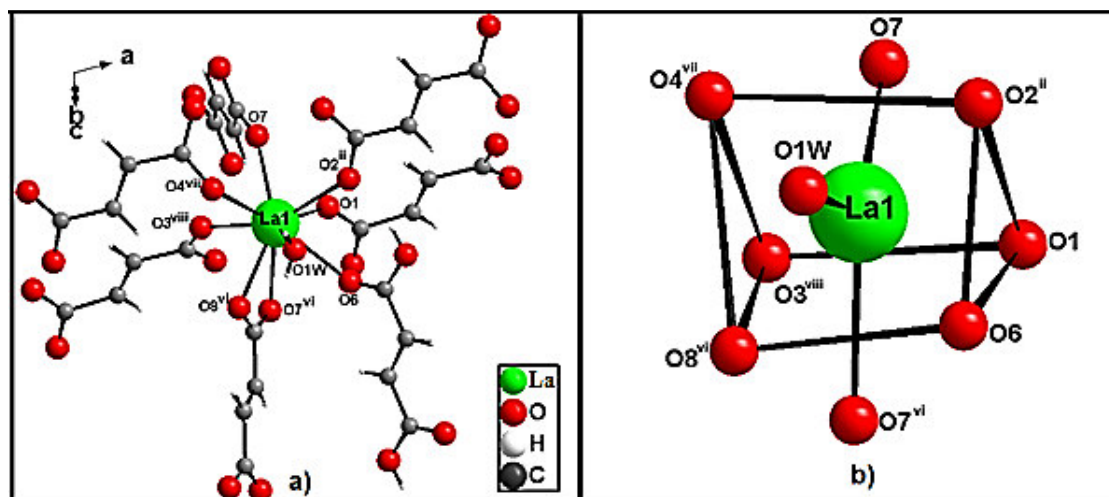


Figure III-9: Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$ .

#### III-2-4-2 Le polyèdre de coordination du lanthane

L'atome du lanthane est lié à sept atomes d'oxygène de six groupements fumarate (O1, O2<sup>ii</sup>, O3<sup>viii</sup>, O4<sup>vii</sup>, O7, O7<sup>vi</sup>, O8<sup>vi</sup>) et un atome d'oxygène de l'acide fumarique (O6) et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau de coordination (Figure III-10a). Le polyèdre de coordination peut être décrit comme un prism trigonal tricappé déformé (Figure III-10b). La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie  $D3h$ . Les deux oxygènes (O7, O7<sup>vi</sup>) et la molécule d'eau (O1W) occupent les trois positions cappées (Figure III-10b) et ils distants des faces latérales du prism respectivement de 1.99 Å, 1.65 Å et 1.46 Å. En effet, l'angle entre les deux faces triangulaires formées par les plans (O1, O6, O2<sup>ii</sup>) et (O3<sup>vii</sup>, O4<sup>vii</sup>, O8<sup>vi</sup>) et de 44.95°, et les angles entre ces faces et le plan formés par les trois atomes tricappés (O7, O7<sup>vi</sup>, O1W) sont de 1.77° et 9.43°, respectivement. Ce type de polyèdre de coordination est également observé pour les composés du lanthane avec les dicarboxylates [13-15]. Les distances La—O<sub>fum</sub> varient entre 2.4510(12) Å et 2.7696(12) Å, de distance La—O<sub>H2fum</sub> égale à 2.5962(12) Å et de distance La—O(W) égale à 2.6117(13) Å. Les valeurs des angles O—La—O varient de 62.92(4)° (O6—La1—O7) à 153.47(4)° (O3—La1—O2) (Tableaux 3 et 4; annexe A). Ces valeurs sont compatibles avec celles trouvées dans la littérature [13-15].



**Figure III-10:** (a) Environnement de l'atome de lanthane; (b) le polyèdre de coordination  $LaO_9$  dans la structure de  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$ . Code de symétrie: (ii)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (vi)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ ; (vii)  $-1+x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (viii)  $-1+x, y, z$ .

### III-2-4-3 Les ligands fumarates et dihydrogène fumarate

Dans la structure de  $[La_2(C_4H_2O_4)_3(C_4H_4O_4)(H_2O)_2]_n$ , Il y a deux groupements fumarates Fum1 Fum2 et un groupement dihydrogène fumarate  $H_2Fum$ . Les trois entités organiques représentent quasiment la même géométrie si on considère les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux 3 et 4; Annexe A). Les distances caractéristiques de ces groupements, sont en bon accord avec les valeurs communément admises dans la littérature [158, 161, 319].

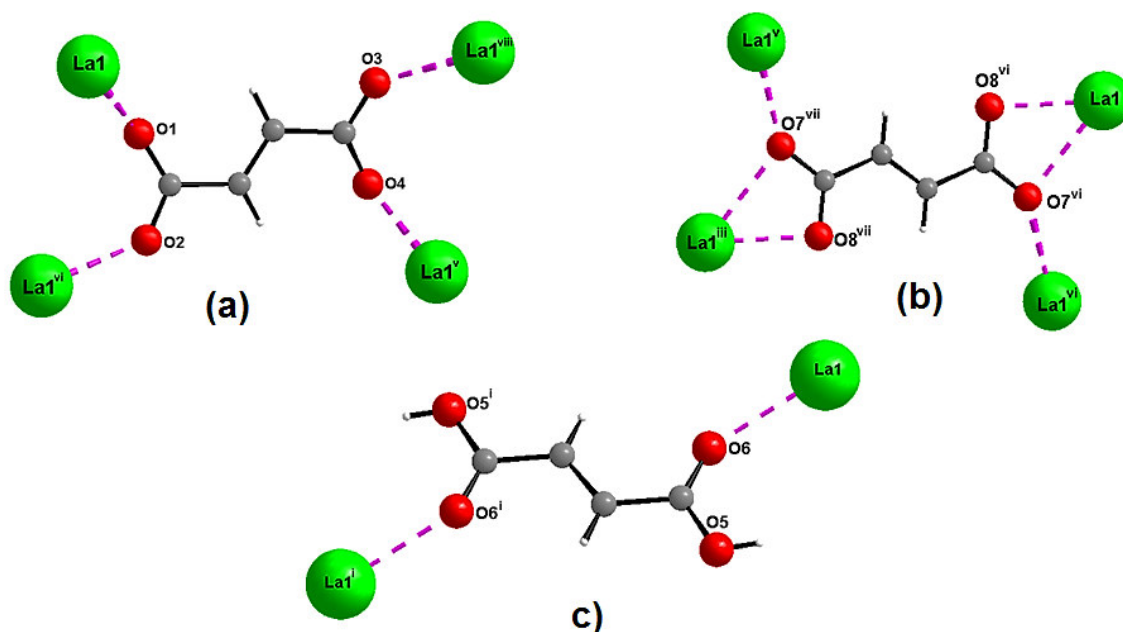
Le groupement Fum1 est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) (Tableau 3; Annexe A). Les quatre liaisons C–O sont intermédiaires et varient de 1.255(2) à 1.276(2) Å, alors que pour les liaisons C–C on retrouve la plus courte : C2–C3 (1.332(2) Å) tandis que les deux autres : C1–C2 et C3–C4 sont les plus longs, égales à 1.497(2) Å et 1.512(2) Å respectivement (Tableau 3; Annexe A). Cependant, dans les ligands Fum1, chacune des quatre atomes d'oxygène O1, O2, O3 et O4 sont appartient au polyèdre  $LaO_9$ . En mode de coordination, le ligand Fum1 est  $\mu_4$ -tetramonodentate (Figure III-11a).

Pour le deuxième groupement fumarate Fum2, un centre d'inversion est passé au milieu de la liaison C8–C8<sup>iii</sup>, avec des distances C–O varient entre 1.263(2) Å et 1.2755(19) Å, C7–C8 = 1.492(2) Å et C8–C8<sup>iii</sup> égale à 1.331(3). Tous les atomes d'oxygène de ce ligand

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

sont rapportés au polyèdre LaO<sub>9</sub>. En mode de coordination, le ligand Fum<sub>2</sub> est  $\mu_2$ - bidentate chélate-pontant (Figure III-11b).

La molécule de H<sub>2</sub>Fum est constitué de quatre atomes de carbone (C<sup>5</sup>, C<sup>6</sup>, C<sup>6<sup>i</sup></sup>, C<sup>5<sup>i</sup></sup>) et de quatre atomes d'oxygène (O<sup>5</sup>, O<sup>6</sup>, O<sup>6<sup>i</sup></sup>, O<sup>5<sup>i</sup></sup>) (tableau 3 Annexe A) ainsi liés par un centre d'inversion passe au centre de la liaison C<sup>6</sup>–C<sup>6<sup>i</sup></sup>. La fonction hydroxy dans cette entité est en O<sup>5</sup> et, de ce fait, la liaison C<sup>5</sup>–O<sup>5</sup> est la plus longue des (1.312(2) Å) (Tableau 3; Annexe A). On retrouve la plus courte : C<sup>5</sup>–O<sup>6</sup> = 1.225(2) Å. Dans la chaîne carbonyle on distingue deux liaisons semblables: C<sup>5</sup>–C<sup>6</sup> = 1.491 (2) Å et C<sup>6</sup>–C<sup>6<sup>i</sup></sup> = 1.497 (2) Å. Cependant, l'acide H<sub>2</sub>Fum a deux atomes d'oxygène O<sup>5</sup> non lié au centre métallique. En mode de coordination, l'acide fumarique est  $\mu_2$ - bimonodentate (Figure III-11c).



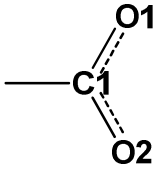
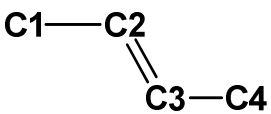
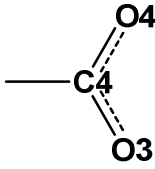
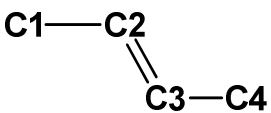
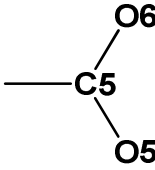
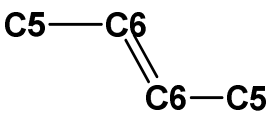
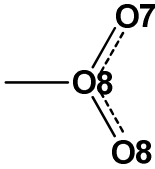
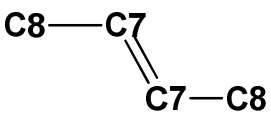
**Figure III-11:** Modes de coordination des fonctions carboxylates et carboxyliques dans le composé (I).

D'autre part, si on considère les angles dièdres entre les plans du squelette carbonique et les plans des groupements COO (carboxylique et carboxylate), les trois entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau III-3).



### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

**Tableau III-3:** Angles dièdre ( $^{\circ}$ ) entre les différents groupements dans les entités organiques.

Plan 1	Plan2	Angle ( $^{\circ}$ )
		34.76( 0.04)
		61.11( 0.07)
		42.47
		41.29

#### III-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau

La cohésion dans le cristal est assurée via des liaisons hydrogène intermoléculaires de type O-H...O, elles sont observés entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands fumarates d'une part et les ligands fumarates et l'acide fumarique d'autre part, l'ensemble forment un réseau tridimensionnel (Figure III-12).

On a trois liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de  $154^{\circ}$  et  $167^{\circ}$  et des distances donneur-accepteur variant entre 2.655 Å 2.8913 Å. L'une de ces trois liaisons est observée entre l'atome donneur O5 du groupement carboxylique de l'acide fumarique et l'atome accepteur O2<sup>ii</sup> de l'anion fumarate, c'est la liaison la plus forte avec une distance donneur-accepteur de 2.655 (2) Å. Les deux autres sont observées entre l'atome donneur O1W de la molécule d'eau et les deux atomes accepteurs O8<sup>ix</sup> et O4<sup>x</sup> des groupements carboxylates des ligands fumarates. Elles sont faibles avec une distance donneur-accepteur de 2.7995 (19) Å et 2.8913 (18) respectivement [320]. On note l'absence de ce type de liaison entre l'atome O1W et les atomes O5 et O6 de l'acide fumarique.

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

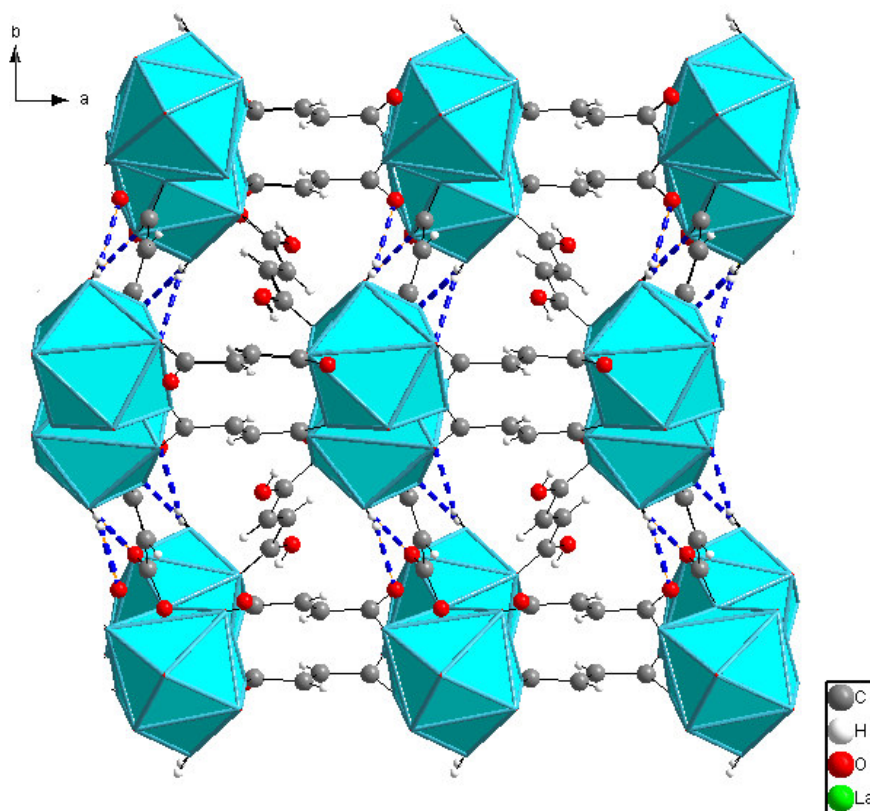
Une seule molécule d'eau est présentée dans cette structure O1W est liée à l'atome du métal La1<sup>+3</sup>. Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène vers les oxygène O8<sup>ix</sup> et O4<sup>x</sup> des groupements fumarates (Tableau III-4).

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe sont résumées dans le tableau III-5.

**Tableau III-4:** Les liaisons hydrogène dans le composé (I).

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1W—H1W...O8 <sup>ix</sup>	0.80 (3)	2.06 (3)	2.7995 (19)	154 (3)
O1W—H2W...O4 <sup>x</sup>	0.75 (3)	2.17 (3)	2.8913 (18)	163 (3)
O5—H5...O2 <sup>ii</sup>	0.82	1.85	2.655 (2)	167

**Codes de Symétrie:** (ii)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (ix)  $-x+1, y+1/2, -z-1/2$ ; (x)  $-x+2, y+1/2, -z+1/2$ .



**Figure III-12 :** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (I).

a) **Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (1)**

Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [300] de la structure a été réalisé à l'aide du programme Mercury [281] qui permet l'obtention des graphes quantitatif et qualitatif. Ainsi le graphe de modèle des liaisons hydrogène dans cette structure donne trois modèles de motifs C, S et R. Quelques exemples sont illustrés dans les figures III-13 -14 respectivement.

Les trois liaisons hydrogène de ce composé se combinent deux à deux pour former le graphe binaire dont les motifs sont de type R et C avec des degrés variés. Le graphe basique est  $S_1^1(6)$  et le graphe complexe est  $C_2^2(44)$ .

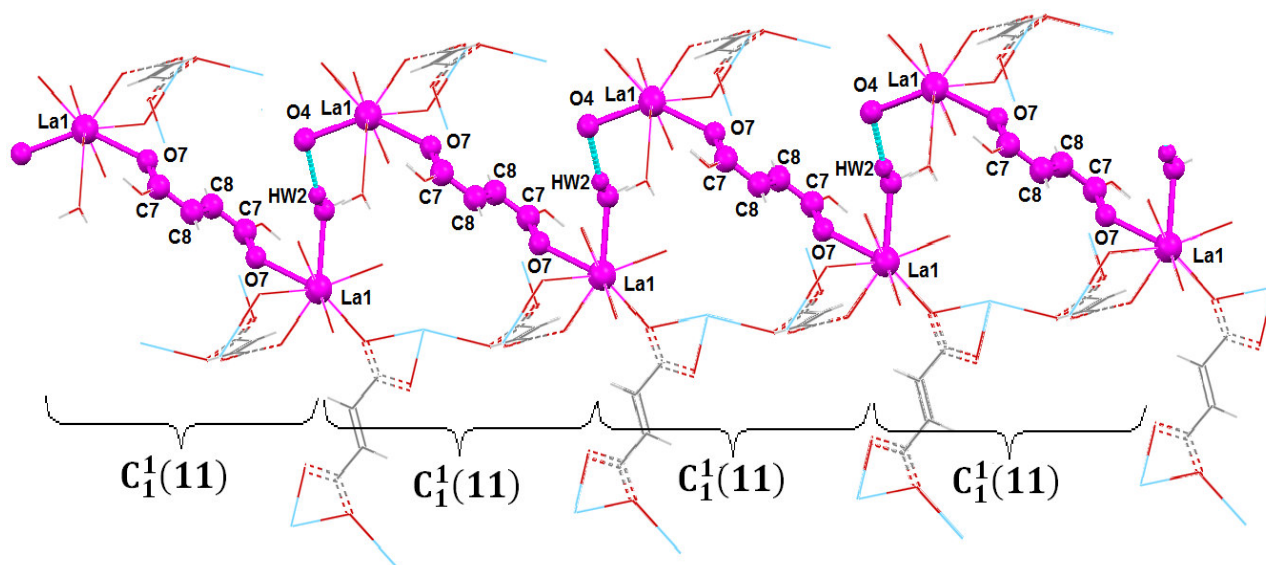


Figure III-13: Les chaînes  $C_2^2(11)$  dans le composé (1).

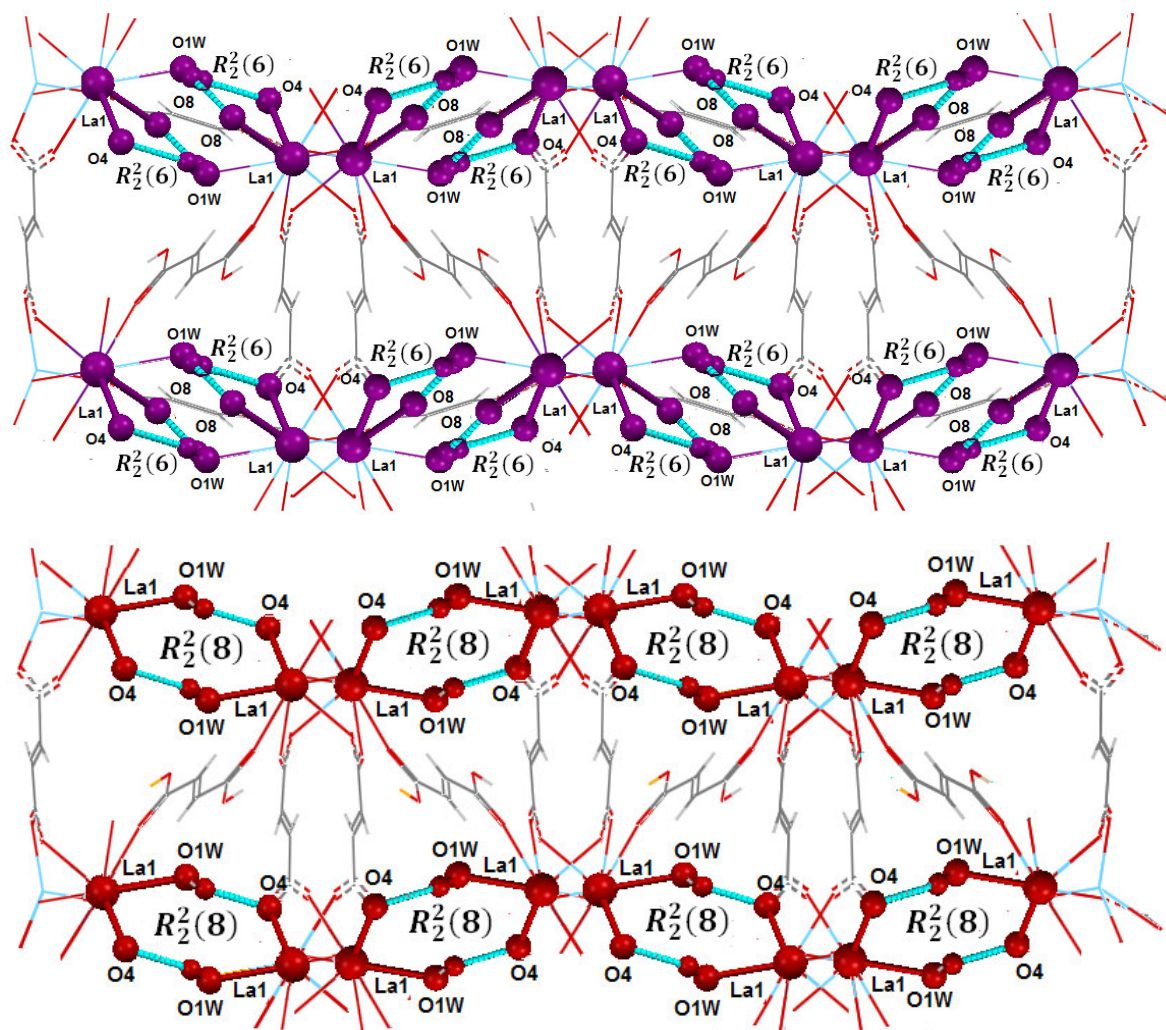
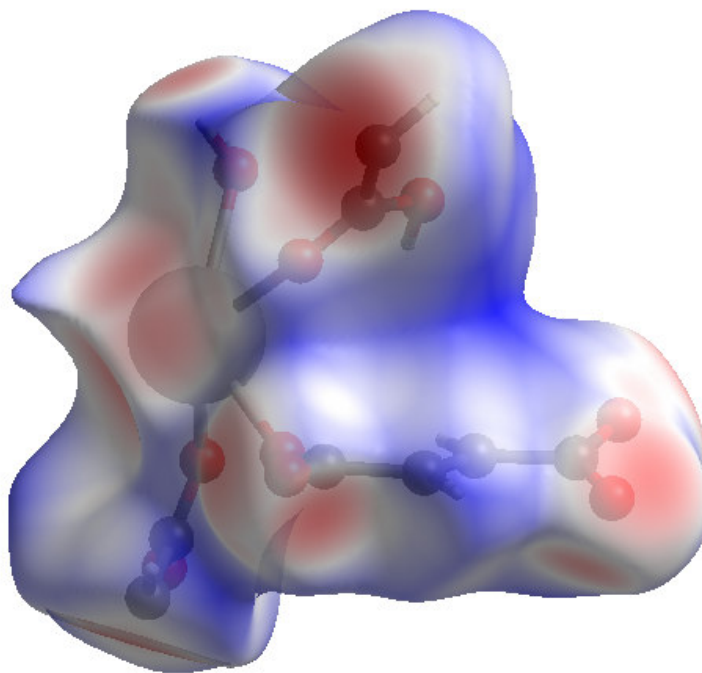


Figure III-14 : Modèles de motifs de type  $R$  du graphe des liaisons hydrogène dans la structure (1).

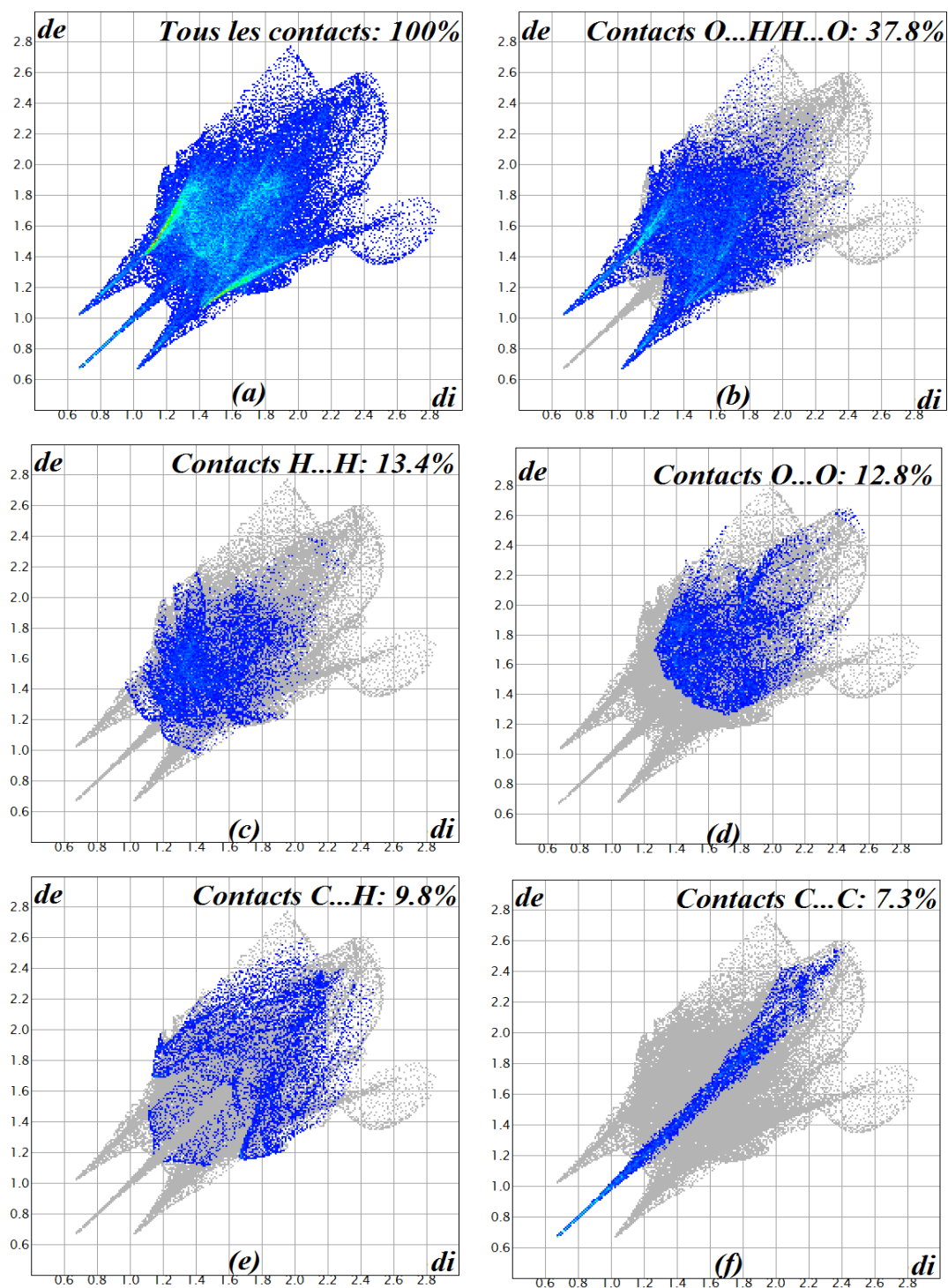
### b) Analyse de surface Hirshfeld

La représentation de la surface Hirshfeld de l'unité asymétrique du composé (1) permet de mettre en évidence les liaisons hydrogène et les interactions intermoléculaires dans la structure cristalline [306, 321]. La surface Hirshfeld en modes  $d_{\text{norm}}$  générée à l'aide du programme CrystalExplorer [308] est illustrée dans la figure III-15. Les tâches rouges correspondent aux contacts rapprochés  $O\dots H/H\dots O$  qui sont dus aux liaisons hydrogène  $O-H\dots O$ . Les zones blanches marquent les endroits où la distance séparant les atomes voisins avoisine la somme des rayons de van der Waals des atomes considérés, elles indiquent des interactions de type  $H\dots H$ . Les zones bleutées illustrent les domaines où les atomes voisins sont trop éloignés pour interagir entre eux.



**Figure III-15:** Surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  du composé (I).

Les empreintes digitales 2D de la surface Hirshfeld de la structure étudiée permettent de mettre en évidence les atomes participant à des contacts rapprochés [322-323]. La figure III-16a illustre l'empreinte 2D de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld. Le graphique exposé dans la figure III-16b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface Hirshfeld et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite avec  $d_e + d_i = 2\text{Å}$ . Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène O—H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (37,8%). Le graphique représenté dans la figure III-16c illustre l'empreinte 2D des points ( $d_i$ ,  $d_e$ ) associés aux atomes d'hydrogène. Ces contacts H...H représentent 13,4% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l'empreinte digitale 2D montre aussi d'autres contacts: O...O (12,8%, Figure III-16d), C...H (9,8 %, Figure III-16e) et C...C (7,3% Figure III-16f).



**Figure III-16:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (1): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d) C...H (e) et C...C (f).

## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

### III-2-4-5 L'analyse topologique

La simplification du réseau est un outil permettant une comparaison aisée de la structure avec les systèmes de type  $A_xB_y$  plus simple et représente une base commune pour comparer les topologies des polymères de coordinations, une même topologie pouvant laisser apparaître des structures très différentes chimiquement. L'étude de la topologie des polymères de coordination et des MOF tout particulièrement, dont les bases ont été établies par A. F. Wells [324] tend à établir de façon rationnelle les liens entre les propriétés de tels complexes et les réseaux qu'ils forment. Pour ce faire, il y a depuis deux dizaines d'années un effort de référencement de la topologie des polymères de coordination connus ayant permis d'en énumérer un grand nombre, de définir des topologies « par défaut » pour un certain nombre de structures [325] et a établi les bases de la discipline visant à préparer des matériaux de géométries ciblées, nommée *reticular chemistry*. L'attribution mathématique de la topologie d'un réseau 3D peut se faire à l'aide de logiciel TOPOS [309], ce dernier permettant de retrouver d'autres structures à la même topologie à l'aide de bases de données intégrant notamment celles du « Reticular Chemistry Structure Resource ».

Le polymère de coordination formé par  $[La_2(fum)_3(H_2fum)(H_2O)_2]_n$  montre que chaque ligand fum relie quatre unités La (III) adjacentes, tandis que chaque atome La relie sept ligands fum. Sur la base de cette simplification, la structure de **(1)** peut être décrite comme un réseau à quatre nœuds (2,4,4,7) avec le point symbole pour ce réseau est:  $(4^2.6^3.8)(4^4.6^2_2(4^8.6^9.8^4)_2(6)$  (Figure III- 17).

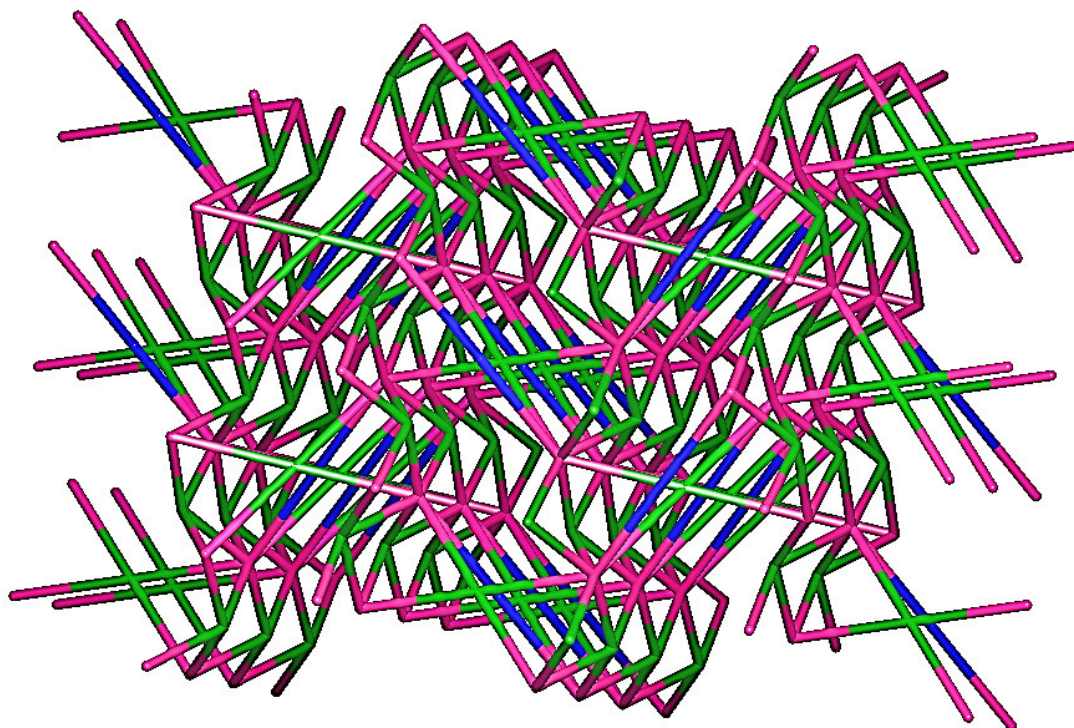


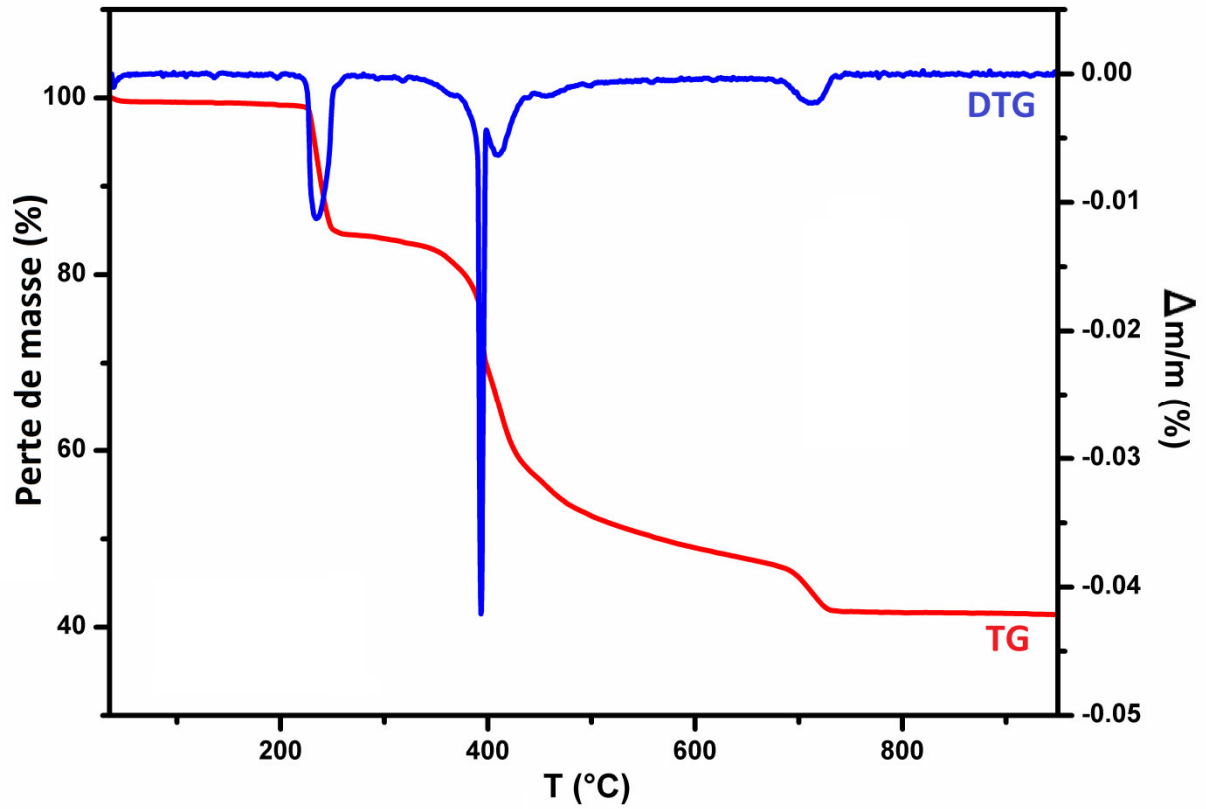
Figure III- 17: Simplification de la structure  $[La_2(fum)_3(H_2fum)(H_2O)_2]_n$ .

### III-2-5 Analyse thermique de composé (1)

Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans la décomposition du composé (1), une mesure par analyse thermique thermogravimétrique est réalisée (Figure III-18).

La décomposition du matériau (1) peut être décrite en quatre étapes. Le précurseur est stable jusqu'à une température d'environ 200 °C, à laquelle on peut noter le début d'une perte de masse visible sur la courbe thermogravimétrique. La perte de masse entre 220 °C et 250 °C, égale à 12.94 %, est en accord avec le départ de deux molécules d'eau [326] et la décomposition du ligand (perte de masse calculée, 13.46 %). La deuxième perte de masse de 38.28%, se produisant en deux étapes entre 331 et 692 °C, correspond à la décomposition du ligand fumarate [327], et la formation de carbonate de lanthane  $La_2(CO_3)_3$  avec une perte de masse calculée 40.71%. La décomposition du carbonate de lanthane se déroule entre 692 et 734 °C, conduit à la formation d'oxyde de lanthane  $La_2O_3$  [328] (perte de masse calculée 17.093%).





**Figure III-18 :** Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) issue de la décomposition thermique de composé (I) sous flux d'air (vitesse de chauffage 10°C/min).

### III-3 Synthèse et caractérisation du polymère $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$ (2)

#### III-3-1 Préparation de $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$ (2)

Le polymère (2) a été synthétisé de manière classique (par voie aqueuse) par dissolution d'une quantité de l'acide fumarique dans l'eau bidistillée, à laquelle de  $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  est ajouté (dans un rapport stœchiométrique de 3:1). Le pH du mélange a été ajusté jusqu'à pH=5-6 par une solution de KOH de 2M en maintenant l'agitation pendant une heure. De très beaux cristaux transparents (incolores) ont été obtenus par évaporation lente de quelques semaines à la température ambiante; ces derniers ont été isolés sous un microscope optique en vue d'une analyse ultérieure aux rayons X.

#### III-3-2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du composé (2) présente des bandes entre  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  correspondants aux molécules d'eau présentes dans la structure [68]. Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre  $1346$  et  $1408\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation symétrique et entre  $1581$  et  $1672\text{ cm}^{-1}$  pour l'élongation asymétrique. La différence entre la vibration d'élongation asymétriques et la vibration d'élongation symétriques du groupe OCO montre la présence de deux modes de coordination monodentate et chélate pontant [312] (Tableau III-5). Le pic à  $454\text{ cm}^{-1}$  signifie la vibration de la liaison La-O [311] (Figure III-19).

**Tableau III-5:** Modes de coordination du complexe  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$ .

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1408	1672	265	264	Bidentate asymétrique
1346	1581	228	235	monodentate

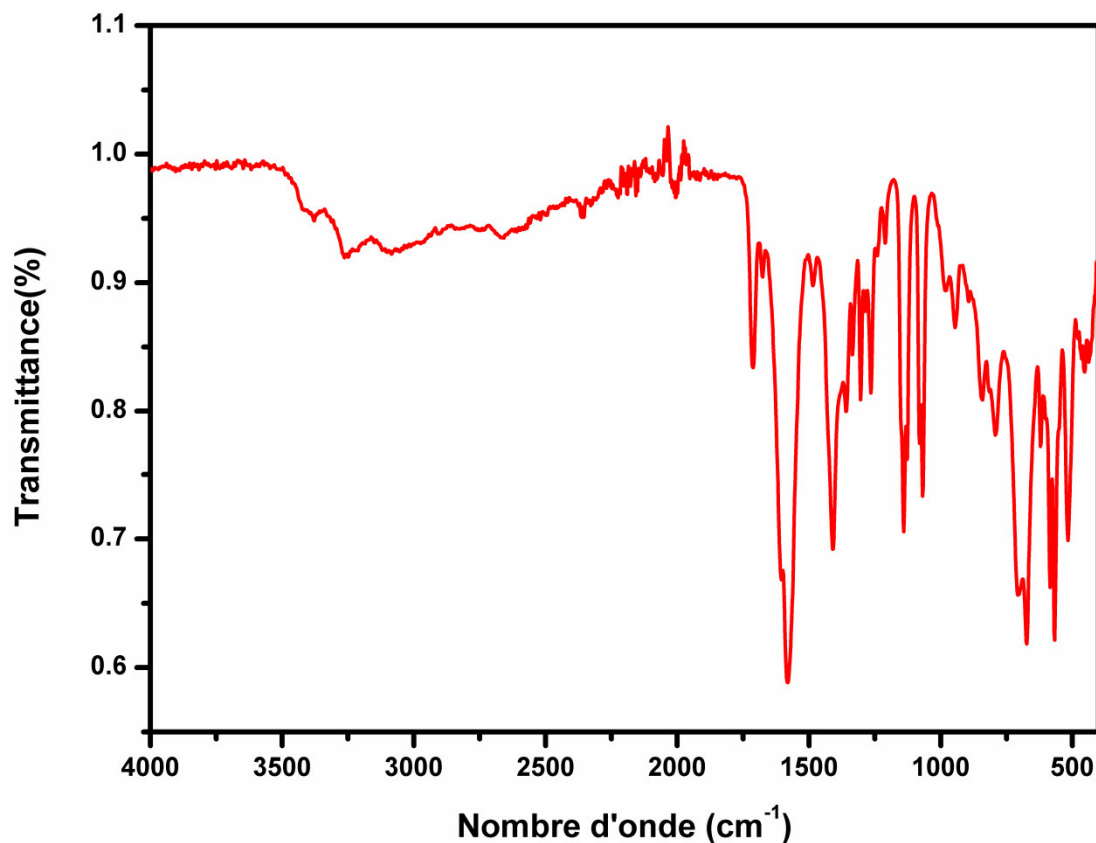


Figure III-19: Spectre IR du Composé (2).

### III-3-3 Résolution et affinement de la structure de $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4]8H_2O]_n$

La structure de  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$  a été déterminée sur la base de 25270 réflexions, parmi lesquelles 5555 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $3 \leq \theta \leq 36^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $13 \geq h \geq -13$ ,  $26 \geq k \geq -28$ ,  $15 \geq l \geq -15$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau III-6.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide de la chaîne de logiciels, WINGX [315]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR-2002 [316]; son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [317].

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

**Tableau III-6:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement de complexe (2).

Données cristallographiques :			
Formule chimique	$[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4].8H_2O]_n$	Température (K)	150
Système cristallin	monoclinique	Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	904.44
a (Å)	8.4392 (3)	Z	4
b (Å)	17.1810 (7)	Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	2.32
c (Å)	9.6494 (5)	Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.12 x0.11x0.08
$\beta$ (°)	112.114 (2)	Forme et couleur	Prismatique, transparent.
V (Å <sup>3</sup> )	1296.18 (11)		
Acquisition des données			
Diffractomètre	Bruker APEX II	Réflexions enregistrées	$13 \geq h \geq -13$ $26 \geq k \geq -28$ $15 \geq l \geq -15$
Réflexions mesurées	25270		
réflexions indépendantes	6106		
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	5555		
R <sub>int</sub>	0.0228		
Domaine de $\theta$ (°)	36°- 3°		
Affinement de la structure :			
Nombre de paramètres	186	( $\Delta/\sigma$ )max	0.003
R1 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.020	$\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1.304
wR2 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.043	$\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-1.627
GoF	1.074		

Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à 0.82 Å et 0.93 Å respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$  ou  $1.5U_{eq}(C, O)$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe B).

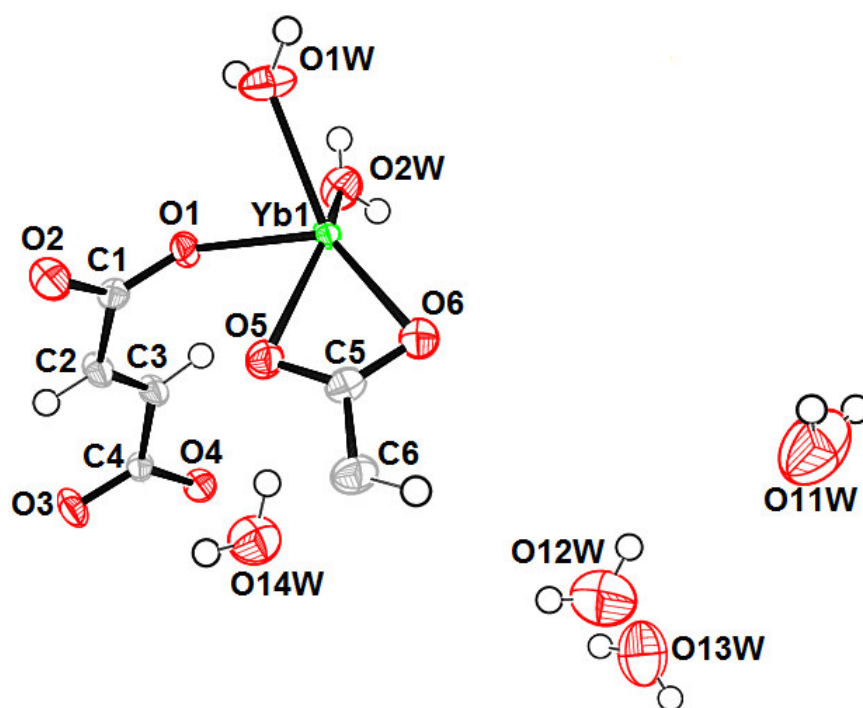
## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [311], Diamond [318] et Mercury [281].

### III-3-4 Description de la structure

#### III-3-4-1 L'unité asymétrique

L'unité asymétrique de  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$  se compose d'un seul atome d'ytterbium, un et demi ligands fumarate ( $L^{-2}$ ), deux molécules d'eau de coordination et quatre molécules d'eau de solvation. La figure III-20 montre le système d'interconnexion des entités  $YbO_8$ , ligands fumarates et les molécules d'eau.



**Figure III-20:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La maille élémentaire contient quatre unités asymétriques qui en s'empilant suivant ses trois directions conduisent à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires.

La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{c}$  (Figure III-21). Ces chaînes sont connectées par le ligand fumarate via le mode de coordination bis monodentate, comme l'indique la figure III-22, génère une couche bidimensionnelle parallèle au plan (110), et une structure tridimensionnelle suivant l'axe  $\vec{b}$ . Le

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

développement de ces feuillets suivant l'axe  $\vec{c}$  assuré la tridimensionnalité de la structure (Figure III-23).

La distance entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 4.831 Å avec un angle Yb—Yb—Yb de 174.105°. Par ailleurs, la distance inter-chaîne la plus courte est de 7.994 Å, 8.439 Å respectivement, et la plus longue est de 10.149 Å, 11.190 Å respectivement (Figure III-24).

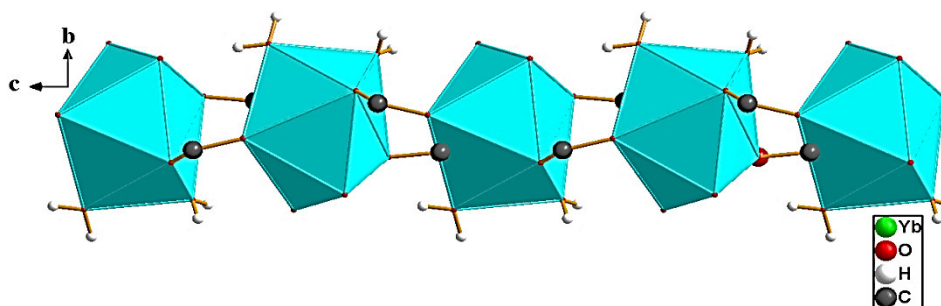


Figure III-21 : les chaînes unidimensionnelles le long de l'axe  $\vec{c}$  dans le composé (2).

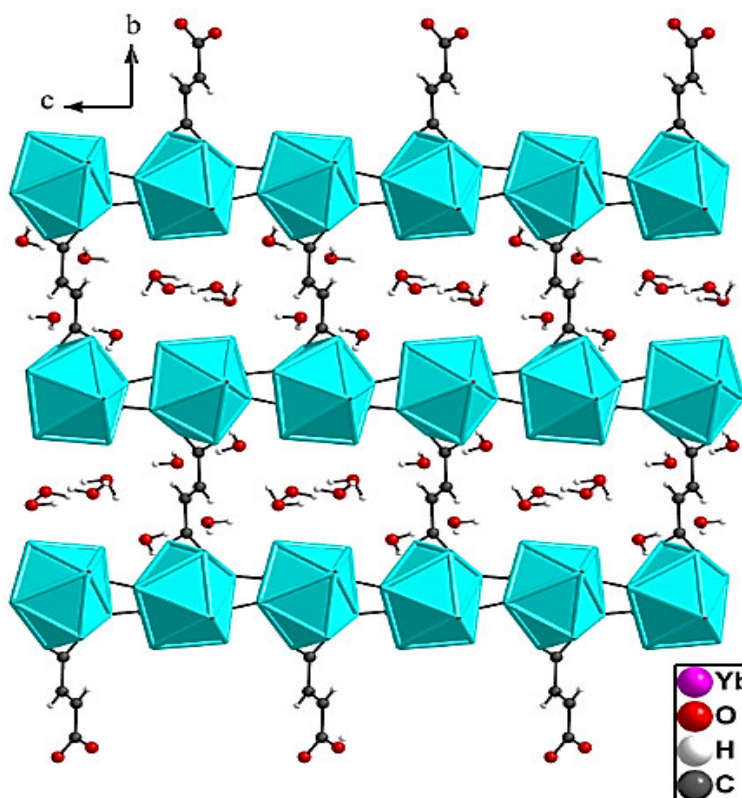


Figure III-22: Projection de la structure du composé (2) dans le plan (bc).

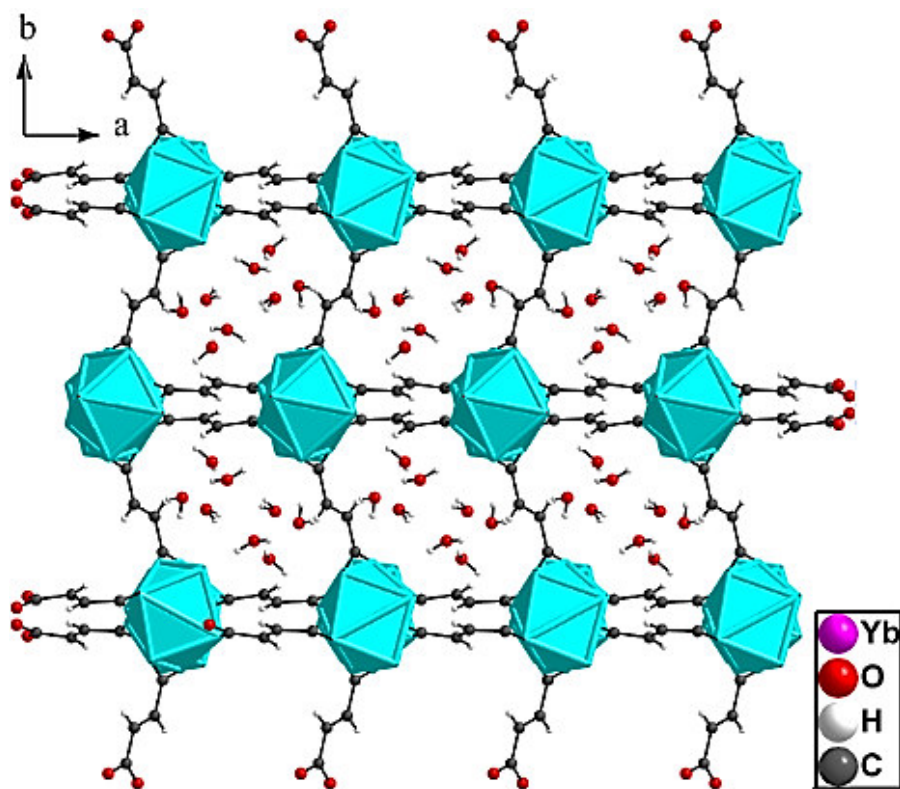


Figure III-23: Projection de la structure dans le plan (ab).

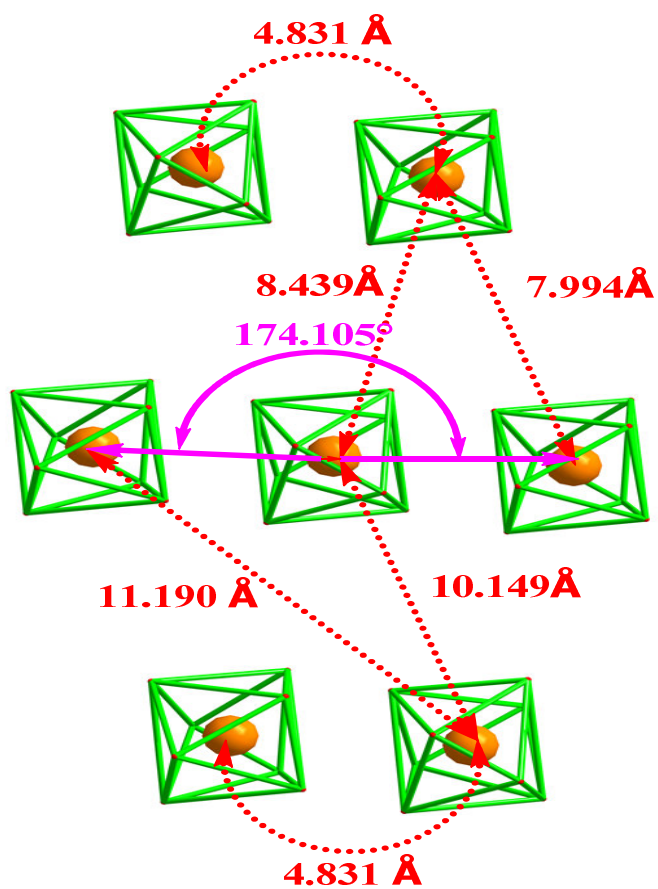
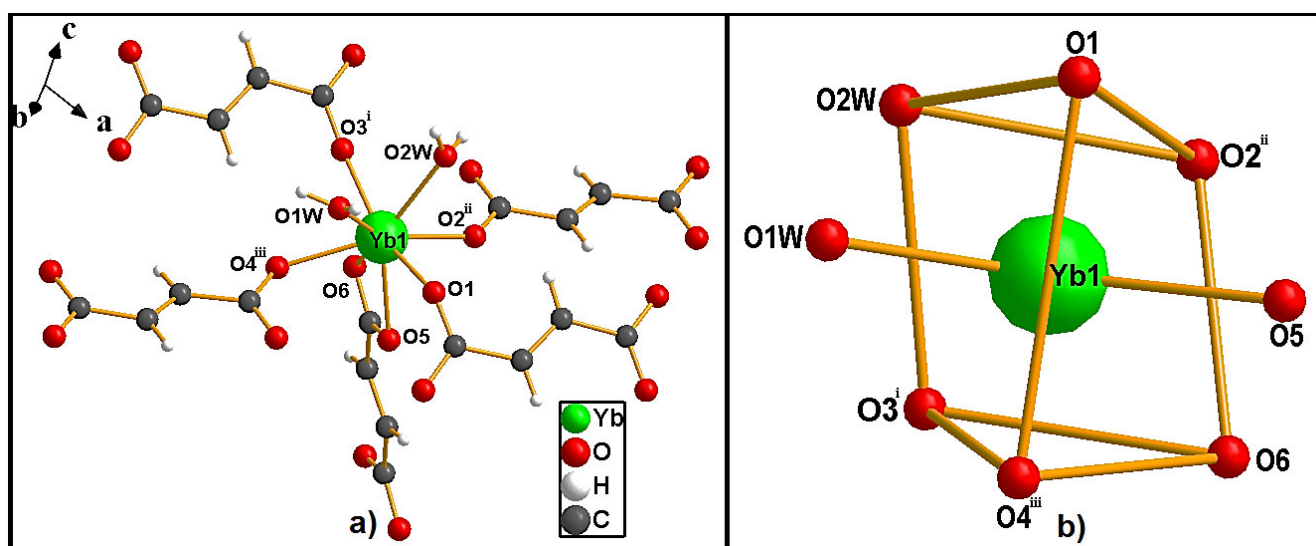


Figure III-24: les distances Yb-Yb et les angles Yb-Yb-Yb dans la structure (2).

### III-3-4-2 Le polyèdre de coordination d'ytterbium

L'atome d'ytterbium est lié à six atomes d'oxygène de cinq groupements fumarate (O1, O2, O3, O4, O5, O6) et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau de coordination (O1W, O2W) (Figure III-25a). La géométrie du polyèdre de coordination est celle d'un prisme trigonal bicapé légèrement déformé. Les deux faces triangulaires sont formées par les atomes [O1, O2, O1W et O3, O4, O6 respectivement]. Deux faces rectangulaires sont capées par les deux atomes d'oxygène O5 et O2W (Figure III-25b). Les distances Yb—O<sub>fum</sub> varient entre 2.1943 (13) Å et 2.4456 (15) Å et de distance Yb—O(W) égale à 2.2239 (12) Å pour Yb1—O1W et de 2.4044 (15) Å pour Yb1—O2W. Les valeurs des angles O—Yb—O varient de 54.25 (5) ° (O5—Yb1—O6) à 152.44(6)° (O3<sup>i</sup>—Yb1—O1) (Tableau 3 et 4; annexe B).



**Figure III-25:** (a) Environnement de l'atome d'ytterbium; (b) le polyèdre de coordination  $YbO_8$  dans la structure de  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4]8H_2O]_n$ .

### III-3-4-3 Les ligands fumarates

Dans la structure de  $[[Yb_2(C_4H_2O_4)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$ , Il y a deux groupements fumarates Fum1 et Fum2. Les deux entités organiques représentent presque la même géométrie si on examine les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux 3 et 4; Annexe B).

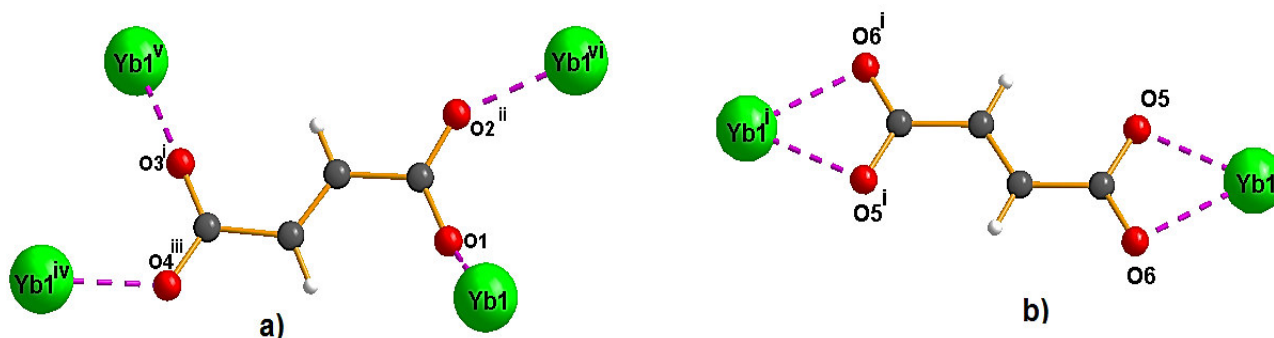
Le groupement Fum1 est constitué de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4) (Tableau 3; Annexe B). Les quatre liaisons C—O sont intermédiaires et varient de 1.2476(30) à 1.2624(27) Å, alors que pour les liaisons C—C



### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

on retrouve la plus courte : C2=C3 1.3228(27) Å) tandis que les deux autres : C1–C2 et C3–C4 sont les plus longs, égales à 1.4909(27) Å et 1.4910(27) Å respectivement (Tableau 3; Annexe B). Cependant, dans les ligands Fum1, chacune des quatre atomes d'oxygène O1, O2, O3 et O4 sont appartient au polyèdre YbO8. En mode de coordination, le ligand Fum1 est  $\mu$ 4-tetra monodentate (Figure III-26a).

Pour le deuxième groupement fumarate Fum2, un centre d'inversion est passé au milieu de la liaison C6=C6<sup>i</sup>, avec des distances C-O varient entre 1.2766(28) Å et 1.2578(30) Å, C5-C6 =1.4855(25) Å et C6=C6<sup>i</sup> égale à 1.3175(37). Tous les atomes d'oxygène de ce ligand sont remis au polyèdre YbO8. En mode de coordination, le ligand Fum2 est  $\mu$ 2-bidentate chélate (Figure III-26b).

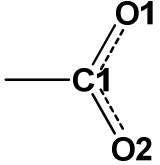
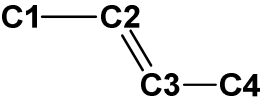
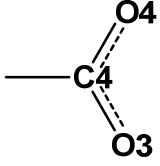
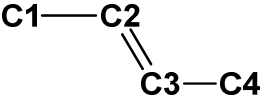
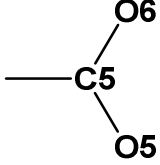
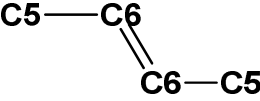


**Figure III-26:** Modes de coordination des fonctions carboxylates et carboxyliques dans le composé (2).

D'autre part, si on examine les angles dièdres entre les plans de la chaîne carbonique et les plans des groupements carboxylate, les deux entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau III-7).

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

**Tableau III-7:** Angles dièdre (°) entre les différents groupements dans les entités organiques.

Plan 1	Plan2	Angle (°)
		51.24( 0.10)
		87.51( 0.24)
		34.08

#### III-3-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau

La projection de la structure (Figure III-27) montre la complexité du réseau de liaison hydrogène qui assure la cohésion de cet édifice cristallin. Comme le montre le tableau III-9, ces liaisons sont de type O-H...O et C-H...O intra et intermoléculaires.

Ces liaisons hydrogène sont des liaisons faibles [320]. Elles sont observées entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands fumarates d'une part et les autres molécules d'eau d'autre part, l'ensemble forment un réseau tridimensionnel (Figure III-27).

La majorité des liaisons hydrogène rencontrées dans cette structure sont de type O-H...O avec des angles de 104° et 179° et des distances donneur-accepteur variant entre 2.7959Å et 3.1553Å. Il y'a 13 liaisons en tout et qui sont soit intra ou intermoléculaires. Ces liaisons sont établies entre les molécules d'eau et d'une part les atomes d'oxygène des groupements carboxylates de ligands fumarates et d'autre part le reste des molécules d'eau dans cette structure. Ainsi quatre liaisons O-H...O sont observées pour chacune des deux entités organiques via les atomes accepteurs O1, O4 et O5. On note l'absence de ce type de liaison entre l'atome O2 de ligand fumarate et les autres différentes entités présentes dans cette structure.

### Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

La seule liaison restante de type C-H...O sont des liaisons intramoléculaires, elle est ainsi faible avec un angle et une distance donneur-accepteur égale à  $168^\circ$  et  $3.399$  (2) Å respectivement.

Les molécules d'eau dans la structure (2) jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural, d'une part comme ligand pour le cation métallique et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec les entités organiques. Il est auparavant nécessaire de rappeler que le terme de liaison hydrogène est donné à un système de deux liaisons, une liaison donneuse O-H et une liaison accepteuse H...O, pour lequel la liaison donneuse est plus courte que la liaison accepteuse [320].

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal  $Yb1^{+3}$ . Elle est seulement une donneuse de liaisons hydrogène vers les oxygènes des molécules d'eau O12W et O14W (Tableau III-8).
- **O2W** est liée à l'atome du métal  $Yb1^{+3}$ . Elle est donneuse de liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau O11W et, d'autre part, vers l'oxygène O5 d'un groupement fumarate et accepteuse d'une liaison hydrogène de l'atome O12W (Tableau III-8).
- **O11W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation  $Yb1^{+3}$ . Elle ne donne ou accepte au qu'une liaison hydrogène (Tableau III-8).
- **O12W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation  $Yb1^{+3}$ . Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène de deux molécules d'eau O2W et O11W et accepteuse d'une seule liaison hydrogène, de la molécule d'eau O1W (Tableau III-8).
- **O13W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation  $Yb1^{+3}$ . Elle est accepteuse d'une seule liaison hydrogène d'une molécule d'eau, et est donneuse de trois liaisons hydrogène d'une part, vers l'oxygène d'une molécule d'eau O12W et, d'autre part, vers les oxygènes O4 et O5 des groupements fumarates (Tableau III-8).
- **O14W** est considérée comme étant libre puisqu'elle ne participe pas à l'environnement du cation  $Yb1^{+3}$ . Elle forme des liaisons hydrogène avec deux molécules d'eau et de deux oxygène des groupements fumarates (Tableau III-8).

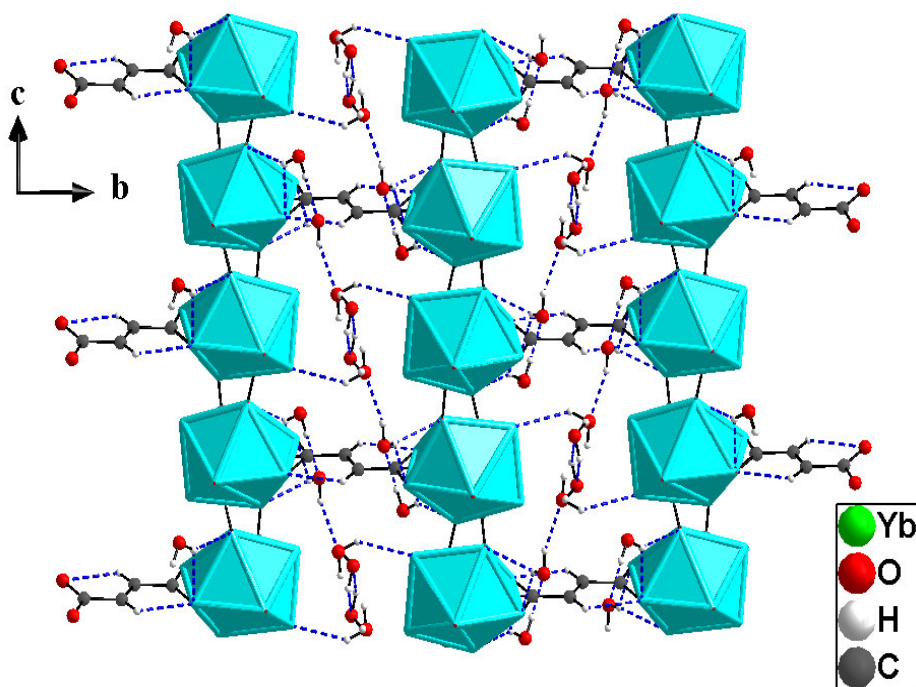
## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe sont résumées dans le tableau III-8.

**Tableau III-8:** Les liaisons hydrogène dans le composé (2)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O1W—H1A...O14W <sup>i</sup>	0.88	1.93	2.797 (2)	166
O1W—H1B...O12W <sup>vii</sup>	0.64	2.45	3.034 (3)	154
O2W—H2A...O11W <sup>ii</sup>	0.81	2.11	2.883 (3)	160
O2W—H2B...O5 <sup>iii</sup>	0.75	2.02	2.756 (2)	166
O12W—H12A...O2W <sup>iii</sup>	0.86	1.97	2.824 (3)	171
O12W—H12B...O11W <sup>iv</sup>	0.85	2.18	3.003 (4)	163
O13W—H13B...O6 <sup>v</sup>	0.83	2.57	3.140 (3)	127
O13W—H13B...O4 <sup>iii</sup>	0.83	2.25	3.049 (3)	162
O14W—H14A...O13W <sup>vi</sup>	0.85	2.00	2.843 (3)	172
O14W—H14B...O5	0.86	2.63	3.248 (2)	130
O14W—H14B...O2 <sup>iii</sup>	0.86	2.35	3.146 (3)	154
C2—H2...O4 <sup>ii</sup>	0.93	2.48	3.399 (2)	168

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



**Figure III-27:** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (2).

a) **Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (2)**

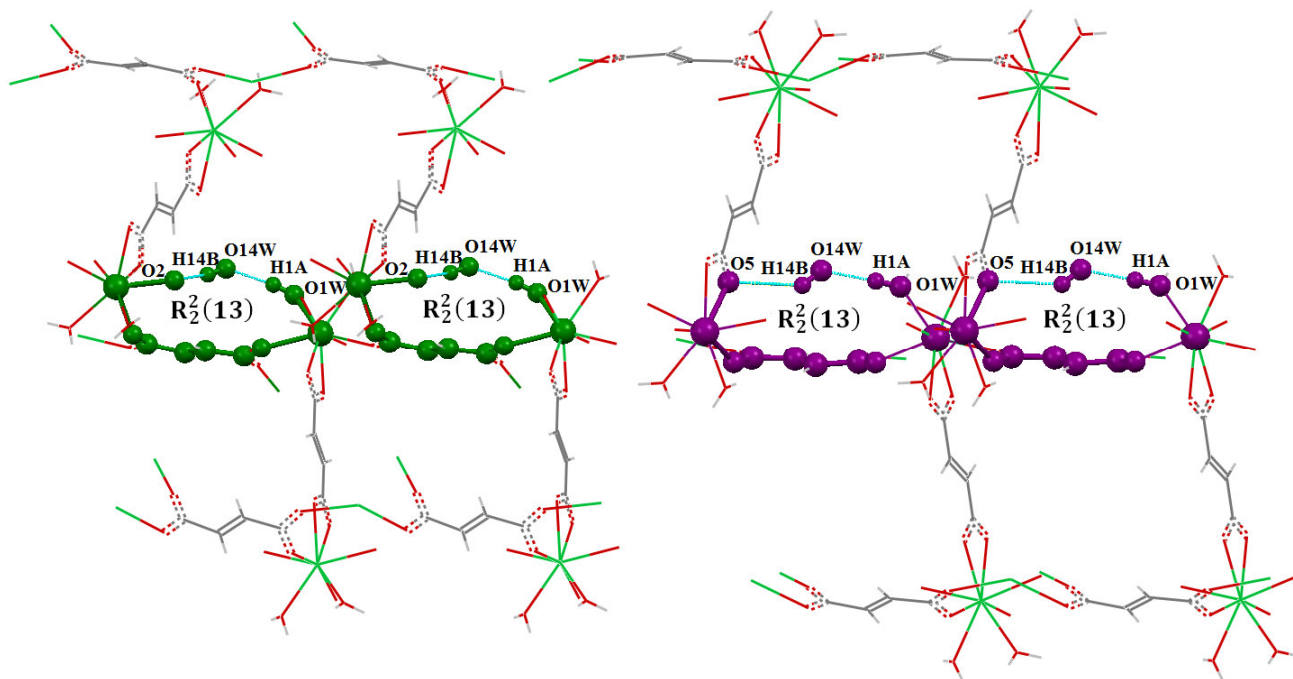
Le graphe de modèle des liaisons hydrogène [300] de la présente structure a été réalisé à l'aide du programme Mercury [281]

La structure cristalline de polymère (2) contient 12 motifs de liaisons hydrogène, 10 sont des chaînes finies de type  $D^1_1(2)$  et deux motifs de type  $R^2_2(4)$ . Le graphe unitaire de ce composé est donc :

$$N1 = \text{DDDDDDDDDD} R^2_2(4) R^2_2(4). /D = D^1_1(2)$$

Le graphe binaire résulte de la combinaison de deux liaisons hydrogène symétriquement indépendantes; les graphes binaires basique et complexe sont respectivement  $D^1_2(3)$  et  $R^3_3(22)$ . Les autres motifs formant ce graphe binaire sont les suivants:

- Les chaînes finies de type D avec un nombre de donneur et accepteur maximale égale à trois et un degré maximal égale à 19, c'est le cas du motif  $D^3_3(19)$  donnée par la combinaison des liaisons O14W-H14A...O13W et O13W-H13B ...O4.
- Des différents motifs de type cyclique ( $R^2_1(4)$ ,  $R^2_2(13)$  et  $R^3_3(22)$ ) sont formés entre les différentes entités. On distingue que le cycle  $R^2_2(13)$  forme par la combinaison d'une part, de liaisons O1W-H1A...O14W et O14W-H14B ...O5, et d'autre part, de deux liaisons O1W-H1A...O14W et O14W-H14B ...O2 (Figure III-28).

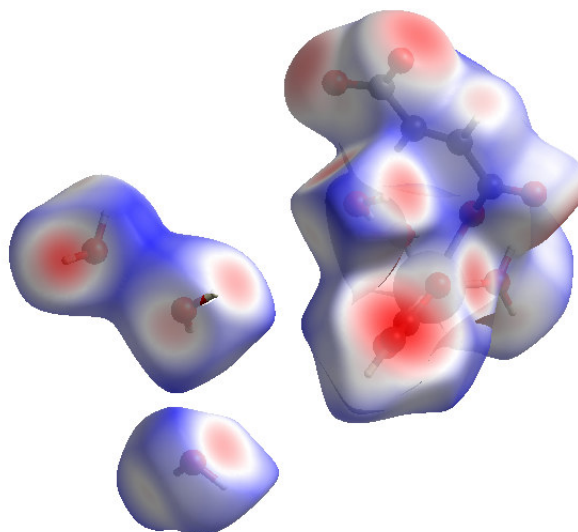


**Figure III-28 :** Les cycles  $R^2_2(13)$  formés dans la structure (2).

## Chapitre III: Polymères de coordination à base du ligand fumarate

### b) Analyse de surface Hirshfeld

La surface de Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{norm}$  (Figure III-29), et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (2) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer [308]. La contribution relative de différents contacts intermoléculaires dans le composé (2) est illustrée par la figure III-29.



**Figure III-29:** Surface de Hirshfeld du composé cartographié avec  $d_{norm}$ .

Les tracés d'empreintes digitales des configurations observées dans la structure (2) ont des caractéristiques globales assez différentes (Figures III-30a). La paire de pointes symétriques pointues en haut à gauche et en bas à droite des empreintes (avec les contacts les plus courts à environ  $1,8\text{\AA}$ ) (Figure III-30b) résulte des contacts  $O\cdots H / H\cdots O$  associés aux liaisons hydrogène  $O-H\cdots O$  et  $C-H\cdots O$ . Le pic de la diagonale  $d_e/d_i$  représente les contacts  $H\cdots H$  avec 36.5% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires (Figure III-30c). La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts:  $O\cdots O$  (9.5%, Figure III-30d),  $C\cdots H$  (5%, Figure III-30e) et  $C\cdots C$  (1.7%, Figure III-30f).

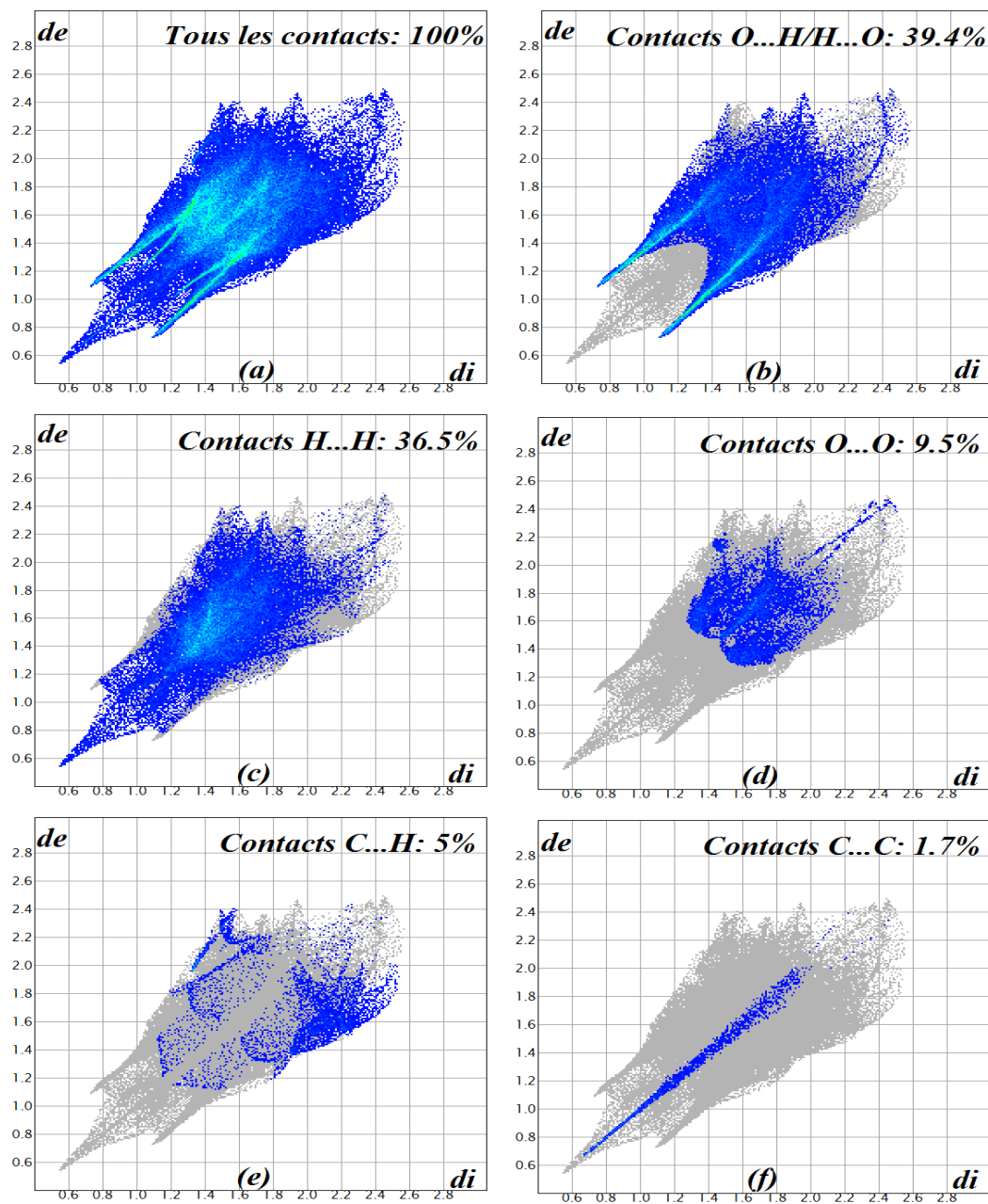


Figure III-30: Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (2): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c), O...O (d), C...H (e) et C...C (f).

III-3-4-5 L'analyse topologique

La simplification de la structure cristalline  $[[Yb_2(fum)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$  donne un réseau tridimensionnel à trois nœuds **2,4,5-c** avec une stœchiométrie **(2-c)(4-c)2(5-c)2** (Figure III-31). Le point symbole (Schläfli) pour ce réseau est:  $(4^4 \cdot 6^2 \cdot 8^4)_2(4^4 \cdot 6^2)_2(8)$ .

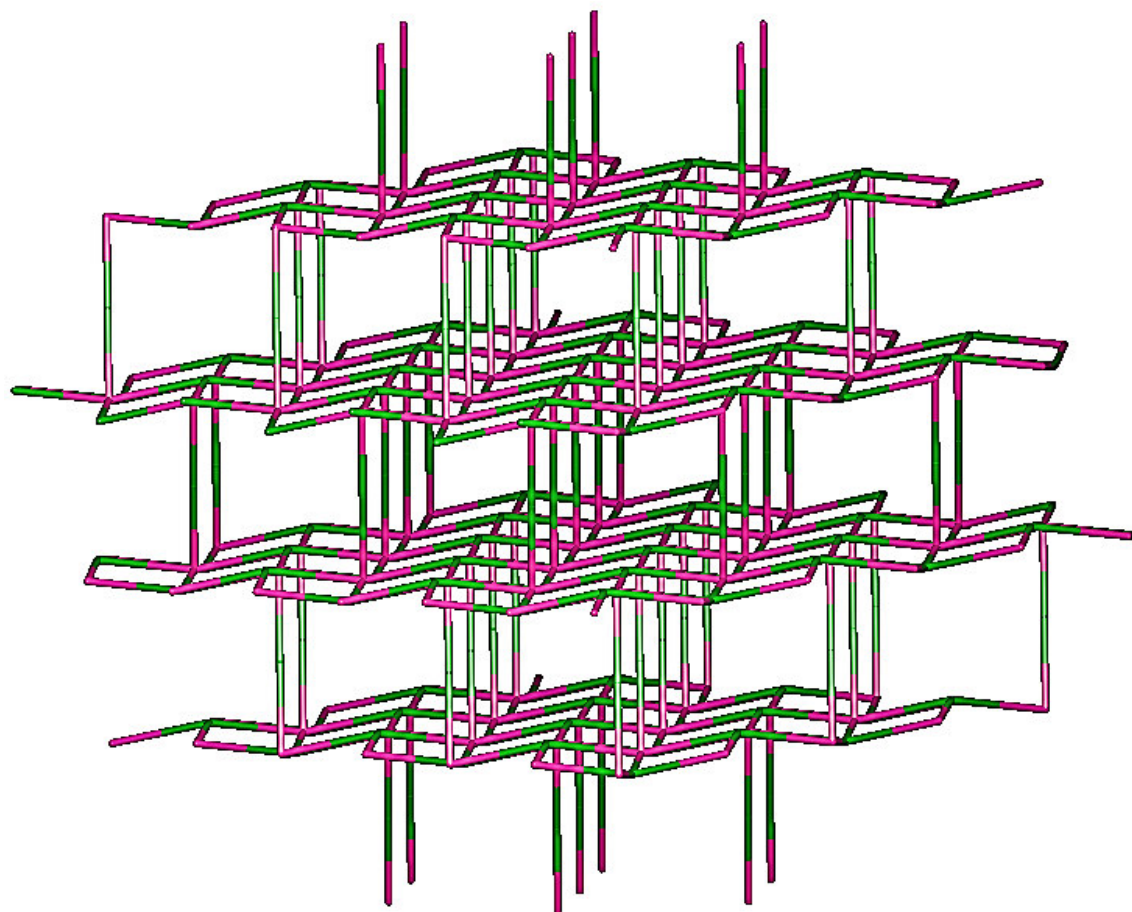


Figure III-31: Simplification de la structure  $[[Yb_2(fum)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$



### III-4 Conclusion

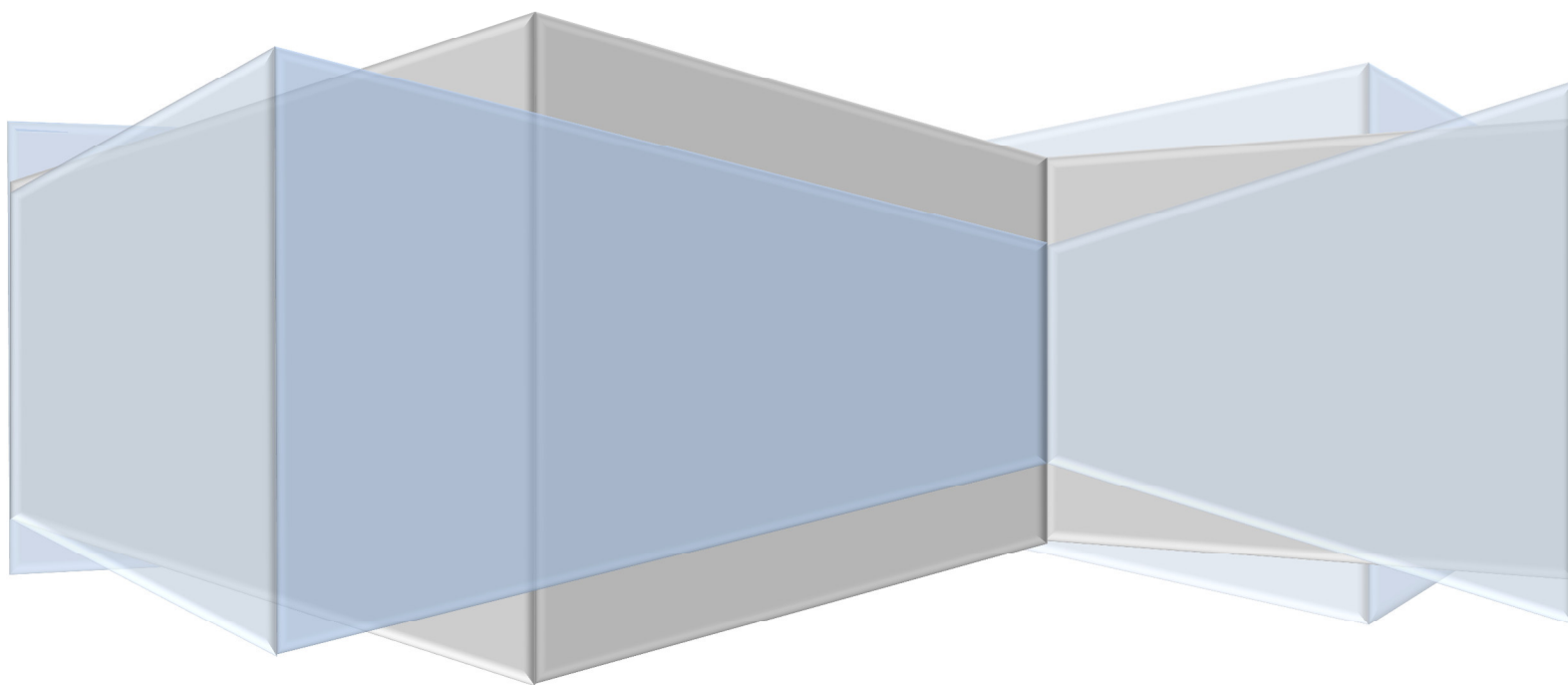
Dans ce chapitre nous avons décrit la synthèse de deux nouveaux complexes mono nucléaires à base de lanthanides (La(I), Yb(II)) trivalent et le ligand fumarate.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal a montré que les deux composés  $[La_2(fum)_3(H_2fum)(H_2O)_2]_n$  et  $[[Yb_2(fum)_3(H_2O)_4] \cdot 8H_2O]_n$  cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/c$ .

Dans la structure du complexe **(1)**, l'unité asymétrique se compose d'un seul atome de lanthane, un et demi ligand fumarate, la moitié d'une molécule d'acide fumarique et une molécule d'eau de coordination, où l'ion métallique adopte une coordination de neuf avec une géométrie d'un prisme trigonal tricapé déformé. L'édifice cristallin est assuré par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type O-H...O. La décomposition thermique du complexe s'effectue en quatre étapes et conduit à la formation d'oxyde de lanthane à 720°C.

Dans la structure du complexe **(2)**, l'unité asymétrique se compose d'un seul atome d'ytterbium, un et demi ligands fumarate, deux molécule d'eau de coordination, et quatre molécules d'eau de solvations, où l'ion métallique adopte une coordination de huit avec une géométrie d'un prisme trigonal bicapé déformé. L'édifice cristallin est assuré par des liaisons hydrogène inter et intramoléculaire de type O-H...O et C-H...O.

**Chapitre IV**  
**Polymères de coordination**  
**à base du ligand tartrate**



### IV-1 Introduction

Après avoir pu mettre en évidence la possibilité de former des composés à base de lanthanides et de l'acide fumarique, décrit dans le chapitre précédent (chapitre II), nous avons essayé de synthétiser par voie hydrothermal d'autres composés dans le système lanthanides/carboxylates en changeant le ligand vers le ligand tartrate, des nouveaux composés hydratés de lanthanides de formules  $[[\text{La}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**) et  $[[\text{RE}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  (RE = La (**4**), Ce (**5**) et Nd (**6**)) ont été obtenus. Dans ce chapitre, seront décrites successivement la synthèse par voie hydrothermal, l'analyse par spectroscopie infrarouge, l'analyse par fluorescence, l'étude structurale par diffraction des RX sur monocristal et sur poudre, et les multiples étapes de décomposition thermique.

### IV-2 Le complexe $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**3**)

#### IV-2-1 Préparation de $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**3**)

Le complexe (**3**) a été synthétisé en utilisant de l'acide L-tartrique (L-H<sub>2</sub>TTA) (3 mmol, 0,0225 g) et du LaCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0,5 mmol, 0,1129 g) ont été mélangés dans une solution éthanol-eau (15 ml d'éthanol et 5 ml H<sub>2</sub>O). Ensuite, le mélange a été transféré dans une chemise en Téflon et chauffé à 160 ° C pendant 72 heures. Il a été refroidi à température ambiante en 3 jours. Des cristaux incolore de  $[\text{La}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) a été obtenu et extraits par filtration, lavé à l'eau, puis séché à l'air.

#### IV-2-2 Analyses préliminaires

##### a) Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Le spectre IR du complexe (**3**) (Figure IV-1) présente une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers 3340 cm<sup>-1</sup>, elle est attribuée à la vibration du groupement O—H des molécules d'eau et du groupe alcool de l'acide tartrique, une autre bande intense d'élongation de vibration située à 1060 cm<sup>-1</sup> est caractérisé au groupement C—O alcool secondaire. Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre 1280 et 1457 cm<sup>-1</sup> et entre 1500 et 1640 cm<sup>-1</sup> pour les élongations symétriques et asymétriques respectivement. La bande faible à 480 cm<sup>-1</sup> provient d'élongation de la liaison M-O du groupement La—O [329].

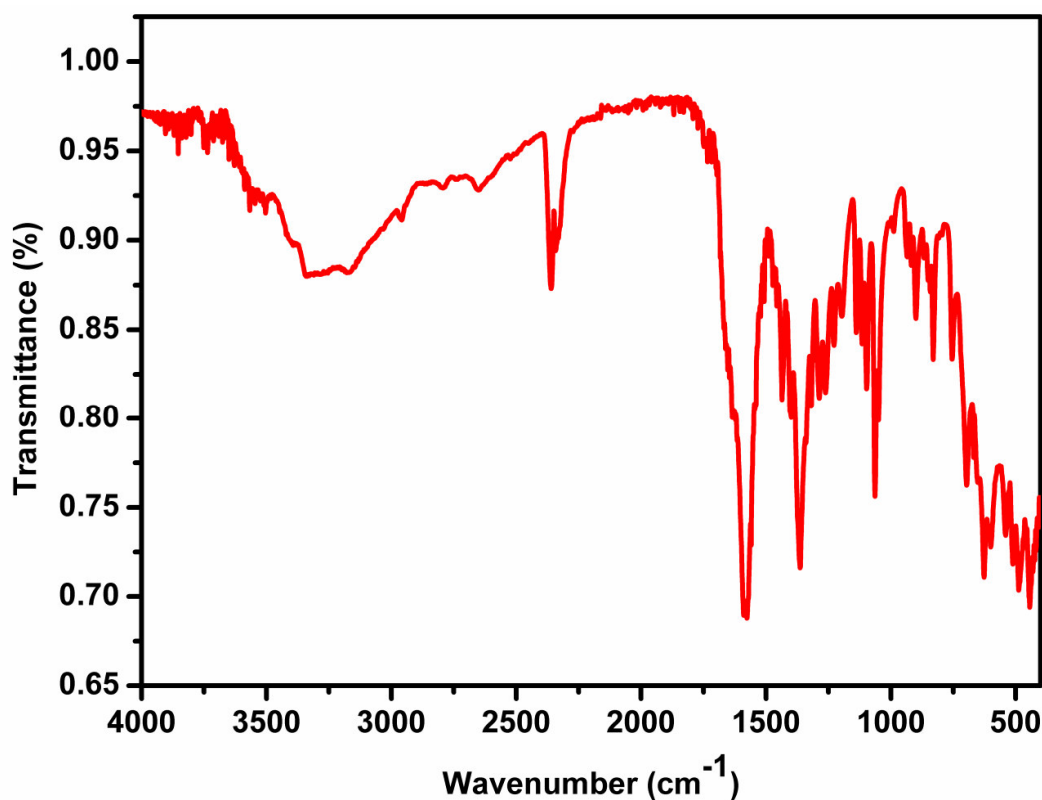
Afin de déterminer le mode de coordination du complexe (**3**), nous avons toujours procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et symétriques du groupe carboxylate COO<sup>-</sup>, que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [312]. Pour ce

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

complexe, les calculs montrent qu'il présente trois modes de coordination monodentate, bidentate chélate et pontant (Tableau IV-1).

**Tableau IV-1:** Modes de coordination du complexe (3).

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1285	1507	228	222	monodentate
1318	1520	190	192	Bidentate chélate
1363	1539	171	176	Pontant
1401	1557	165	156	Bidentate chélate
1435	1590	165	155	Bidentate chélate
1457	1635	171	178	Pontant



**Figure IV-1 :** Spectre IR du composé (3).

### b) Caractérisation par fluorescence

Le spectre d'émission de fluorescence a été enregistré en utilisant VARIAN CARY eclipse fluorescence Spe et il est représenté sur la figure IV-2. Le composé présente uniquement des bandes d'émission du ligand. Lors d'une émission intense est observée à 525 nm, ce qui peut être attribué à la transition  $\pi-\pi^*$  intraligand du ligand.

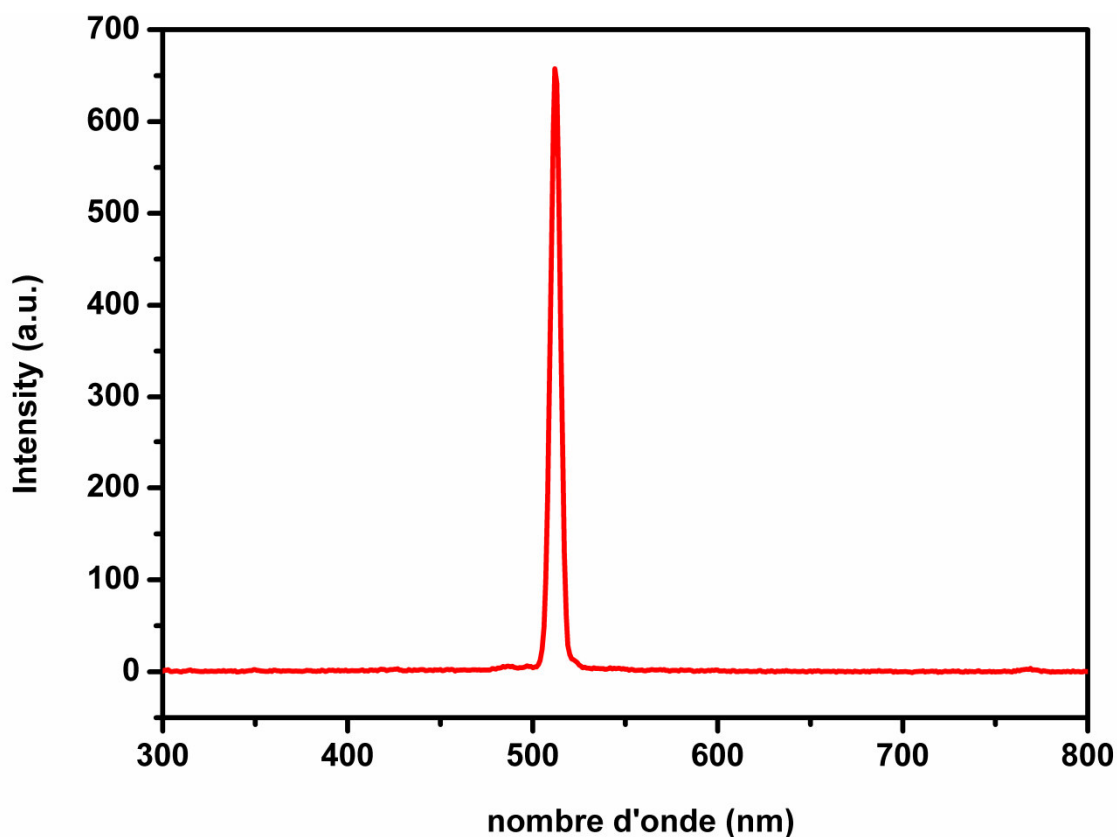


Figure IV-2: Spectre d'émission du composé (3).

**c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre**

La structure présentée ci-après est issue de l'analyse d'un monocristal préalablement extrait de la solution mère. Afin de pouvoir caractériser ultérieurement le matériau, nous sommes assurés que l'échantillon était homogène et monophasé. Nous avons donc procédé à l'enregistrement d'un diagramme de diffraction des rayons X par la poudre d'un lot de  $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  préalablement broyé. Ce diagramme a ainsi pu être comparé au diagramme simulé de la structure issue du monocristal (Figure IV-3).

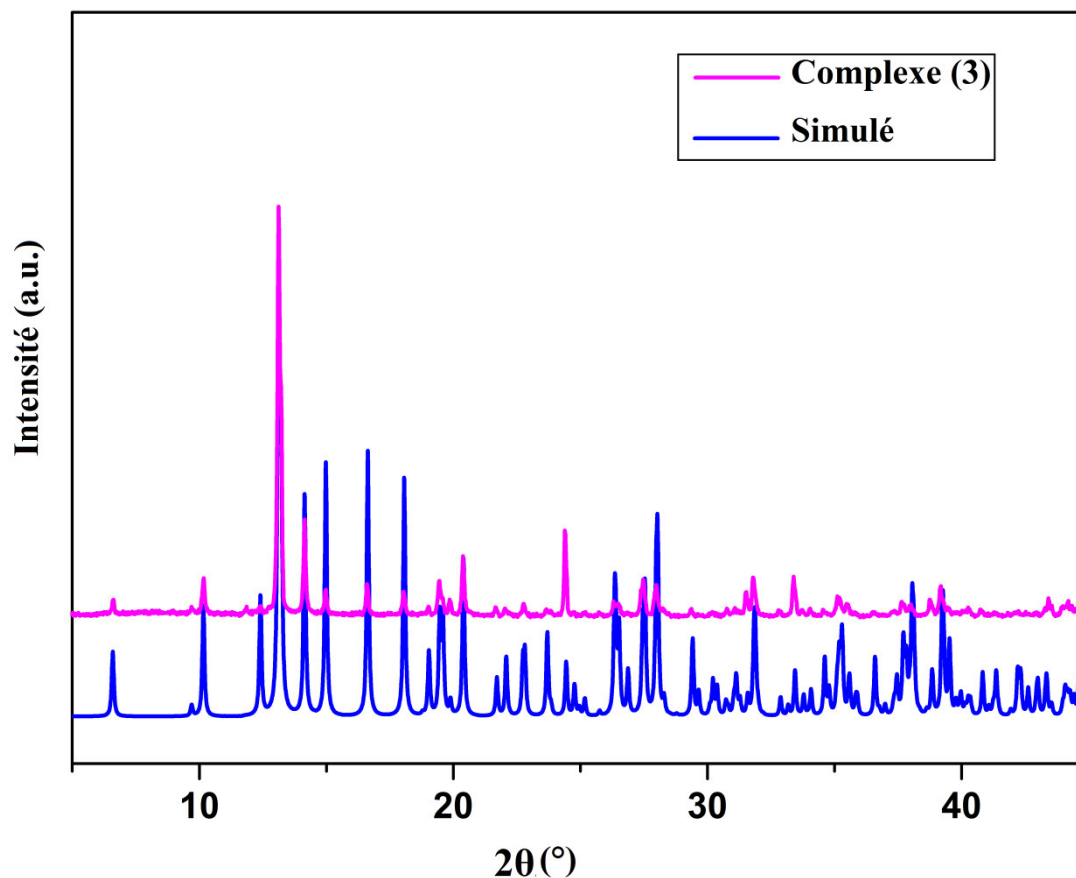


Figure IV-3: Diffractogrammes simulé et expérimental des PXRD du composé (3).

#### IV-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

L'enregistrement de données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $\text{Mo}K\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $4.2^\circ$ - $32.4^\circ$  en  $\theta$  sur un monocristal de dimensions  $(0.22 \times 0.12 \times 0.13) \text{ mm}^3$ .

L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [313].

La structure de  $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (3) a été déterminée sur la base de 21943 réflexions, parmi lesquelles 6004 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $4.2 \leq \theta \leq 32.4^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants :  $28 \geq h \geq -19$ ,

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

$11 \leq k \leq -11$ ,  $21 \leq l \leq -21$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau IV-2.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide de la chaîne de logiciels, WINGX [311]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR-2002 [316], son affinement final effectué avec le programme SHELXL 97 [317]. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à  $0.82 \text{ \AA}$  et  $0.93 \text{ \AA}$  respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$  ou  $1.5U_{eq}(C, O)$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe C).

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [311], Diamond [318] et Mercury [281].

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

**Tableau IV-2:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du complexe (3).

Données cristallographiques			
Formule chimique	$[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$	Température (K)	296
Système cristallin	monoclinique	Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Groupe d'espace	C2	Masse molaire (g mol $^{-1}$ )	1552.16
a (Å)	18.9281 (13)	Z	4
b (Å)	7.8161 (7)	Densité calculée (mg. m $^{-3}$ )	2.603
c (Å)	14.5568 (13)	Dimensions du cristal (mm $^3$ )	0.22x0.12x 0.13
B (°)	113.161 (6)	Forme et couleur	Prismatique, incolore.
V (Å $^3$ )	1980.0 (3)		
Acquisition des données			
Diffractomètre	Bruker APEX II	Réflexions enregistrées	$28 \geq h \geq -19$ $11 \geq k \geq -11$ $21 \geq l \geq -21$
Réflexions mesurées	21943		
réflexions indépendantes	6837		
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	6004		
R $_{\text{int}}$	0.059		
Domaine de $\theta$ (°)	32.4°-4.2°		
Affinement de la structure :			
Nombre de paramètres	346	( $\Delta/\sigma$ )max	0.001
R1 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.039	$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å $^{-3}$ )	-0.90
wR2 [ $F^2$ ]	0.069	$\Delta\rho_{\text{max}}$ (e Å $^{-3}$ )	1.45
GoF	1.03		

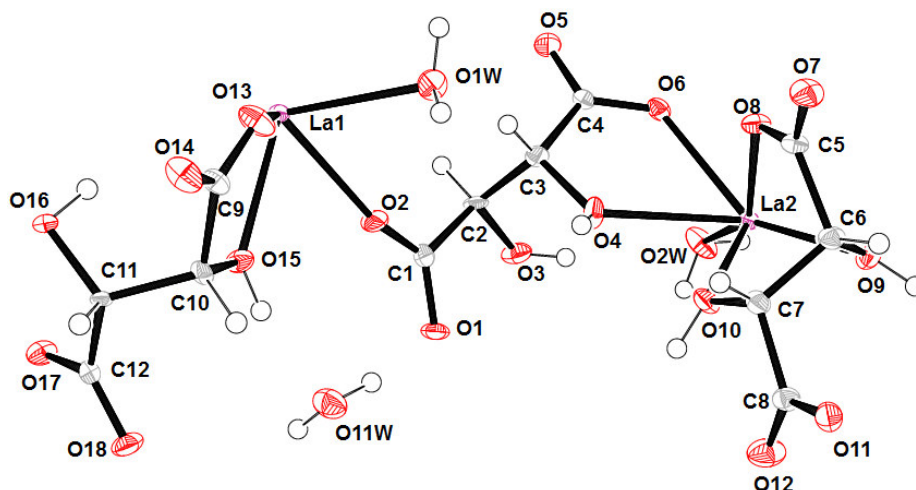
### IV-2-4 Description de la structure

#### IV-2-4-1 L'unité asymétrique

L'unité asymétrique du composé (3) est constituée de deux atomes de lanthane cristallographiquement indépendants La1 et La2, trois ligands tartrate, deux molécules d'eau de coordination et une molécule d'eau de solvation (Figure IV.4). La figure IV.4 montre le système d'interconnexion des entités  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_x$  ( $x=9, 10$ ), ligand tartrate et les molécules d'eau.



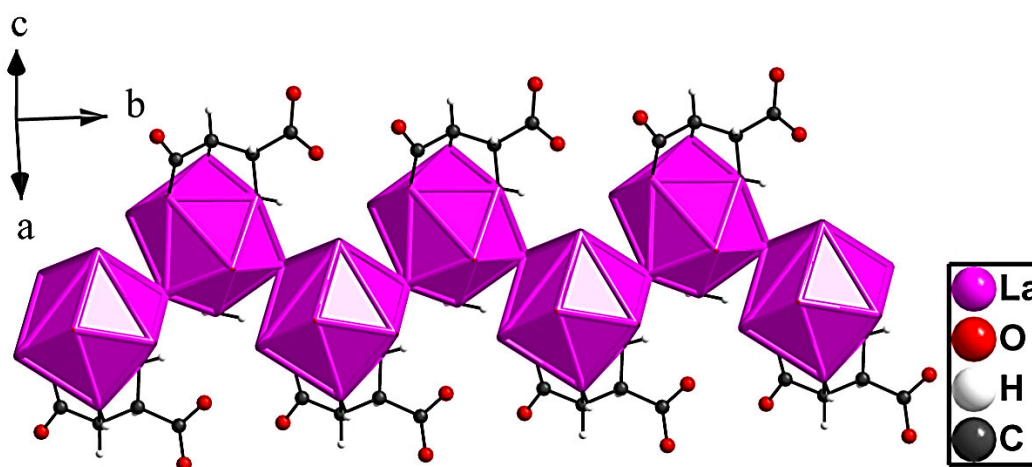
## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate



**Figure IV-4:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2 \cdot H_2O]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes unidimensionnelles constituées par l'enchaînement des cations La2 le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure IV-5). Ces chaînes sont connectées par les cations La1 via des ligands tartrate pour générer une couche bidimensionnelle parallèle au plan (101) (Figure IV-6).

La distance entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 6.148 Å et 4.797 Å pour La1-La1 et La2-La2 successivement, et avec un angle La—La—La de 78.94° pour La1—La1—La1 et 109.15° pour La2—La2—La2. Par ailleurs, la distance interchaîne la plus courte et la plus longue sont respectivement de 6.300 Å à 18.80 Å pour La1—La1, et de 6.707 Å à 12.233 Å pour les cations La2—La2 (Figure IV-7).



**Figure IV-5 :** Les chaînes unidimensionnelles formées par les cations La2 le long de l'axe  $\vec{b}$  dans le composé (3).

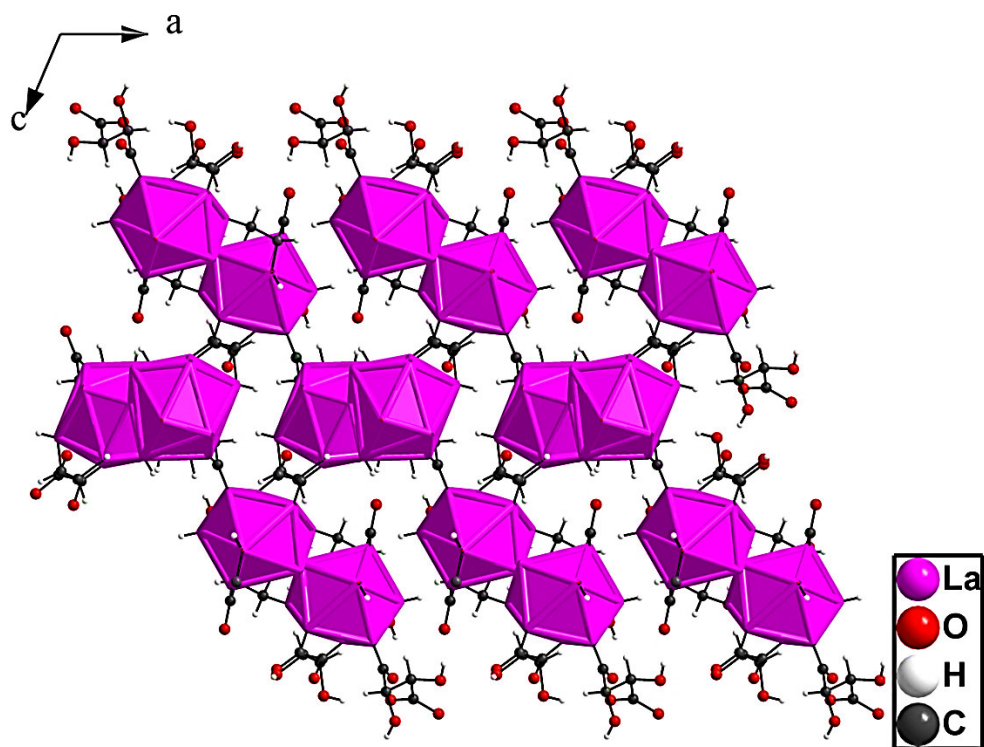


Figure IV-6: Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$ .

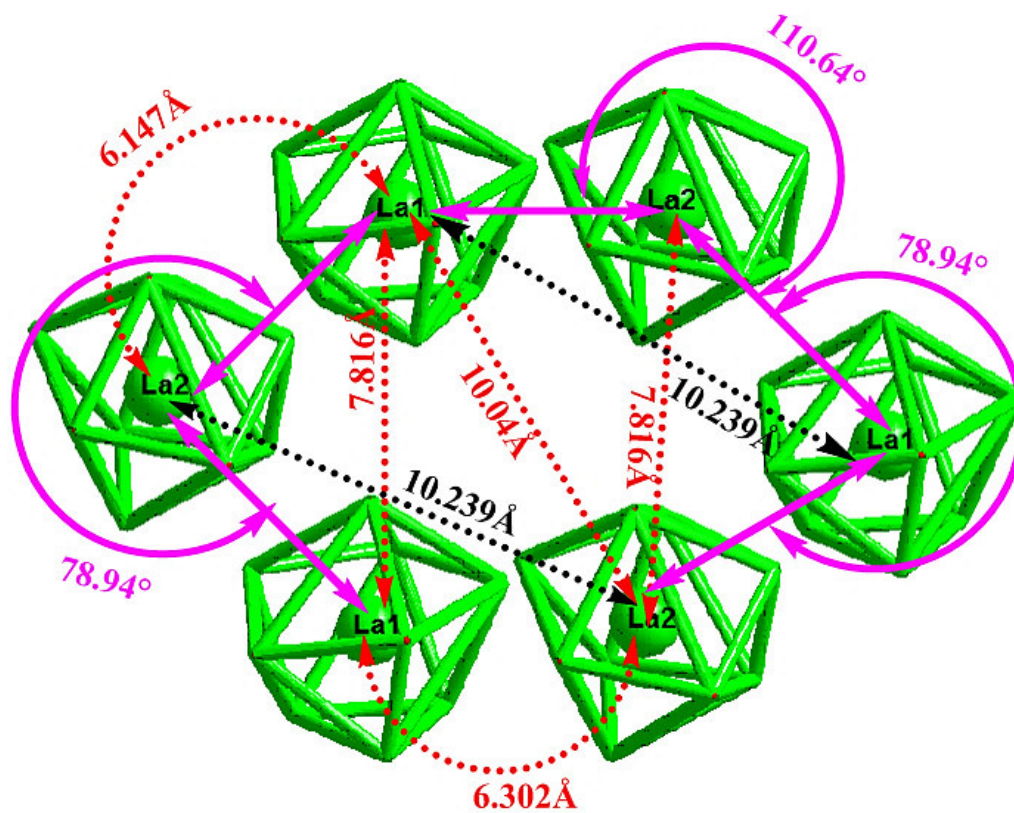


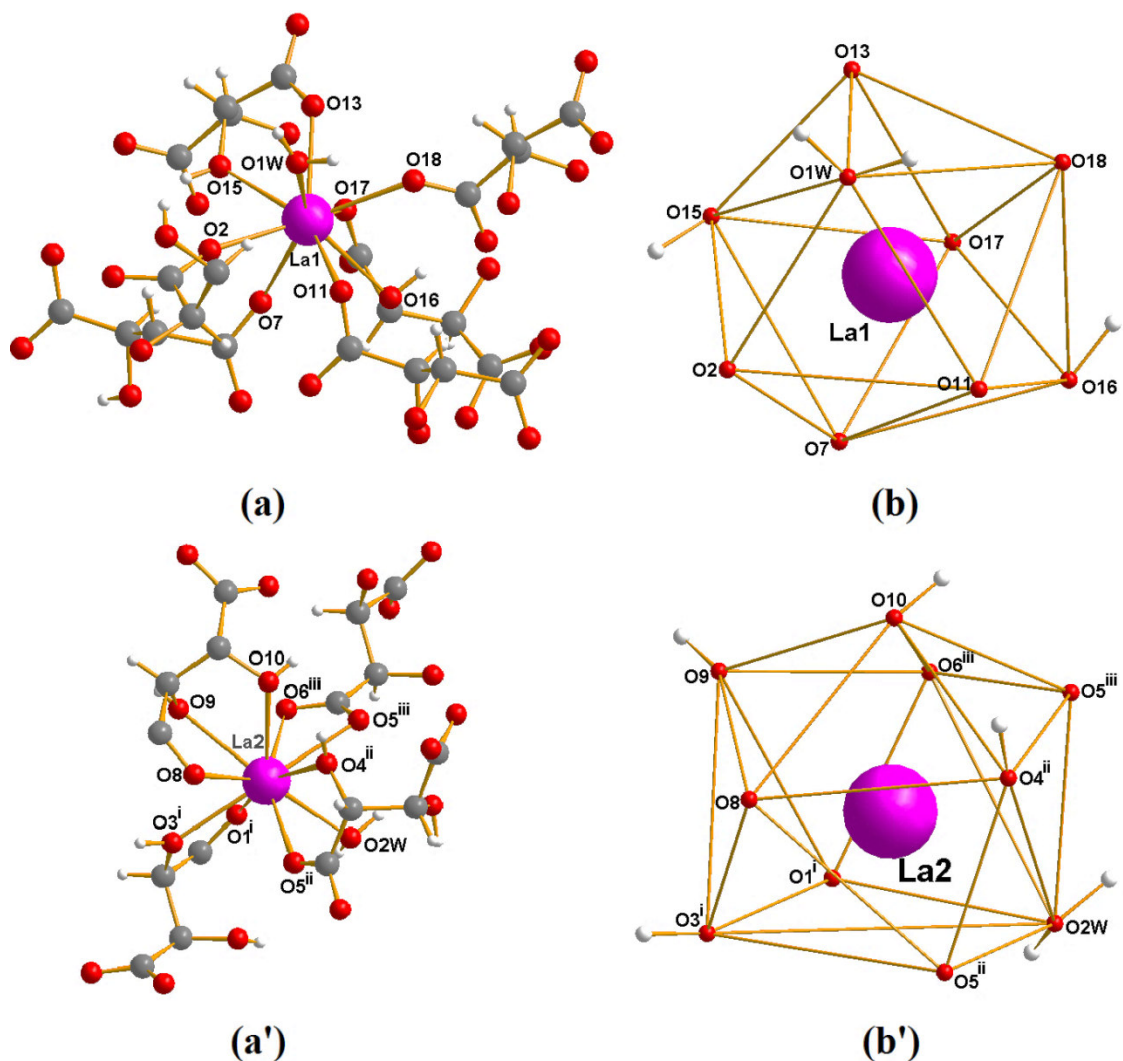
Figure IV-7: Les distances La-La et les angles La-La-La dans la structure (3).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

### IV-2-4-2 Les polyèdres de coordination de lanthane

L'atome du lanthane La1 est lié à huit atomes d'oxygène de six groupements tartrates (O2<sup>ii</sup>, O7, O11, O17, O18 des groupements carboxylates et O15, O16 des groupements alcool) et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau de coordination (O1W) (Figure IV-8a). Le polyèdre de coordination du cation La1 peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Figure IV- 8b), dont la position capée est occupée par un atome d'oxygène O13 de la fonction carboxylate du ligand TTA3, et à une distance de l'atome La1 égale à 2.531(5) Å, et du premier plan carré à 1.6030 Å. La géométrie des polyèdres La1O9 est légèrement distordue par rapport à la symétrie idéale ( $D_{4d} - \bar{8}2m$ ). Les distances La1—O<sub>tart</sub> varient entre 2.444(5) Å et 2.643(5) Å et de distance La—O<sub>eau</sub> égale à 2.612(5) Å. Les valeurs des angles O—La1—O varient de 59.51(15)° (O13—La1—O15) à 149.61(16)° (O11—La1—O15) (Tableaux 3 et 4; annexe C).

Alors que l'atome du lanthane La2 est lié à huit atomes d'oxygène provenant de quatre ligands tartrates (O1<sup>i</sup>, O5<sup>ii</sup>, O5<sup>iii</sup>, O6<sup>iii</sup>, O8 des groupements carboxylates et O3<sup>i</sup>, O4<sup>ii</sup>, O9 et O10 des groupements alcool) et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau de coordination (O2W) (Figure IV-8a'). Le polyèdre de coordination du centre métallique La2 est un antiprisme carré bicappé de symétrie. La géométrie distordue du polyèdre est proche de la symétrie idéale  $D_{4h}$ . Les deux atomes d'oxygènes O3 et O5 occupent les deux positions capées (Figure IV-8b'). L'angle formé par les deux liaisons correspondantes O3<sup>i</sup>-La2-O5<sup>iii</sup> est égal à 161.3(2)°, ce qui est proche de la valeur idéale (180°). Les deux faces carrées de l'antiprisme sont formées par les atomes O1<sup>i</sup>, O9, O8, O5<sup>ii</sup> autour de la position capée O3 et O6<sup>iii</sup>, O2W, O4<sup>ii</sup>, O10 autour de la position capée O5<sup>iii</sup>. L'angle dièdre entre ces deux faces est de 10.126°. Les distances La2—O<sub>tart</sub> varient entre 2.484(5) Å (La2—O1<sup>i</sup>) et 2.679(5) Å (La2—O9) et de distance La—O<sub>eau</sub> égale à 2.641(5) Å. Les valeurs des angles O—La2—O varient de 49.39(15)° (O6<sup>iii</sup>—La2—O5<sup>iii</sup>) à 161.30(15)° (O3<sup>i</sup>—La2—O5<sup>iii</sup>) (Tableaux 3 et 4; annexe C).



**Figure IV-8:** (a, a') Environnement des atomes de lanthane; (b, b') les polyèdres de coordination  $La(H_2O)O_x$  ( $x=8, 9$ ) dans la structure du complexe (3). Code de symétrie: (i)  $1-x, y, 1-z$ ; (ii)  $-0.5+x, 0.5+y, z$ ; (iii)  $1-x, 1+y, 1-z$ .

#### IV-2-4-3 Les ligands tartrates

Dans la structure (3), Il y a trois groupements tartrates TTA1, TTA2 et TTA3. Les trois entités organiques représentent quasiment la même géométrie si on considère les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux 3 et 4; Annexe C).

Les groupements TTA1 sont constitués de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de six atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4, O5 et O6) (Tableau 3; Annexe C). Les quatre liaisons C–O des groupements carboxylates sont intermédiaires et varient de 1.239(8) à 1.282(8) Å, ainsi les distances des liaisons C—O des groupements alcools sont presque

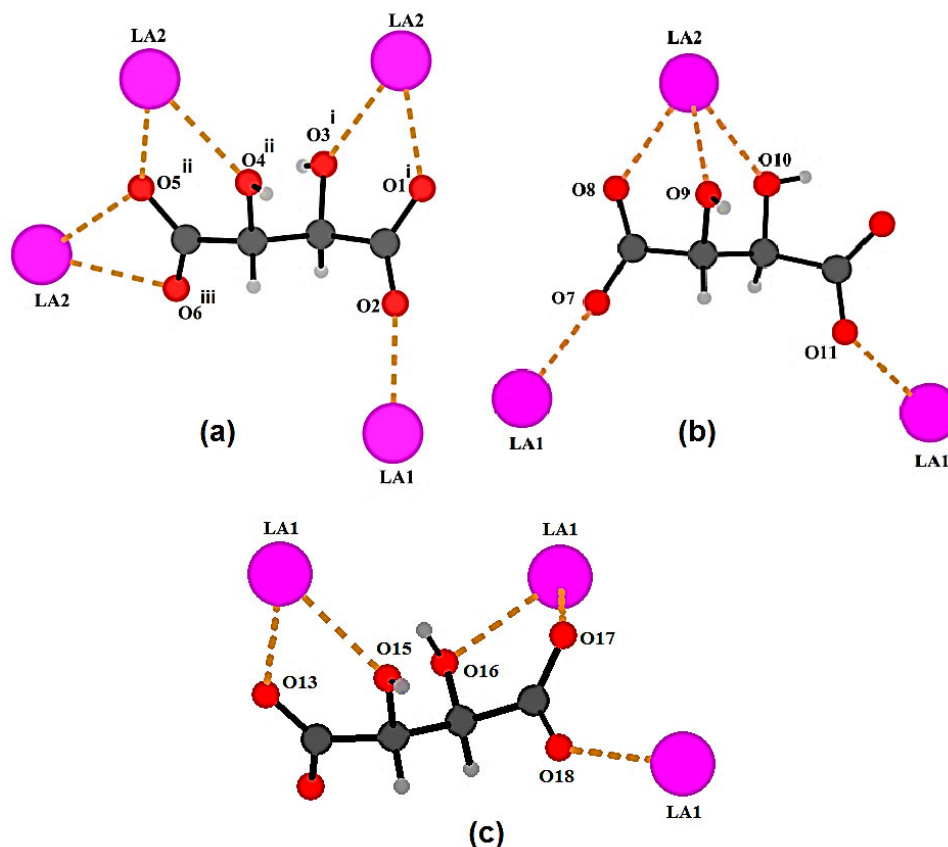
## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

identiques de 1.424(8) et 1.426(8) Å. Alors que pour les liaisons C—C on retrouve la plus courte : C3—C4 (1.502(9) Å) tandis que les deux autres: C1—C2 et C2—C3 sont les plus longs, égales à 1.519(9) Å et 1.53(1) Å respectivement (Tableau 3; Annexe C). Cependant, dans les ligands TTA1, chacune des six atomes d'oxygène sont appartient au polyèdres LaO9. En mode de coordination, l'ion tartrate TTA1 est  $\mu^4$ - $\eta_2:\eta_2:\eta_2:\eta_1$  (Figure IV-9a).

Dans le deuxième groupement tartrate TTA2, Les liaisons C—O sont variés de 1.225(8) (O12—C8) à 1.278(8) Å (O11—C8) pour les groupements carboxylates, et de 1.427(8) et 1.450(8) Å pour les groupements alcools. Alors que pour les liaisons C—C varient de 1.507(9) Å à 1.539(9) Å pour C7—C6 et C5—C6 successivement. (Tableau 3; Annexe C). On note que l'atome d'oxygène O12 n'est pas rapporté au polyèdres LaO9. En mode de coordination, l'ion tartrate TTA2 est  $\mu^3$ - $\eta_3:\eta_1:\eta_1$  (Figure IV-9b).

Dans le troisième groupement tartrate TTA3. Les fonctions hydroxy dans cette entité est en O15 et O16, de ce fait, les liaisons C10—O15 et O11—O16 sont les plus longues avec des distances de 1.425(8) Å et 1.425(7) Å respectivement (Tableau 3; Annexe C). Alors pour les liaisons CO des groupements carboxylates on retrouve la plus courte : C12—O18<sup>vii</sup> = 1.234(8) Å et la plus longue: O17—C12=1.263(8) Å. Dans la chaîne carbonyle on distingue deux liaisons semblables: C10—C9=1.538(9) Å et C12—C11=1.543(9) Å. Cependant, l'acide TTA3 a deux atomes d'oxygène O14 non lié au centres métalliques La1 ou La2. En mode de coordination, l'ion tartrate TTA3 est  $\mu^3$ - $\eta_3:\eta_1:\eta_1$  (Figure IV-9c).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate



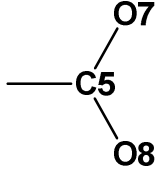
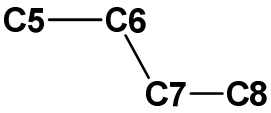
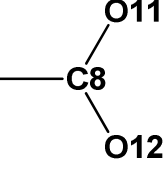
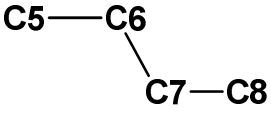
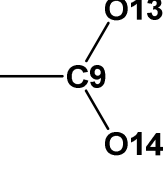
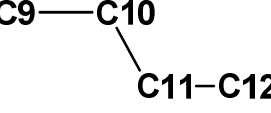
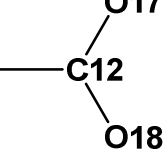
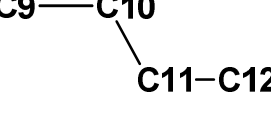
**Figure IV-9:** Modes de coordination des fonctions carboxylates dans le composé (3).

D'autre part, si on considère les angles dièdres entre les plans du squelette carbonique et les plans des groupements COO (carboxylique et carboxylate), les trois entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau IV-3).

**Tableau IV-3:** Angles dièdre ( $^{\circ}$ ) entre les différents groupements dans les entités organiques dans le complexe (3).

Plan 1	Plan2	Angle ( $^{\circ}$ )
		69.29 (0.60)
		65.07 (0.40)

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

		73.65 (0.53)
		67.95 (0.54)
		51.04 (0.61)
		30.92 (0.55)

### IV-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau

Les unités asymétriques dans le complexe (3) s'empilent suivant les trois directions conduisant à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène intramoléculaires de type C—H...O et intra et intermoléculaires de type O—H...O (Tableau IV-4).

Les liaisons hydrogène de type O—H...O sont observés entre les atomes d'oxygène des ligands tartrates et les molécules d'eau d'une part et avec les ligands tartrates d'autre part, dont les quelles les deux entités jouent le rôle de donneurs et accepteurs au même temps (Figure IV-10). Plusieurs configurations sont adoptées par ces liaisons hydrogène: celles à deux centres, à trois centres, à quatre centre chélate et bifurquée. Dans le cas de la structure  $[[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O]_n$ , et en se basant sur le critère de Brown [320], on met en évidence cinq liaisons hydrogène fortes et treize liaisons hydrogène faibles (Tableau IV-4). On note que les atomes O2, O6, O7 et O18 des ligands tartrates ne forment au qu'une liaison hydrogène avec ses contigües.

Les liaisons hydrogène intermoléculaire de type C—H...O sont les plus faibles si on considère leurs distances donneur-accepteur (de 3.1208 Å à 3.3869 Å) (Tableau IV-4).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

Ainsi les molécules d'eau dans cette structure jouent un rôle important dans la cohésion du réseau structural, d'une part comme ligand pour le cation métallique et, d'autre part, parce qu'elles participent aux liaisons hydrogène avec les entités organiques.

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal  $\text{La1}^{+3}$ . Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène, d'une part, vers l'oxygène de la molécule d'eau  $\text{O11W}^{\text{i}}$  et, d'autre part, vers l'oxygène  $\text{O13}^{\text{ii}}$  de l'entité organique TTA3. Et accepteuse d'une liaison hydrogène de la molécule d'eau  $\text{O12W}$  (Tableau IV-4).
- **O2W** est liée à l'atome du métal  $\text{La2}^{+3}$ . Elle est donneuse de trois liaisons hydrogène vers les oxygène  $\text{O5}^{\text{v}}$ ,  $\text{O8}^{\text{iv}}$  et  $\text{O14}^{\text{vi}}$  des groupements tartrates. Elle accepte qu'une seule liaison hydrogène, par l'oxygène  $\text{O10}$  du ligand TTA2. (Tableau IV-4).
- **O11W** est considérée comme étant libre. Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène vers deux groupements tartrates (TTA1 et TTA3), et accepteuse de trois autres par une molécule d'eau  $\text{O1W}$  et les atomes  $\text{C6}$ ,  $\text{O15}$  des groupements tartrates (TTA2 et TTA3) respectivement (Tableau IV-4).

**Tableau IV-4:** Les liaisons hydrogène dans le composé (3)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
<b>O1W—H11W...O11W<sup>i</sup></b>	0.86	2.20	2.881(8)	136.2
<b>O11W—H11A...O1<sup>ii</sup></b>	0.85	2.13	2.938(7)	158.6
<b>O11W—H11B...O11<sup>iii</sup></b>	0.85	1.96	2.803(7)	172.8
<b>O2W—H21W...O8<sup>iv</sup></b>	0.86	2.17	2.937(7)	148
<b>O2W—H21W...O5<sup>v</sup></b>	0.86	2.40	2.827(7)	111.7
<b>O2W—H22W...O14<sup>vi</sup></b>	0.86	1.92	2.686(7)	148.2
<b>O9—H9...O1</b>	0.85(13)	2.57(5)	3.173(8)	129.(5)
<b>O9—H9...O6<sup>vii</sup></b>	0.85(13)	2.62(4)	3.390(7)	152.(6)
<b>O16—H16...O17<sup>viii</sup></b>	0.845(14)	1.81(4)	2.575(7)	150.(8)
<b>O16—H16...O15<sup>viii</sup></b>	0.845(14)	2.60(8)	3.077(7)	117.(7)
<b>O16—H16...O18</b>	0.845(14)	2.64(8)	3.111(7)	116.(7)
<b>O10—H10...O12<sup>vii</sup></b>	0.76(9)	2.16(9)	2.580(8)	116.(8)
<b>O10—H10...O2W<sup>iv</sup></b>	0.76(9)	2.40(9)	3.075(8)	149.(9)
<b>O3—H3...O12<sup>ix</sup></b>	0.91(8)	1.90(8)	2.807(7)	175.(8)
<b>O4—H4...O14<sup>ii</sup></b>	0.80(8)	2.11(9)	2.873(7)	159.(8)
<b>O1W—H12W...O13<sup>ii</sup></b>	0.86(3)	1.96(6)	2.727(7)	148.(9)
<b>O15—H15...O11W<sup>ii</sup></b>	0.83(3)	1.89(4)	2.699(7)	162.(10)
<b>C2—H2...O12</b>	0.9800	2.4600	3.387(9)	158.300
<b>C3—H3A...O1W</b>	0.9800	2.4300	3.381(9)	163.200
<b>C6—H6...O11W<sup>ii</sup></b>	0.9800	2.6100	3.547(9)	159.600
<b>C6—H6...O2</b>	0.9800	2.6400	3.299(9)	124.600
<b>C7—H7...O16<sup>vii</sup></b>	0.9800	2.5500	3.121(8)	117.000



## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

**Codes de Symétrie:** (i)  $1-x, -1+y, -z$ ; (ii)  $1-x, y, -z$ ; (iii)  $1-x, 1+y, -z$ ; (iv)  $0.5-x, 0.5+y, 1-z$ ; (v)  $1-x, 1+y, 1-z$ ; (vi)  $x, y, 1+z$ ; (vii)  $x, 1+y, z$ ; (viii)  $0.5-x, -0.5+y, -z$ ; (ix)  $1-x, y, 1-z$ .

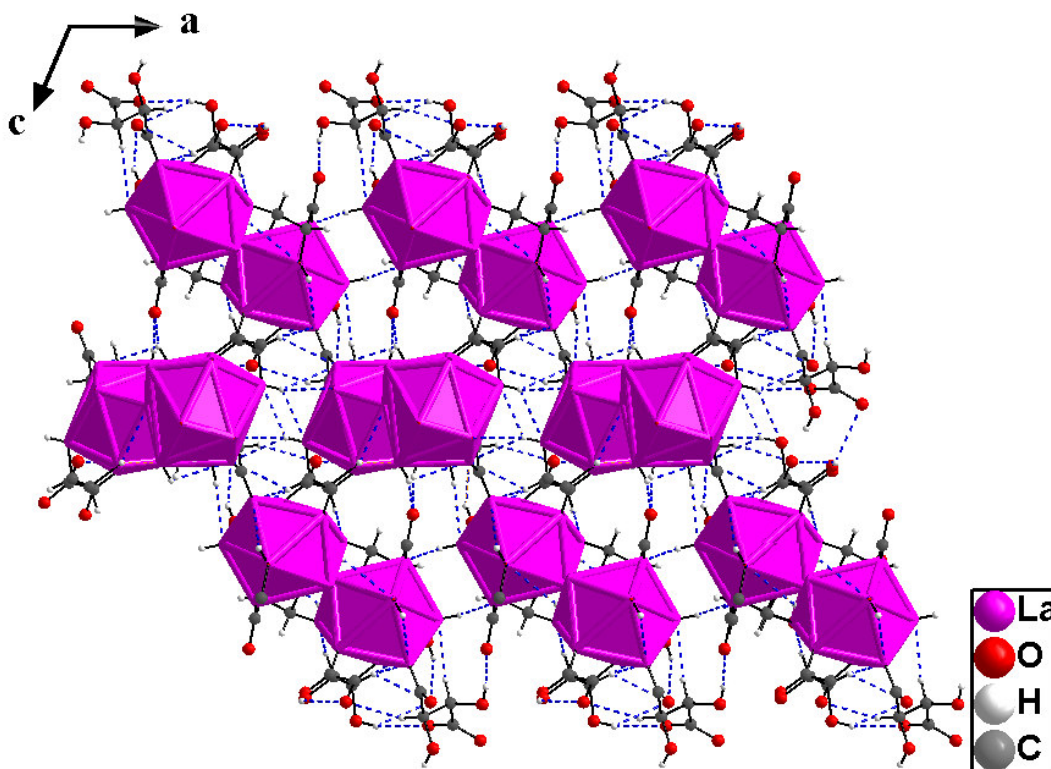
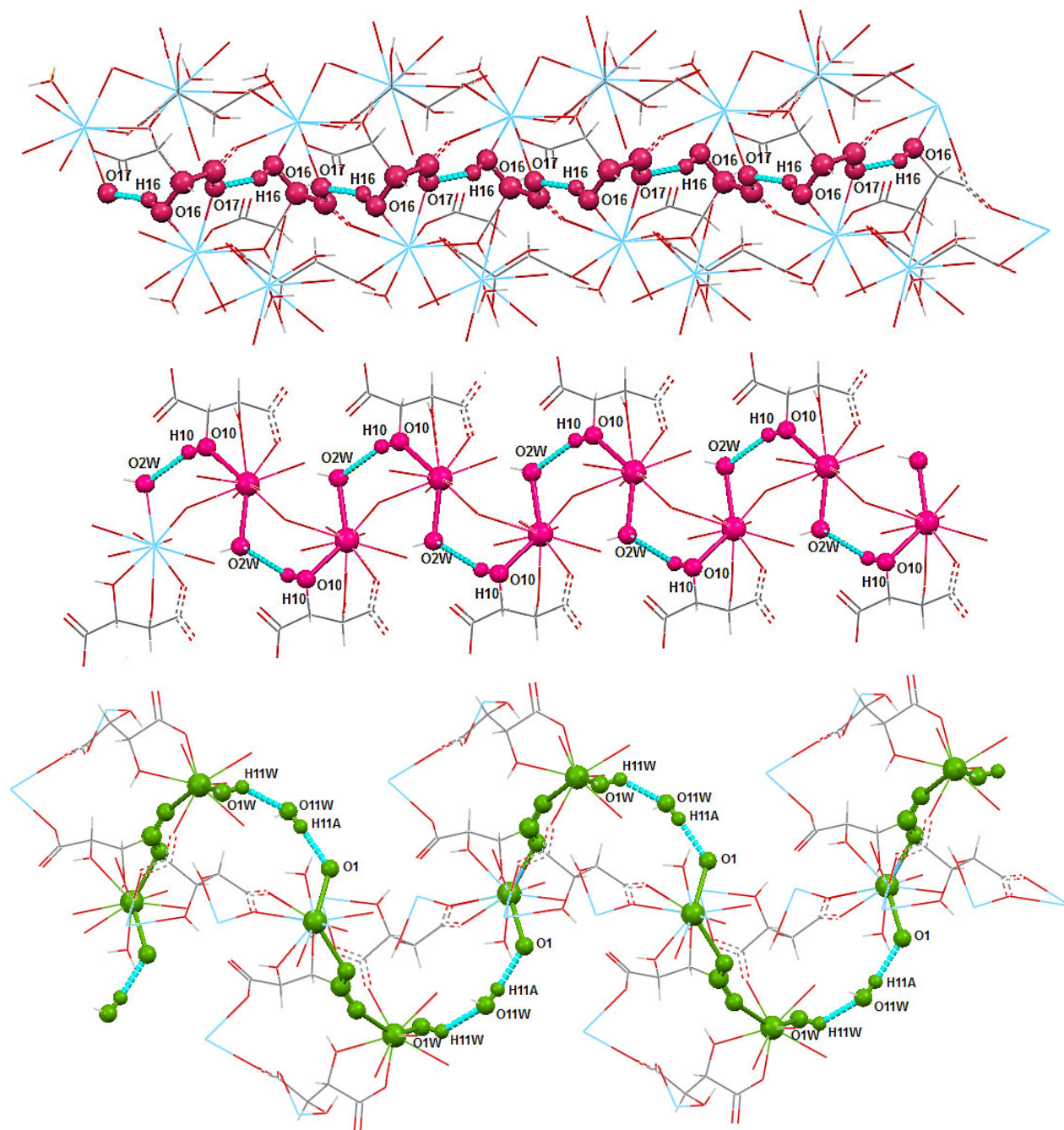


Figure IV-10 Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (3).

### a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (3)

La polymère (3) contient vingt motifs de liaisons hydrogène, quatre sont des chaînes finies de type  $D_1^1(2)$ , neuf motifs de type S (intramoléculaire) ( $S_1^1(12)$ ,  $S_1^1(9)$ ,  $S_1^1(5)$ ,  $S_1^1(4)$ ,  $S_1^1(11)$  et  $S_1^1(7)$ ), quatre chaînes infinies de types  $C_1^1(5)$ ,  $C_1^1(6)$ ,  $C_2^2(8)$  et  $C_1^1(10)$  (Figure IV-11) et trois cycles de types  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(15)$  et  $R_2^2(20)$ . Le graphe unitaire de ce composé est donc:

$$N=DDDDS(4)S(4)S(4)S(5)S(7)S(7)S(9)S(11)S(12)C(5)C(6)C_2^2(8)C_1^1(10)R_2^2(8) \\ R_2^2(15)R_2^2(20)/D=D_1^1(2).$$



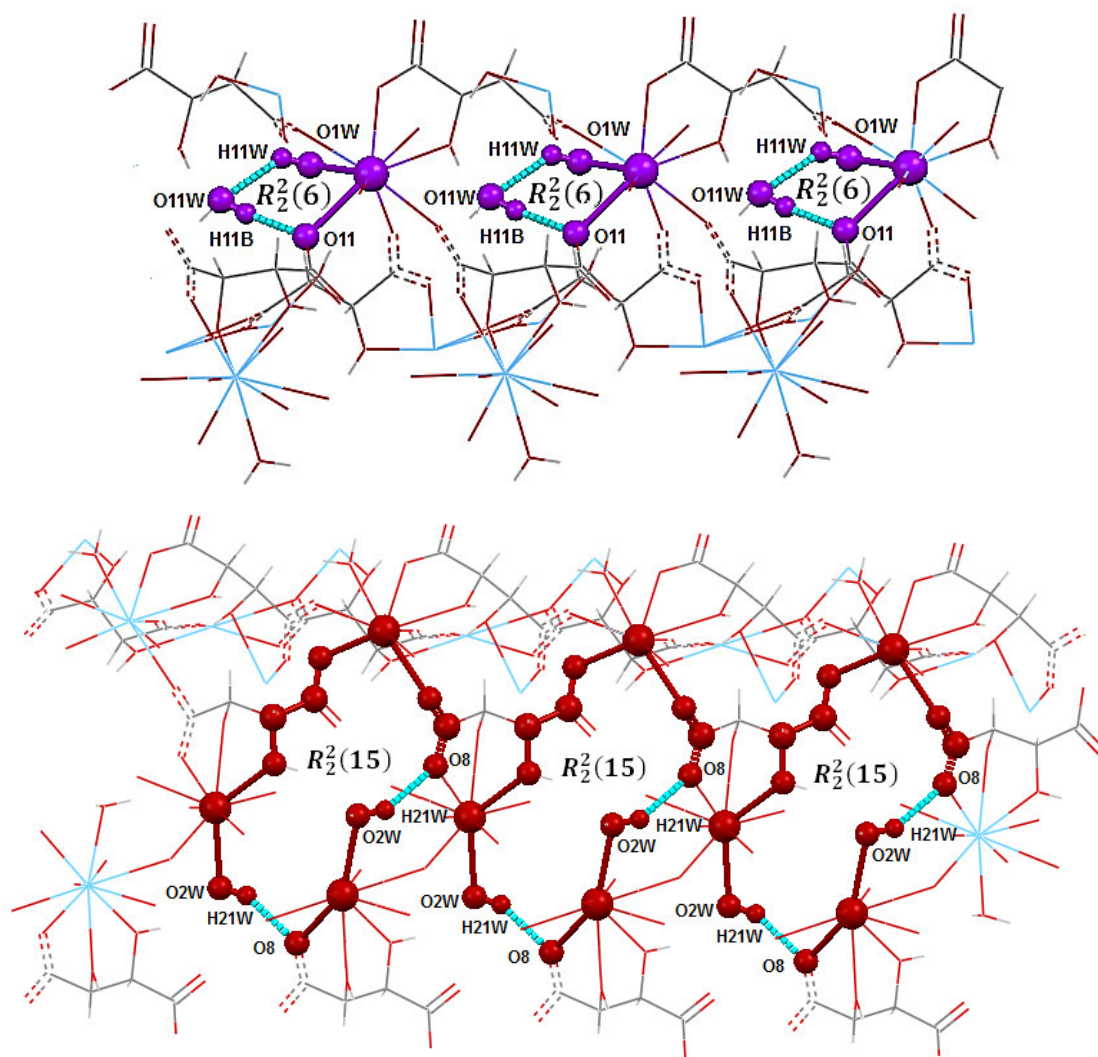
**Figure IV-11:** Quelques chaînes infinies présentées dans le graphe unitaire du composé (3).

Le graphe binaire résulte de la combinaison de deux liaisons hydrogène symétriquement indépendantes les graphes binaires basique et complexe sont respectivement  $R_2^2(6)$  et  $D_3^3(23)$ . Les autres motifs formant ce graphe binaire sont les suivants:

- Les chaînes finies de type D avec un nombre de donneur et accepteur égale à trois et un degré maximal égale à 23, c'est le cas du motif  $D_3^3(23)$  donnée par la combinaison des liaisons O4-H4...O14 et O11W-H11A...O1 d'une part et de O4-H4...O14 et O11W-H11A...O11 d'autre part.

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

- Huit motifs différents de type cyclique ( $R_2^1(9)$ ,  $R_2^2(6)$ ,  $R_2^2(8)$ ,  $R_2^2(10)$ ,  $R_2^2(12)$ ,  $R_2^2(13)$ ,  $R_2^2(14)$  et  $R_2^2(15)$ ) sont formés entre les différentes entités, on remarque que les deux liaisons  $O4-H4...O14$  et  $O1W-H12W...O13$  forment les deux motifs cycliques  $R_2^2(12)$  et  $R_2^2(14)$ , ainsi pour la combinaison des liaisons  $O1W-H12W...O13$  et  $O2W-H22W...O14$  (Figure IV-12).



**Figure IV-12:** Les cycles  $R_2^2(6)$  et  $R_2^2(15)$  présentés dans le composé (3).

- Les chaînes infinies de type  $C_2^2(8)$  sont rencontrées dans cette structure, elles résultent de la combinaison de la liaison  $O11W-H11A...O1$  et les deux liaisons  $O11W-H11b...O11$  et  $O1W-H11W...O11W$ . Ces chaînes se prolongent le long de l'axe  $\vec{b}$  (Figure IV-13).

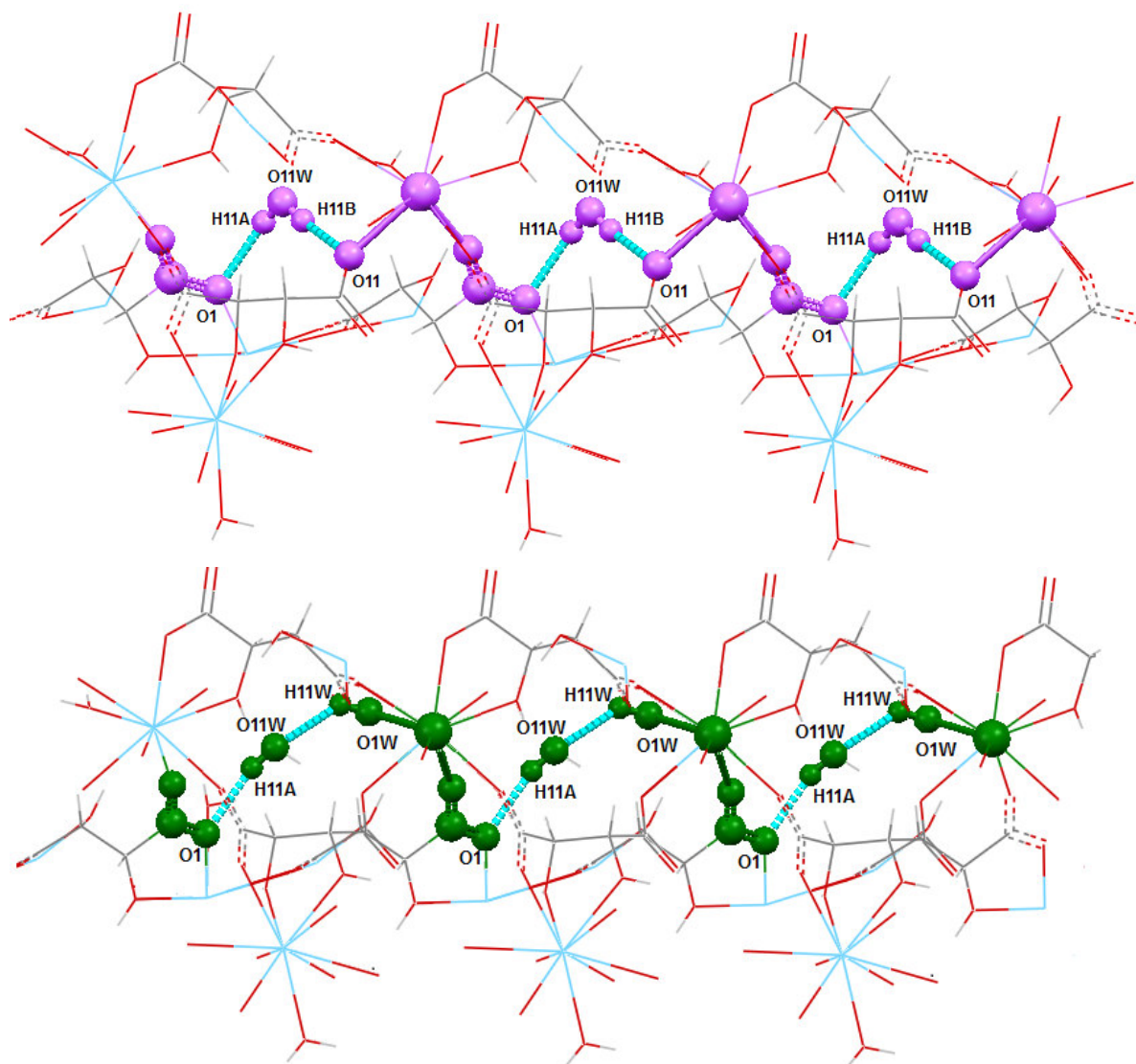
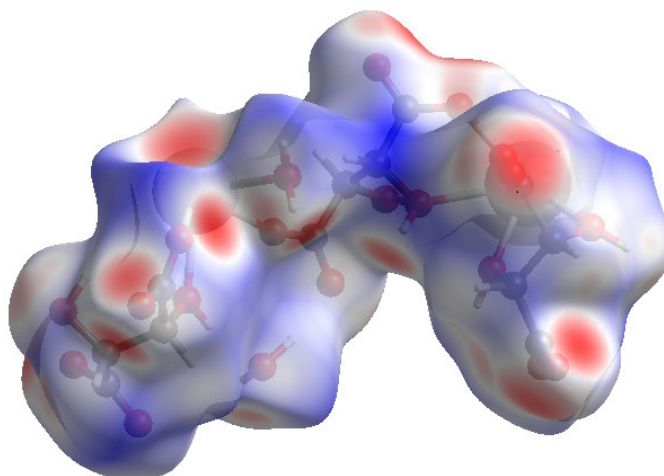


Figure IV-13 : Les chaînes infinies  $C_2^2(8)$  présentées dans le composé (3).

#### b) Analyse de surface Hirshfeld

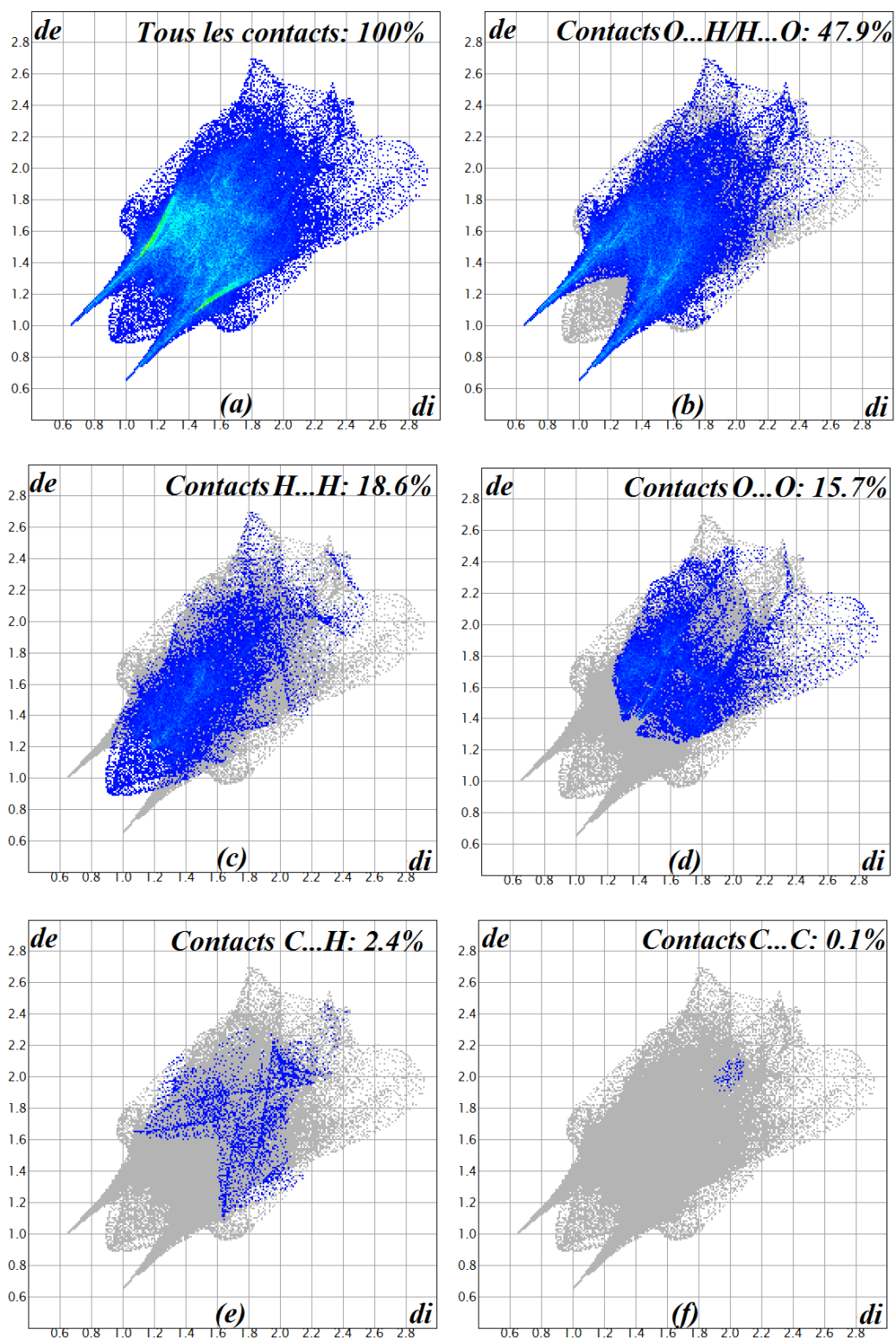
Pour avoir un aperçu sur la présence de liaisons hydrogène et des interactions intermoléculaires dans la structure cristalline du composé (3), nous avons utilisé ainsi la surface Hirshfeld [306, 321] et ses empreintes digitales bidimensionnelles qui sont calculés toujours à l'aide du programme CrystalExplorer [308]. La surface Hirshfeld en mode  $d_{norm}$  est illustrée dans la figure IV-14.



**Figure IV-14:** Surface de Hirshfeld du composé cartographié avec  $d_{norm}$  dans le composé (3).

La figure IV-15a illustre l’empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{norm}$ . Le graphique exposé dans la figure IV-15b représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d’hydrogène situés à l’intérieur de la surface et les atomes d’oxygène situés à l’extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. Il est caractérisé par deux pointes symétriques situées en haut et à gauche et en bas à droite. Ces données sont caractéristiques des liaisons hydrogène C-H...O et O-H...O. Elles ont la contribution la plus importante à la surface Hirshfeld totale (47.9%).

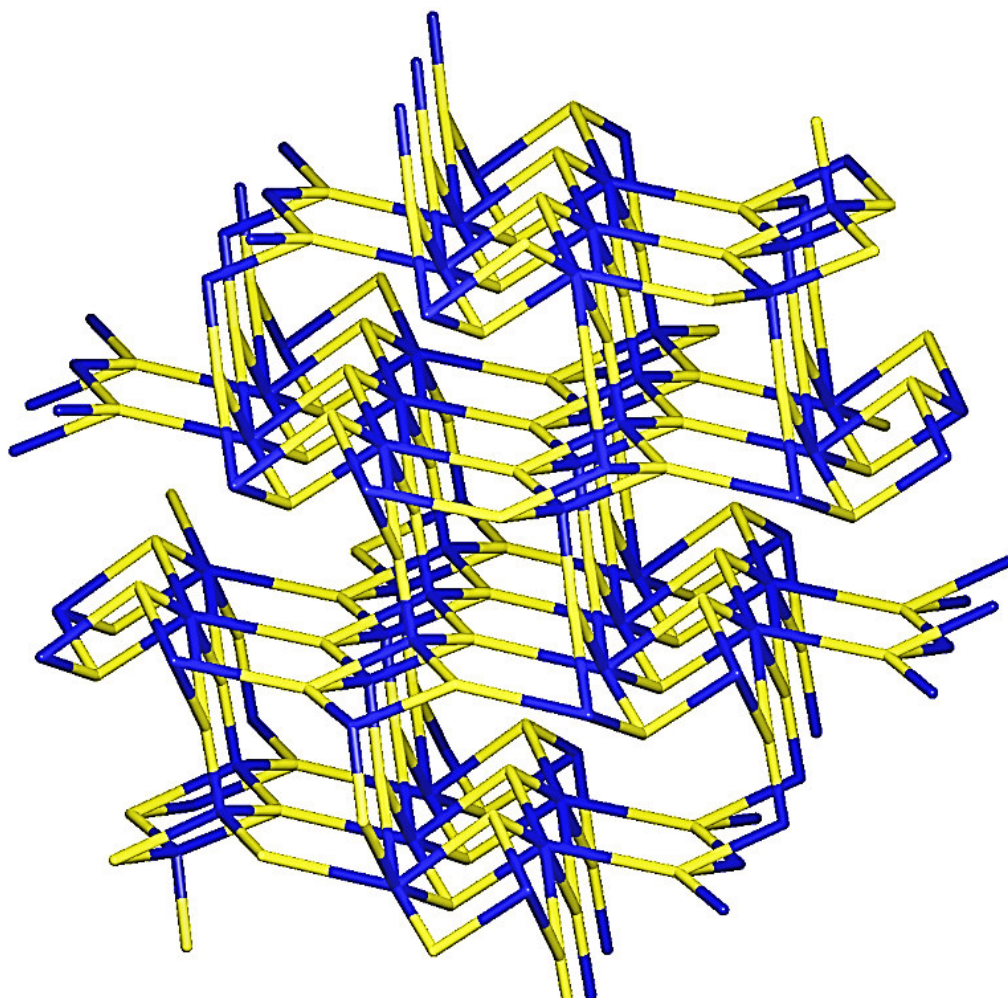
Le graphique représenté dans la figure IV-15c illustre l’empreinte bidimensionnelle des points associés aux atomes d’hydrogène. Il est caractérisé par une extrémité qui pointe vers l’origine, ce qui révèle la présence des contacts rapprochés H...H au sein du composé étudié. Ces contacts H...H représentent 18.6% de la totalité de tous les contacts intermoléculaires. La décomposition de l’empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d’autres contacts: O...O (15.7% Figure IV-15d), C...H (2.4% Figure IV-15e) et C...C (0.1% Figure IV-15f).



**Figure IV-15:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (3): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c) O...O (d) C...H (e) et C...C (f).

### IV-2-4-5 L'analyse topologique

Le polymère de coordination formé par  $[[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O]_n$  montre que chaque ligand TTA2 relie trois unités La (III) adjacentes, tandis que chaque atome La1 relie six ligands TTA2 et chaque atome La2 relie deux ligands TTA2. Ainsi, le ligand TTA2 et l'unité La (III) peuvent être définis comme trois, trois et quatre nœuds connectés, respectivement. Sur la base de cette simplification, la structure de (3) peut être décrite comme un réseau à cinq nœuds (3,3,4,4,6) avec le point symbole pour ce réseau est:  $(4.6^2)(4^2.6^3.8)_2(4^3)(4^4.6^8.8^3)$  (Figure IV-16).

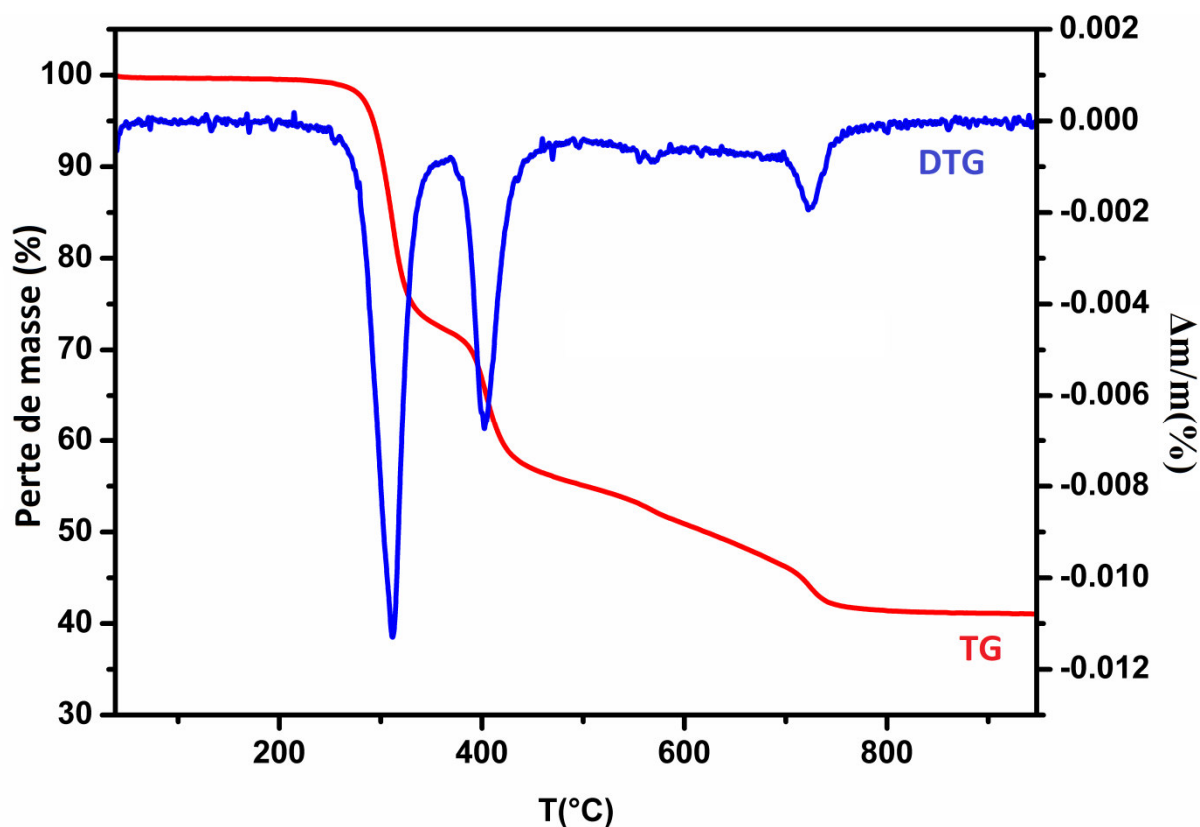


**Figure IV-16:** Simplification de la structure  $[[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_2] \cdot H_2O]_n$ .

### IV-2-5 Analyse thermique de composé (3)

Afin de déterminer plus précisément les différentes phases présentes dans la décomposition du composé (3), des mesures par analyse thermique différentielle couplées à une analyse thermogravimétrique sont réalisées (Figure IV-17).

La courbe TG du composé (3) montre la perte de masse en trois étapes. La première perte de masse entre 504,83 et 584,59 K avec une température maximale de 583,69 K est attribuée à la perte de trois molécules d'eau et d'une partie du ligand TTA (Calc. = 26,02%, TG = 27,27%). La deuxième et la troisième perte de masse de 17,35% et 13,97% entre 584,59 et 1001,28 K, sont attribuées à la perte du ligand TTA, et conduit à la formation de  $\text{La}_2\text{O}_3$  [230]. La perte de masse totale est de 58,59%, ce qui correspond à la valeur calculée de 57,97%.



**Figure IV-17:** Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) issue de la décomposition thermique de composé (3) sous flux d'air (vitesse de chauffage 10°C/min).



### IV-3 Les complexes $[[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ / Ln= La (4), Ce (5), Nd (6)

#### IV-3-1 Préparation des complexes $[[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$

Les polymères (4, 5, 6) ont été synthétisés par dissolution de 3 mmol d'acide L-tartrique dans une solution éthanol-eau (5 ml d'éthanol et 5 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ ). Ensuite, 2 mmoles de  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (RE = La (4), Ce (5) et Nd(6)) ont été ajoutées dans la solution ci-dessus. Après une agitation pendant 30 min, la solution obtenue a été transférée dans une chemise en téflon et chauffée à 160 ° C pendant 96 h. Il a été refroidi à température ambiante en 1 heure. Des cristaux de  $[[\text{Ln}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  ont été obtenus et extraits par filtration, lavés à l'eau, puis séchés à l'air.

#### IV-3-2 Analyses préliminaires

##### a) Caractérisation par spectroscopie infrarouge

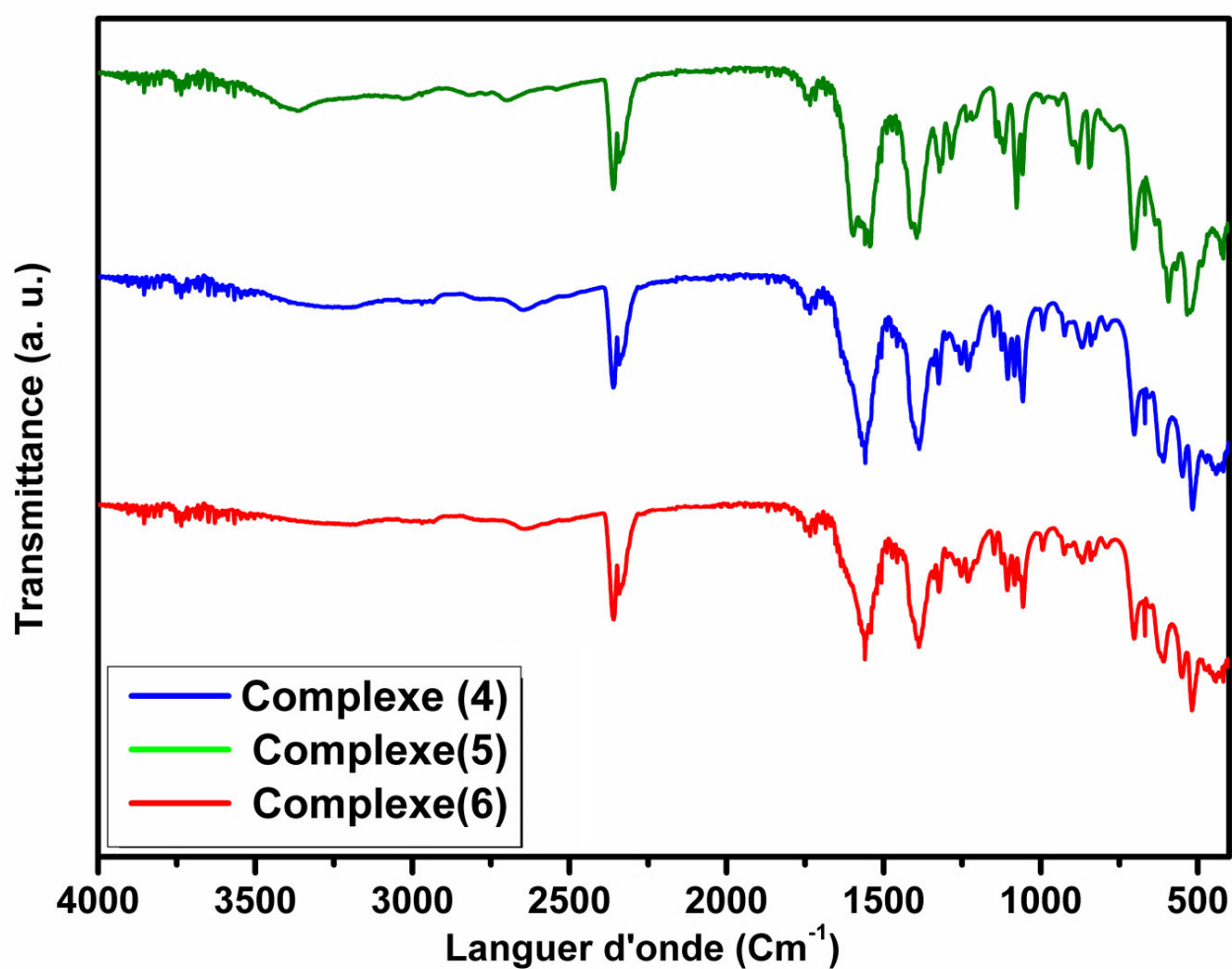
Les spectres IR des complexes (4, 5, 6) (Figure IV-18) présentent une bande d'absorption large d'intensité faible entre  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et  $3366 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement O—H des molécules d'eau et du groupe alcool de l'acide tartrique. Ainsi une autre bande intense d'élongation de vibration située à  $1057 \text{ cm}^{-1}$  est caractérisé au groupement C—O alcool secondaire. Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre  $1320$  et  $1455 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $1500$  et  $1690 \text{ cm}^{-1}$  pour les élongations symétriques et asymétriques respectivement. La bande faible vers  $520 \text{ cm}^{-1}$  provient d'élongation de la liaison M-O du groupement Ln—O [329].

Afin de déterminer les modes de coordination des complexes (4, 5, 6), nous avons toujours procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et symétriques du groupe carboxylate  $\text{COO}^-$ , que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [312]. Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente trois modes de coordination monodentate, bidentate, bidentate chélate et pontant (Tableau IV-5).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

**Tableau IV-5:** Modes de coordination du complexe (4).

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1684	1457	228	227	monodentate
1670	1420	265	250	bidentate asymétrique
1580	1395	189	185	pentant
1540	1374	165	166	bidentate
1533	1360	171	173	pentant
1507	1340	165	167	bidentate
1488	1323	165	165	bidentate



**Figure IV-18 :** Spectres IR des Complexes (4, 5, 6).

b) Caractérisation par fluorescence

Le spectre d'émission de fluorescence a été enregistré en utilisant VARIAN CARY eclipse fluorescence Spe et il est représenté sur la figure IV-19. Le composé présente uniquement des bandes d'émission du ligand. Lors d'une excitation à 230 nm, une émission intense est observée vers 460 nm, ce qui peut être attribué à la transition intraligand du ligand.

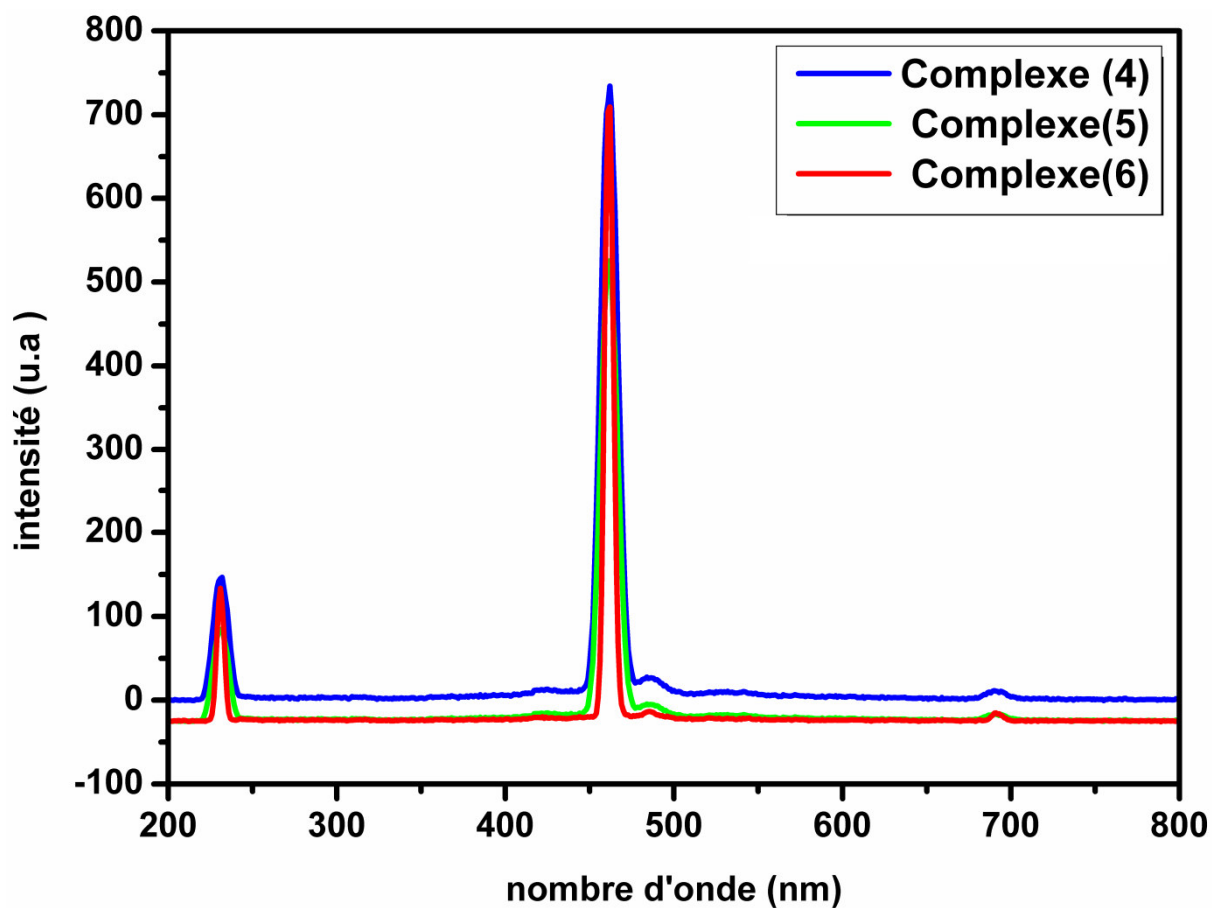
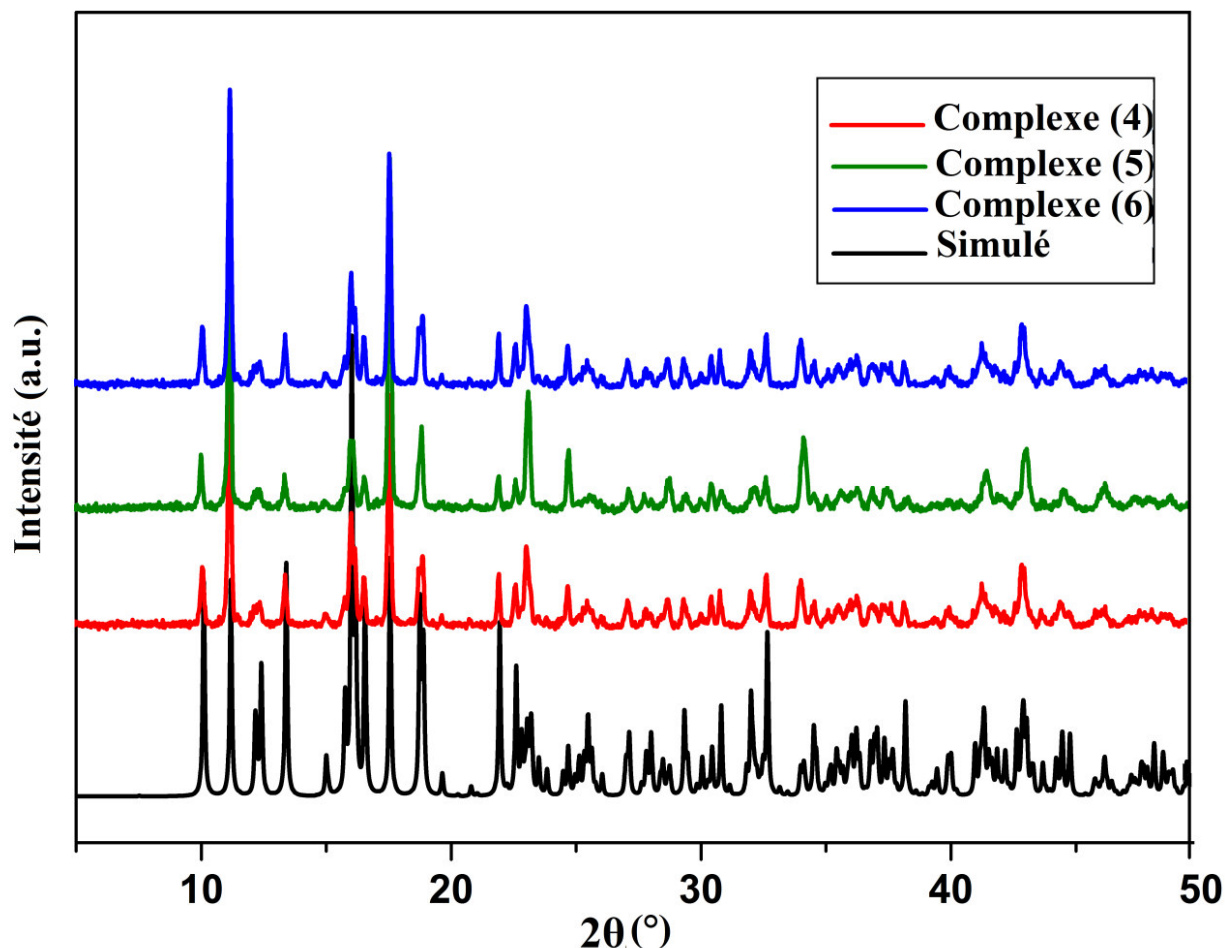


Figure IV-19: Spectre d'émission des complexes (4, 5 et 6).

### c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

Les résultats de caractérisation par DRX sur poudre pour tous les échantillons montrent que les positions des pics de chaque modèle sont cohérentes (Figure IV-20), indiquant que tous les produits sont isostructuraux avec une pureté fine.



**Figure IV-20:** *Diffractogrammes simulé (noire) et expérimentaux des PXRD des polymères (4, 5 et 6).*

### IV-3-3 Résolution et affinement des structures des composés (4-6)

Les cristaux des trois composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Bruker APEXII CCD (Mo K $\alpha$   $\lambda = 0,7103 \text{ \AA}$ ), en utilisant des scans de type  $\omega$ - $2\theta$  à  $T = 296 \text{ K}$ . Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle SAINT [313]. Les paramètres de la maille ont été déterminés à partir des réflexions diffractées collectées sur 36 images (pas de  $0,5^\circ$  en rotation  $\omega$ ) exposées 10 secondes chacune. Les structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes en utilisant le

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

programme SIR2002 [316] puis affinées sur la base de  $F^2$  à l'aide du programme SHELXL 97 [317]. Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à  $0.82\text{Å}$  et  $0.93\text{Å}$  respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$  ou  $1.5U_{eq}(C, O)$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe D). L'absorption n'a pas été corrigée. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement des composés obtenus sont reportées dans le tableau IV-6.

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [311], Diamond [318] et Mercury [281].

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

Tableau IV-6: Données Cristallographiques des complexes 4(La), 5(Ce) et 3(Nd)

Données cristallographiques			
Formule chimique	$[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4, \text{H}_2\text{O}]_n$ (4)	$[\text{Ce}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4, \text{H}_2\text{O}]_n$ (5)	$[\text{Nd}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4, \text{H}_2\text{O}]_n$ (6)
Système cristallin	orthorombique	orthorombique	orthorombique
Groupe d'espace	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1 2_1 2_1$	$P2_1 2_1 2_1$
a (Å)	7.9880 (2)	7.9354 (18)	8.046 (3)
b (Å)	15.8154 (4)	15.669 (4)	15.887 (7)
c (Å)	17.5051 (3)	17.525 (4)	17.870 (7)
V (Å <sup>3</sup> )	2211.48 (9)	2178.9 (9)	2284.4 (16)
Température (K)	296	296	296
Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	812.11	814.52	822.77
Z	4	4	4
Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	2.439	2.483	2.392
Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.20 x 0.18 x 0.15	0.28 x 0.27 x 0.23	0.27 x 0.26 x 0.24
Forme et couleur	Prismatique, incolore.	Prismatique, incolore.	Prismatique, violet.
Acquisition des données			
Diffractomètre	Bruker APEX II		
Réflexions mesurées	10293	22232	30114
réflexions indépendantes	5818	10200	14784
réflexions avec $I > 2\sigma(I)$	5265	9710	13765
R <sub>int</sub>	0.027	0.041	0.027
Réflexions enregistrées	$11 \geq h \geq -10$	$13 \geq h \geq -6$	$15 \geq h \geq -13$
	$12 \geq k \geq -22$	$21 \geq k \geq -25$	$29 \geq k \geq -25$
	$24 \geq l \geq -16$	$25 \geq l \geq -29$	$30 \geq l \geq -34$
Affinement de la structure			
Nombre de paramètres	357	351	357
R1 [ $F^2 > 2\sigma(F^2)$ ]	0.033	0.030	0.026
wR2 [ $F^2$ ]	0.059	0.083	0.050
GoF	1.00	1.11	1.00
( $\Delta/\sigma$ )max	0.001	0.002	0.006
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.70	-2.08	-1.16
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.86	1.52	1.84

### IV-3-4 Description de la structure

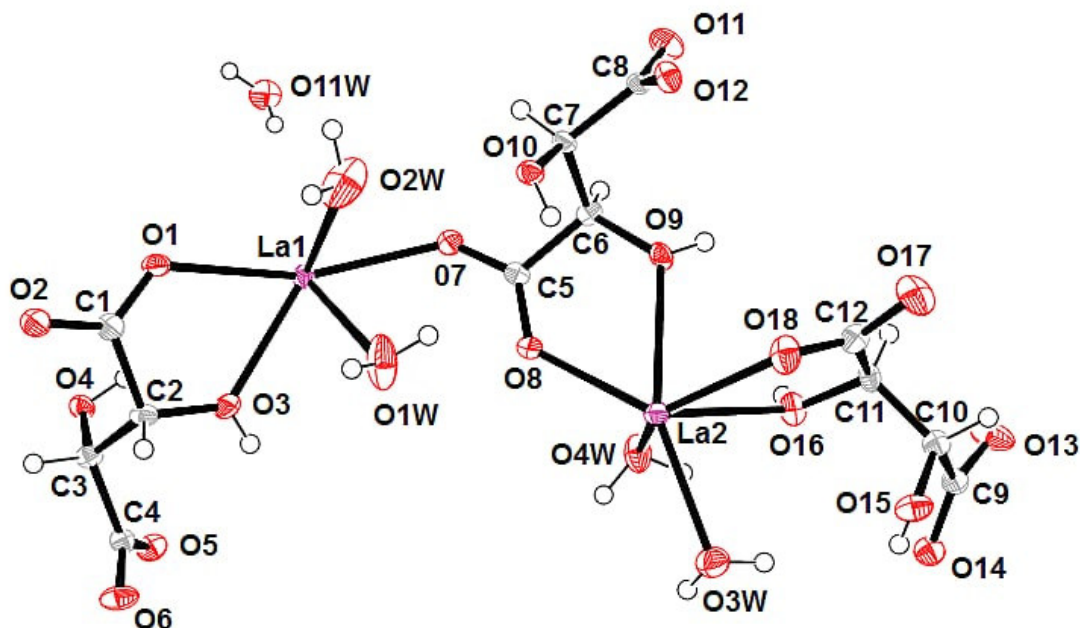
#### IV-3-4-1 L'unité asymétrique

La diffraction des rayons X sur monocristal a révélé la formation de trois composés dinucléaires isostructuraux qui cristallisent dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace  $P2_1 2_1 2_1$  et des paramètres de mailles presque identiques, possédant chacun une entité composée d'un complexe neutre  $[[\text{Ln}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  où Ln= La, Ce, ou Nd pour 4, 5 et 6 respectivement, et une molécule d'eau de solvation. Ces composés est isotype de

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

ses analogues à base de Praséodyme (Pr) [1]. Par conséquent, seuls les détails de la structure cristalline de complexe  $[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_4, H_2O]_n$  (4) seront décrits dans cette partie.

L'unité asymétrique de composé (4) est constituée de deux atomes de lanthane symétriquement indépendants La1 et La2, trois ligands tartrates, quatre molécules d'eau de coordination et une molécule d'eau de solvation (Figure IV-21).



**Figure IV-21:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[La_2(C_4H_4O_4)_3(H_2O)_4, H_2O]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

La structure cristalline peut être décrite comme des monomères formés par les centres métalliques La1 et La2, ces derniers sont liés via les ligands tartrates pour former d'une part des couches bidimensionnelles parallèles au plan (011) (Figure IV-22), et d'autre part une structure tridimensionnelle selon les deux autres directions (figure IV-23 et IV-24).

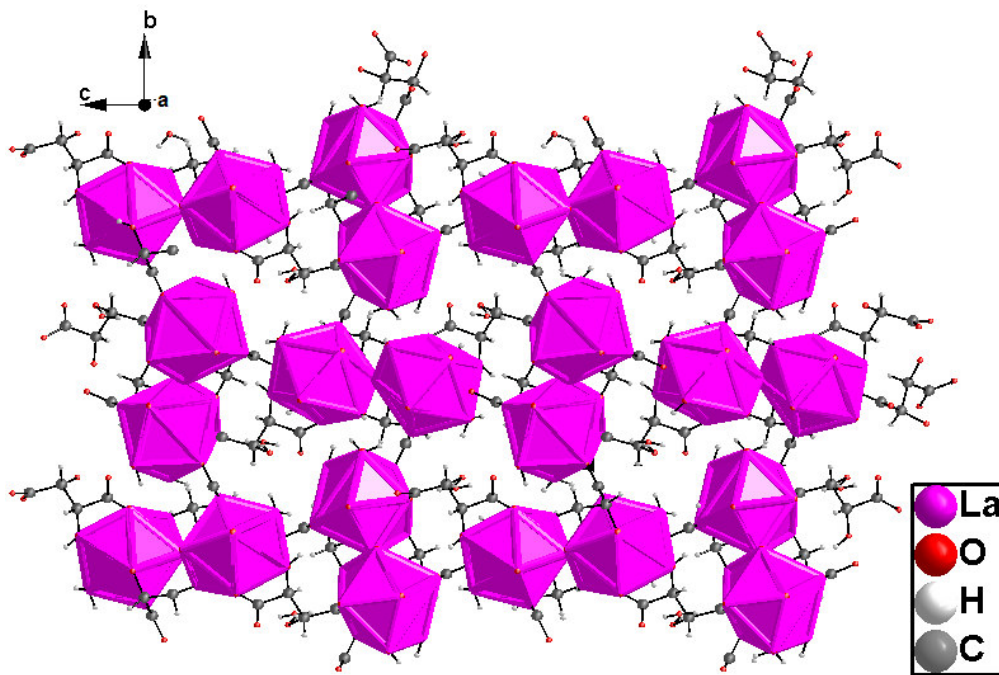


Figure IV-22: Projection de la structure du polymère (4) suivant l'axe  $\vec{a}$ .

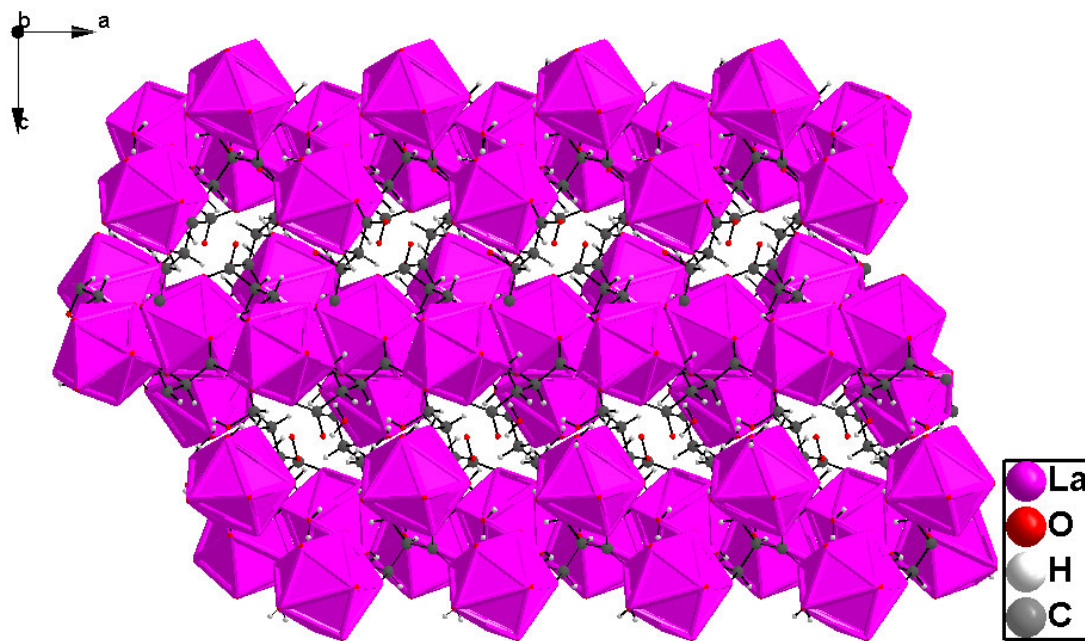


Figure IV-23: Projection de la structure du polymère (4) suivant l'axe  $\vec{b}$ .



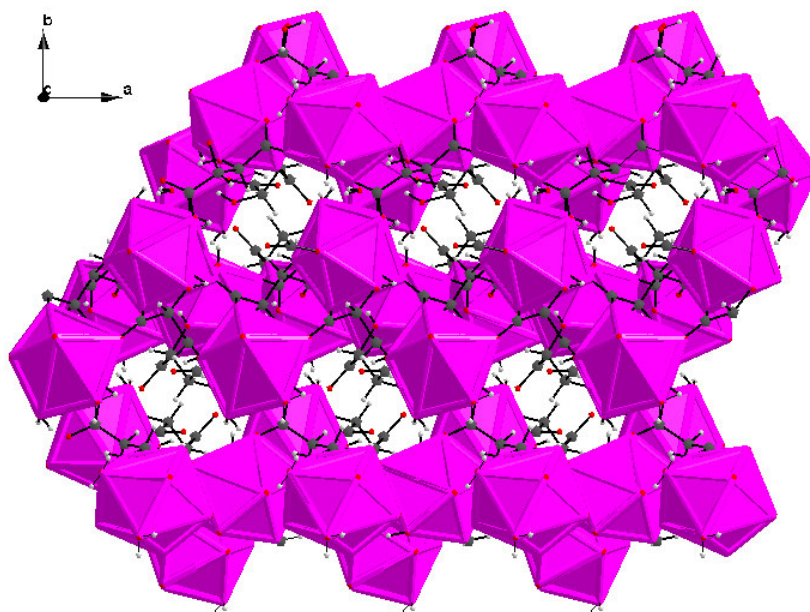


Figure IV-24: Projection de la structure du polymère (4) suivant l'axe  $\vec{c}$ .

La distance entre deux ions métalliques au sein d'une même chaîne polymérique est de 6.158 Å et 6.199 Å pour La1-La1 et La2-La2 successivement, et avec un angle La—La—La de 80.23° pour La1—La1—La1 et 80.87° pour La2—La2—La2. Par ailleurs, la distance interchaîne la plus courte et la plus longue sont respectivement de 6.491 Å à 12.396 Å pour La1—La2 (Figure IV-25).

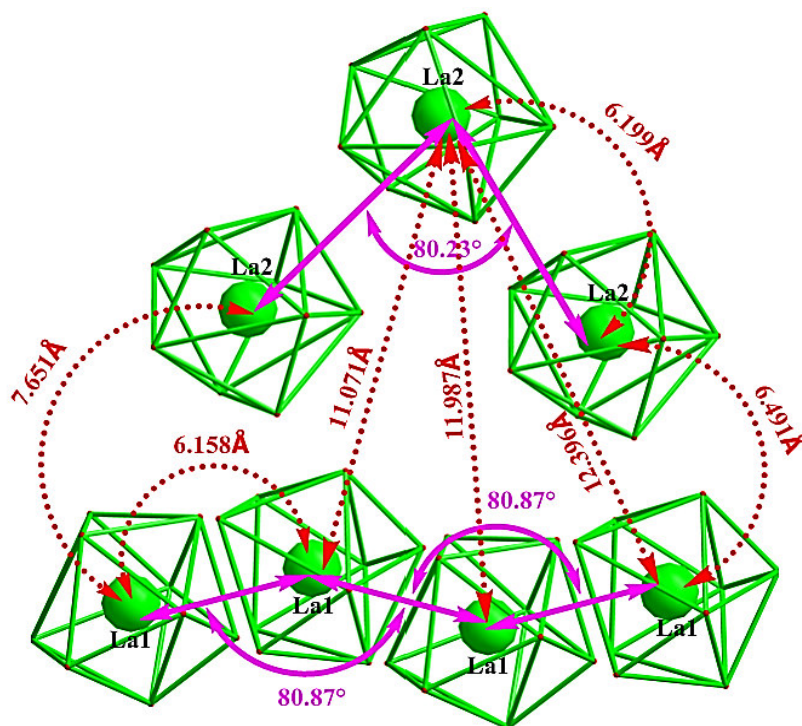


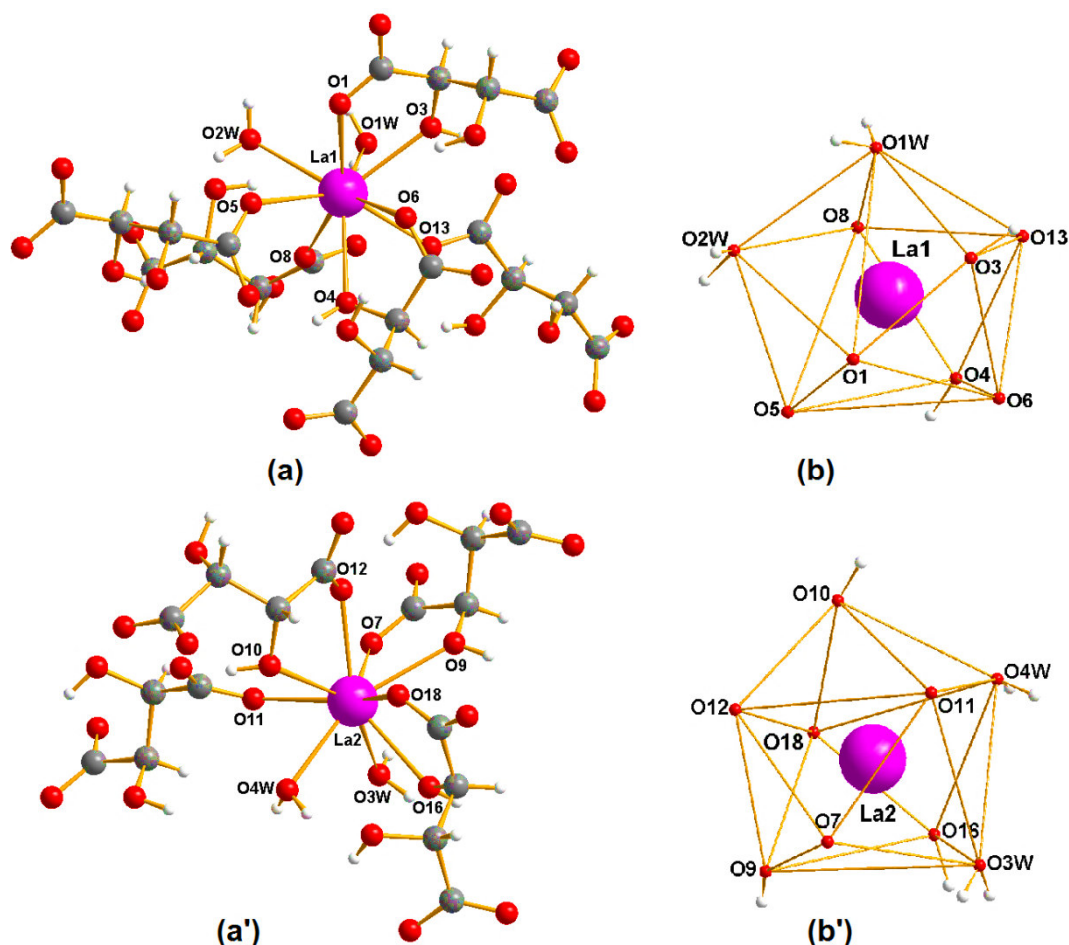
Figure IV-25: les distances La-La et les angles La-La-La dans le polymère (4).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

### IV-3-4-2 Les polyèdres de coordination des lanthanés

Il y a deux atomes de lanthane La1 et La2 dans l'unité asymétrique. Chacun des deux atomes de lanthane est entouré par deux molécules d'eau et sept atomes d'oxygène de tartrate, c'est-à-dire que les polyèdres de lanthane sont nonacoordinés.

Chaque atome de lanthane (La1 et La2) est lié à neuf atomes d'oxygène, de cinq groupements tartrates (O1, O5, O6, O8, O13 des groupements carboxylates et O3, O4 des groupements alcool) et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau de coordination (O1W et O2W) pour La1 (Figure II-26a), et de quatre groupements tartrates (O7, O11, O12, O18 des groupements carboxylates et O9, O10 et O16 des groupements alcool) et deux atomes d'oxygène de deux molécules d'eau de coordination (O3W et O4W) pour La2 (Figure II-26a'). Les polyèdres de coordination La1 et La2 peut être décrit comme un antiprisme d'Archimède monocapé (Figure IV-26b et 26b'), dont les positions capée sont occupées par un oxygène d'une molécule d'eau O13W et un atome d'oxygène O10 de la fonction alcool du ligand TTA2, et à une distance de l'atome La1, La2 égale à 2.5405 (50) Å et 2.6475(41) Å respectivement, et du premier plan carré à 1.6849 Å et 1.7375 Å respectivement. La géométrie des polyèdres La1(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> et La2(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O<sub>7</sub> sont légèrement distordues par rapport à la symétrie idéale (D<sub>4d-82m</sub>). Les distances La1—O<sub>tart</sub> varient entre 2.453(4) Å et 2.655(4) Å et de distance La—O<sub>eau</sub> égale à 2.540(5) Å et 2.640(5) Å. Les valeurs des angles O—La1—O varient de 60.49(13)° (O6—La1—O4) à 134.63(14)° (O1W—La1—O4) (Tableaux 3 et 4; annexe D). Les distances La2—O<sub>tart</sub> varient entre 2.446(5) Å (La2—O18) et 2.652(4) Å (La2—O16) et de distance La—O<sub>eau</sub> égale à 2.567(5) Å et 2.526(5) Å pour O3W et O4W respectivement. Les valeurs des angles O—La2—O varient de 60.52(13)° (O12—La2—O10) à 154.82(14)° (O4W—La2—O9) (Tableaux 3 et 4; annexe D).



**Figure IV-26:** (a, a') Environnement des atomes de lanthane; (b, b') les polyèdres de coordination  $LaO_9$  dans la structure du complexe (4).

#### IV-3-4-3 Les ligands tartrates

Dans la structure (4), Il y a trois groupements tartrates TTA1 TTA2 TTA3. Les trois entités organiques représentent quasiment la même géométrie si on considère les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux 3 et 4; Annexe D).

Les groupements TTA1 sont constitués de quatre atomes de carbone (C1, C2, C3, C4) et de six atomes d'oxygène (O1, O2, O3, O4, O5 et O6) (Tableau 3; Annexe D). Les quatre liaisons C–O des groupements carboxylates sont intermédiaires et varient de 1.246(7) à 1.262(7) Å, ainsi les distances des liaisons C–O des groupements alcools sont presque identiques de 1.409(7) et 1.428(7) Å. Alors que pour les liaisons C–C on retrouve la plus courte : C3—C2<sup>iii</sup> (1.527(8) Å) tandis que les deux autres: C1—C2 et C3—C4<sup>iii</sup> ((iii) -0.5+x, 2.5-y, -z) sont les plus longs, égales à 1.528(8) Å et 1.530(7) respectivement (Tableau 3; Annexe D). Cependant, dans les ligands TTA1, On note que l'atome d'oxygène O2 n'est pas

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

rapporté au polyèdres LaO<sub>9</sub>. En mode de coordination, le ligand TTA1 est  $\mu^3$ - $\eta_2$ : $\eta_2$ : $\eta_1$  (Figure IV-27a).

Dans le deuxième groupement tartrate TTA2, Les liaisons C–O sont variés de 1.246(7) (O7—C5) à 1.278(7) Å (O12—C8) pour les groupements carboxylates, et de 1.434(7) et 1.440(7) Å pour les groupements alcools. Alors que pour les liaisons C–C varient de 1.518(8) Å à 1.541(8) Å pour C7—C8 et C5—C6 successivement. (Tableau 3; Annexe D). On note que tous les atomes d'oxygène sont appartient au polyèdres LaO<sub>9</sub>. En mode de coordination, le ligand TTA2 est  $\mu^4$ - $\eta_2$ : $\eta_2$ : $\eta_1$ : $\eta_1$  (Figure IV-27b).

Dans le troisième groupement tartrate TTA3. Les fonctions hydroxy dans cette entité est en O15 et O16, de ce fait, les liaisons C10—O15 et C11—O16 sont les plus longues avec des distances de 1.431(7) Å et 1.444(7) Å respectivement (Tableau 3; Annexe D). Alors pour les liaisons CO des groupements carboxylates on retrouve la plus courte : O17—C12=1.247(7) Å et la plus longue: O18—C12=1.262(7) Å. Dans la chaîne carbonyle on distingue deux liaisons semblables: C12—C11=1.521(8) Å C9—C10<sup>iv</sup>=1.545(8) Å ((iv) 1-x, 0.5+y, 0.5-z) (Tableau 3; Annexe D). On note que les atomes d'oxygène O13, O16 et O18 qui sont appartient au polyèdres LaO<sub>9</sub>. En mode de coordination, le ligand TTA3 est  $\mu^2$ - $\eta_2$ : $\eta_1$  (Figure IV-27c).

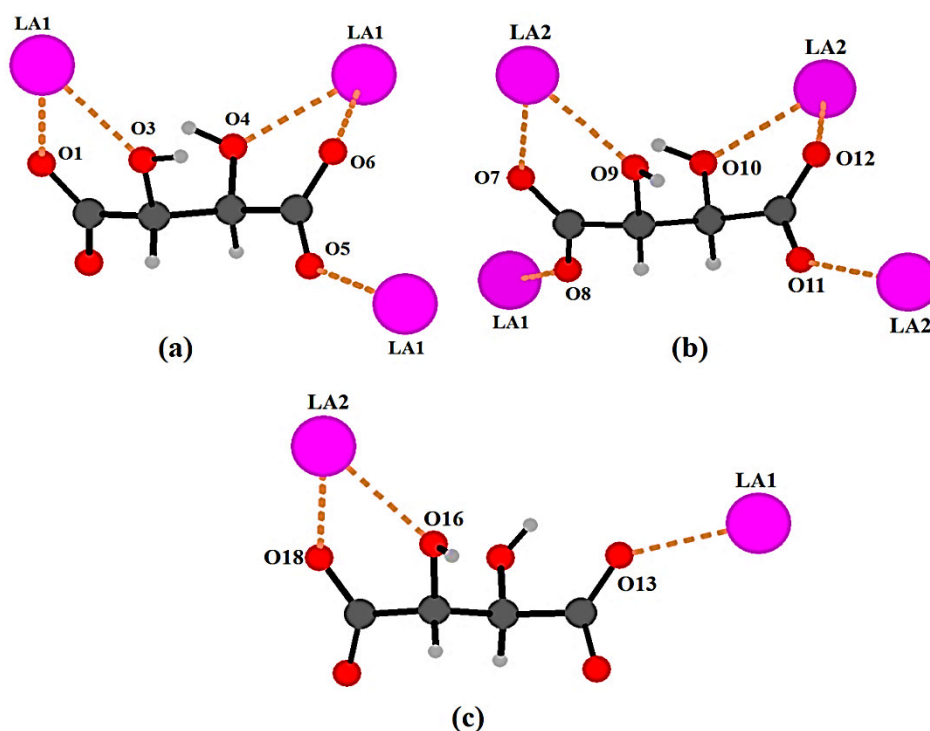


Figure IV-27: Modes de coordination des fonctions carboxylates dans le composé (4).

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

D'autre part, si on considère les angles dièdres entre les plans du squelette carbonique et les plans des groupements COO (carboxylique et carboxylate), les trois entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau IV-7).

**Tableau IV-7:** Angles dièdre (°) entre les différents groupements dans les entités organiques dans le complexe (4).

Plan 1	Plan2	Angle (°)
		38.42( 0.45)
		37.42( 0.27)
		47.47( 0.46)
		27.60( 0.44)
		64.02( 0.40)
		34.40( 0.72)

### IV-3-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau

Les unités asymétriques dans le complexe (4) s'empilant suivant ses trois directions conduisent à une structure tridimensionnelle dont la cohésion est assurée grâce à des liaisons hydrogène intramoléculaires de type C—H...O et intra et intermoléculaires de type O—H...O.

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

La plus part des liaisons hydrogène de type O—H...O sont observés, d'une part, entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène des ligands tartrates et, d'autre part, entre les ligands tartrates alors que on distingue seulement deux liaisons entre les molécules d'eau, dont les quelles les deux entités jouent le rôle de donneurs et accepteurs au même temps (Figure IV-28). Plusieurs configurations sont adoptées par ces liaisons hydrogène: celles à deux centres, à trois centres, à quatre centre, chélate et bifurquée. On a Vingt liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de 111.1° à 159.9° et des distances donneur-accepteur variant de 2.538(6) Å à 3.559(7) Å. Dans le cas présent, et en se basant sur le critère de Brown [320], on mit en évidence six liaisons hydrogène fortes et onze liaisons hydrogène faibles. On note que les atomes O11 et O18 des ligands tartrates ne forment au qu'une liaison hydrogène avec ses voisines.

La liaison hydrogène intermoléculaire C3—H3A—O4W<sup>iii</sup> est la plus faible si on considère leurs distances donneur-accepteur (3.559(7) Å).

L'ensemble de liaisons hydrogène observées dans ce complexe, généré par le programme PLATON [16], est résumé dans les tableaux IV-8, IV-9 et IV-10.

**Tableau IV-8:** Les liaisons hydrogène dans le composé (4)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
O11W—H11A—O4 <sup>i</sup>	0.8500	2.4800	3.133(8)	133.700
O11W—H11A—O8 <sup>i</sup>	0.8500	2.3000	2.990(7)	138.400
O11W—H11B—O17	0.8500	2.0300	2.759(8)	143.100
O3W—H32W—O5 <sup>ii</sup>	0.8600	2.2400	2.956(6)	140.900
O3W—H32W—O16	0.8600	2.4100	2.831(7)	111.100
O3W—H31W—O15 <sup>iii</sup>	0.8600	2.1000	2.807(7)	139.500
O4W—H41W—O11W <sup>iv</sup>	0.8500	2.1800	2.757(8)	125.300
O4W—H41W—O15	0.8500	2.5200	3.299(7)	152.500
O4W—H42W—O2 <sup>v</sup>	0.8500	1.9100	2.726(7)	159.900
O1W—H12W—O17 <sup>vii</sup>	0.8500	2.0600	2.758(6)	138.800
O1W—H11W—O7	0.8500	1.9900	2.743(6)	147.000
O2W—H21W—O11W <sup>vii</sup>	0.8500	2.4800	3.259(9)	153.400
O15—H15—O11W <sup>iv</sup>	0.8200	2.0600	2.749(7)	141.600
O15—H15—O13 <sup>vi</sup>	0.8200	2.2000	2.655(6)	115.300
O4—H4—O6 <sup>viii</sup>	0.868(13)	1.92(4)	2.613(6)	136.(4)
O16—H16—O1 <sup>ii</sup>	0.861(13)	2.05(4)	2.815(6)	148.(6)
O9—H9—O2 <sup>ii</sup>	0.853(11)	1.77(4)	2.560(5)	153.(8)
O10—H10—O12 <sup>vii</sup>	0.861(13)	1.93(5)	2.591(6)	133.(5)
O3—H3—O14	0.852(11)	1.754(17)	2.538(6)	152.(3)
C3—H3A—O4W <sup>iii</sup>	0.9800	2.6400	3.559(7)	156.300

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

**Codes de Symétrie:** (i)  $-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (ii)  $0.5-x, 2-y, 0.5+z$ ; (iii)  $1-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; (iv)  $1+x, y, z$ ; (v)  $1.5-x, 2-y, 0.5+z$ ; (vi)  $1-x, -0.5+y, 0.5-z$ ; (vii)  $0.5+x, 1.5-y, -z$ ; (viii)  $-0.5+x, 2.5-y, -z$ .

**Tableau IV-9:** Les liaisons hydrogène dans le composé (5)

$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
$O2W-H22W...O16^i$	0.88	2.39	3.086 (7)	136
$O2W-H22W...O3W^i$	0.88	2.63	3.227 (7)	126
$O1W-H11W...O2W$	0.85	2.51	2.921 (10)	111
$O1W-H12W...O14$	0.85	2.03	2.711 (6)	136
$O1W-H12W...O17$	0.85	2.63	3.319 (7)	138
$O9-H9...O8$	0.82	2.20	2.647 (5)	114
$O9-H9...O11W^{ii}$	0.82	2.00	2.704 (7)	143
$O4W-H41W...O1^{ii}$	0.85	2.55	3.374 (6)	162
$O4W-H41W...O6^{ii}$	0.85	2.48	3.012 (5)	122
$O4W-H42W...O9$	0.85	2.03	2.827 (6)	155
$O3W-H31W...O9^{iii}$	0.85	2.42	3.222 (6)	157
$O3W-H31W...O11W^{iv}$	0.85	2.19	2.787 (7)	127
$O3W-H32W...O2^v$	0.85	1.92	2.733 (6)	158
$C3-H3A...O3W^{vi}$	0.98	2.65	3.567 (6)	155
$C11-H11...O7^i$	0.98	2.61	3.491 (6)	150
$O3-H3...O7$	0.85	1.78	2.540 (5)	148
$O10-H10...O1^{ii}$	0.87	2.01	2.803 (5)	151
$O16-H16...O18^{iv}$	0.85	2.13	2.606 (5)	115
$O15-H15...O2^{ii}$	0.86	1.74	2.570 (5)	162
$O11W-H11A...O4^{vii}$	0.85	2.47	2.989 (7)	121
$O11W-H11A...O13^{vi}$	0.85	2.31	2.995 (6)	137
$O11W-H11B...O11^{iv}$	0.85	1.92	2.752 (7)	165
$O4-H4...O5^{viii}$	0.85 (3)	1.93 (11)	2.605 (5)	136 (13)
$O4-H4...O6^{viii}$	0.85 (3)	2.64 (12)	3.176 (5)	122 (12)
$O2W-H21W...O6$	0.87 (3)	2.41 (12)	2.911 (8)	117 (11)

**Codes de Symétrie:** (i)  $x+1/2, -y+3/2, -z+2$ ; (ii)  $-x-1/2, -y+1, z+1/2$ ; (iii)  $-x-1, y+1/2, -z+5/2$ ; (iv)  $x-1/2, -y+3/2, -z+2$ ; (v)  $-x-3/2, -y+1, z+1/2$ ; (vi)  $-x-1/2, -y+1, z-1/2$ ; (vii)  $-x, y+1/2, -z+3/2$ ; (viii)  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$ .

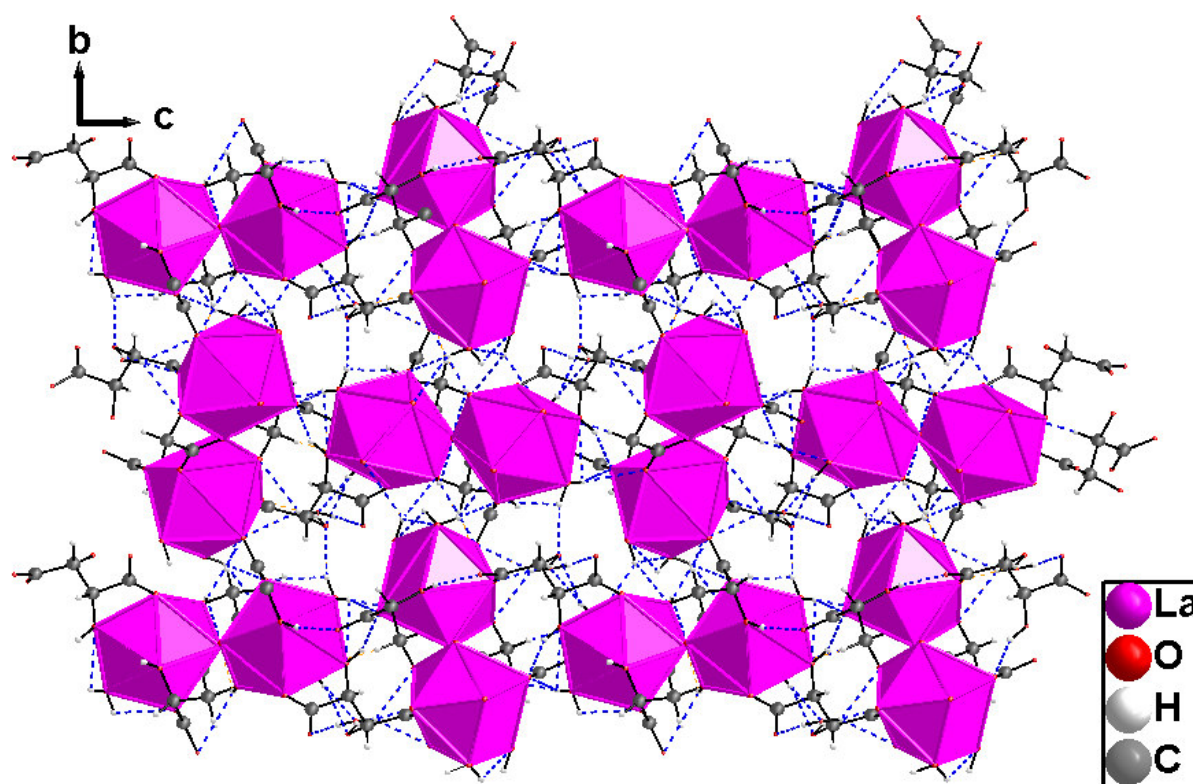
**Tableau IV-10:** Les liaisons hydrogène dans le composé (6)

$D-H...A$	$D-H$	$H...A$	$D...A$	$D-H...A$
$O1W-H11W...O4$	0.85	2.44	3.200 (4)	148
$O1W-H11W...O11W^i$	0.85	2.31	2.888 (5)	125
$O1W-H12W...O14^{ii}$	0.85	1.98	2.799 (4)	162
$O4-H4...O5$	0.82	2.23	2.698 (4)	116
$O4-H4...O11W^i$	0.82	2.01	2.725 (5)	145
$O3W-H32W...O7$	0.88	2.04	2.738 (4)	136
$O3W-H32W...O12^{iii}$	0.88	2.60	3.297 (4)	138

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

<b>C7—H7...O6<sup>iv</sup></b>	0.98	2.64	3.512 (4)	149
<b>O11W—H11A...O8<sup>v</sup></b>	0.85	2.44	3.057 (5)	130
<b>O11W—H11A...O16<sup>vi</sup></b>	0.85	2.21	2.959 (5)	147
<b>O11W—H11B...O2</b>	0.85	2.38	2.814 (5)	112
<b>O4W—H41W...O10<sup>vii</sup></b>	0.85	2.48	3.279 (4)	158
<b>O4W—H42W...O2<sup>iii</sup></b>	0.85	2.28	2.992 (5)	141
<b>O2W—H21W...O13<sup>vi</sup></b>	0.86	2.63	3.454 (4)	161
<b>O2W—H21W...O18<sup>vi</sup></b>	0.86	2.56	3.141 (4)	126
<b>O2W—H22W...O4<sup>viii</sup></b>	0.86	2.15	2.898 (4)	146
<b>O3—H3...O13<sup>vi</sup></b>	0.84 (1)	2.02 (2)	2.852 (3)	169 (6)
<b>O15—H15...O6<sup>viii</sup></b>	0.86 (1)	1.78 (3)	2.597 (3)	158 (6)
<b>O16—H16...O17<sup>ix</sup></b>	0.85 (1)	1.80 (2)	2.641 (3)	174 (7)
<b>O9—H9...O14<sup>vi</sup></b>	0.85 (1)	1.79 (2)	2.630 (3)	171 (6)
<b>O10—H10...O11<sup>iii</sup></b>	0.85 (1)	1.86 (3)	2.664 (3)	157 (6)

**Codes de Symétrie:** (i)  $x+1, y, z$ ; (ii)  $-x+3/2, -y+2, z+1/2$ ; (iii)  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; (iv)  $-x+1/2, -y+1, z-1/2$ ; (v)  $-x, y-1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1/2, -y+2, z+1/2$ ; (vii)  $x-1/2, -y+3/2, -z$ ; (viii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (ix)  $x-1/2, -y+5/2, -z$ .



**Figure IV-28:** Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (4).



a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (4)

Le graphe unitaire des liaisons hydrogène dans la structure (4) est:

$$N=DDDDDDDDDDDS(7)S(7)S(7)S(6)R_1^1(12) R_1^1(10)C_1^1(8)C_1^1(9) \\ C_1^1(10)/D=D_1^1(2).$$

Dans le graphe unitaire de ce composé on distingue que plusieurs liaisons hydrogène peu donne plusieurs motifs c'est l'exemple de la liaison O3W—H32W...O5 qui donne au même temps un cycle de type  $R_1^1(12)$  et une chaîne infinie de motif  $C_2^2(9)$  (Figure IV-29).

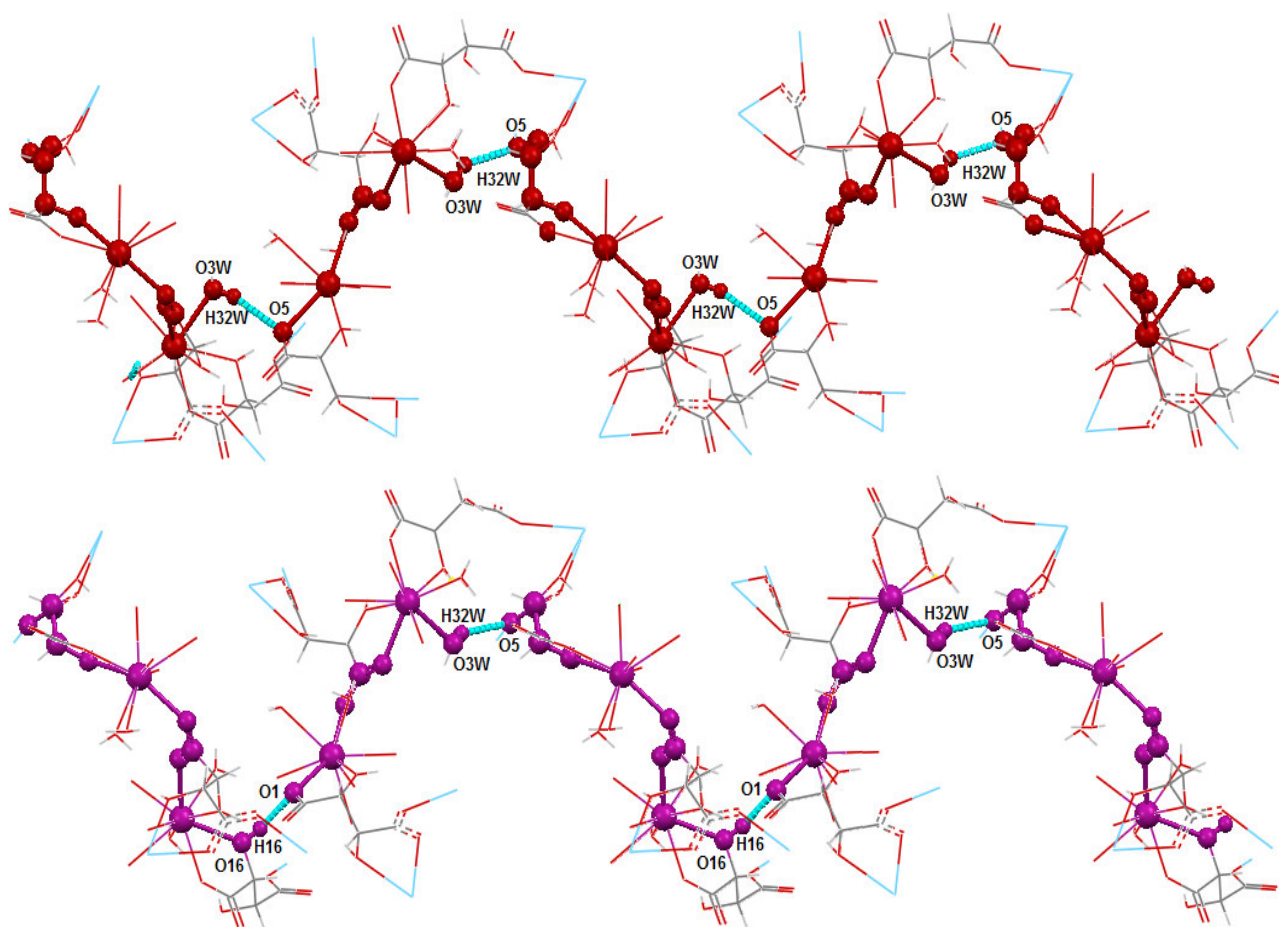


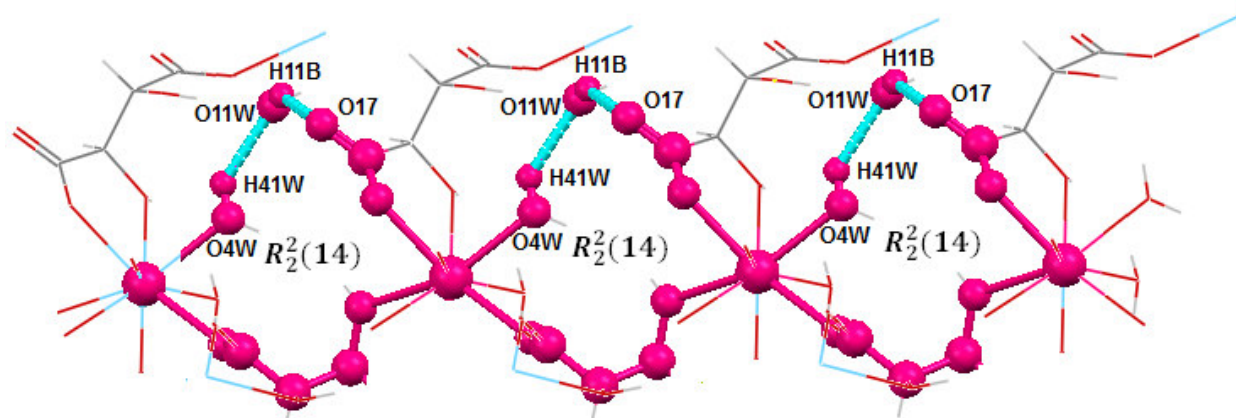
Figure IV-29: Quelques chaînes infinies présentées dans le graphe unitaire du composé (4).

Les graphes binaires basique et complexe dans cette structure sont respectivement  $D_1^1(2)$  et  $R_4^4(32)$ . Les autres modèles de motifs formant ce graphe binaire sont les suivants:

- Les chaînes finies de type D avec un nombre de donneur et accepteur égale à trois et un degré maximal égale à 25, c'est le cas du motif  $D_3^3(25)$  donnée par la combinaison des liaisons O9—H9...O11W et O15—H15...O11W.

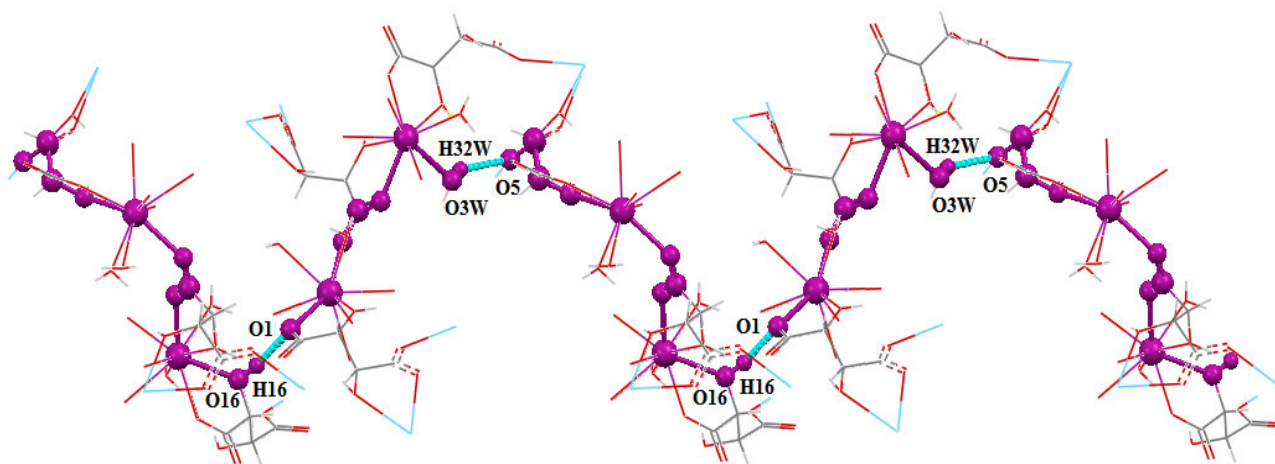
## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

- Onze motifs différents de type cyclique ( $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(8)$ ,  $R_1^1(9)$ ,  $R_2^2(9)$ ,  $R_2^2(10)$ ,  $R_2^1(12)$ ,  $R_2^2(12)$ ,  $R_2^2(14)$ ,  $R_2^2(15)$ ,  $R_2^2(17)$  et  $R_2^2(32)$ ) sont formés entre les différentes entités, on remarque que le cycle  $R_2^2(8)$  est formé par trois différentes manières par la combinaison des liaisons:  $O16-H16...O1$  et  $O3W-H32W...O5$ ,  $O9-H9...O2$  et  $O3W-H32W...O1$  et finalement par la conjonction de  $O16-H16...O1$  et  $O9-H9...O2$ .



**Figure IV-30:** Les cycles  $R_2^2(14)$  présentés dans le composé (4).

- Les chaînes infinies de type  $C_2^2(20)$  sont rencontrées dans cette structure, elles résultent de la combinaison de la liaison  $O3W-H32W...O5$  et les deux liaisons  $O16-H16...O1$  et  $O3W-H32W...O1$ . Ces chaînes se prolongent toutes le long de l'axe b (Figure IV-31).



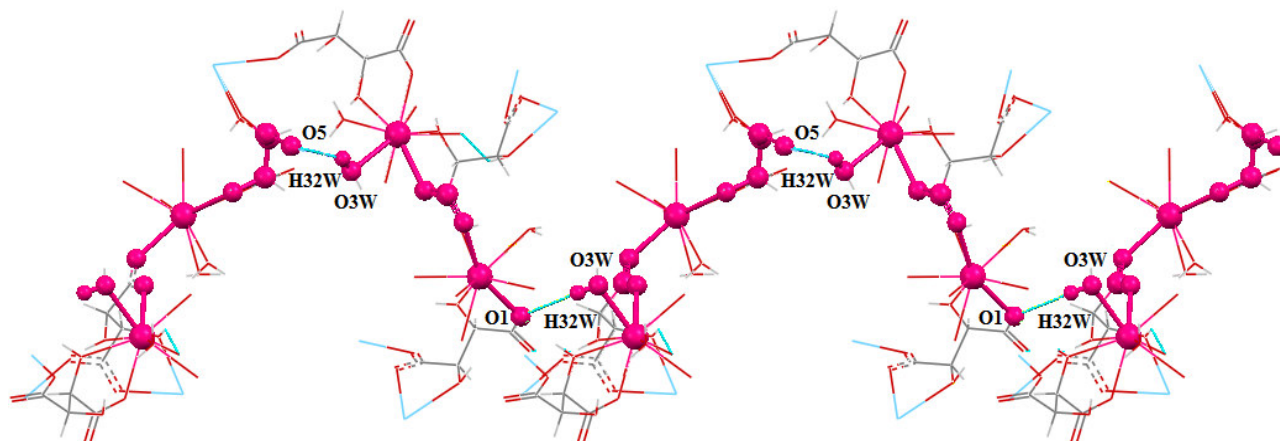


Figure IV-31: Les chaînes infinies  $C_2^2(20)$  présentées dans le composé (4).

### b) Analyse de surface Hirshfeld

L'analyse de la surface d'Hirshfeld cartographiée sur  $d_{norm}$  est illustrée à la figure IV-32. Les contacts H...O entre les atomes donneurs et accepteurs correspondants sont visualisés sous forme de taches rouge vif sur la surface de Hirshfeld. (Figure IV-32).

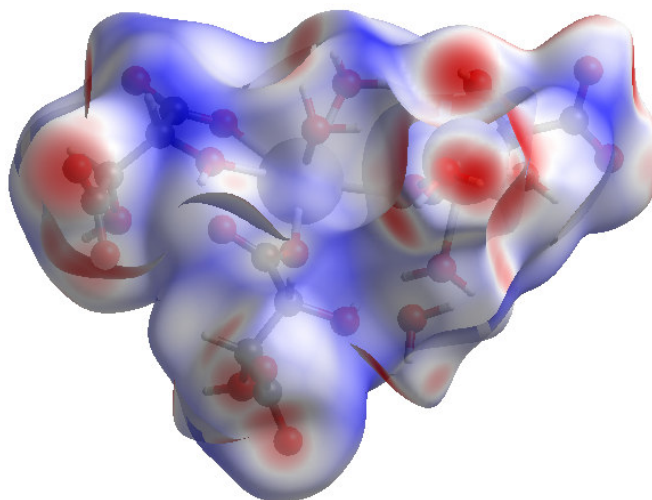


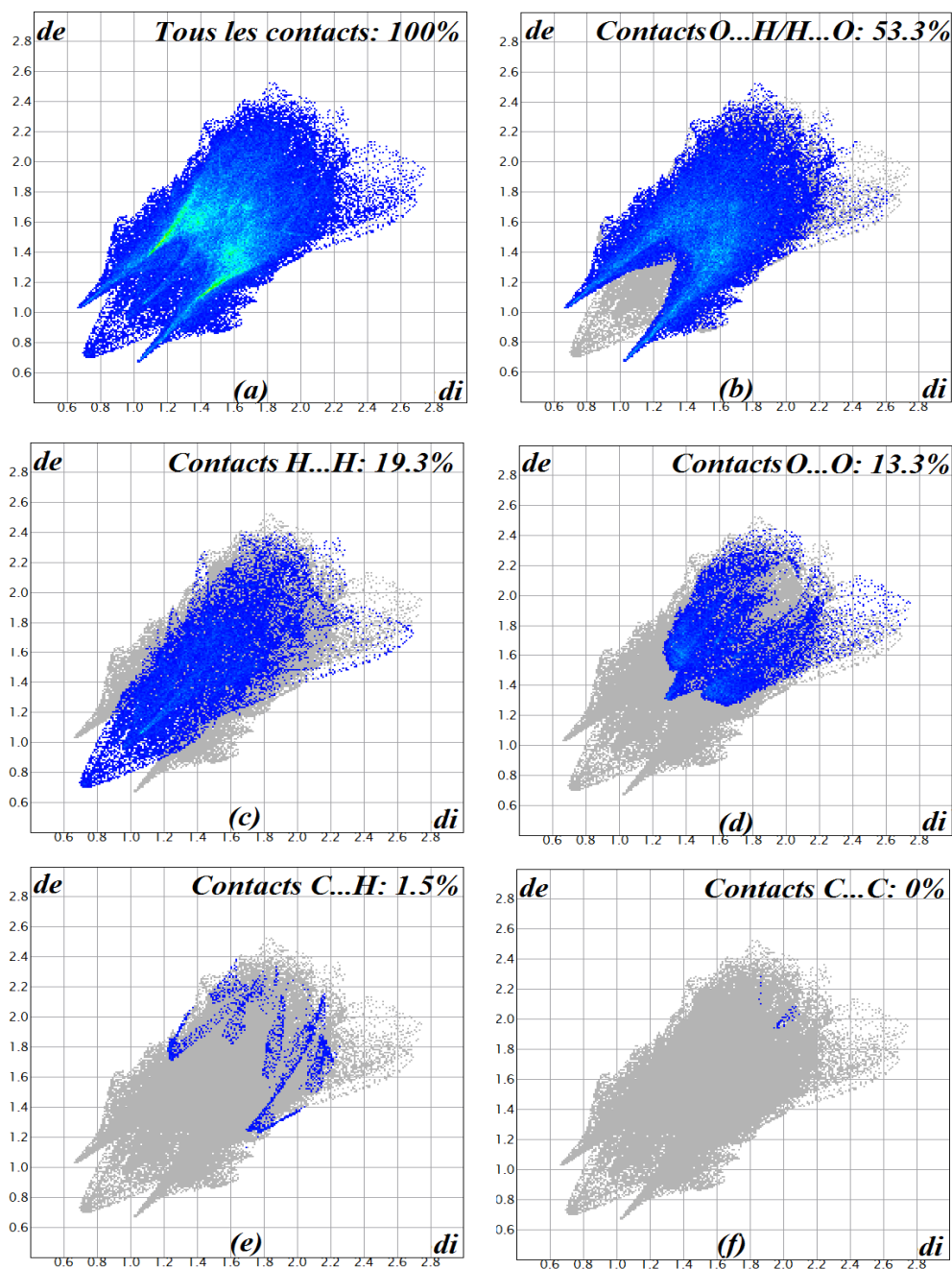
Figure IV-32: Surface de Hirshfeld du composé cartographié avec  $d_{norm}$  dans le composé (4).

Le tracé d'empreinte digitale bidimensionnelle complète pour le composé du titre est donné sur la figure IV-33a. Ceux pour les contacts les plus significatifs contribuant au surface de Hirshfeld sont donnés dans la figure IV-33b pour O...H, figure IV-33c pour H...H, figure IV-33d pour O...O, figure IV-33e pour C...H et figure IV-33f pour C...C.

Une contribution de 53,3% a été trouvée pour les contacts O...H (Figure IV-33b), représentant la plus grande contribution, et est affichée sur les graphiques d'empreintes

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

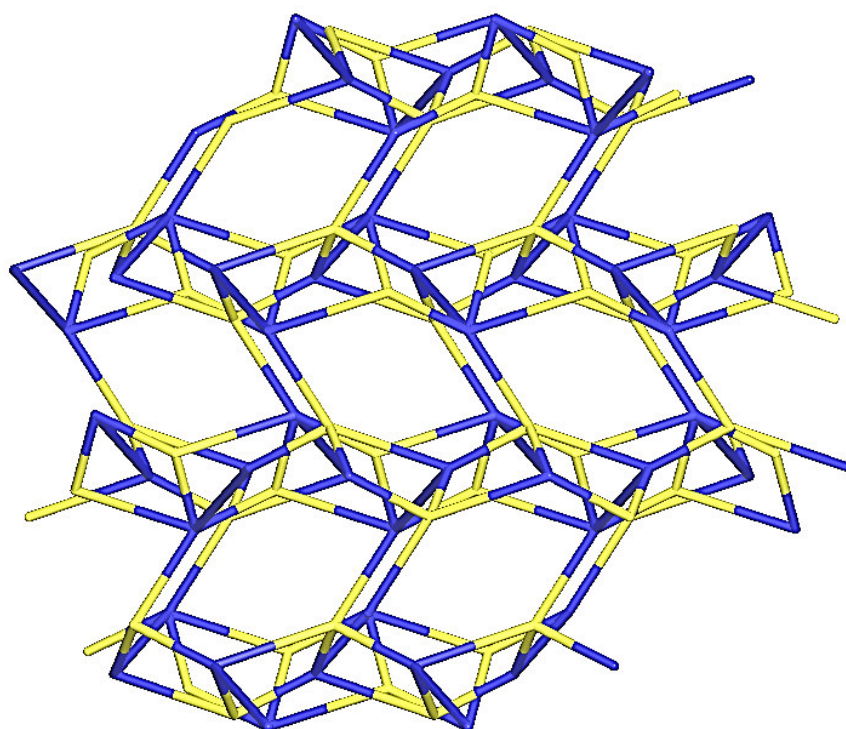
digitales par une paire de pointes symétriques avec  $d_e + d_i = 2 \text{ \AA}$ . Le tracé des contacts H...H entre les atomes H situés à l'intérieur de la surface de Hirshfeld et les atomes d'hydrogènes de l'extérieur et vice versa est illustré à la figure 8c. Ces contacts représentent 19,3% et sont caractérisés par une extrémité qui avec  $d_e + d_i = 1,4 \text{ \AA}$ . Les contacts O...O donnent une contribution de 13,3% (Figure IV-33d), tandis que les contacts C...H (Figure IV-33e) et C...C (Figure IV-33f) donnent de faibles contributions de 1.5 et 0%, respectivement, à la surface de Hirshfeld.



**Figure IV-33:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (4): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts O...H/H...O (b), H...H (c) O...O (d) C...H (e) et C...C (f).

### IV-3-4-5 L'analyse topologique

Le polymère de coordination formé par  $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4, \text{H}_2\text{O}]_n$  montre que chaque ligand TTA2 relie trois unités La(III) adjacentes, tandis que chaque atome La1 relie quatre ligands TTA2 et chaque atome La2 relie trois ligands TTA2. Ainsi, le ligand TTA2 et l'unité La(III) peuvent être définis comme des nœuds à quatre et cinq connexions, respectivement. Sur la base de cette simplification, la structure de (4) peut être décrite comme un réseau tétranodal (3,4,4,5) connecté avec le point symbole pour ce réseau est:  $((4^2.6^3.8)_2(4^2.6^5.8^3)(4^2.6))$  (Figure IV-34).



**Figure IV-34:** Simplification de la structure  $[[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_4].\text{H}_2\text{O}]_n$

### IV-3-5 Analyse thermique des composés (4, 5 et 6)

Comme le montre la figure IV-35a, la courbe TG du polymère (4) montre la perte de masse en cinq étapes. La première perte de masse entre 430,47 et 533,79 K avec une température maximale de 437,28 K est attribuée à la libération de deux molécules d'eau (Calc. = 4,43%, TG = 4,53%). La deuxième perte de masse entre 533,79 et 567,74 K avec une température maximale de 567,31 K est attribuée à la libération de trois molécules d'eau coordonnées (Calc. = 6,64%, TG = 7,65%). Les troisième, quatrième et cinquième pertes de masse de 16,90%, 25,77% et 5,67% entre 675,82 et 1009,83 K, sont attribuées à la perte du

## Chapitre IV: Polymères de coordination à base du ligand tartrate

ligand TTA, et conduit à la formation du  $\text{La}_2\text{O}_3$  [230]. La perte de masse totale est de 60,52%, ce qui correspond à la valeur calculée de 60,31%.

Le processus de décomposition thermique de complexe (5) se divise en trois étapes selon la courbe de DTG (Figure IV-35b). La première perte de masse entre 420,31 et 541,37 K avec une température de 421,9 K est attribuée à la libération d'une et demie de molécule d'eau par formule unitaire (Calc. = 3,31%, TG = 3,71%). La deuxième perte de masse entre 541,37 et 584,58 K avec une température de 543,35 K est attribuée à la perte de molécule d'eau coordonnée (Calc. = 7,37%, TG = 8,96%). La troisième perte de masse de 45,18% entre 584,58 et 812 K, est attribuée à la perte du ligand TTA, et conduit à la formation du produit  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  [230]. La perte de masse totale est de 59,85%, ce qui correspond à la valeur calculée de 59,68%.

Finalement, pour le complexe (6), comme le montre la figure IV-35c, la courbe DTG montre la perte de masse en cinq étapes. La première perte de masse entre 363,73 et 407,21 K avec une température maximale de 367,28 K est attribuée à la libération de deux et demi de molécules d'eau équivalentes par formule unitaire (Calc. = 5,53%, TG = 5,40%). La deuxième perte de masse entre 407,21 et 467 K avec une température maximale de 414,01 K est attribuée à la libération de deux molécules d'eau et demi coordonnées (Calc. = 5,53%, TG = 5,27%). Les troisième, quatrième et cinquième pertes de masse de 21,88%, 18,40% et 9,38% entre 467 et 907,21 K, sont attribuées à la perte du ligand TTA, et conduit à la formation du produit  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  [230]. La perte de masse totale est de 60,33%, ce qui correspond à la valeur calculée de 59,29%.

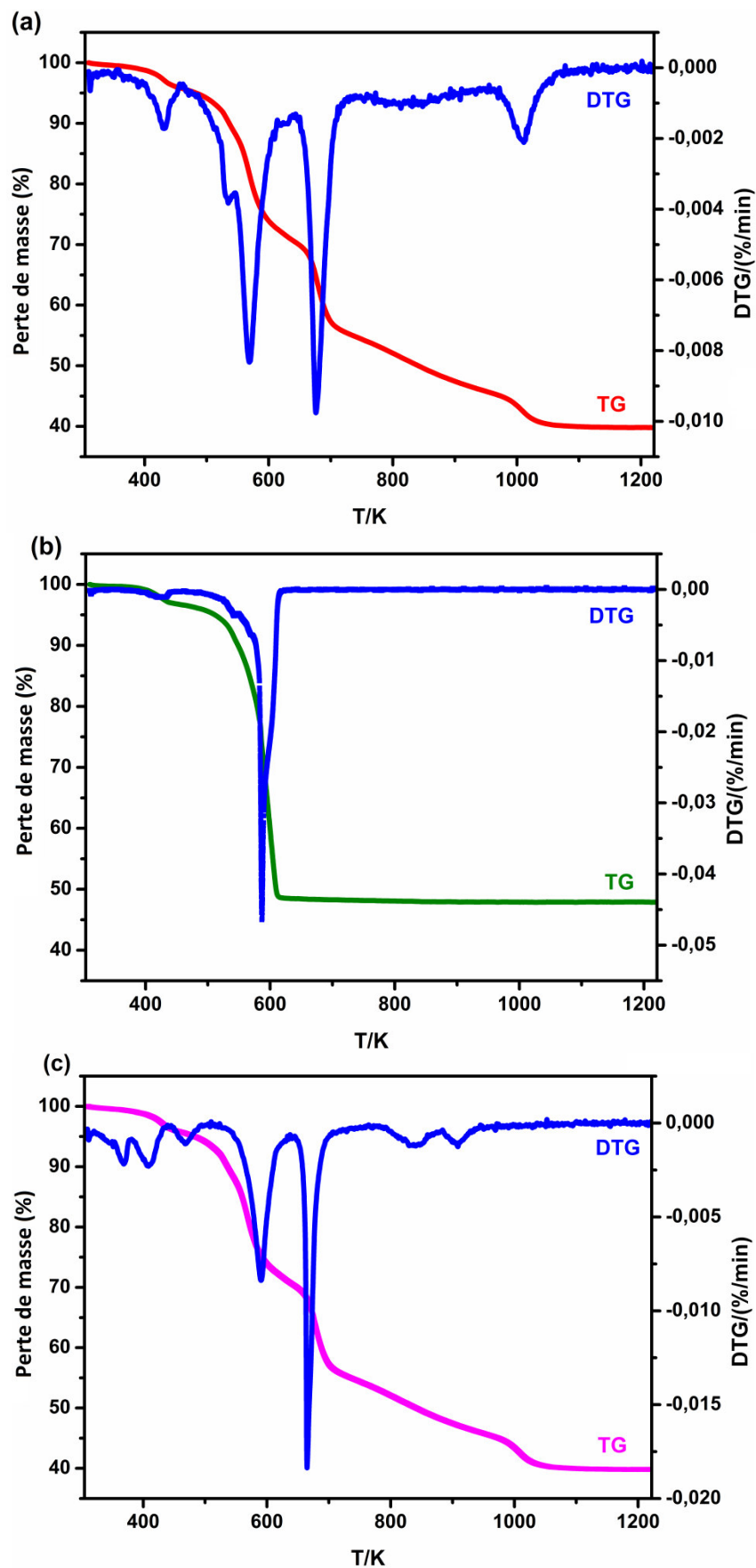


Figure IV-35: Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) issue de la décomposition thermique des composé (4(a), 5(b) et 6(c)) sous flux d'air (vitesse de chauffage 10°C/min).

### IV-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit la synthèse par voie hydrothermale de quatre nouveaux composés de coordination à base de lanthanides avec le dianion tartrate ( $\text{TTA}^{2-}$ ), avec les formules  $[[\text{La}_2 (\text{TTA})_3 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**) et  $[[\text{Ln}_2 (\text{TTA})_3 (\text{H}_2\text{O})_4] \cdot (\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**4**),  $\text{Ce}$  (**5**) et  $\text{Nd}$  (**6**))

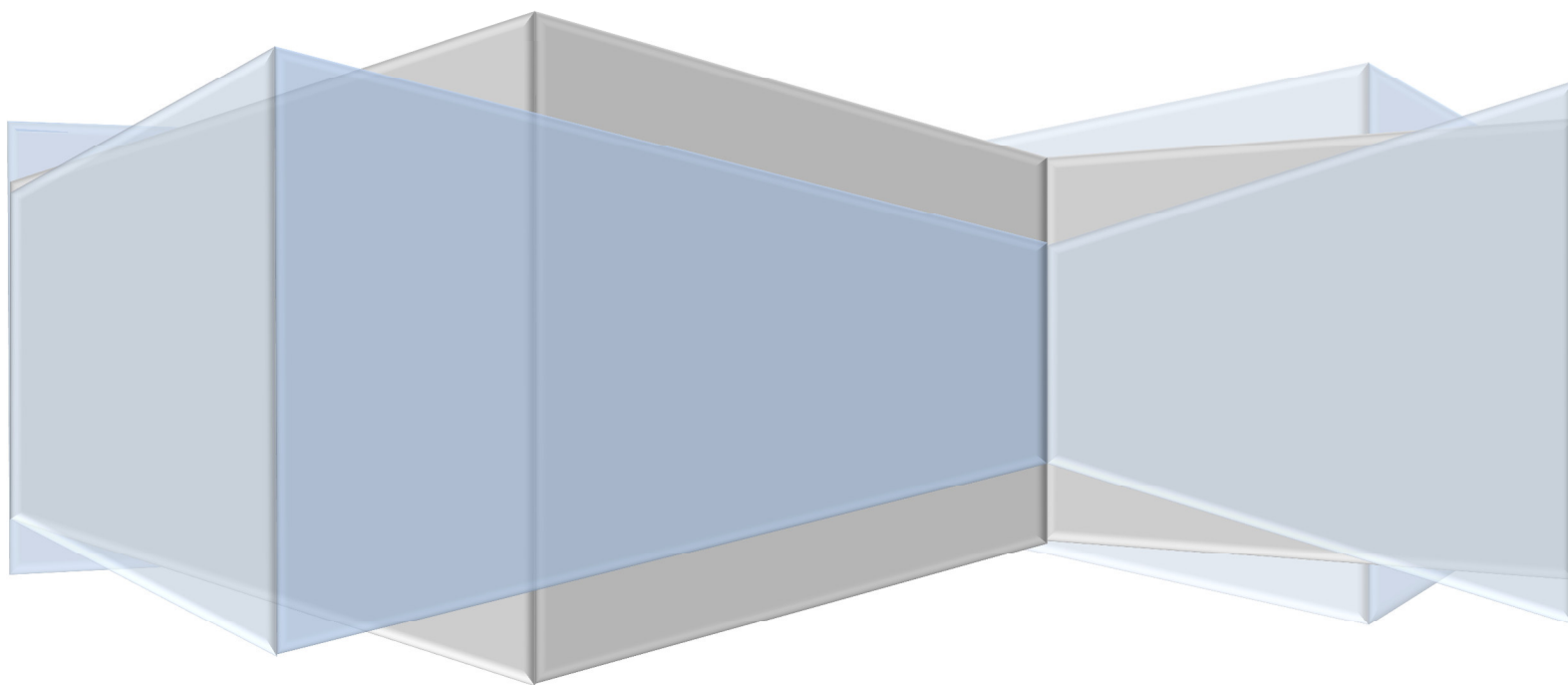
Les quatre composés ont été caractérisés par la spectroscopie IR, la fluorescence, la diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre, et les multiples étapes de décomposition thermique.

Le composé (**3**) cristallise dans le groupe d'espace  $C2$  du système monoclinique, L'unité asymétrique comporte deux atomes de lanthane cristallographiquement indépendants, trois groupement tartrate, deux molécule d'eau de coordination et une molécule d'eau de solvation. La structure cristalline peut être décrite à partir de l'arrangement tridimensionnel des polyèdres  $\text{La}_1(\text{H}_2\text{O})\text{O}_8$  et  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})\text{O}_9$  reliés par les groupement tartrate. La décomposition thermique du composé  $[[\text{La}_2 (\text{TTA})_3 (\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  s'effectuée en trois étapes conduit à la formation d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  à 1028 K.

Les trois composés (**4**, **5** et **6**) sont isostructuraux cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_12_12_1$  du système orthorhombique, L'unité asymétrique comporte deux atomes de lanthane cristallographiquement indépendants, trois groupement tartrate, deux molécule d'eau de coordination et une molécule d'eau de solvation. La structure cristalline peut être décrite à partir de l'arrangement tridimensionnel des polyèdres  $\text{La}_1(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_7$  et  $\text{La}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_7$  reliés par les groupement tartrate. La stabilité des édifices cristallins dans le complexe est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaire de type  $\text{O-H}_{\text{eau}} \dots \text{O}$ ,  $\text{O-H}_{\text{tartrate}} \dots \text{O}$ ,  $\text{C-H} \dots \text{O}$ . La décomposition thermique des précurseurs dépend non seulement du type de structure mais aussi du métal de lanthanide utilisé.



**Chapitre V**  
**Polymères de coordination à**  
**base du ligand**  
**1,4-phénylènediacétate**



### V-1 Introduction

Après avoir pu mettre en évidence la possibilité de former des composés avec des carboxylates aliphatiques, nous avons essayé de synthétiser des produits en changeant la nature du ligand vers un ligand cyclique organique qui est l'acide 1,4-phénylenediacétique. L'utilisation de la méthode hydrothermal a permis d'isoler neuf complexes de lanthanides et de 1,4-phénylenediacétate isostructuraux de formule  $[[Ln_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$  avec  $[Ln = Ce (7), Nd(8), Sm(9), Gd(10), Tb(11), Dy(12), Tm(13), Yb(14) \text{ et } Lu(15), DPA = 1,4\text{-phénylenediacétate, respectivement}]$ . Dans ce chapitre, seront décrites successivement la synthèse, l'analyse par spectroscopie infrarouge, la fluorescence, DRX par poudre et par monocristal.

### V-2 Synthèse et caractérisation de polymère $[[Ln_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$ $[Ln = Ce (7), Nd(8), Sm(9), Gd(10), Tb(11), Dy(12), Tm(13), Yb(14) \text{ et } Lu(15)]$ DPA= 1,4-phénylenediacétate

#### V-2-1 préparation des polymères 7-15

Les polymères (7-15) ont été synthétisés par réaction hydrothermal à partir d'un mélange équimolaire de nitrate de lanthanides hydratés  $Ln(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (0.5 mmol) et de l'acide 1,4-phénylenediacétique (0.5 mmol) et un mélange de l'eau distillée et de méthanol avec un rapport (8:2). Le mélange a été introduit dans un autoclave et porté à 160°C pendant trois jours. Cette préparation a conduit à l'obtention des cristaux transparents sous forme de tiges qui ont été extraits par filtration de la solution, lavés à l'eau puis séchés à la température ambiante.

#### V-2-2 Analyses préliminaires

##### a) Caractérisation par spectroscopie infrarouge

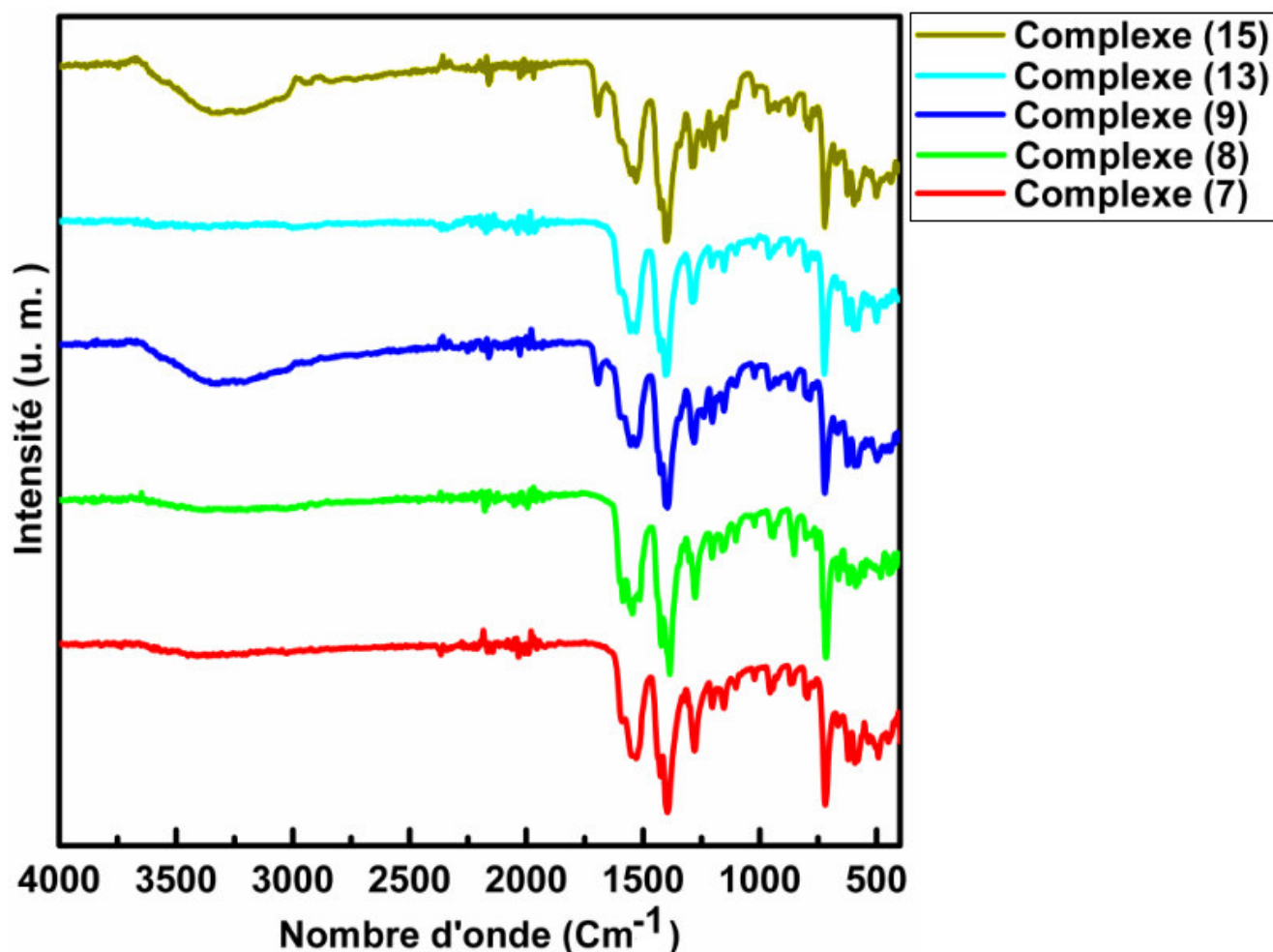
Les spectres IR des complexes (7, 8, 9, 13 et 15) (Figure V-1) présentent une bande d'absorption large d'intensité moyenne vers  $3448 \text{ cm}^{-1}$ , elle est attribuée à la vibration du groupement O—H des molécules d'eau. Les bandes d'élongation et de balancement du cycle phénylique sont attribuées vers  $1500\text{--}1630 \text{ cm}^{-1}$  et  $600\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. Les bandes caractéristiques des groupes carboxylates sont comprises entre  $1280$  et  $1457 \text{ cm}^{-1}$  et entre  $1500$  et  $1640 \text{ cm}^{-1}$  pour les élongations symétriques et asymétriques respectivement. Les bandes faibles à  $500 \text{ cm}^{-1}$  [311] et  $1600 \text{ cm}^{-1}$  [330] provient d'élongation de la liaison M—O du groupement Ln—O dans les LnOFs.

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylènediacétate

Afin de déterminer le mode de coordination des complexes, nous avons toujours procédé au calcul de la différence de fréquence  $\Delta\nu$  entre la vibration d'élongation asymétriques et symétriques du groupe carboxylate  $\text{COO}^-$ , que nous avons comparé avec les données de la littérature relatives aux différents modes de coordination [312]. Pour ce complexe, les calculs montrent qu'il présente trois modes de coordination bidentate, bidentate chélate et pontant (Tableau V-1).

**Tableau V-1:** Modes de coordination des complexes (7, 8, 9, 13 et 15).

$\nu_s(\text{OCO})$	$\nu_{as}(\text{OCO})$	$\Delta\nu$ référence	$\Delta\nu$ expérimental	Mode de coordination
1600	1438	165	162	Bidentate
1554	1426	138	128	pontant
1530	1288	265	242	bidentate asymétrique



**Figure V-1 :** Spectre IR du Composé (7, 8, 9, 13 et 15).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediactate

### b) Caractérisation par fluorescence

Le spectre d'émission de fluorescence toujours a été enregistré en utilisant VARIAN CARY eclipse fluorescence Spe et il est représenté sur la figure V-2.

Les polymères **7-15** présentés dans cette chapitre présentent une luminescence centrée sur le métal. Les spectres d'excitation et d'émission combinés pour les neuf LnOFs à l'état solide à température ambiante sont présentés sur la figure V-2. Les spectres d'excitation pour les neuf LnOFs présentent une large bande dans la région 220-280 nm (centrée à environ 250 nm) en raison de la transitions intraligand  $\pi \rightarrow \pi^*$  (ligand à ligand) des carboxylates aromatiques. Il y a une trace d'émission du ligand L (entre 370 et 450 nm) dans tous les LnOF, ce qui montre qu'un transfert d'énergie efficace se produit du ligand PDA<sup>-2</sup> aux ions Ln(III) (ligand-to-metal-charge-transfer band (LMCT)). Cependant, la présence de molécules d'eau dans les cristaux cultivés peut éteindre (quenche) la luminescence. En effet, il a été rapporté que les vibrations des molécules d'eau pourraient effectivement réduire l'énergie électronique des ions de terres rares excités, et le degré de l'effet (quench) est directement liée au nombre de molécules d'eau coordonnées [331].

Dans le spectre de polymère (**8**) obtenu, de nombreux pics d'absorption faibles entre 388 et 767 nm (dans la région NIR) pourraient être attribués à la transition de  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^2D_{3/2} \rightarrow {}^2G_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2}$ ,  ${}^4G_{7/2}$ ,  ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$ ,  ${}^4F_{9/2}$  et  ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4F_{7/2}$  respectivement (Figure V-2).

l'ion  $Sm^{3+}$  dans le polymère (**9**) a des bandes d'absorption entre 360 nm et 500 nm, les transitions correspondent de  ${}^4G_{5/2}$  à  ${}^6H_{J/2}$  ( $G=15/2, 11/2, 9/2$  et  $7/2$ ) respectivement, et une bande d'émission maximale à 520 nm correspond à la transition  ${}^2G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (dans la région orange).

Le spectre de polymère (**10**) a deux excitations maximales à 480 et 530 nm, respectivement. Les ions métalliques peuvent éteindre l'émission de fluorescence de certains ligands contenant un cycle aromatique. La neutralisation de la fluorescence d'un ligand par des ions métalliques pendant la complexation est un phénomène assez courant qui s'explique par des processus tels que la perturbation magnétique, l'activité redox et le transfert d'énergie électronique. Pour le complexe (10), aucune émission provenant des états excités MLCT / LMCT sur les centres métalliques n'est attendue, car l'ion Gd (III) est difficile à oxyder ou à réduire en raison de sa configuration *f*. Ainsi, l'émission observée dans le complexe est provisoirement attribuée à la fluorescence intraligande  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figure V-2).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate

Le spectre d'émission du complexe de terbium (**11**) (Tb-LnOF) excité à 343 nm, 359 nm et 388 nm révèle une bonne résolution de la luminescence des transitions f-f des ions Tb<sup>3+</sup>. Les spectres d'émission à température ambiante Tb-LnOF excités à 450 et 650 nm, respectivement, présentent une série de lignes nettes résultant de la désactivation de l'état excité <sup>5</sup>D<sub>4</sub> à l'état fondamental <sup>7</sup>F<sub>J</sub> correspondant du cation Tb<sup>3+</sup> (J = 6, 5, 4, 3, 2) centré à 388, 422, 486, 530 et 576 nm successivement (dans la région verte) (Figure V-2).

Dans le spectre de polymère (**12**) (Dy-LnOF), les deux pics d'émission proéminents centrés à 488 et 545 nm ont été attribués aux transitions <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>15/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> des ions Dy<sup>3+</sup>, et les pics faibles à 421, 583 et 622 nm étaient associés respectivement aux transitions <sup>4</sup>G<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>F<sub>9/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>11/2</sub> des ions Dy<sup>3+</sup>, qui se composent d'une émission jaune (environ 572 nm) et d'une émission bleue (environ 480 nm) respectivement (Figure V-2).

Comme le montrent le spectre de fluorescence de polymère (**13**) (Tm-LnOF), des bandes d'émission typiques entre 424-450 nm et 567-600 nm peuvent être attribuées aux transitions basées sur Tm<sup>3+</sup> de <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> et <sup>1</sup>D<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> / <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> respectivement. Le spectre d'excitation a été surveillé autour de la transition maximale intense <sup>1</sup>G<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> de l'ion Tm (III) (entre 492 et 520 nm). Le pic maximale à 720 nm indique ainsi la transition <sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>3</sub> de l'ion métallique (Figure V-2).

Les seules bandes (acceptent la bande du ligand) dans le spectre de fluorescence de polymère (**14**) (Yb-LnOF) centrées à 420 nm et les bandes entre 450 et 550 nm, indiquant l'effet subtil de substitution électroniques sur les groupe phényle [332]. Nous pouvons dire la même chose pour le spectre de fluorescence de complexe (**15**) (Lu-LnOF) (Figure V-2).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylènediacétate

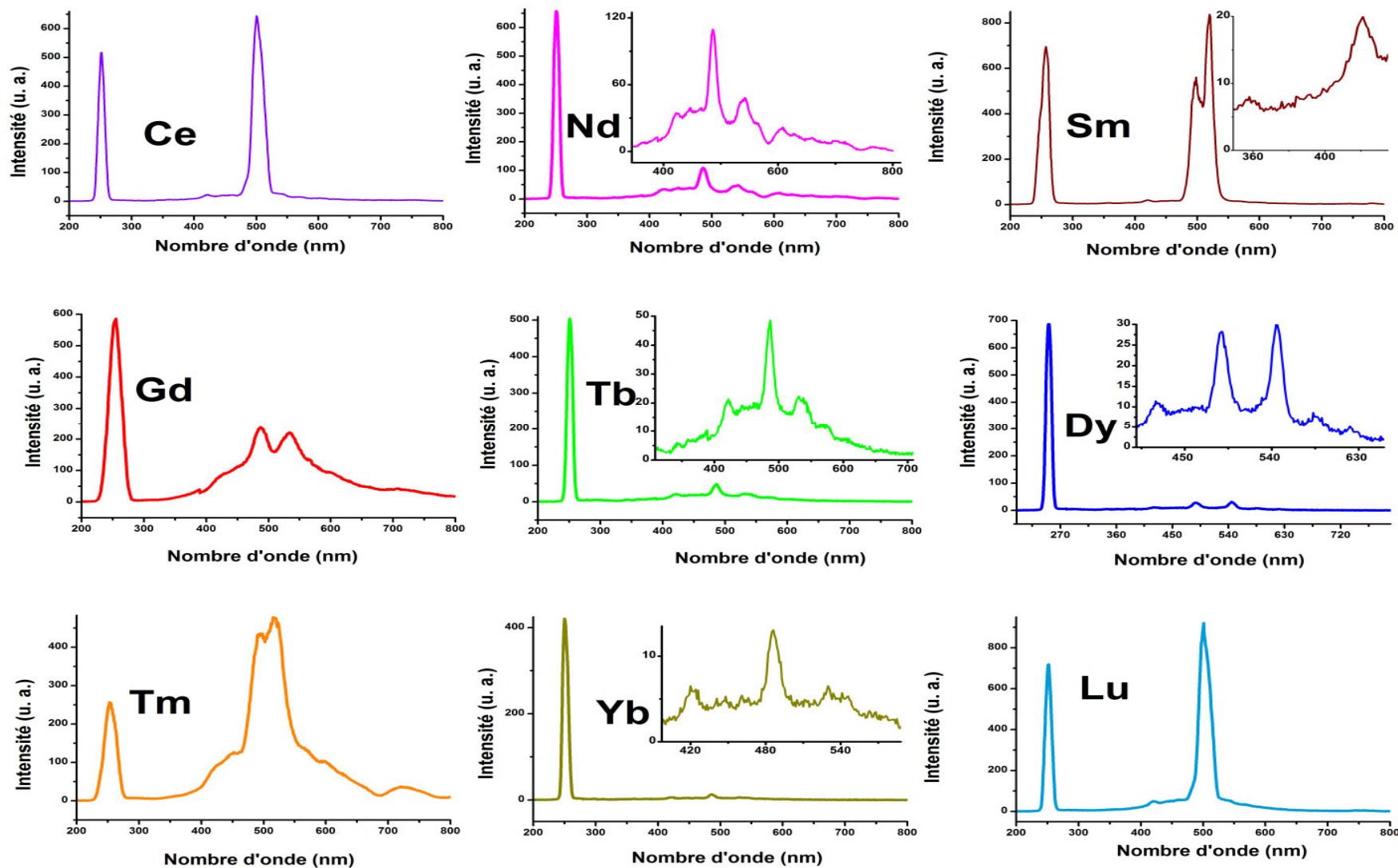


Figure V-2: Spectre d'émission des polymères (7-15).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate

### c) Caractérisation par diffraction des rayons X sur poudre

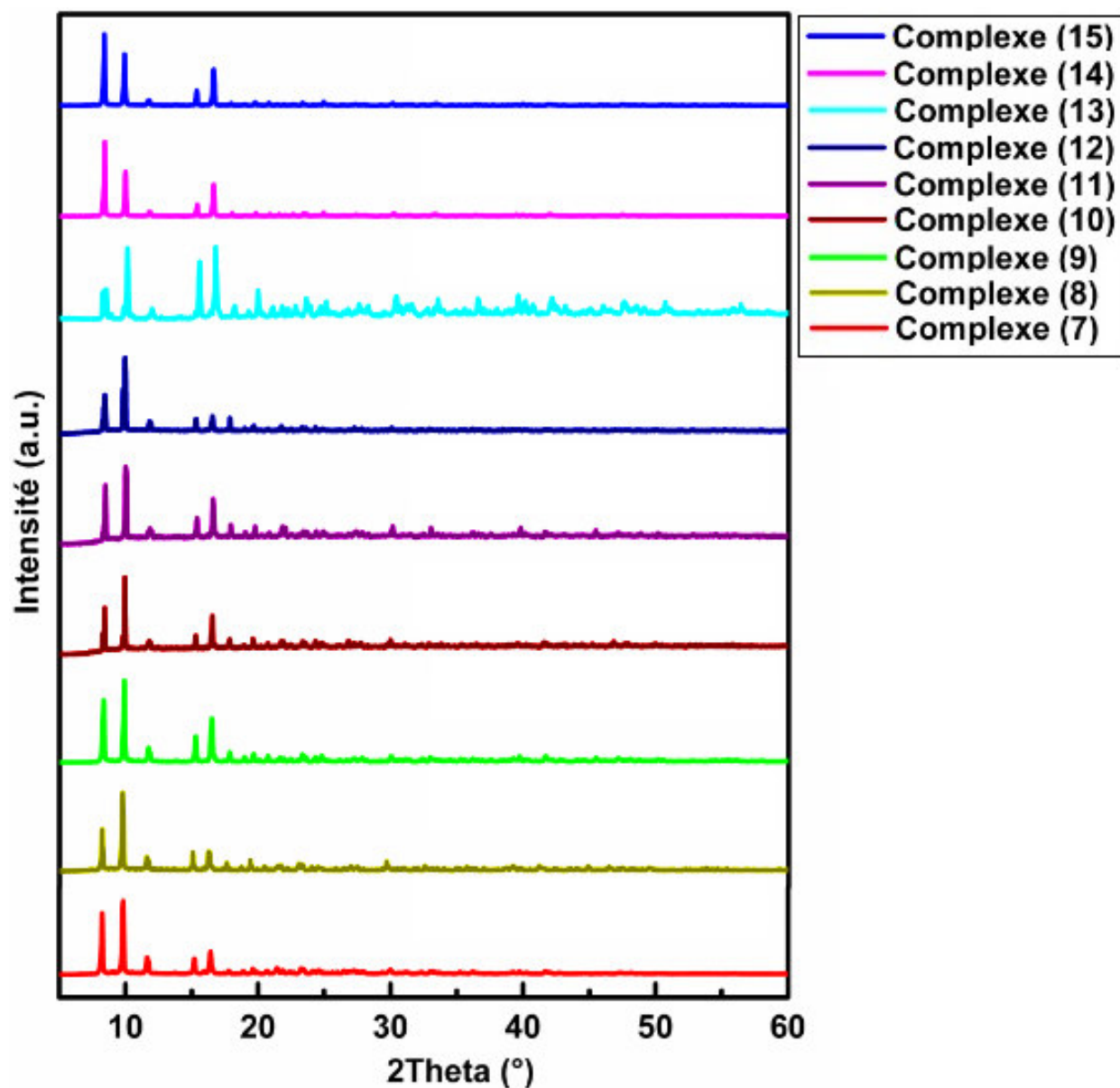
Les diffractogrammes révèlent que les complexes de coordination cristallisent dans une maille monoclinique selon le groupe d'espace  $P2_1/c$ . Quel que soit le lanthanide utilisé, on retrouve une seule phase et l'ensemble des pics peut être indexés.

Les résultats de caractérisation par DRX sur poudre pour tous les échantillons montrent que les positions des pics de chaque modèle sont cohérentes (Figure V-3), indiquant que les complexes d'ions lanthanide obtenus sont isostructuraux entre eux et leur structure est identique à celle décrite par Pan [333].  $[[Ln_2(PDA)_3(H_2O)].2H_2O]$ ; (Ln = La, Er).

Les paramètres de maille ont été étudiés après affinement de l'ensemble des diagrammes de diffraction selon le programme NBS\*AIDS83 [291]. Le tableau V-2 résume l'ensemble des données expérimentales obtenues après affinement des diagrammes DRX.

**Tableau V-2 :** Récapitulatif des paramètres de maille et des volumes de maille pour les composés de formule  $[[Ln_2(DPA)_3(H_2O)].2H_2O]_n$ .

Lanthanides	Rayon ionique (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Ce	1.196	22.100	10.214	14.280	91.276
Nd	1.163	21.986	10.156	14.106	91.56
Sm	1.132	21.880	10.110	14.100	91.48
Gd	1.107	21.835	10.082	14.098	91.62
Tb	1.095	21.787	10.050	14.095	91.59
Dy	1.083	21.749	10.040	14.092	91.66
Tm	1.052	21.645	9.971	14.090	91.58
Yb	1.042	21.620	9.870	14.090	91.47
Lu	1.032	21.536	9.750	13.993	91.37



**Figure V-3:** Diagramme de diffraction des rayons X des polymères de coordination de lanthanide synthétisés (7-15).

D'après ces résultats, les paramètres de maille a et b diminuent fortement avec la taille du rayon du lanthanide ( $a : 22.100 \text{ \AA} \rightarrow 21.536 \text{ \AA}$ ,  $b : 10.214 \text{ \AA} \rightarrow 9.750 \text{ \AA}$ ) alors que le paramètre c diminue sensiblement. L'ensemble des résultats de diffraction des rayons X et *a fortiori* d'affinement des paramètres de maille nous confirme que les polymères de coordination synthétisés à partir de différents lanthanides sont isostructuraux.



## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate

### V-2-3 Résolution et affinement de la structure de $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$ (14) DPA = 1,4-phénylenediacétate

Les polymères (7-15) ont été mesurés par diffraction des rayons X sur monocristal et/ou sur poudre pour étudier sa structure cristalline, et les résultats ont révélés que ces complexes sont isostructureaux. Par conséquent, seuls les détails de la structure cristalline de complexe (14)  $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$  seront décrits dans cette partie.

L'enregistrement de données a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Kappa Apex II équipé d'un détecteur bidimensionnel de type CCD, utilisant la radiation  $K\alpha$  de Mo ( $MoK\alpha = 0.71073 \text{ \AA}$ ) dans un domaine angulaire allant de  $4.2^\circ$ - $32.4^\circ$  en  $\theta$  sur un monocristal de dimensions  $(0.15 \times 0.11 \times 0.12) \text{ mm}^3$ .

L'acquisition de données, la mise à l'échelle des intensités et la moyenne des réflexions équivalentes sont effectuées à l'aide de programme SAINT [313].

La structure  $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$  a été déterminée sur la base de 30966 réflexions, parmi lesquelles 7619 réflexions ont été considérées comme observables selon le critère de conservation  $I > 2\sigma(I)$ . Les réflexions ont été mesurées dans le domaine angulaire  $0.94^\circ \leq \theta \leq 31.56^\circ$ , donnant lieu aux limites des indices de Miller suivants:  $31 \geq h \geq -31$ ,  $14 \geq k \geq -14$ ,  $20 \geq l \geq -19$ . Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont présentées dans le tableau V-3.

Cette structure cristalline a été résolue à l'aide de la chaîne de logiciels, WINGX [315]. Le modèle structural du composé a été proposé par le programme SIR-2002 [316]; son affinement final effectuée avec le programme SHELXL 97 [317].

Les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau ont été localisés dans les cartes de Fourier différence et affinés isotropiquement avec  $U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O)$ . Les autres atomes d'hydrogène ont été aussi localisés dans les cartes de Fourier différence mais introduits dans des positions calculées et traitées par rapport à leurs atomes parents (C ou O) avec des distances O-H et C-H égales à  $0.82 \text{ \AA}$  et  $0.93 \text{ \AA}$  respectivement; et des facteurs d'agitation thermique  $U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}$  ou  $1.5U_{eq}(C, O)$ . Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique isotropes et anisotropes, les distances interatomiques, les angles de liaisons ainsi que les angles de torsion sont consignés respectivement dans les tableaux 1, 2, 3, 4 et 5 (Annexe G).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate

Les illustrations graphiques et les différentes projections ont été réalisées à l'aide des programmes de dessins : Ortep3 [311], Diamond [318] et Mercury [281].

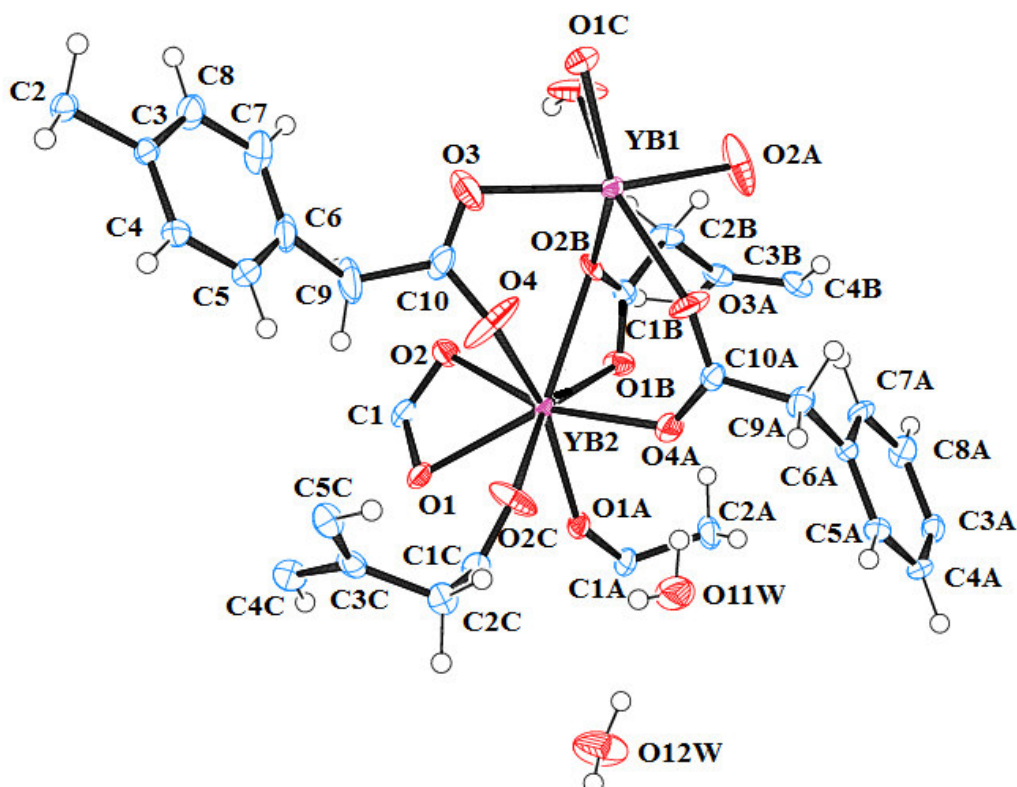
**Tableau V-3:** Données cristallographiques, conditions d'enregistrement et d'affinement du complexe (14).

Données cristallographiques			
Formule chimique	$[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$	Température (K)	273
Système cristallin	monoclinique	Longueur d'onde Mo K $\alpha$ (Å)	0.71073
Groupe d'espace	P2 <sub>1</sub> /c	Masse molaire (g mol <sup>-1</sup> )	976.62
a (Å)	21.62(6)	Z	4
b (Å)	9.87(3)	Densité calculée (mg. m <sup>-3</sup> )	2.158
c (Å)	14.09(4)	Dimensions du cristal (mm <sup>3</sup> )	0.15 x 0.11 x 0.12
B (°)	91.47(8)	Forme et couleur	Prismatique, incolore
V (Å <sup>3</sup> )	3006(14)		
Acquisition des données			
Diffractomètre	Bruker APEXII	Réflexions enregistrées	31 ≥ h ≥ -31 14 ≥ k ≥ -14 20 ≥ l ≥ -19
Réflexions mesurées	29852		
réflexions indépendantes	9723		
réflexions avec I > 2σ(I)	7619		
R <sub>int</sub>	0.050		
Domaine de θ (°)	31.56°-0.94°		
Affinement de la structure			
Nombre de paramètres	461	(Δ/σ) <sub>max</sub>	0.0621
R1 [F <sub>2</sub> > 2σ(F <sub>2</sub> )]	0.072	Δρ <sub>min</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-4.78
wR2 [F <sub>2</sub> ]	0.1089	Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	4.11
GoF	1.084		

## V-2-4 Description de la structure

### V-2-4-1 L'unité asymétrique

L'unité asymétrique de polymère (**14**) est constituée de deux atomes d'ytterbium cristallographiquement indépendants Yb1 et Yb2, trois ligands 1,4-phénylenediacétates, une molécule d'eau de coordination et deux molécules d'eau de solvation. La figure V-4 montre le système d'interconnexion des entités  $\text{YbO}_x$  ( $x=8, 9$ ), les entités organiques et les molécules d'eau.

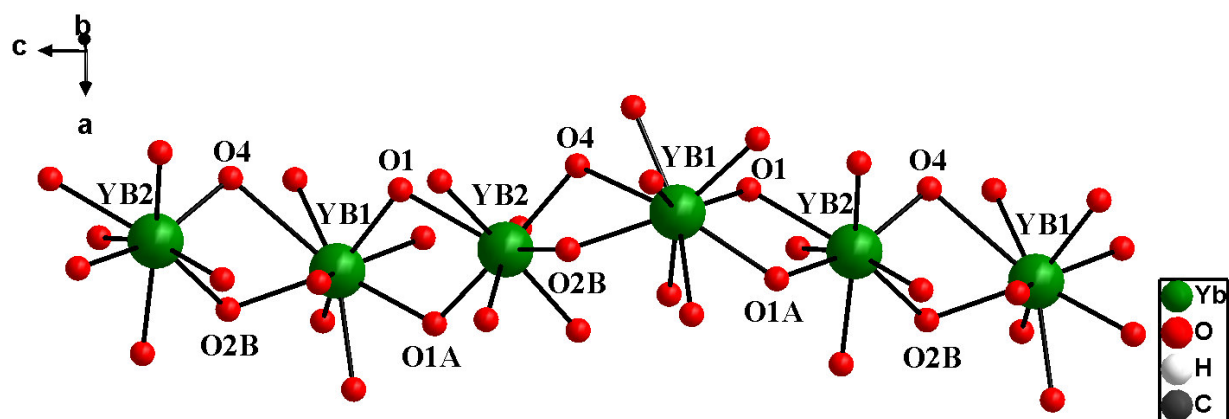


**Figure V-4:** Ortep de l'unité asymétrique de la structure  $[[\text{Yb}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ . Les ellipsoïdes d'agitation thermique sont donnés avec une probabilité de 50%.

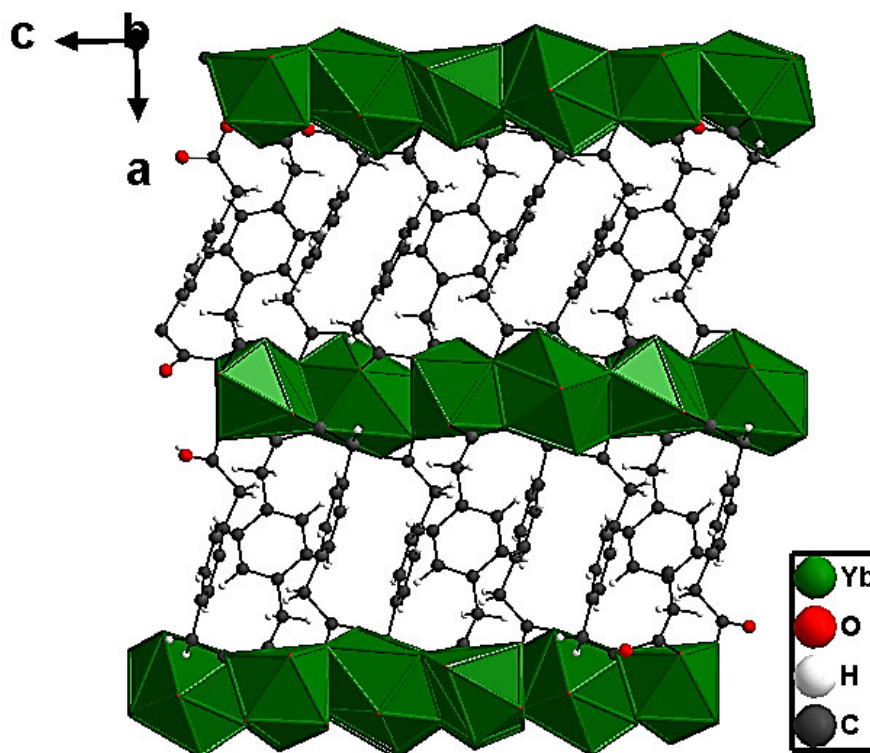
La structure cristalline peut être décrite comme des chaînes unidimensionnelles infinies constituées par l'enchaînement des cations Yb1 et Yb2 le long de l'axe  $\vec{c}$  (Figure V-5). Ces dernières se partageant deux arêtes via les atomes O1, O1A et O4, O2B respectivement. Ces chaînes polymériques sont connectées entre eux via les ligands 1,4-phénylenediacétates pour générer une couche bidimensionnelle parallèle au plan (101) (Figure V-6). On peut ainsi décrire la structure cristalline du polymère (**14**) comme étant formée des chaînes en zigzag le long du même axe  $\vec{c}$  (Figure V-7), reliées entre elles par l'intermédiaire des groupements organiques, ce qui aboutit à la formation d'un réseau tridimensionnel (Figure V-8).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylènediacétate

Au sein de la chaîne métallique, les distances Yb1—Yb2 sont pratiquement égales 3.886(8) Å via les atomes O1 et O1A et égales à 4.043(9) Å via les atomes O4 et O2B. L'angle Yb—Yb—Yb est de 175.64(4)° pour Yb1—Yb2—Yb1 et 125.38(4)° pour Yb2—Yb1—Yb2. Par ailleurs, la distance inter-chaîne la plus courte et la plus longue sont respectivement de 11.64(2) Å et 14.81(2) Å pour Yb1—Yb1, et de 11.96(2) Å à 14.29(2) Å pour les cations Yb2—Yb2 (Figure V-9).



**Figure V-5 :** les chaînes unidimensionnelles formées par les cations Yb1 et Yb2 le long de l'axe  $\vec{c}$  dans le composé (14).



**Figure V-6:** Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{b}$ .

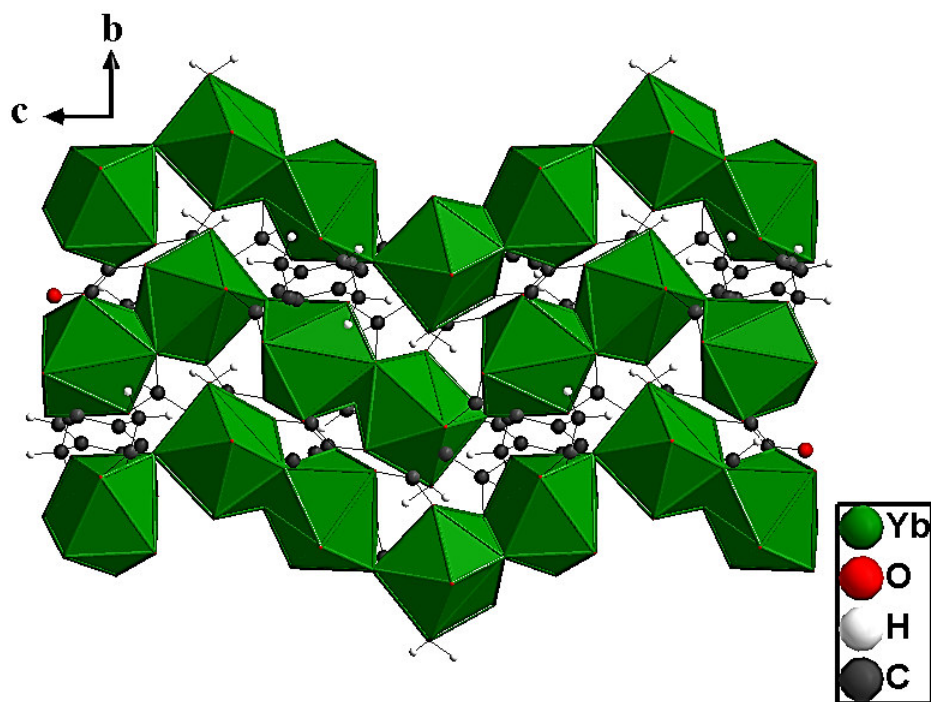


Figure V-7: les chaines en zigzag le long de l'axe  $\vec{c}$ .

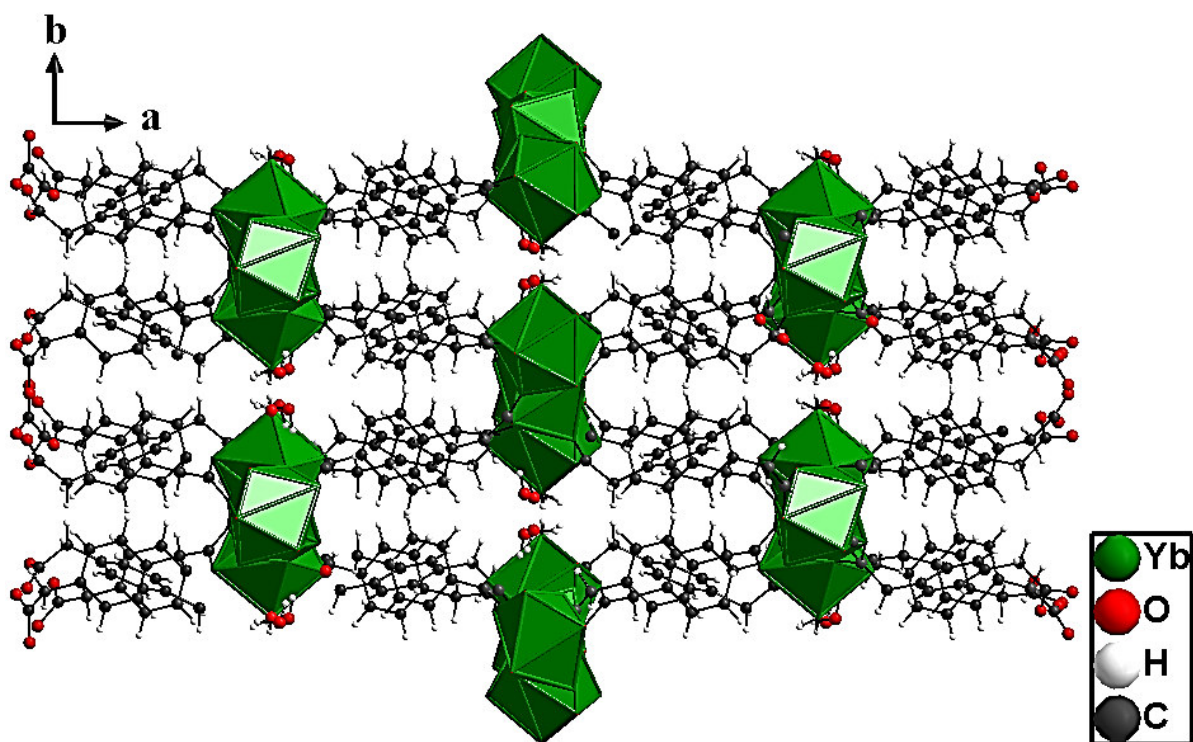
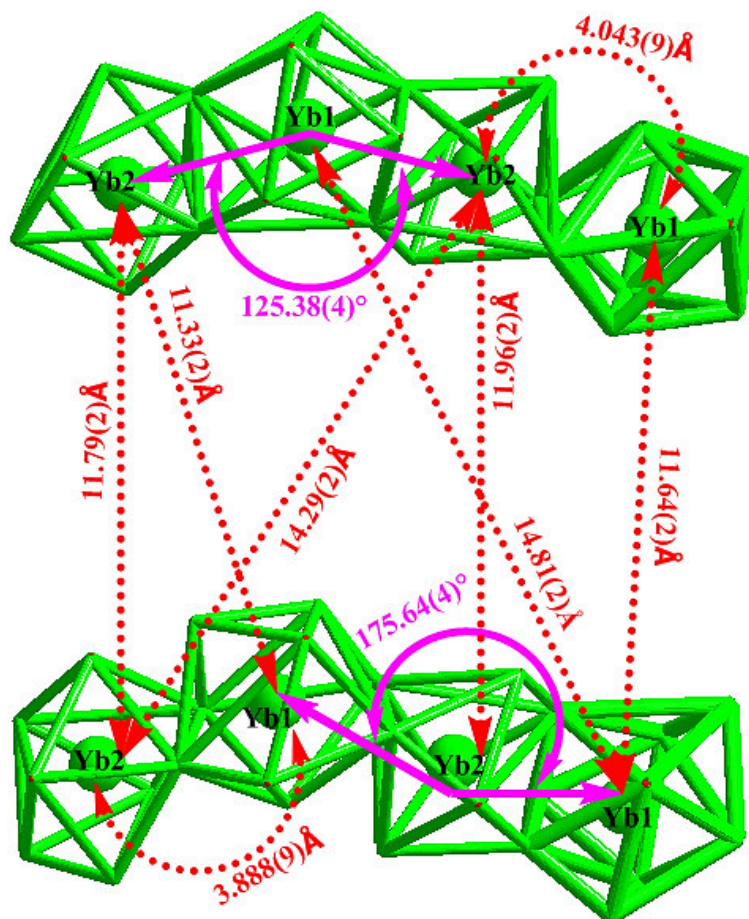


Figure V-8: Projection de la structure suivant l'axe  $\vec{c}$ .

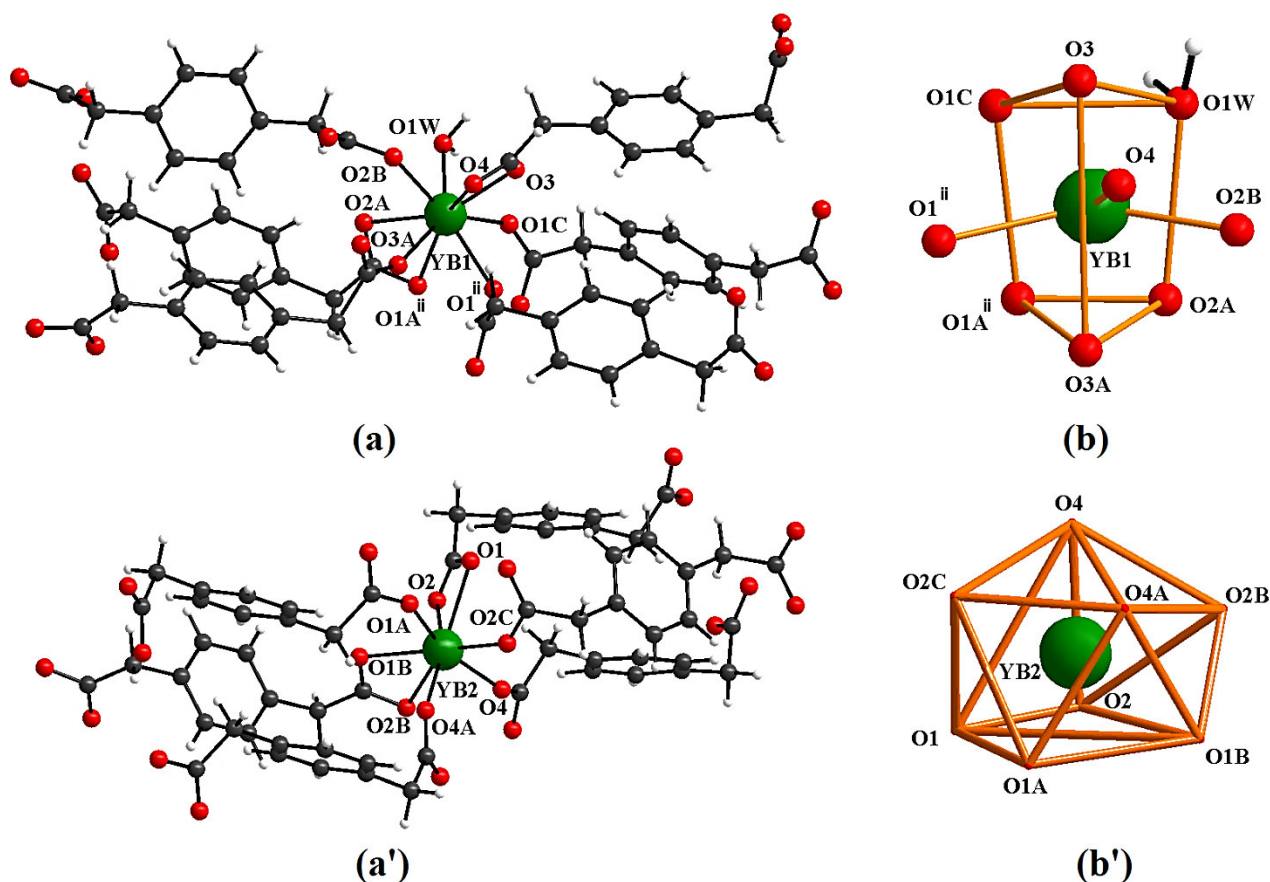


**Figure V-9:** les distances Yb- Yb et les angles Yb- Yb- Yb dans la structure (14).

#### V-2-4-2 Les polyèdres de coordination des ytterbiums

La figure V-10 montre l'environnement de coordination des métaux dans  $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$ . Les atomes d'ytterbium Yb1 et Yb2 sont coordonnés par huit atomes d'oxygène de six groupes COO de différents anions PDA, (O1, O2, O3, O1A, O2A, O3A et O1C) et en plus d'un atome d'oxygène d'une molécule d'eau de coordination (O1W) pour Yb1 (Figure V-10a). La géométrie de coordination autour d'Yb1 peut être décrite comme un prisme trigonal tricapé, O1<sup>ii</sup>, O1A<sup>ii</sup>, O2A, O3, O3A et O1C remplissant les sommets et O1<sup>ii</sup>, O4 et O2B (ii: x, 0.5-y, 0.5+z) coiffant les faces rectangulaires (Figure V-10b).

La géométrie de coordination pour Yb2 à huit coordonnées est proche de celle d'un dodécaèdre (Figure V-10 a' et b'). Les distances Yb—O<sub>pda</sub> varient entre 2.223(7) Å et 2.899(10) Å et de distance Yb—O(W) égale à 2.333(6) Å pour Yb1—O1W. Les valeurs des angles O—Yb—O varient de 53.02(18)° (O2—Yb2—O1) à 159.04(18)° (O4A—Yb2—O2) (Tableaux 3 et 4; annexe G).



**Figure V-10:** (a, a') Environnement des atomes d'ytterbium; (b, b') les polyèdres de coordination  $YbO_x$  ( $x=8, 9$ ) dans la structure du complexe (14). Code de symétrie: (i)  $x, 0.5-y, -0.5+z$ ; (ii)  $x, 0.5-y, 0.5+z$ .

### V-2-4-3 Les ligands 1,4-phénylènediacétates

Dans la structure (14), Il y a quatre groupements 1,4-phénylènediacétates PDA1, PDA2, PDA3 et DPA4. Les quatre entités organiques représentent quasiment la même géométrie si on considère les distances interatomiques et les angles de liaisons qui sont du même ordre (Tableaux 3 et 4; Annexe G).

Les groupements PDA1 sont constitués de dix atomes de carbone (C1...C10) et de quatre atomes d'oxygène (O1, O2, O3 et O4) (Tableau 3; Annexe G). Les quatre liaisons C–O des groupements carboxylates sont intermédiaires et varient de 1.231 (10) à 1.280 (8) Å, alors que pour les liaisons C–C on retrouve la plus courte : C2—C3 (1.512(9)Å) tandis que la plus long C1—C2<sup>iii</sup> (iii: 2-x, -y, 1-z; (iv) 1-x, 1-y,1-z) égales à 1.523(10) Å (Tableau 3; Annexe G). Pour les liaisons C–C aromatiques on retrouve la plus courte : C7—C8 (1.378(10) Å) tandis que la plus long C3—C4 égales à 1.523(10) Å (Tableau 3; Annexe G).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediactate

Dans le deuxième groupement 1,4-phénylenediactates PDA2, Les liaisons C–O sont variés de 1.231(9) (O2A–C1A<sup>ii</sup> (ii: x, 0.5-y, 0.5+z)) à 1.280 (8) Å (O1A–C1A), alors que pour les liaisons C–C varient de 1.511(9) Å à 1.516(9) Å pour C9A–C10A et C8A–C9A successivement pour la partie aliphatique, et varient de 1.385(10) Å à 1.400(9) Å pour C7A–C8A et C6A–C7A successivement pour la partie aromatique (Tableau 3; Annexe G).

Dans le troisième groupement PDA3 les liaisons CO des groupements carboxylates on retrouve la plus courte: O1B–C1B = 1.253(8) Å et la plus longue: O2B–C1B=1.284(8) Å. Dans la chaîne carbonyle on distingue deux liaisons semblables: C1B–C2B = 1.514 (9) Å et C2B–C3B = 1.514 (10) Å. Ainsi, dans le cycle aromatique on retrouve la plus courte: C4B–C5B<sup>v</sup> = 1.376 (10) Å (v: 1-x, -y, 1-z), et la plus longue: C3B–C4B = 1.401(10) Å (Tableau 3; Annexe G).

Finalement, dans le quatrième groupement PDA4 les liaisons CO des groupements carboxylates on retrouve la plus courte : C1C–O2C = 1.245 (8) Å et la plus longue: C1C–O1C<sup>i</sup> = 1.258(9) Å (i: x, 0.5-y, -0.5+z). Dans la chaîne carbonyle on distingue deux liaisons semblables: C1C–C2C = 1.515 (9) Å et C2C–C3C = 1.517 (10) Å. Ainsi, dans le cycle aromatique on retrouve la plus courte: C3C–C5C 1.391 Å (10) Å, et la plus longue: C3C–C4C 1.406(10) Å (Tableau 3; Annexe G).

Cependant, dans les ligands PDA1, PDA2, PDA3 et PDA4 chacune des quatre atomes d'oxygène sont appartient au polyèdres YbO<sub>x</sub> (Figure V-11).

Les ligands 1,4-phénylenediactates présentent dans la structure (14) adoptent trois modes de coordination différents:  $\mu^4$ - $\eta_2$ : $\eta_2$ : $\eta_1$ : $\eta_1$  pour le ligand PDA1 (Figure V-11a),  $\mu^4$ - $\eta_2$ : $\eta_1$ : $\eta_1$ : $\eta_1$  pour le ligand PDA2 (Figure V-11b),  $\mu^4$ - $\eta_2$ : $\eta_2$ : $\eta_1$ : $\eta_1$  pour le ligand PDA3 (Figure V-11c) et  $\mu^4$ - $\eta_1$ : $\eta_1$ : $\eta_1$ : $\eta_1$  pour le ligand PDA2 (Figure V-11d).



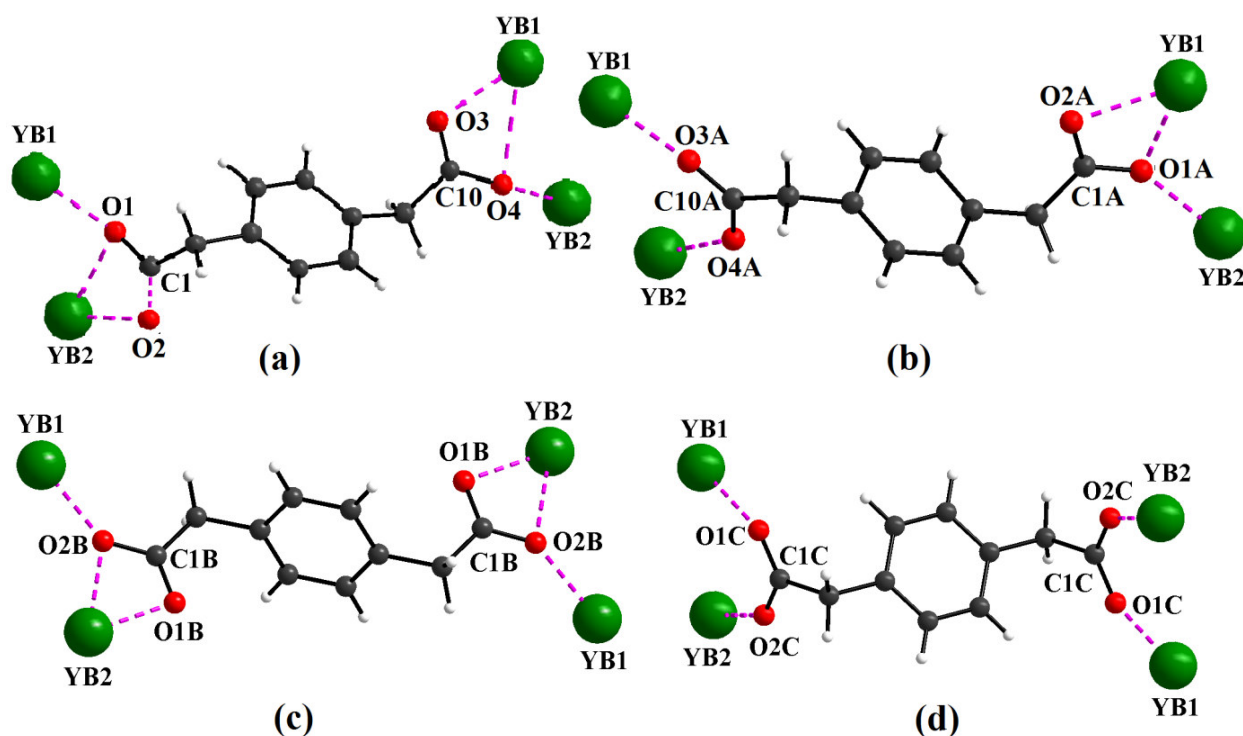


Figure V-11: Modes de coordination des fonctions carboxylates dans le composé (14).

D'autre part, si on considère les angles dièdres entre les plans du squelette carbonique et les plans des groupements COO (carboxylique et carboxylate), les trois entités adoptent des configurations plutôt différentes (Tableau V-4).

Tableau V-4: Angles dièdre ( $^{\circ}$ ) entre les différents groupements dans les entités organiques dans le complexe (14).

Plan 1	Plan2	Angle ( $^{\circ}$ )
		22.7 (0.27)
		52.07 (0.25)

		74 (0.18)
		89.40 (0.26)
		73.07 (0.41)
		68.81 (0.33)

#### V-2-4-4 Les liaisons hydrogène et les molécules d'eau

Les unités asymétriques dans le complexe (**14**) s'empilent suivant ses trois directions conduisant à une structure tridimensionnelle dont la jonction entre ces différentes entités est assurée par des liaisons hydrogène de type O-H...O et C-H...O (Figure V-12) (Tableau V-5).

Les liaisons hydrogène de type O-H...O sont observés entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau d'une part et entre les molécules d'eau et les ligands PDAs<sup>-2</sup> d'autre part, dont les quelles les molécules d'eau jouent le rôle de donneurs et d'accepteurs, alors que les ligands organiques sont seulement des accepteurs (Tableau V-5). On distingue que seulement la configuration des liaisons hydrogène à deux centres sont présents à cette structure, celles à trois centres, à quatre centres chélate et bifurquée sont définitivement absents.

On a quatre liaisons hydrogène de type O-H...O avec des angles de 155 (8)° à 173° et des distances donneur-accepteur variant de 2.782 (9)Å à 2.946 (11)Å. Par conséquent on peut dire que toutes les liaisons de ce type sont des liaisons faibles [320]. On note que seulement

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylenediacétate

les atomes O2, O4, O2A, O4A et O1B des ligands PDA<sup>s-2</sup> qui forment des liaisons hydrogène avec ses contigües.

Les liaisons hydrogène intermoléculaire de type C-H...O sont les plus faibles si on considère leurs distances donneur-accepteur (de 3.250(11) Å à 3.488(12) Å).

Les molécules d'eau sont donc réparties comme suit :

- **O1W** est liée à l'atome du métal Yb1<sup>+3</sup>. Elle est seulement donneuse de deux liaisons hydrogène vers les oxygène de la molécule d'eau O11W<sup>v</sup> et O12W<sup>iii</sup> (iii: x, -y+1/2, z+1/2, v: x, y-1, z.) (Tableau III-5).
- **O11W** est considérée comme étant libre. Elle est donneuse d'une seule liaison hydrogène vers les oxygène O4A des ligands PDA2. Elle accepte trois liaison hydrogène, par les atomes O1W, O12W et C2B (Tableau V-5).
- **O12W** est considérée comme étant libre. Elle est donneuse de deux liaisons hydrogène vers l'atome O2<sup>i</sup> (i: x, y+1, z) du groupement carboxylate du ligand PDA1, d'une part, et l'oxygène O11W de molécule d'eau, d'autre part, et accepteuse d'une liaison par une molécule d'eau O1W (Tableau V-5).

L'ensemble des liaisons hydrogènes observés dans ce complexe sont résumées dans le tableau V-5.

**Tableau V-5:** Les liaisons hydrogène dans le composé (14)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
<b>O12W—H12A...O2<sup>i</sup></b>	0.87	1.96	2.808 (10)	164
<b>O12W—H12B...O11W</b>	0.87	2.08	2.946 (11)	173
<b>O11W—H11B...O4A</b>	0.87	2.08	2.922 (11)	163
<b>O1W—H1WB...O11W<sup>v</sup></b>	0.84	1.94	2.790 (9)	155 (8)
<b>O1W—H1WA...O12W<sup>iii</sup></b>	0.85	1.96	2.782 (9)	171 (8)
<b>C2—H2A...O4<sup>iv</sup></b>	0.99	2.29	3.250 (11)	163
<b>C2A—H2AB...O1B</b>	0.99	2.47	3.272 (11)	138
<b>C9A—H9AB...O1B<sup>iii</sup></b>	0.99	2.61	3.488 (12)	147
<b>C2B—H2BA...O2A</b>	0.99	2.26	3.118 (13)	144
<b>C2B—H2BB...O11W<sup>v</sup></b>	0.99	2.55	3.406 (11)	144

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

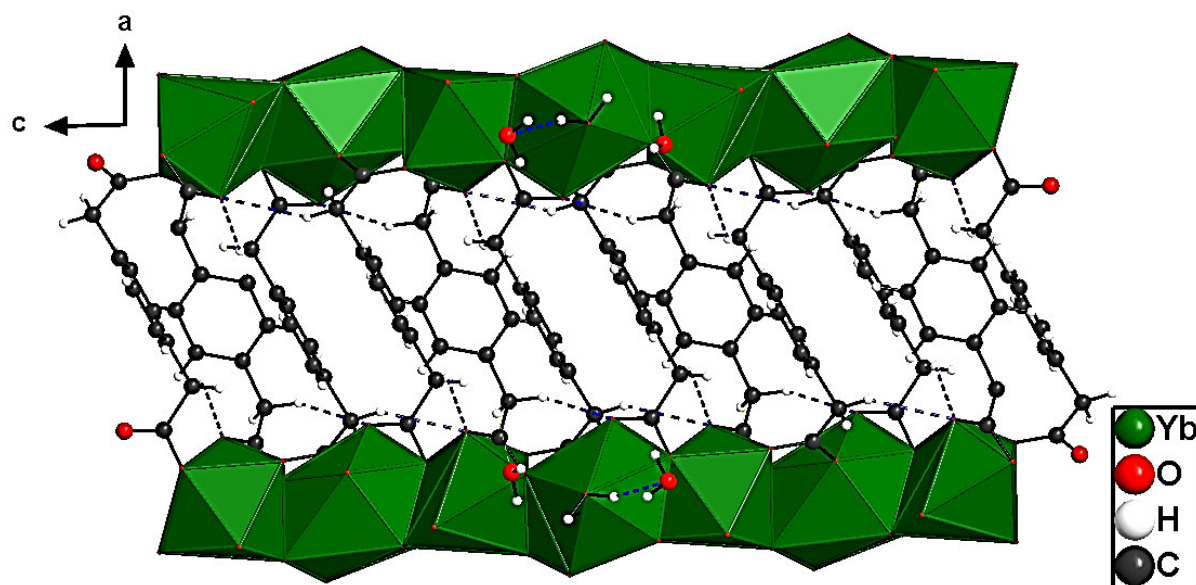


Figure V-12 Réseau de liaisons hydrogène dans le composé (14).

a) Graphe de modèle des liaisons hydrogène dans la structure (14)

Le polymère (14) contient dix motifs de liaisons hydrogène, six sont des chaînes finies de type  $D_1^1(2)$ , trois motifs de type S (intramoléculaire) ( $S_1^1(4)$ ,  $S_1^1(6)$ ) et trois cycles de types  $R_1^1(9)$ ,  $R_1^1(15)$  et  $R_1^1(20)$  (Figure V-13). Le graphe unitaire de ce composé est donc:

$$N=DDDDS(4)S(6)S(6)R_1^1(9)R_1^1(15)R_1^1(20)/D=D_1^1(2).$$

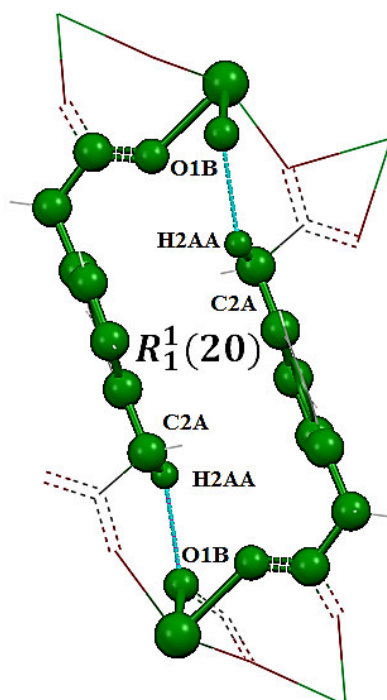


Figure V-13: Le cycle  $R_1^1(20)$  présenté dans le composé (14).

## Chapitre V: Polymères de coordination à base du ligand 1,4-phénylédiaacétate

Le graphe binaire résulte de la combinaison de deux liaisons hydrogène symétriquement indépendantes les graphes binaires basique et complexe sont respectivement  $D_2^2(4)$  et  $R_2^2(26)$ . On distingue que les chaînes infinies de type C sont absents dans les graphes unitaires et les graphes binaires dans cette structure. Les autres motifs formant ce graphe binaire sont les suivants:

- Les chaînes finies de type D avec un nombre de donneur et accepteur égale à deux et un degré maximal égale à 26, c'est le cas du motif  $D_2^2(26)$  donnée par la combinaison des liaisons  $O1W-H1WA \cdots O12W^{iii}$  et  $O12W-H12A \cdots O2^i$ .
- Quatre motifs différents de type cyclique ( $R_2^2(18)$ ,  $R_2^2(22)$  et  $R_2^2(26)$ ) sont formés entre les différentes entités. Ils sont formés par la combinaison des liaisons  $C9A-H9AB-O1B^{iii}$  et  $C2B-H2BA \cdots O2A$ ,  $O11W-H11B \cdots O4A$  et  $C2B-H2BA \cdots O11W$ ,  $O1W-H1WA \cdots O12W^{iii}$  et  $O12W-H12A-O2^i$  successivement (Figure V-14).

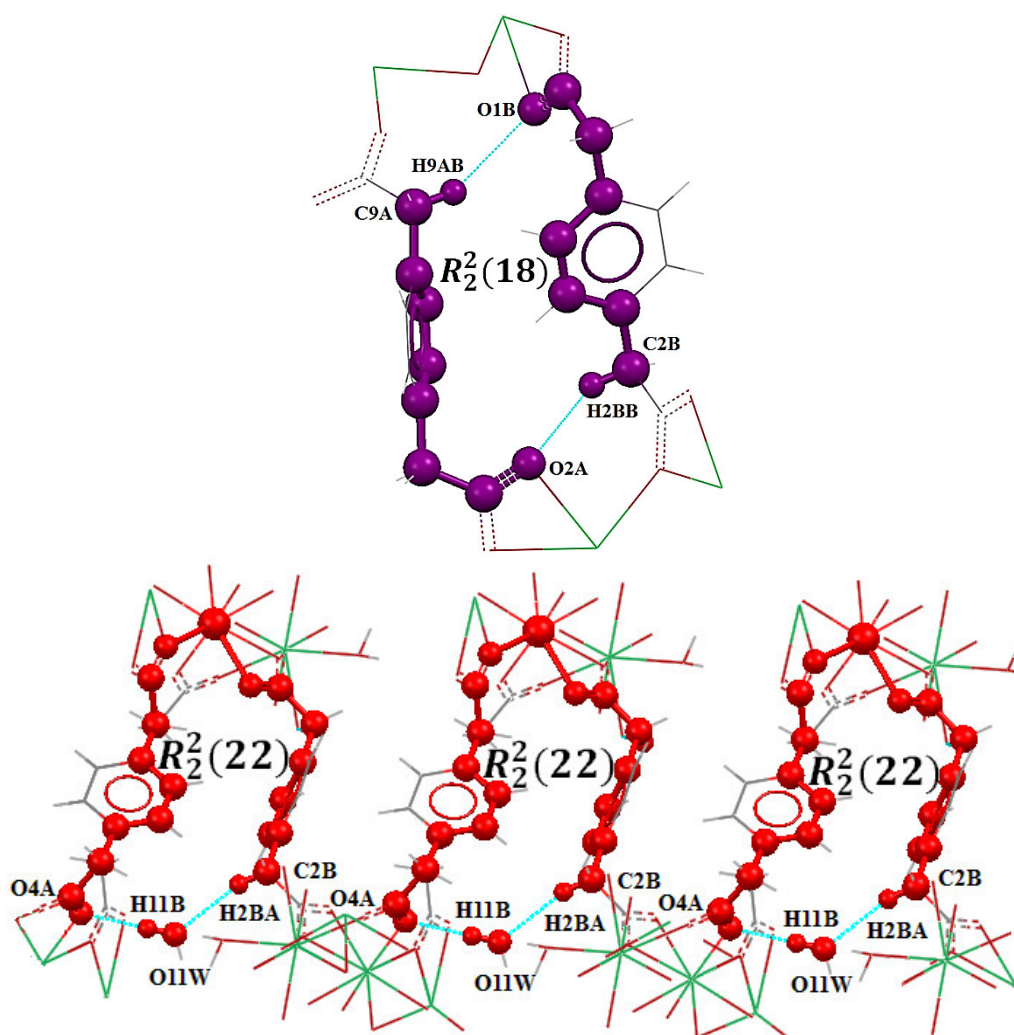
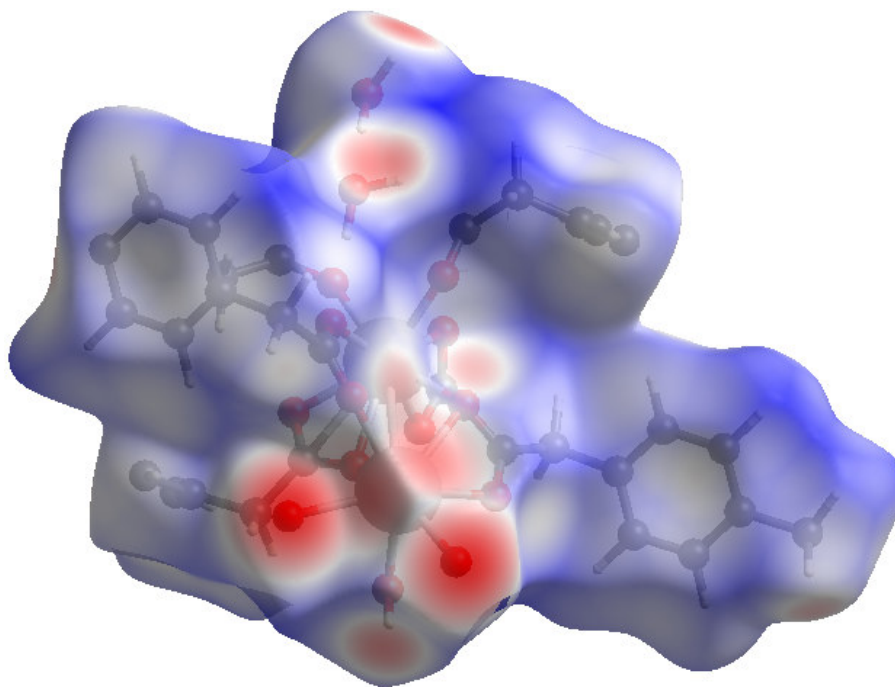


Figure V-14: Les cycles  $R_2^2(18)$  et  $R_2^2(22)$  présentés dans le composé (14).

### b) Analyse de surface Hirshfeld

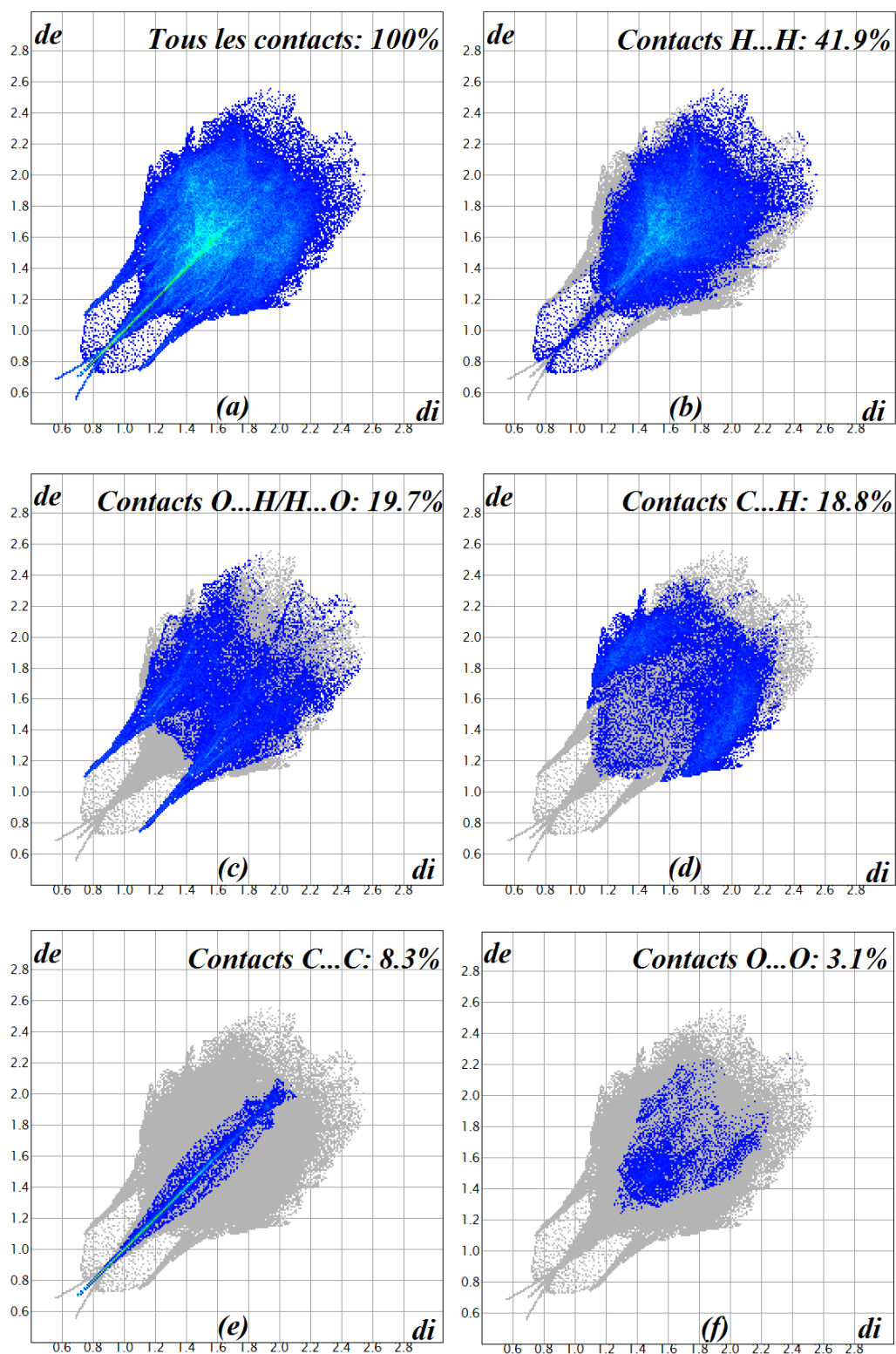
La surface Hirshfeld, cartographiées avec  $d_{norm}$  (Figure V-15), et les tracés d'empreintes digitales 2D de composé (**14**) ont été générés en utilisant toujours le programme Crystal Explorer [308]. La contribution relative de différents contacts intermoléculaires dans le composé (**14**) est illustrée par la figure V-16.



**Figure V-15:** La Surface Hirshfeld du composé (**14**) cartographié avec  $d_{norm}$ .

La figure V-16a illustre l'empreinte bidimensionnelle de la totalité des contacts contribuant à la surface Hirshfeld représentée en mode  $d_{norm}$ . Le graphique exposé dans Une contribution de 41.9% a été trouvée pour les contacts H...H (Figure V-16b), représentant la plus grande contribution. La figure V-16c représente les contacts H...O/O...H entre les atomes d'hydrogène situés à l'intérieur de la surface et les atomes d'oxygène situés à l'extérieur de la surface Hirshfeld et réciproquement. Ces données sont associées aux liaisons hydrogène C-H...O et O-H...O. Elles ont la contribution de 19.7% de la totalité de la surface Hirshfeld.

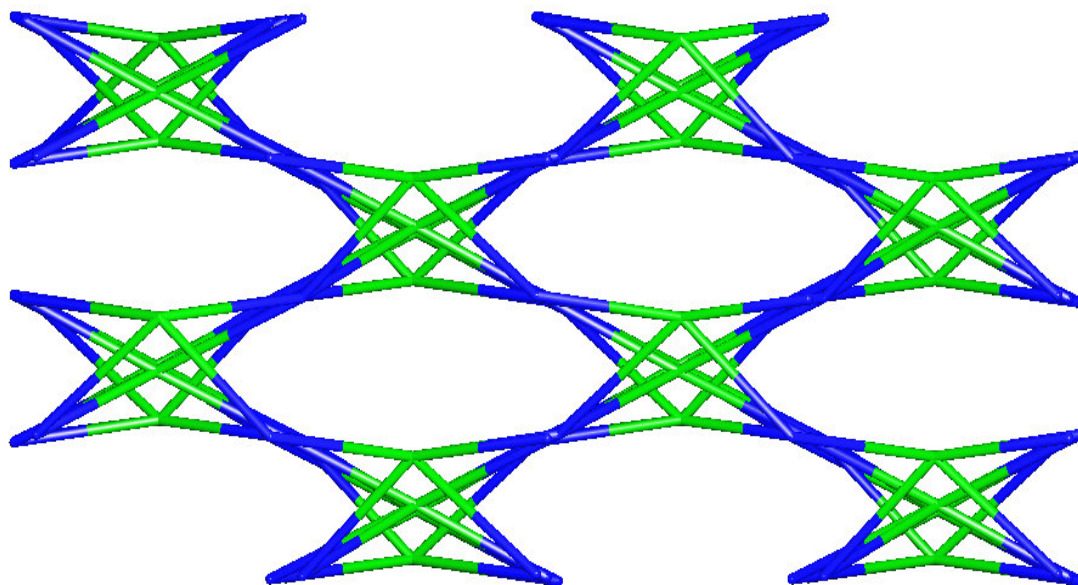
La décomposition de l'empreinte digitale bidimensionnelle montre aussi d'autres contacts: C...H (18.8%, Figure V-16d), C...C (8.3%, Figure V-16e) et O...O (3.1%, Figure V-16f).



**Figure V-16:** Empreintes digitales bidimensionnelles du composé (II): tous les contacts intermoléculaires (a), contacts H...H (b), O...H/H...O (c), C...H (d), C...C (e) et O...O (f).

### V-2-4-5 L'analyse topologique

Le polymère de coordination formé par  $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$  montre que chaque ligand DPA relie quatre unités Yb (III) adjacentes, tandis que chaque atome Yb1 relie quatre ligands DPA et chaque atome Yb2 relie quatre ligands Yb2. Ainsi, le ligand DPA et l'unité Yb (III) peuvent être définis comme des nœuds à quatre et six connexions, respectivement. Sur la base de cette simplification, la structure de **(14)** peut être décrite comme un réseau tétranodal (4,4,6,6) connecté avec le point symbole pour ce réseau est:  $(\{4^2 \cdot 6^2 \cdot 8^2\} \{4^3 \cdot 6^3\})_2 (4^6 \cdot 6^7 \cdot 8^2)(4^8 \cdot 6^7)$  (Figure V-17).



**Figure V-17:** Simplification de la structure  $[[Yb_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$



### V-3 Conclusion

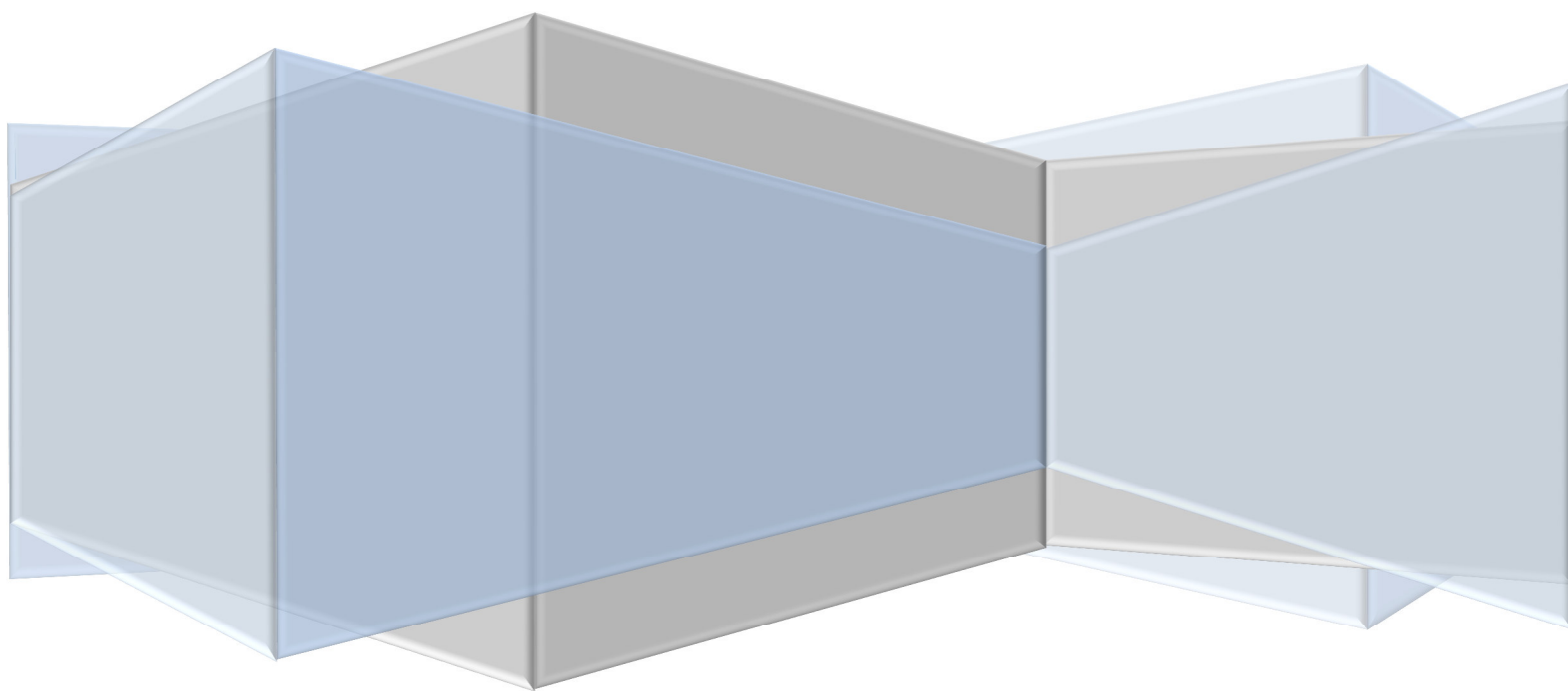
Neuf nouveaux complexes di-nucléaires à base de Lanthanides ( $Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb$  et  $Lu$ ) ont été synthétisés par voie hydrothermal à partir du ligand l'acide 1,4-phénylenediacétique, obtenus par évaporation lente et caractérisés par spectroscopie IR, par fluorescence et diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre.

La résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal et/ou sur poudre a montré que les neuf complexes sont iso-structuraux, de formules générales  $[[Ln_2(DPA)_3(H_2O)] \cdot 2H_2O]_n$  où  $Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb$  et  $Lu$  pour 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 et 15 respectivement, cristallisent dans le groupe d'espace  $P2_1/c$  du système monoclinique avec des paramètres de mailles très proches et de motif de quatre molécules par maille.

La structure cristalline est bâtie sur un arrangement tridimensionnel des polyèdres  $YbO_8$  et  $YbO_9$  et trois ligands 1,4-phénylenediacetate. Elle décrite comme des chaînes unidimensionnelles infinies constituées par l'enchaînement des centres ioniques  $Yb1$  et  $Yb2$  le long de l'axe  $\vec{c}$ . Ces dernières se partageant deux arêtes via les atomes  $O1, O1A$  et  $O4, O2B$  respectivement. Ces chaînes polymériques sont connectées entre eux via les ligands organiques pour construire, d'une part, des couches bidimensionnelles parallèles au plan (101), et d'autre part, un réseau tridimensionnel parallèle au plan (110).

Les complexes de lanthanides à partir de ce ligand ont des propriétés photophysiques intéressantes en particulièrement les complexes donnent des émissions dans la région NIR conviennent parfaitement comme matériaux actifs pour les lasers c'est l'exemple des complexes à base de  $Nd^{+3}$  et  $Sm^{+3}$  [334].

# **Conclusion générale et perspectives**



### Conclusion générale et perspectives

Les études réalisées lors de ce travail de thèse ont eu pour objectif essentiel l'ingénierie de matériaux moléculaires à base de complexes d'ion métalliques avec différents types de ligands et suivant différentes stratégies. Des nouveaux complexes mono et binucléaire à base de lanthanides trivalents et des acides organiques linéaires et aromatiques ont été synthétisés et caractérisés par différentes méthodes de caractérisation physico-chimique, photophysiques et thermique, ainsi que l'étude des réseaux des liaisons hydrogène, analyse des surfaces de Hirshfeld et les formes topologique de chaque complexe ou série des complexes isostructuraux.

Les deux premiers chapitres sont une mise au point bibliographique permettant de situer le thème de notre travail dans le cadre général de l'étude des lanthanides trivalents, ces complexes avec les acides organiques, étude générale sur nos ligands utilisés dans ce travail et les techniques expérimentales et les outils.

Dans le cadre d'une étude menée sur les complexes homométalliques à base de lanthanides, nous avons décrit dans le troisième chapitre la synthèse de deux nouveaux complexes monométalliques ou mononucléaires à base de lanthane et d'Ytterbium et de l'acide fumarique de formule générales  $[\text{La}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  (**1**) et  $[[\text{Yb}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{O})_4].8\text{H}_2\text{O}]_n$  (**2**) respectivement. Les deux structures sont cristallisés dans le système monoclinique avec le groupe d'espace  $P2_1/c$ . leurs unités asymétriques en plus de centres anioniques, elles contiennent une et demi entités organiques, des molécules d'eau de coordination alors que les molécules d'eau de solvation n'apparaît qu'avec la structure à bases d'Ytterbium. Les centres métalliques de coordination neuf dans la première structure forment des chaînes polymériques partagent un sommet via l'atome d'oxygène O5, alors que dans la deuxième structure les  $\text{Yb}^{+3}$  de coordination huit forment des chaînes infinies par des pont  $\mu$ -oxo des cations fumarates. Les entités organiques et inorganiques empilent dans les deux structures sous forme de couches inorganiques hydratées et des couches organiques anhydres. La caractérisation par spectroscopie IR, l'étude des réseaux des liaisons hydrogène, la topologie et l'analyse de surface de Hirshfeld ont été faites pour les deux structures, alors que la DRX sur poudre, la fluorescence et la stabilité thermique n'ont été faites que pour la structure de lanthane.

## Conclusion générale et perspectives

Dans le quatrième chapitre, le travail de recherche a porté sur la synthèse et la caractérisation de polymères de coordination des éléments 4*f* avec le ligand L-tartrate (TTA). Quatre nouvelles structures binucléaires ont été synthétisées et caractérisées dans cette partie, une à base de lanthane de formule générale  $[[\text{La}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$  (**3**), et trois autres isostructureaux à base de lanthane, cérium et néodyme de formule générale  $[\text{Ln}_2(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_4\cdot(\text{H}_2\text{O})]_n$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  (**4**),  $\text{Ce}$  (**5**) et  $\text{Nd}$  (**6**)) respectivement. Les quatre composés obtenus ont été synthétisés par voie hydrothermale, et caractérisés par DRX sur poudre et sur monocristal, FTIR, fluorescence et ATG/ATD. La DRX a montré que les unités asymétriques des quatre structures constituées de deux centres métalliques chimiquement identiques symétriquement indépendants, trois anions tartrates deux molécules d'eau de covalence dans la structure (**3**) et quatre molécules dans les autres structures (**4**, **5** et **6**) et une seule molécule d'eau de solvatation dans la totalité des structures. Ainsi que le réseau de liaisons hydrogène, l'analyse de surface de Hirshfeld et la topologie des quatre complexes ont été faites.

Dans le dernier chapitre, nous avons synthétisés neuf complexes isostructureaux à partir des éléments 4*f* et du ligand 1,4-phénylénédiacétate (DPA) de formule  $[[\text{Ln}_2(\text{DPA})_3(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$  avec ( $\text{Ln} = \text{Ce}$  (**7**),  $\text{Nd}$  (**8**),  $\text{Sm}$  (**9**),  $\text{Gd}$  (**10**),  $\text{Tb}$  (**11**),  $\text{Dy}$  (**12**),  $\text{Tm}$  (**13**),  $\text{Yb}$  (**14**) et  $\text{Lu}$  (**15**), respectivement). La structure cristalline peut être décrite comme un arrangement tridimensionnel des polyèdres  $\text{YbO}_8$  et  $\text{YbO}_9$  et trois ligands 1,4-phénylénédiacétate. Elle est décrite comme des chaînes unidimensionnelles infinies constituées par l'enchaînement des centres ioniques  $\text{Yb}_1$  et  $\text{Yb}_2$  le long de l'axe  $\vec{c}$ . Ces chaînes polymériques sont connectées entre elles via les ligands organiques pour construire, d'une part, des couches bidimensionnelles parallèles au plan (101), et d'autre part, un réseau tridimensionnel parallèle au plan (110). Les propriétés photophysiques des neuf complexes donnent un aperçu initial sur l'importance de ce type de complexes.

À l'issue de ce travail, nous pouvons envisager quelques perspectives à ce travail :

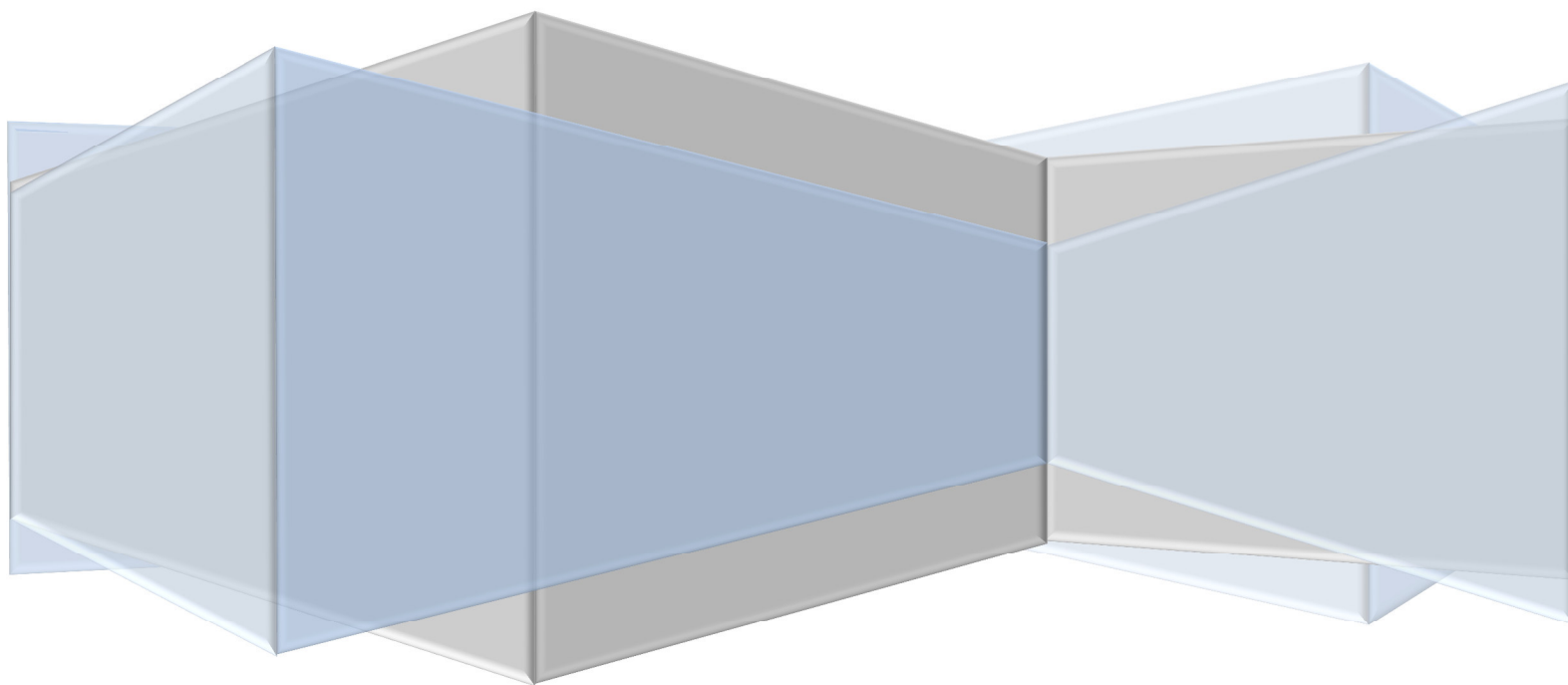
- 1) Il y a longtemps, les complexes à base de lanthanides et des acides organiques connus comme des matériaux importants dans le domaine de la biochimie, ils ont été utilisés comme des antioxydants et anticancéreux

## Conclusion générale et perspectives

(voir chapitre I), par conséquent ont été étudiés leurs différentes activités biologiques.

- 2) Les propriétés magnétiques importantes de ce type de complexes font l'objectif de plusieurs précédentes études. On peut appliquer cette idée pour étudier ce type de propriété dans nos complexes.
- 3) Les propriétés de fluorescence des complexes à base du ligand 1,4-phenylenediacetate donnent une idée initiale sur l'importance de ce type de complexes. Donc l'utilisation des appareils plus sophistiqués avec un vaste intervalle de longueur d'onde peut nous donner une meilleure vision sur la possibilité d'utilisation de ces complexes dans le domaine de la médecine (laser, IRM, imagerie cellulaire) ou dans le domaine de télécommunication.

# Références bibliographiques



## Références bibliographique

- [1] Shah M. D. et Want B., *Materials Science-Poland*. 33(4) (2015) 685-691.
- [2] Bünzli J.-C. G.; Comby S.; Chauvin A.-S.; Caroline D. B. V., *Journal of rare earths* 25 (2007) 257-274.
- [3] Zhao Y. et Gao J. M., *Chem. Commun.* 48 (2012) 2997-2997.
- [4] Wang Z.; Bai F. Y.; Xing Y. H.; Xie Y.; Ge M. F. et Niu S. Y., *Inorg. Chim. Acta*. 363 (2010) 669-669.
- [5] Wang X. L.; Tian H. X.; Ma Y.; Yang P. P.; Li L. C. et Liao D. Z., *Inorg. Chem. Commun.* 14 (2011) 1728-1728.
- [6] Yu Y. Y.; Liu J. F.; Li H. Q. et Zhao G. L., *Acta. Phys. Chim.Sin.*, 26 (2010) 1535-1535.
- [7] Zhu Y.; Wang Y. M.; Xu J.; Liu P.; Weththasinha H. A. B. M. D.; Wu Y. L.; Lu X. Q. et Xie J. M., *J Solid State Chem*. 219 (2014) 259-259.
- [8] Aspinall H. C., *Chemistry of the f-Block Elements*. CRC Press, (2001).
- [9] Cotton S., *Lanthanides and actinides*. Macmillan Education Company Ltd, (1991).
- [10] Kaltsoyannis et Scott P., *The f-elements*. Oxford University Press : New York, (1999).
- [11] Huang C. H., *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*. John Wiley et Sons, (2010).
- [12] Housecroft C. E. et Sharpe A. G., *Inorganic Chemistry*. Essex England: Pearson, (2005).
- [13] Cotton S., *Lanthanides and Actinides*. McMillan Education, London, (1991).
- [14] Lehn J.-M., *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. VCH, Weinheim, Germany, (1995).
- [15] Bünzli J.-C. G., *Rare earths*. Editorial Complutense S. A. Madrid, (1998).
- [16] Bünzli J.-C. G. et Milicic-Tang A. *Elsevier Science Publ. B.V. Amsterdam*, 21 (1995).
- [17] Rizkalla E. N. et Choppin G. R. *Elsevier Science Publ. B.V. Amsterdam*, 15 (1991).
- [18] Choppin G. R., *Chemical and Earth Sciences*. Elsevier, Amsterdam, (1989).
- [19] Shannon R. D. et Prewitt C. T., *Acta Cryst.*, B25 (1969) 925-945.
- [20] Caravan P.; Ellison J. J.; McMurry T. J. et Lauffer R. B., *Chem. Rev*, 99 (1999) 2293-2352.
- [21] Bünzli J.-C. G. et Piguet C., *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 1048-1077.
- [22] Kuriki K.; Koike Y. et Okamoto Y., *Chem. Rev.*, 102 (2002) 2347-2356.
- [23] Kido J. et Okamoto Y., *Chem. Rev.*, 102 (2002) 2357-2368.
- [24] Mikami K.; Terada M. et Matsuzawa H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 3554-3571.

- [25] Aspinall H. C. *Chem. Rev.*, 102 (2002) 1807–1850.
- [26] Girard, P.; Namy, J. L.; Kagan, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2693-2693.
- [27] Gernal A. L.; Luche J. L., *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5454-5454.
- [28] Aspinall, H. C., *Chem. Rev.* 102 (2002) 1807-1807.
- [29] Bednarski M.; Maring C.; Danishefsky S., *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3451-3451.
- [30] Evans, D. A.; Nelson, S. G.; Gagné, M. R.; Muci, A.R., *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 9800-9800.
- [31] Giardello M. A.; Conticello V. P.; Brard L.; Gagné M. R.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 10241-10241.
- [32] Fu P.-F.; Brard L.; Li, Y.; Marks T. J., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 7157-7157.
- [33] Giardello, M. A.; Yamamoto, Y.; Brard, L.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3276-3276.
- [34] Uotsu K.; Sasai H.; Shibasaki M., *Tetrahedron: Asymmetry* 6 (1995) 71-71.
- [35] Komiyama M.; Takeda N.; Shigekawa H., *Chem. Commun.* (1999) 1443–1451.
- [36] Shiiba T.; Yonezawa K.; Takeda N.; Matsumoto Y.; Yashiro M. et Komiyama M., *J. Mol. Catal.* 84 (1993) L21–L25.
- [37] Morrow J. R.; Buttrey L. A.; Shelton V. M. et Berback K. A., *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1903–1905.
- [38] Komiyama M.; Matsumura K. et Matsumoto Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 640–641.
- [39] Takasaki B. K. et Chin J. J., *Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 1121-1121.
- [40] Matsumura K. et Komiyama M., *J. Biochem.* 122 (1997) 387-387.
- [41] Perreault D. M. et Anslyn E. V., *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 432-432.
- [42] Bunzli J. C. G. et Piguet C., *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 1048-1048.
- [43] Faulkner S. et Matthews J. L., *Elsevier, Oxford, UK*, 9 (2004).
- [44] Bornhop D. J.; Griffin J. M. M.; Goebel T. S.; Sudduth M. R.; Bell B. et Motamedi M., *Appl. Spectrosc.* 57 (2003) 1216-1216.
- [45] Ouchi A.; Suzuki Y.; Ohki Y. et Koizumi Y., *Coord. Chem. Rev.* 92 (1988) 29-29.
- [46] Hernandez-Molina M.; Lorenzo-Luis P.; Ruiz-Perez C.; Lopez T.; Martín I.R.; Anderson K.M.; Orpen A.G.; Bocanegra E.H.; Lloret F. et Julve M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3462-3462.
- [47] Hernandez-Molina M.; Ruiz-Perez C.; Lopez T.; Lloret F. et Julve M., *Inorg. Chem.* 42 (2003) 5456-5456.



- [48] Zhou Y.-F.; Jiang F.-L., Yuan D.-Q.; Wu B.-L. et Hong M.-C., *J. Mol. Struct.*, 743 (2005) 21-21.
- [49] Perles J.; Iglesias M.; Ruiz-Valero C. et Snejko N., *Chem. Commun.* (2003) 346-346.
- [50] Zhu W.-H.; Wang Z.-M. and Gao S., *Dalton Trans.* (2006) 765-765.
- [51] Bromant C.; Nika W.; Pantenburg I. et Meyer G., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 2416-2416.
- [52] Zheng Y.-Q.; Sun J. et Wang Y.-F., *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 1551-1551.
- [53] Brown C. J., *Acta Cryst.* 21 (1966) 1-1.
- [54] Duty R. C. et Lin H. F., *Fuel* 59 (1980) 546-546.
- [55] Brit. Pat; Weyens E. *Hydrocarbon Process.* 53(11) (1974) 132-132.
- [56] Zienty F. B.; Vineyard B. D. et Schlepplnik A. A., *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3140-3140.
- [57] Hemamalini M. and Fun H. K., *Acta Cryst.* E66 (2010) o1962–o1963.
- [58] Sathya D.; Jagan R.; Padmavathy R.; Kumar R. M. et Sivakumar K., *Acta Cryst.* C69 (2013) 904-909.
- [59] Natarajan S.; Kalyanasundar A.; Suresh J.; Dhas S. A. M. B. et Lakshman P. L. N., *Acta Cryst.* E65 (2009) o462- o462.
- [60] Kavitha C. N.; Yildirim S. O.; Jasinski J. P.; Yathirajan H. S. et Butcher R. J., *Acta Cryst.* E69 (2013) o142-o143.
- [61] Hosomi H.; Ohba S. et Ito Y., *Acta Cryst.* C56 (2000) e139- e139.
- [62] Orola L. et Veidis M. V., *Acta Cryst.* E66 (2010) o1597- o1597.
- [63] Yin Y.-B. et Yu H.-X., *Acta Cryst.* E63 (2007) m2890- m2890.
- [64] Stahl K.; Andersen J. E. T.; Shim I. et Christgau S., *Acta Cryst.* B65 (2009) 481-487.
- [65] Shen L.; Li J.-H.; Nie J.-J. et Xu D.-J., *Acta Cryst.* E65 (2009) o1679- o1679.
- [66] Ohba S., *Acta Cryst.* C54 (1998) 142-145.
- [67] Huang L. et Zhang L.-P., *Journal of Molecular Structure* 692 (2004) 249–253.
- [68] Zhang K.-L.; Liang W.; Chang Y.; Yuan L.-M. et Weng S., *Polyhedron* 28 (2009) 647-652.
- [69] Song Y.-S.; Yan B. et Chen Z.-X., *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 4037-4046.
- [70] Zhang K.-L.; Zhou F.; Wu R.; Yang B. et Weng S., *Ng. Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 4255-4259.
- [71] Konar S.; Zangrando E. et Chaudhuri N. R., *Inorganica Chimica Acta* 355 (2003) 264-271.
- [72] Do J.; Lee Y.; Kang J. et Jacobson A. J., *Inorganica Chimica Acta* 382 (2012) 191–194.

- [73] Liu Y.; Xu D.-J.; Lin D.-D. et Yin K.-L., *Acta Cryst E* 59 (2003) m753- m753.
- [74] Liu Y.; Xu D.-J. et Hung C.-H., *Acta Cryst E* 59 (2003) m297- m297.
- [75] Zhang K.-L.; Wang Z.; Huang H.; Zhu Y. et You X.-Z., *J. Mol. Struct.* 693 (2004) 193-193.
- [76] Zhang K.-L.; Xu Y. et You X.-Z., *Transition Met.Chem.* 30 (2005) 376-376.
- [77] Luan X.; Chu Y.; Wang Y.; Li D.; Liu P. et Shi Q., *Cryst. Growth Des.* 6 (2006) 812-812.
- [78] Manna S.C.; Zangrando E.; Ribas J. et Chaudhuri N.R., *Dalton Trans.* (2007) 1383-1383.
- [79] Yang M.-H., *Acta Cryst E* 64 (2008) m1406- m1406.
- [80] Liebig T.J. et Ruschewitz U., *Cryst.Growth Des.* 12 (2012) 5402-5402.
- [81] Bora S.J. et Das B.K., *J. Solid State Chem.* 192 (2012) 93-93.
- [82] Zhu L.; Hu Y.-S.; Zhu L.-H. et An Z., *Synth. React. Inorg., Met.-Org. Nano-Met. Chem.* 44 (2014) 1080-1080.
- [83] Rosa I. M. L.; Costa M. C. S.; Vitto B. S.; Amorim L.; Correa C. C.; Pinheiro C. B. et Doriguetto A. C., *Cryst. Growth Des.* 16 (2016) 1606-1606.
- [84] Xie H.-Z.; Zheng Y.-Q. et Shou K.-Q., *J.Coord.Chem.* 56 (2003) 1291-1291.
- [85] Yang J.; Ma J.-F. et Liu J.-F., *Acta Cryst E* 59 (2003) m324- m324.
- [86] Che G.-B. et Liu B., *Acta Cryst E* 62 (2006) m2036- m2036.
- [87] Yang X.; Li D.; Fu F.; Tang L.; Yang J.; Wang L. et Ya W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 2634-2634.
- [88] Tian Y.; Wu Y.-P.; Li D.-S.; Wang H. et Wang J.-W., *Acta Cryst E* 64 (2008) m662-m662.
- [89] Friscic T. et Fabian L., *Cryst Eng Comm* 11 (2009) 743-743.
- [90] Farnum G. A.; Martin D. P.; Sposato L. K.; Supkowski R. M. et La Duca R. L., *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 250-250.
- [91] Mir M. H.; Koh L. L.; Tan G. K. et Vittal J., *J. Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 390-390.
- [92] Wang X.-T.; Bai Y.-L.; Xing F.; Shao M.; Zhu S., *Inorg. Chem. Commun.* 20 (2012) 117-117.
- [93] Hwang I. H.; Kim H.-Y.; Lee M. M.; Na Y. J.; Kim J. H.; Kim H.-C., Kim C.; Huh S.; Kim Y.; Kim S.-J., *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 4815-4815.
- [94] Gong W.; Niu H.; Zhang J.; Song J.; Mao C.-J. et Zhang S.-Y., *Inorg. Chim. Acta* 418 (2014) 93-93.

- [95] Peng Y.-F.; Zheng L.-Y.; Han S.-S. et Li B.-L.; Li H.-Y., *Inorg. Chem. Commun.* 44 (2014) 41-41.
- [96] Hu X.-L.; Liu F.-H.; Wang H.-N.; Qin C.; Sun C.-Y.; Su Z.-M. et Liu F.-C., *J. Mater. Chem. A2* (2014) 14827-14827.
- [97] Beko S. L.; Bats J. W. et Schmidt M. U., *J. Coord. Chem.* 68 (2015) 118-118.
- [98] Xing G.; Liu Q.; Zhang Y.; Zhang S. et Dong Y., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 641 (2015) 1556-1556.
- [99] Kim H.-C.; Huh S.; Kim J. Y.; Moon H. R.; Lee D. N. et Kim Y., *Cryst Eng Comm* 19 (2017) 99-99.
- [100] Naskar K.; Dey A.; Dutta B.; Ahmed F.; Sen C.; Mir M. H.; Roy P. P. et Sinha C., *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 3267-3267.
- [101] Devereux M.; McCann M.; Leon V.; Geraghty M.; McKee V. et Wikaira J., *Polyhedron* 19 (2000) 1205-1205.
- [102] Zheng Y.-Q.; Lin J.-L. et Chen B.-Y., *J. Mol. Struct.* 646 (2003) 151-151.
- [103] Ying E.-B.; Zheng Y.-Q. et Zhang H.-J., *J. Coord. Chem.* 57 (2004) 459-459.
- [104] Jin S. et Chen W., *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 3756-3756.
- [105] Li L.; Zhang H.; Zhang M.-L. et Bi S., *Acta Cryst E63* (2007) m3096- m3096.
- [106] Liu C.-S.; Li J.-R.; Li C.-Y.; Wang J.-J. et Bu X.-H., *Inorg. Chim. Acta* 360 (2007) 2532-2532.
- [107] Liu H.; Tian J.; Kou Y.; Zhang J.; Feng L.; Li D.; Gu W.; Liu X.; Liao D.; Cheng P.; Ribas J. et Yan S., *Dalton Trans.* (2009) 10511-10511.
- [108] Zhang B.-J.; Wang C.-J.; Qiu G.-M.; Huang S.; Zhou X.-L.; Weng J. et Wang Y.-Y., *Inorg. Chim. Acta* 397 (2013) 48-48.
- [109] Khullar S. et Mandal S.K., *Cryst Eng Comm* 15 (2013) 6652-6652.
- [110] Nicholas Vukotic V. et Loeb S. J., *Supramol. Chem.* 28 (2016) 151-151.
- [111] Tellez L. A.; Sanchez M. V.; Jaramillo G. J.; Rosales V. L. D.; Garcia O. I.; Morales L. R. A.; Escudero R. et Morales L. F., *Transition Met.Chem.* 41 (2016) 879-879.
- [112] Ohmura T.; Mori W.; Hasegawa M.; Takei T.; Ikeda T. et Hasegawa E., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 76 (2003) 1387-1387.
- [113] Zheng Y.-Q.; Kong Z.-P. et Lin J.-L., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 217 (2002) 195-195.
- [114] Xie H.-Z.; Zheng Y.-Q. et Wu Q.-S., *Z. Kristallogr.-New Cryst.Struct.* 218 (2003) 111-111.
- [115] Ma J.-F.; Yang J. et Liu J.-F., *Acta Cryst E59* (2003) m900- m900.

- [116] Liu Y. et Xu D.-J., *Acta Cryst E60* (2004) m1002- m1002.
- [117] Lin J.-L. et Zheng Y.-Q., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 219 (2004) 230-230.
- [118] Konar S.; Zangrando E.; Drew M. G. B.; Ribas J. et Chaudhuri N. R., *Dalton Trans.* (2004) 260-260.
- [119] Bian C.-X.; Yao X.-Q. et Song Y.-M., *Acta Cryst E68* (2012) m1286- m1286.
- [120] Uhrinova A.; Kuchar J. et Cernak J., *Acta Cryst E68* (2012) m92- m92.
- [121] Tella A. C.; Owalude S. O.; Mehlana G.; Olatunji S. J.; Adetiton D. O.; Kolawole M. O.; Simon N. et Alimi L. O., *Inorg. Nano-Metal Chem.* (2017) 859-859.
- [122] Pavlova A.; Cernak J. et Harms K., *Acta Cryst E66* (2010) m501- m501.
- [123] Li Z.-F. et Zheng Y.-Q., *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 883-883.
- [124] Stepnicka P.; Zabransky M.; Cisarova I. et Lamac M., *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 3831-3831.
- [125] Braga D.; Giaffreda S. L.; Grepioni F.; Palladino G. et Polito M., *New J. Chem.* 32 (2008) 820-820.
- [126] Shi X.; Zhu G.; Wang X.; Li G.; Fang Q.; Zhao X.; Wu G.; Tian G.; Xue M.; Wang R. et Qiu S., *Cryst. Growth Des.* 5 (2005) 341-341.
- [127] Sun Y.-G.; Gao E.-J.; Liu X. et Wang C.-C., *Acta Cryst E61* (2005) m2190- m2190.
- [128] Yue L.; Zhou Q.-X.; Wang Y.-J. et Zhao X.-Q., *Jiegou Huaxue; Chin. J. Struct. Chem.* 24 (2005) 287-287.
- [129] Jin Y.; Che Y. et Zheng J., *J. Coord. Chem.* 60 (2007) 2679-2679.
- [130] Martin D. P.; Supkowski R. M. et Duca R L., *Dalton Trans.* (2009) 514-514.
- [131] Lou X.-H.; Xu C.; Li H.-M.; Zhang Z.-J.; Zhang H., *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 23 (2013) 659-659.
- [132] Yang J.-X.; Qin Y.-Y.; Ye R.-P.; Zhang X.; Yao Y.-G., *Cryst Eng Comm* 18 (2016) 8309-8309.
- [133] Pan Y.-R., *Acta Cryst E64* (2008) m192- m192.
- [134] Yang J.; Ma J.-F.; Li L.; Liu J.-F., *Acta Cryst E59* (2003) m568- m568.
- [135] Wang Y.-Y.; Wang X.; Shi Q.-Z. et Gao Y.-C., *Huaxue Xuebao Acta Chim.Sinica* 58 (2000) 1596-1596.
- [136] Mukherjee P. S.; Maji T. K.; Mostafa G.; Ribas J.; El Fallah M. S. et Chaudhuri N. R., *Inorg. Chem.* 40 (2001) 928-928.
- [137] Mukherjee P. S.; Dalai S.; Mostafa G.; Zangrando E.; Lu T.-H.; Rogez G.; Mallah T.; Chaudhuri N. R., *Chem. Commun.* (2001) 1346-1346.

- [138] Wang Y. Y.; Wang X.; Shi Q. Z.; Gao Y. C., *Transition Met. Chem.* 27 (2002) 481-481.
- [139] Li Z.; Nie J.; Xu D.; Wu J. et Chiang M.Y., *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 555-555.
- [140] Li Z.; Xu D.; Wu J. et Chiang M.Y., *J. Coord. Chem.* 55 (2002) 1397-1397.
- [141] Dalai S.; Mukherjee P. S.; Rogez G.; Mallah T.; Drew M. G. B.; Chaudhuri N. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 3292-3292.
- [142] Zheng Y.-Q.; Lin J.-L.; Ying E.-B., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 673-673.
- [143] Ying E.-B.; Zheng Y.-Q. et Zhou Q.-Q., *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.* 219 (2004) 65-65.
- [144] Zheng Y.-Q. et Xie H.-Z., *J. Coord. Chem.* 58 (2005) 539-539.
- [145] Dong G.-Y.; Cui G.-H. et J. Lin., *Acta Cryst E*62 (2006) m628- m628.
- [146] Wang X.-Q.; Wen Y.-H.; Kang Y.; Zhang J.; Cheng J.-K.; Li Z.-J. et Yao Y.-G., *Chin. J. Struct. Chem.* 25 (2006) 17-17.
- [147] Padmanabhan M.; Joseph J. C.; Olsson S. et Bakir M., *Acta Cryst E*64 (2008) m303-m303.
- [148] Xie D.; Ye J.; Lin Y. et Ning G., *Acta Cryst E*64 (2008) m91- m91.
- [149] Liu P.; Liu J.; Wang Y.; Liang Y.; Wu Z.; Shi Q., *Chin. J. Chem.* 27 (2009) 317-317.
- [150] Liu P.; Yang G.-P.; Wang Y.-Y.; Wen G.-L.; Guo C.-Y.; Shi Q.-Z., *Inorg. Chem. Commun.* 12 (2009) 263-263.
- [151] Lazarou K. N.; Terzis A.; Perlepes S. P.; Raptopoulou C. P., *Polyhedron* 29 (2010) 46-46.
- [152] Ahmed F.; Halder S.; Dutta B.; Islam S.; Sen C.; Kundu S.; Sinha C.; Ray P. P. et Mir M. H., *New J.Chem.* 41 (2017) 11317-11317.
- [153] Huang L. et Zhang L.-P., *Journal of Molecular Structure.* 692 (2004) 249-253.
- [154] Li X. et Zou Y.-Q., *Journal of Chemical Crystallography.* 35 (2005) 5-5.
- [155] Manna S. C.; Zangrando E.; Ribas J. et Chaudhuri N. R., *Polyhedron.* 25 (2006) 1779-1779.
- [156] Zhang G.; Yang G. et Ma J. S., *yst. Growth Des.* 6 (2006) 933-933.
- [157] Rahahlia N.; Aliouane K.; Guehria L. A.; Dahaoui S.; Lecomte C., *Acta Cryst E*63 (2007) m1266- m1266.
- [158] Liu P.-L.; Cao W.; Wang J.; Zeng R.-H. et Zeng Z., *Acta Cryst E*67 (2011) m1433-m1433.
- [159] Chen H.-R.; Tang T.-S.; Wang J.; Liu P.-L.; Zhuo Z., *Acta Cryst E*67 (2011) m1717-m1717.

- [160] Pawlak N.; Oczko G. et Starynowicz P., *Polyhedron* 101 (2015) 152-152.
- [161] Tan X.-F.; Zhou J.; Fu L.; Xiao H.-P.; Zou H.-H.; Tang Q., *Dalton Trans.* 45 (2016) 5253-5253.
- [162] AakeroÈ Y. C. B.; Hitchcock P. B. et Seddon K. R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 553-555.
- [163] Rychlewska U. and Warzajtis B. *Acta Cryst.* B56 (2000) 833-848.
- [164] Brock C. P.; Schweizer W. B.; and Dunitz, J. D., *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 9811-9820.
- [165] Wallach O., *Ann. Chem.* 286(1895) 90-143.
- [166] Okaya Y.; Stemple; N. R. et Kay M. I., *Acta Cryst.* 21 (1966) 237-243.
- [167] Stern F. and Beevers C. A., *Acta Cryst.* 3 (1950) 341-346.
- [168] Bootsma G. A. and Schoone J. C., *Acta Cryst.* 22 (1967) 522-532.
- [169] Wu C.-D.; Zhan X.-P.; Lu C.-Z.; Zhuang H.-H. and Huang J.-S., *Acta Cryst.* E58 (2002) m228-m230.
- [170] Mohammad T.; Al-Dajani M.; Hassan H. A.; Mohamed N.; Quahc C. K. and Fun H.-K., *Acta Cryst.* E66 (2010) m138–m139.
- [171] Liu X.; Tian R.; Zhang C.; Zhi X. and Pan Q., *Acta Cryst.* E68 (2012) m989–m990.
- [172] Matsumoto K.; Kawaguchi H.; Kuroya H. et Kawaguchi S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 2424-2424.
- [173] Bernhardt P. V.; Dyahningtyas T. E.; Harrowfield J. M.; Kim J.-Y.; Kim Y. et Rukmini E., *Aust. J. Chem.* 56 (2003) 1187-1187.
- [174] Hou S.-Y.; Zhou Z.-H.; Lin T.-R. et Wan H.-L., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006) 1670-1670.
- [175] Wijeratne A. B.; Gracia J.; Yang S. H.; Kroll P.; Armstrong D. W. et Schug K. A., *Inorganic Chemistry Communications* 13 (2010) 1504–1508.
- [176] Minacheva L. Kh.; Seifullina I. I.; Ilyukhin A. B.; Martsinko E. E.; Sergienko V. S.; Chebanenko E. A.; Churakov A. V., *Russ. J. Coord. Chem.* 39 (2013) 751-751.
- [177] Ohno K.; Tanuma H.; Kusano Y.; Kaizaki S.; Nagasawa A.; Fujihara T., *Dalton Trans.* 46 (2017) 7612-7612.
- [178] Paula V.-C.; Toscano R. A.; Balmaseda J.; Mario B.; Netzahualcoyotl N. and Luis Felipe D.C., *Cryst Eng Comm*, 14 (2012) 8606–8614.
- [179] Gyliene O. et Salkauskas M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 22 (1998) 123-123.
- [180] Pan Y.-F.; Lu W.-G. et Jiangxi., *J. Jiangxi Normal Univ.(Nat.Sci.)* 30 (2006) 209-209.

- [181] Zhou L.-J.; Wang C.-J.; Wang Y.-Y.; Liu P.; Zhou C.-H. and Shi Q.-Z., *Chin. J. Chem.* 24 (2006) 365-365.
- [182] Li D.-S.; Zhou C.-H.; Wang Y.-Y.; Fu F.; Wu Y.-P.; Qi G.-C. et Shi Q.-Z., *Chin. J. Chem.* 24 (2006) 1352-1352.
- [183] Feng L.-X. et Tang D.-X., *Chin. J. Inorg. Chem.* 23 (2007) 635-635.
- [184] Wu Y.-P.; Fu F.; Li D.-S.; Yang Z.-H.; Zou K. et Y.-Y. Wang., *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 621-621.
- [185] Liu J.-Q.; Wang Y.-Y.; Ma L.-F.; Zhang W.-H.; Zeng X.-R.; Shi Q.-Z.; Peng S.-M., *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 2327-2327.
- [186] Fu F.; Li D.-S.; Zhao J. et Dong W.-W., *Chin. J. Struct. Chem.* 28 (2009) 925-925.
- [187] Al-Dajani M. T. M.; Abdallah H. H.; Mohamed N.; Hemamalini M.; Fun H.-K., *Acta Cryst E66* (2010) m774- m774.
- [188] Li X.-H.; Xue H.; Zhang L.-C. et Zhu Z.-M., *Chemical Reagents* 32 (2010) 537-537.
- [189] Fang S.-M.; Zhang Q.; Hu M.; Sanudo E.C.; Du M. et Liu C.-S., *Inorg. Chem.* 49 (2010) 9617-9617.
- [190] Albrecht S. et Klufers P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639 (2013) 280-280.
- [191] Zhao J.; Li D.-S.; Wu Y.-P.; Dong W.-W.; Wang Y.Y. et Shi Q.-Z., *Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 957-957.
- [192] Belombe M. M.; Nenwa J.; Kouamo J. S. T. W.; Ponou S. et Fischer A., *Acta Cryst C68* (2012) m131- m131.
- [193] Pascu G.; Deville C.; Clifford S. E.; Guenee L.; Besnard C.; Kramer K. W.; Liu S.-X.; Decurtins S.; Tuna F.; McInnes E. J. L.; Winpenny R. E. P. et Williams A. F., *Dalton Trans.* 43 (2014) 656-656.
- [194] Meng W.; Xu F. et Xu W., *Inorg. Chem.* 55 (2016) 2673-2673.
- [195] Galikova J.; Schwendt P.; Tatiarsky J. and Tracey A. S. Z. Zak., *Inorg. Chem.* 48 (2009) 8423-8423.
- [196] Galikova J.; Tatiarsky J.; Rakovsky E. et Schwendt P., *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 751-751.
- [197] Ma X. T.; Xing N.; Yan Z. D.; Zhang X. X.; Wu Q. et Xing Y. H., *New J. Chem.* 39 (2015) 1067-1067.
- [198] Wicharz R.; Wartchow R. et Jaeckel M., *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 212 (1997) 81-81.
- [199] Sun M.; Zhou W.-H.; Liu Y.-Q.; Zhao R.; Yu M., Liu X.-L. et Miao F.-M., *Chin. J. Struct. Chem.* 19 (2000) 359-359.

- [200] Li D.-X.; Xu D.-J. et Xu Y.-Z., *Acta Cryst E*60 (2004) m1982- m1982.
- [201] Lu J.; Yu J.-H.; Chen, Peng Cheng X.-Y, Zhang X. et Xu J.-Q., *Inorg.Chem.* 44 (2005) 5978-5978.
- [202] Manna S. C.; Zangrando E.; Ribas J. et Chaudhuri N. R., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2007) 4592-4592.
- [203] Du C.-J.; Zhang Q.-A.; Wang L.-S. et Du C.-L., *Acta Cryst E*68 (2012) m99- m99.
- [204] Zhang X.; Huang D.; Feng C.; Chen C.; Liu Q. et Sun L., *Acta Cryst E*59 (2003) m402- m402.
- [205] Kaizaki S.; Urade M.; Fuyuhiko A. et Abe Y., *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 374-374.
- [206] Ge C.; Zhao Z.; Han G. et Zhang X., *Acta Cryst E*64 (2008) m360- m360.
- [207] Wang J.-J.; Li D.-S.; Tang L.; Fu F.; Guo L. et Zhang Z.-L., *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 222 (2007) 61-61.
- [208] Gao Q.; Xie Y.-B. et Wang D., *J. Chem. Cryst.* 38 (2008) 587-587.
- [209] Jiang L.; Yang B. Q. et Feng G. D. *Asian J. Chem.* 26 (2014) 2667-2667.
- [210] Jian F.; Yu Q.; Xiao H. et Sun P., *Anal. Sci.X-Ray Struct .Anal. Online* 21 (2005) 95-95.
- [211] Adama S.; Mohamed G.; Salam S. A.; Hamady B. A. et Ahmed D., *Acta Cryst E*63 (2007) m574- m574.
- [212] Li B.-G.; Mi J. et Nie F.-M., *J. Chem. Cryst.* 40 (2010) 29-29.
- [213] Liu H.-T.; Lu J. et Wang D.-Q., *Acta Cryst E*66 (2010) m374- m374.
- [214] Rood J. A.; Noll B. C. et Henderson K. W., *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 270-270.
- [215] Ren H.; Song T.-Y.; Lou D.-W.; Zhang L.-R.; Chen Y.-L.; Zhang P. et Xu J.-N., *Inorg. Chim. Acta* 373 (2011) 79-79.
- [216] Dong G.-Y.; He C.-H.; Liu T.-F.; Cui G.-H. et Deng X.-C., *Acta Cryst E*67 (2011) m1005- m1005.
- [217] Ramamoorthy S. et Manning P.G., *J. Inorg.Nucl. Chem.* 34 (1972) 1989-1989.
- [218] Chasteen N.D. et Belford R.L., *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 169-169.
- [219] Bottari E. et Vicedomoni M., *J. Inorg.Nucl. Chem.*, 33 (1971) 1463.
- [220] Bunzli J. C. G. et Piguet C., *Chem. Rev.* 102 (2002) 1897-1897.
- [221] Dias A. D. et Viswanathan S., *Chem. Commun.* (2004) 1024-1024.
- [222] Ronson T. K.; Lazarides T.; Adams H.; Pope S. J. A.; Sykes D.; Faulkner S.; Coles S. J.; Hursthouse M.B.; Clegg W.; Harrington R. W. et Ward M. D., *Chem- Eur J.* 12 (2006) 9299-9299.



- [223] Pan L.; Huang X. Y.; Li J.; Wu Y. G. et Zheng N. W., *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 527-527.
- [224] Clavaguera C.; Dognon J.P. et Pyykko P., *Chem. Phys. Lett.* 429 (2006) 8-8.
- [225] Hughes I. D.; Dane M.; Ernst A.; Hergert W.; Luders M.; Poulter J.; Staunton J. B.; Svane A.; Szotek Z. et Temmerman W.M., *Nature* 446 (2007) 650-650.
- [226] Wu C. D.; Lu C. Z.; Lu S. F.; Zhuang H. H. et Huang J. S., *Dalton Trans.* (2003) 3192-3192.
- [227] Wu C. D.; Zhan X.P.; Lu C. Z.; Zhuang H. H. et Huang J. S., *Acta Cryst E*58 (2002) m228- m228.
- [228] Thushari S.; Cha J.A.K.; Sung H.H.Y.; Chui S.S.Y.; Leung A.L.F.; Yen Y.F. et Williams I.D., *Chem. Commun.* (2005) 5515-5515.
- [229] Athar M.; Li G.H.; Shi Z.; Chen Y. et Feng S.H., *Solid State Sci.* 10 (2008) 1853-1853.
- [230] Yan P. F.; Xing J. C.; Li G. M.; Sun W. B.; Zhang J. W. et Hou G. F., *J. Coord. Chem.* 62 (2009) 2095-2095.
- [231] Wang Y.; Liu G.X.; Chen Y.C.; Wang K.B., *Meng, Inorg. Chim. Acta* 363 (2010) 2668-2668.
- [232] Wu C.-D.; Zhan X.-P.; Lu C.-Z.; Zhuang H.-H. et Huang J.-S., *Acta Cryst E*58 (2002) m228- m228.
- [233] Thushari S.; Cha J. A. K.; Herman H.-Y. S.; Stephen S.-Y. C.; Andy L.-F. Li.; Y.-F. Yen et Ian D. W., *Chem. Commun.* (2005) 5515–5517.
- [234] Liu S.-Z., *Acta Cryst.* E64 (2008) m933- m933.
- [235] Wang Y.; Liu G.-X.; Chen Y.-C.; Wang K.-B. et Meng S.-G., *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010) 2668–2672.
- [236] Jiang Z.-G.; Lv Y.-K.; Cheng J.-W. et Feng Y.-L., *Journal of Solid State Chemistry* 185 (2012) 253–263
- [237] Fun H.-K.; Chantrapromma S.; Jana S.; Hazra A. et Goswami S., *Acta Cryst.* E63 (2007) o3171- o3171.
- [238] Han L.-L.; Wang S.-N.; Jaglicic Z.; Zeng S.-Y.; Zheng J.; Li Z.-H.; Chen J.-S. et Sun D., *Cryst Eng Comm* 17 (2015) 1405-1405.
- [239] Lo Y.-C.; Hsu W.; He H.-Y.; Hyde S.T.; Proserpio D.M. et J.-D. Chen., *Cryst Eng Comm* 17 (2015) 90-90.
- [240] Zhao J.-H.; Lin Y.-X.; Wu W. et Zhang Z., *Acta Crystallogr.* E68 (2012) m1114-m1114.
- [241] Sposato L. K.; Nettleman J. A.; LaDuca R. L., *Cryst Eng Comm* 12 (2010) 2374-2374.

- [242] Singh W. M. et Baruah J. B., *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4268-4268.
- [243] Zhou J.; Sun C. et L. Jin., *J. Mol. Struct.* 832 (2007) 55-55.
- [244] Xu C.-Y.; Tang S.-Y.; Liu J.-Q.; Deng D.-S. et Ji B.-M., *Jiegou Huaxue (Chin.)(Chin. J. Struct. Chem.)* 36 (2017) 127-127.
- [245] Guo F., *Jiegou Huaxue (Chin.)(Chin. J. Struct. Chem.)* 34 (2015) 1579-1579.
- [246] Gao J.-Y.; Wang N.; Xiong X.-H.; Chen C.-J.; Xie W. P.; Ran X.-R.; Long Y.; Yue S.-T. et Liu Y.-L., *Cryst Eng Comm* 15 (2013) 3261-3261.
- [247] Farnum G. A.; Murray N. H. et La Duca R. L., *Inorg. Chim. Acta* 406 (2013) 65-65.
- [248] Wu Y.-P.; Li D.-S.; Zhao J.; Fang Z.-F.; Dong W.-W.; Yang G.-P. et Wang Y.-Y., *Cryst Eng Comm* 14 (2012) 4745-4745
- [249] Liu D.; Chang Y.-J. et Lang J.-P., *Cryst Eng Comm* 13 (2011) 1851-1851.
- [250] Singh W. M. et Baruah J. B., *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4268-4268.
- [251] Braverman M. A. et La Duca R. L. *Cryst. Growth Des.* 7 (2007) 2343-2343.
- [252] Zhou J.; Sun C. et Jin L., *J. Mol. Struct.* 832 (2007) 55-55.
- [253] Ako A. M.; Hawes C. S.; Twamley B. et Schmitt W., *Cryst Eng Comm* 19 (2017) 994-994.
- [254] Chen Z.; Zhao Q.; Xiong W.; Zhang Z.; Liang F. et Anorg Z., *Allg. Chem.* 636 (2010) 2691-2691.
- [255] Su Z.; Chen S.-S.; Fan J.; Chen M.-S.; Zhao Y. et Sun W.-Y., *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 3675-3675.
- [256] Singh W. M. et Baruah J. B., *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4268-4268.
- [257] Othong J.; Boonmak J.; Ha J.; Leelasubcharoen S. et Youngme S., *Cryst. Growth Des.* 17 (2017) 1824-1824.
- [258] Nath K.; Husain A. et Dastidar P. *Cryst. Growth Des.* 15 (2015) 4635-4635.
- [259] Sengupta S.; Ganguly S.; Goswami A.; Bala S.; Bhattacharya S. et Mondal R., *Cryst Eng Comm* 14 (2012) 7428-7428.
- [260] Tripuramallu B. K.; Manna P.; Reddy S. N. et Das S. K., *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 777-777.
- [261] Chen S.-S.; Chen Z.-H.; Fan J.; Okamura T.; Bai Z.-S.; Lv M.-F. et Sun W.-Y., *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 2315-2315.
- [262] Lu Z.-Q., *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* 226 (2011) 245-245.
- [263] Blake K. M.; Johnston L. L.; Nettleman J. H.; Supkowski R. M.; La Duca R. L., *Cryst Eng Comm* 12 (2010) 1927-1927.

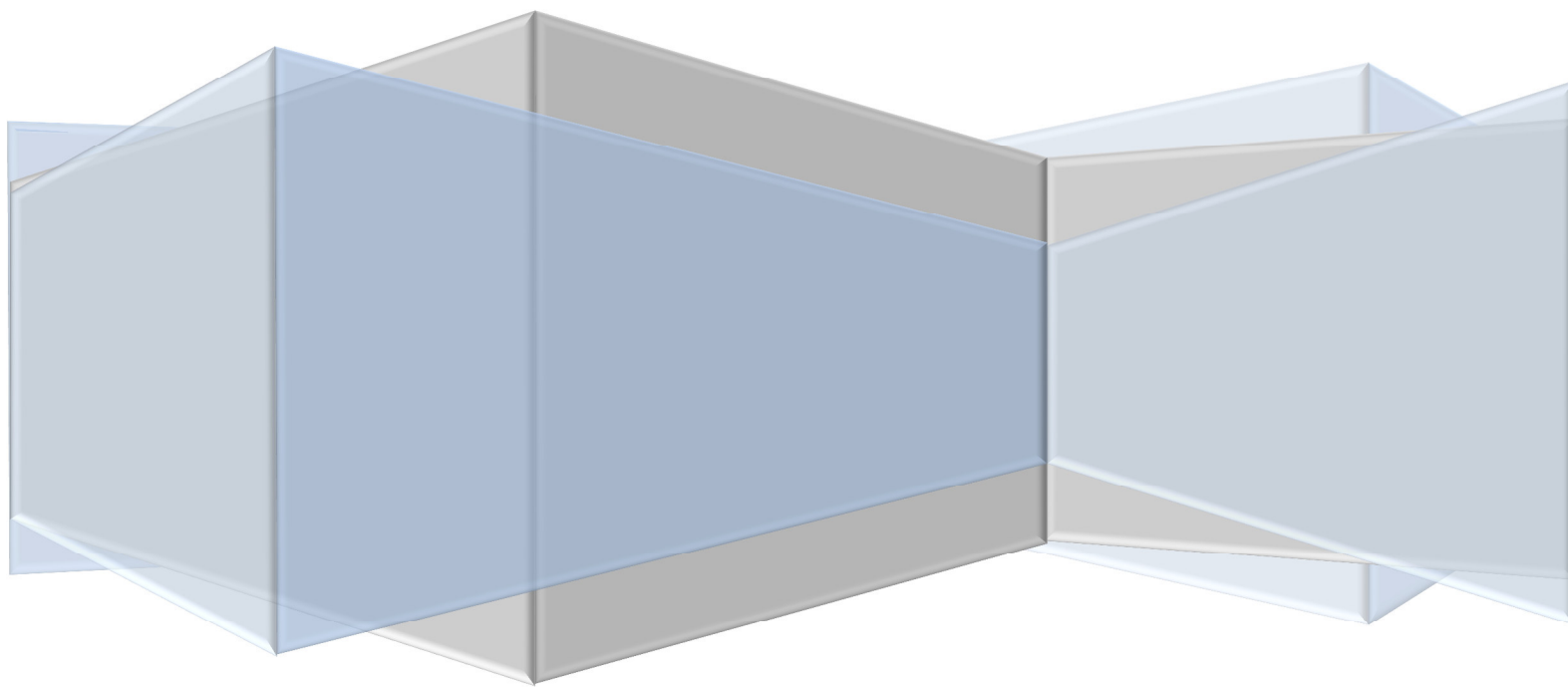
- [264] Chen Z.-L.; Xiong W.; Zhang Z.; Liang F.-P. et Luo B.-C., *Transition Met. Chem.* 35 (2010) 991-991.
- [265] Lo Y.-C.; Chang Y.-J.; Chhetri P. M.; Huang W.-J. et Chen J.-D., *Polyhedron* 117 (2016) 777-777.
- [266] Chang H.-Y.; Yang X.-K.; Chhetri P. M.; Chen C.-H.; Liu Y.-F. et Chen J.-D., *Polyhedron* 106 (2016) 32-32.
- [267] Hsu S.-C.; Chiang P.-S.; Liu H.-K.; Lo S.-H. et Lin C.-H., *J. Chin. Chem. Soc.(Taipei)* 59 (2012) 18-18.
- [268] Zhao B.; Li N.; Wang X.; Chang Z.; Bu X.-H., *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (2017) 2662-2662.
- [269] Wu Q.-L.; Luo Z.-R.; Zhuang J.-C. et Yin X.-H., *J. Chem. Cryst.* 41 (2011) 664-664.
- [270] Xu Y.-Q.; Zhou Y.-F.; Yuan D.-Q. et Hong M.-C., *Jiegou Huaxue (Chin.) (Chin. J. Struct. Chem.)* 25 (2006) 704-704.
- [271] Iwona R.; Justyna S.-G.; Liliana M.; Zofia R., *J Inorg Organomet Polym* 23 (2013) 1068–1077.
- [272] Farrugia L. J., *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837-838.
- [273] Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K. et Puschmann, H., *J. Appl. Cryst.* 42 (2009) 339-341.
- [274] Burla M. C.; Camalli M.; Carrozzini B.; Cascarano G. L.; Giacovazzo C.; Polidori G. et Spagna R., *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 1103-1103.
- [275] CrysAlis CCD, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008 CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008,09:44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., (2008).
- [276] CrysAlis RED, Version 1.171.32.37 (release 24-10-2008 CrysAlis171. NET, compiled Oct 24, 2008,09:44:38); Oxford Diffraction Ltd.: Abingdon, U.K., (2008).
- [277] Sheldrick G. M., SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures; University of Gottingen, Germany, (1997).
- [278] Parkin S.; Moezzi B. et Hope H., *J. Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 53-56.
- [279] Spek A. L., *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*; Utrecht University: Utrecht, Netherlands, (1998).
- [280] Brandenburg K., DIAMOND, Version 3.1; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany, (2007).
- [281] CCDC. Mercury. Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge, England, (2002).

- [282] International Center for Diffraction Data (ICDD), Powder diffraction. File Newtown Square, P. A. (USA). (1993).
- [283] Louër D., *Accuracy in Powder Diffraction II*, éd. E. Prince, J. K. Stalick, *NIST Special Publ.*, 846 (1992) 92-92.
- [284] Visser J. W., *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 89-89.
- [285] Werner P. E., *Z. Krist.*, 120 (1964) 375-375.
- [286] Werner P. E.; Eriksson L. et Westdahl M., *J. Appl. Cryst.*, 18 (1985) 367-367.
- [287] Louër D. et Louër M., *J. Appl. Cryst.*, 5 (1972) 271-271.
- [288] Boulouf A. et Louër D., *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 987-987.
- [289] Boulouf A. et Louër D., *J. Appl. Cryst.*, 37 (2004) 724-724.
- [290] Wolff P. M., *J. Appl. Cryst.*, 1 (1968) 108-108.
- [291] Mighell A. D.; Hubbard C. R. et Stalick J. K. NBS\*AIDS80: A Fortran Programme for Crystallographic DATA Evaluation. Nat. Bur. Stand. (U. S.) Tech. Note.1141. (NBS\*AIDS83 est une version améliorée de NBS\*AIDS80). (1981).
- [292] Valeur, B., et Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. Weinheim: WileyVCH. (2012).
- [293] Földvári M., *Handb. Thermogravim. Syst. Miner. Bp.*, (2011).
- [294] Baruwati B.; Kumar D. K.; et Manorama S. V. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119(2) (2006) 676-682.
- [295] Boulos, M.; Guillemetfritsch, S.; Mathieu, F.; Durand, B.; Lebey, T. et Bley, V. *Solid State Ionics* 176 (2005) 1301–1309.
- [296] Gautam, U. K.; Ghosh, M.; Rajamathi, M. et Seshadri, R. *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 1643–1649.
- [297] Krad, I.; *Synthèse par voie hydrothermale et détermination des propriétés diélectriques du système (1-x)KNbO3-xK0.5Bi0.5TiO3*, in *Faculté des sciences de Université de Tunis El Manar, Tunis* (2015).
- [298] Etter M. C., *Acc Chem Res*, 23 (1990) 120–126.
- [299] Jeffrey G. A, *Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology*, John Wiley and Sons, Inc 65 (1992) 217–254.
- [300] Grell J.; Bernstein J. et Tinhofer G., *Graph set analysis of Hydrogen Bond patterns. Some mathematical concepts*. Techn. Univ. Munchen, Fak, f, Math, (1999) 1-31.
- [301] McKinnon J. J.; Mitchell A. S. et Spackman M. A., *Chem.-Eur. J.* 4 (1998) 2136–2141.
- [302] Spackman M. A.; McKinnon J. J. et D. Jayatilaka, *Cryst Eng Comm.* 10 (2008) 377–388.

- [303] Spackman M. A. et Byrom P. G., *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 215–220.
- [304] McKinnon J. J.; Jayatilaka D. et Spackman M. A., *Chem. Commun.* (2007) 3814–3816.
- [305] Madura I. D.; Zachara J.; Hajmowicz H. et Synoradzki L., *J. Mol. Struct.* 1017 (2012) 98–105.
- [306] Spackman M. A. et McKinnon J. J., *Cryst Eng Comm.* 4 (2002) 378–392.
- [307] Koenderink J. J. et van Doorn A. J., *Image Vision Comput.* 10 (1992) 557–564.
- [308] Wolff S. K.; Grimwood D. J.; McKinnon J. J.; Turner M. J.; Jayatilaka D. et Spackman M. A. Crystal Explorer. Université de Western Australia (2012).
- [309] Blatov, V. A., Shevchenko, A. P. et Serezhkin, V. N. *J. Appl. Cryst.* 33 (2000) 1193-1193.
- [310] Zhu, S.C., Shi, J.M., Liu, Q.Y., Wu, C.J., *Pol. J. Chem.* 76 (12) (2002) 1747-1747.
- [311] Farrugia, L. J. *J. Appl. Cryst.* 45 (2012) 849–854.
- [312] Nakamoto. K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry.* Sixth Edition. WILEY, USA. (2009) 65-65.
- [313] Bruker APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2011).
- [314] Sheldrick, G. M., SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. (2002).
- [315] Doreswamy B.H., Mahendra M., Sridhar M.A., ShashidharaPrasada J., Varughese P.A., George J., Varghese G., *Materials Letters* 59 (2005) 1206-1213.
- [316] Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. et Spagna, R. *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381–388.
- [317] Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.* A64 (2008) 112–122.
- [318] Brandenburg, K. et Berndt, M. (2001). DIAMOND. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- [319] Zhang, G., Yang, G. et Ma J.-S., *yst. Growth Des.* 6 (2006) 933-933.
- [320] Brown, I. D., *Acta Cryst.*, A32 (1976) 24-24.
- [321] Spackman, M. A. et Jayatilaka, D.. *CrystEngComm*, 11(2009)19–32.
- [322] Parkin, A., Barr, G., Dong, W., Gilmore, C. J., Jayatilaka, D., McKinnon, J. J., Spackman, M. A. et Wilson, C. C. *CrystEngComm*, 9 (2007) 648–652.
- [323] Rohl, A. L., Moret, M., Kaminsky, W., Claborn, K., McKinnon, J. J. et Kahr, B.. *Cryst. Growth Des.* 8 (2008) 4517–4525.
- [324] Wells, A. F. *Three-dimensional Nets and Polyhedra* ; Wiley-Intescience, 1977-1977.
- [325] Ockwig, N. W., Delgado-Friedrichs, O., O’keeffe M., et Yaghi, O. *Accounts Chem. Res.* 38 (2005) 176-176.
- [326] Anna U. et Juraj Č., *Acta Chimica Slovaca*, 12 (1) (2019) 56-62.

- [327] Gawas U. B., Mojumdar S. C. et Verenkar V. M. S., *J Therm Anal Calorim* 100 (2010) 867–871.
- [328] Yan B., Zhang H. J., Zhou G. L. et Ni, J. Z. *Chem.Pap.*57(2) (2003) 83-86.
- [329] Zavakhina M. S., Yutkin M. P., Samsonenko D. G., Dybtsev D. N., et Fedin V. P., *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 60(11) (2011) 2425-2428.
- [330] Dametto P.; Siqueira A.; Carvalho C. et Ionashiro M., *Eclética Quémica*, 32 (2007) 17-21.
- [331] Choppin G. R. et Peterman D. R. *Coordin. Chem. Rev.* 174 (1998) 283-283.
- [332] Ning Y.; Tang J.; Liu Y.-W.; Jing J.; Sun Y.; et Zhang J.-L., *Chem Sci.* 9(15) (2018) 3742–3753.
- [333] Pan L.; Adams K. M.; Hernandez H. E.; Wang X.; Zheng, C.; Hattori Y. et Kaneko K., *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 3062-3067.
- [334] Beunzli J.-C. G., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.* 50 (2016) 141-176.

# Annexes



## Annexe A

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
C1	0.91794 (19)	0.17630 (11)	0.3525 (2)	0.0094 (3)
C2	1.09547 (19)	0.16975 (12)	0.3538 (2)	0.0116 (3)
H2	1.16770	0.15280	0.44610	0.0140*
C3	1.1551(2)	0.18705 (11)	0.22925 (19)	0.0104 (3)
H3	1.08420	0.20060	0.13440	0.0120*
C4	1.33672 (18)	0.1848 (11)	0.24064 (19)	0.0091 (3)
C5	0.9759 (2)	0.43916 (12)	0.3056 (2)	0.0136 (3)
C6	1.0339 (2)	0.50146 (12)	0.4385 (2)	0.0137 (3)
H6	1.1173	0.5426	0.4366	0.0160*
C7	0.53342 (19)	0.10280 (11)	-0.12552 (19)	0.0100 (3)
C8	0.5242 (2)	0.04320 (11)	0.0094 (2)	0.0115 (3)
H8	0.5533	0.06720	0.10980	0.0140*
O1	0.81442 (14)	0.18896 (8)	0.22694 (15)	0.0121 (2)
O2	0.88376 (15)	0.16822 (9)	0.48504 (15)	0.0135 (2)
O1W	0.6834 (16)	0.47790 (9)	0.02557 (17)	0.0140 (2)
O3	1.38637 (14)	0.22346 (9)	0.13278 (15)	0.0128 (2)
O4	1.428 (14)	0.144 (8)	0.35629 (14)	0.0113 (2)
O5	1.05314 (17)	0.447 (11)	0.19286 (17)	0.0232 (3)
H5	1.0152	0.41070	0.12320	0.0350*
O6	0.86412 (16)	0.38537 (9)	0.30246 (15)	0.0232 (3)
O7	0.59366 (15)	0.18252 (8)	-0.09912 (15)	0.0106 (2)
O8	0.48750 (15)	0.07304 (9)	-0.26313 (14)	0.0145 (2)
La1	0.63151 (1)	0.30957 (1)	0.09710 (1)	0.00675 (3)
H1W	0.656 (3)	0.4969 (19)	-0.062 (4)	0.030 (7)
H2W	0.651 (3)	0.513 (2)	0.071 (4)	0.036 (8)

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
C1	0.0093 (6)	0.0092 (7)	0.0107 (7)	0.0008 (5)	0.0044 (5)	0.0017 (5)
C2	0.0082 (6)	0.0166 (8)	0.0099 (7)	0.0000 (5)	0.0019 (5)	0.0009 (6)
C3	0.0115 (6)	0.0117 (7)	0.0090 (6)	-0.0008 (5)	0.0045 (5)	0.0017 (6)
C4	0.0075 (6)	0.0111 (7)	0.0088 (6)	-0.0007 (5)	0.0021 (5)	-0.0002 (5)
C5	0.0131 (7)	0.0166 (8)	0.0108 (7)	-0.0010 (6)	0.0021 (6)	-0.0006 (6)
C6	0.0142 (7)	0.0153 (8)	0.0113 (7)	-0.0037 (6)	0.0021 (6)	-0.0020 (6)
C7	0.0113 (6)	0.0107 (7)	0.0088 (7)	-0.0007 (5)	0.0036 (5)	-0.0001 (5)
C8	0.0170 (7)	0.0099 (7)	0.0085 (7)	-0.0018 (6)	0.0046 (6)	0.0000 (5)
O1	0.0097 (5)	0.0139 (6)	0.0117 (5)	0.0015 (4)	0.0005 (4)	0.0016 (5)
O2	0.0118 (5)	0.0187 (6)	0.0117 (6)	0.0027 (4)	0.0063 (4)	0.0031 (5)
O1W	0.0171 (6)	0.0110 (6)	0.0141 (6)	0.0019 (4)	0.0040 (5)	0.0016 (5)
O3	0.0105 (5)	0.0175 (6)	0.0113 (6)	-0.0030 (4)	0.0043 (4)	0.0025 (5)



## Annexes

<b>O4</b>	0.0095 (5)	0.0133 (6)	0.0102 (5)	0.0009 (4)	0.0006 (4)	0.0002 (4)
<b>O5</b>	0.0213 (7)	0.0347 (8)	0.0161 (6)	-0.0129 (6)	0.0094 (5)	-0.0119 (6)
<b>O6</b>	0.0180 (6)	0.0191 (7)	0.0118 (6)	-0.0075 (5)	0.0024 (5)	-0.0026 (5)
<b>O7</b>	0.0138 (5)	0.0082 (5)	0.0108 (5)	-0.0019 (4)	0.0051 (4)	-0.0010 (4)
<b>O8</b>	0.0218 (6)	0.0138 (6)	0.0086 (5)	-0.0061 (5)	0.0051 (5)	-0.0017 (5)
<b>La1</b>	0.00657 (4)	0.00743 (4)	0.00650 (4)	-0.00024 (3)	0.00204 (3)	-0.00044 (3)

**Tableau 3 : Distances interatomique (Å).**

Atome1–Atome2	Distance(Å)	Atome1–Atome2	Distance(Å)
<b>C1—O1</b>	1.255 (2)	<b>C8—H8</b>	0.9300
<b>C1—O2</b>	1.271 (2)	<b>O1W—H1W</b>	0.80 (3)
<b>C1—C2</b>	1.497 (2)	<b>O1W—H2W</b>	0.75 (3)
<b>C2—C3</b>	1.332 (2)	<b>O3—La1<sup>iv</sup></b>	2.5032 (11)
<b>C2—H2</b>	0.93	<b>O4—La1<sup>v</sup></b>	2.4963 (12)
<b>C3—C4</b>	1.512 (2)	<b>O5—H5</b>	0.82
<b>C3—H3</b>	0.93	<b>La1—C7<sup>vi</sup></b>	3.0398 (15)
<b>C4—O3</b>	1.2583 (19)	<b>O6—La1</b>	2.5926 (13)
<b>C4—O4</b>	1.276 (2)	<b>O7—La1</b>	2.5127 (12)
<b>C5—O6</b>	1.225 (2)	<b>O1—La1</b>	2.4510 (12)
<b>C5—O5</b>	1.312 (2)	<b>O1W—La1</b>	2.6117 (13)
<b>C5—C6</b>	1.477 (2)	<b>O2—La1<sup>vi</sup></b>	2.5631 (11)
<b>C6—C6<sup>i</sup></b>	1.338 (3)	<b>O7—La1<sup>ii</sup></b>	2.7696 (12)
<b>C6—H6</b>	0.93	<b>O8—La1<sup>ii</sup></b>	2.5784 (12)
<b>C7—O8</b>	1.263 (2)	<b>La1—O4<sup>vii</sup></b>	2.4963 (12)
<b>C7—O7</b>	1.2755 (19)	<b>La1—O3<sup>viii</sup></b>	2.5032 (11)
<b>C7—C8</b>	1.492 (2)	<b>La1—O2<sup>ii</sup></b>	2.5631 (11)
<b>C7—La1<sup>ii</sup></b>	3.0398 (15)	<b>La1—O8<sup>vi</sup></b>	2.5784 (12)
<b>C8—C8<sup>iii</sup></b>	1.331 (3)	<b>La1—O7<sup>vi</sup></b>	2.7696 (12)

**Tableau 4 : Angles de liaisons (°).**

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
<b>O1—C1—O2</b>	124.39 (15)	<b>O1—La1—O7</b>	75.61 (4)
<b>O1—C1—C2</b>	120.47 (14)	<b>O4<sup>vii</sup>—La1—O7</b>	70.40 (4)
<b>O2—C1—C2</b>	115.14 (15)	<b>O3<sup>viii</sup>—La1—O7</b>	74.57 (4)
<b>C3—C2—C1</b>	123.19 (16)	<b>O1—La1—O2<sup>ii</sup></b>	77.47 (4)
<b>C3—C2—H2</b>	118.4	<b>O4<sup>vii</sup>—La1—O2<sup>ii</sup></b>	96.12 (4)
<b>C1—C2—H2</b>	118.4	<b>O3<sup>viii</sup>—La1—O2<sup>ii</sup></b>	153.47 (4)
<b>C2—C3—C4</b>	120.64 (15)	<b>O7—La1—O2<sup>ii</sup></b>	79.32 (4)
<b>C2—C3—H3</b>	119.7	<b>O1—La1—O8<sup>vi</sup></b>	125.08 (4)
<b>C4—C3—H3</b>	119.7	<b>O4<sup>vii</sup>—La1—O8<sup>vi</sup></b>	85.20 (4)
<b>O3—C4—O4</b>	124.78 (14)	<b>O3<sup>viii</sup>—La1—O8<sup>vi</sup></b>	77.55 (4)
<b>O3—C4—C3</b>	116.62 (14)	<b>O7—La1—O8<sup>vi</sup></b>	145.63 (4)
<b>O4—C4—C3</b>	118.60 (13)	<b>O2<sup>ii</sup>—La1—O8<sup>vi</sup></b>	128.50 (4)
<b>O6—C5—O5</b>	123.56 (17)	<b>O1—La1—O6</b>	72.0 (4)
<b>O6—C5—C6</b>	121.97 (15)	<b>O4<sup>vii</sup>—La1—O6</b>	137.48 (4)

Annexes

O5—C5—C6	114.46 (15)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O6	129.99 (4)
C6 <sup>i</sup> —C6—C5	119.8 (2)	O7—La1—O6	138.97 (4)
C6 <sup>i</sup> —C6—H6	120.1	O2 <sup>ii</sup> —La1—O6	69.69 (4)
C5—C6—H6	120.1	O8 <sup>vi</sup> —La1—O6	75.14 (4)
O8—C7—O7	120.91 (15)	O1—La1—O1W	132.35 (4)
O8—C7—C8	120.09 (15)	O4 <sup>vii</sup> —La1—O1W	69.95 (4)
O7—C7—C8	118.95 (15)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O1W	134.19 (4)
O8—C7—La1 <sup>ii</sup>	56.95 (8)	O7—La1—O1W	122.55 (4)
O7—C7—La1 <sup>ii</sup>	65.65 (8)	O2 <sup>ii</sup> —La1—O1W	65.59 (4)
C8—C7—La1 <sup>ii</sup>	164.17 (11)	O8 <sup>vi</sup> —La1—O1W	66.82 (4)
C8 <sup>iii</sup> —C8—C7	122.0 (2)	O6—La1—O1W	67.70 (4)
C8 <sup>iii</sup> —C8—H8	119.0	O1—La1—O7 <sup>vi</sup>	77.26 (4)
C7—C8—H8	119.0	O4 <sup>vii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	126.88 (4)
C1—O1—La1	138.87 (11)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	67.52 (4)
C1—O2—La1 <sup>vi</sup>	136.53 (11)	O7—La1—O7 <sup>vi</sup>	132.16 (3)
La1—O1W—H1W	122.0 (2)	O2 <sup>ii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	131.09 (4)
La1—O1W—H2W	116.0 (2)	O8 <sup>vi</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	48.61 (4)
H1W—O1W—H2W	102.0 (3)	O6—La1—O7 <sup>vi</sup>	62.92 (4)
C4—O3—La1 <sup>iv</sup>	138.62 (11)	O1W—La1—O7 <sup>vi</sup>	104.86 (4)
C4—O4—La1 <sup>v</sup>	136.10 (11)	O1—La1—C7 <sup>vi</sup>	100.89 (4)
C5—O5—H5	109.500	O4 <sup>vii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	107.86 (4)
C5—O6—La1	138.30 (12)	O3 <sup>viii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	74.18 (4)
C7—O7—La1	142.04 (10)	O7—La1—C7 <sup>vi</sup>	148.44 (4)
C7—O7—La1 <sup>ii</sup>	89.54 (9)	O2 <sup>ii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	131.24 (4)
La1—O7—La1 <sup>ii</sup>	127.52 (4)	O8 <sup>vi</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	24.23 (4)
C7—O8—La1 <sup>ii</sup>	98.82 (10)	O6—La1—C7 <sup>vi</sup>	63.86 (4)
O1—La1—O4 <sup>vii</sup>	146.01 (4)	O1W—La1—C7 <sup>vi</sup>	83.41 (4)
O1—La1—O3 <sup>viii</sup>	91.46 (4)	O7 <sup>vi</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	24.81 (4)
O4 <sup>vii</sup> —La1—O3 <sup>viii</sup>	79.57 (4)		

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)	Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)
O1—C1—C2—C3	8.0 (3)	C1—O1—La1—O6	22.16 (15)
O2—C1—C2—C3	-171.99 (16)	C1—O1—La1—O1W	55.44 (17)
C1—C2—C3—C4	176.25 (15)	C1—O1—La1—O7 <sup>vi</sup>	-43.17 (16)
C2—C3—C4—O3	-162.53 (16)	C1—O1—La1—C7 <sup>vi</sup>	-35.55 (16)
C2—C3—C4—O4	18.0 (2)	C7—O7—La1—O1	70.34 (18)
O6—C5—C6—C6 <sup>i</sup>	1.5 (3)	La1—O7—La1—O1	-124.25 (6)
O5—C5—C6—C6 <sup>i</sup>	-178.9 (2)	C7—O7—La1—O4 <sup>vii</sup>	-109.49 (18)
O8—C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	3.3 (3)	La1—O7—La1—O4 <sup>vii</sup>	55.92 (6)
O7—C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	-174.2 (2)	C7—O7—La1—O3 <sup>viii</sup>	-25.29 (17)
La1—C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	-71.3 (5)	La1—O7—La1—O3 <sup>viii</sup>	140.12 (7)
O2—C1—O1—La1	70.6 (2)	C7—O7—La1—O2 <sup>ii</sup>	150.00 (18)

## Annexes

<b>C2—C1—O1—La1</b>	-109.40 (17)	<b>La1—O7—La1—O2<sup>ii</sup></b>	-44.59 (6)
<b>O1—C1—O2—La1<sup>vi</sup></b>	-9.9 (3)	<b>C7—O7—La1—O8<sup>vi</sup></b>	-62.2 (2)
<b>C2—C1—O2—La1<sup>vi</sup></b>	170.08 (11)	<b>La1—O7—La1—O8<sup>vi</sup></b>	103.23 (7)
<b>O4—C4—O3—La1<sup>iv</sup></b>	-33.2 (3)	<b>C7—O7—La1—O6</b>	109.01 (17)
<b>C3—C4—O3—La1<sup>iv</sup></b>	147.30 (13)	<b>La1—O7—La1—O6</b>	-85.58 (8)
<b>O3—C4—O4—La1<sup>v</sup></b>	72.1 (2)	<b>C7—O7—La1—O1W</b>	-158.26 (17)
<b>C3—C4—O4—La1<sup>v</sup></b>	-108.47 (15)	<b>La1—O7—La1—O1W</b>	7.15 (8)
<b>O5—C5—O6—La1</b>	-30.8 (3)	<b>C7—O7—La1—O7<sup>vi</sup></b>	13.0 (2)
<b>C6—C5—O6—La1</b>	148.76 (14)	<b>La1—O7—La1—O7<sup>vi</sup></b>	178.394 (15)
<b>O8—C7—O7—La1</b>	154.08 (13)	<b>C7—O7—La1—C7<sup>vi</sup></b>	-17.1 (2)
<b>C8—C7—O7—La1</b>	-28.5 (3)	<b>La1—O7—La1—C7<sup>vi</sup></b>	148.33 (6)
<b>La1—C7—O7—La1</b>	168.47 (17)	<b>C5—O6—La1—O1</b>	117.06 (19)
<b>O8—C7—O7—La1<sup>ii</sup></b>	-14.40 (15)	<b>C5—O6—La1—O4<sup>vii</sup></b>	-42.3 (2)
<b>C8—C7—O7—La1<sup>ii</sup></b>	163.03 (13)	<b>C5—O6—La1—O3<sup>viii</sup></b>	-166.68 (17)
<b>O7—C7—O8—La1<sup>ii</sup></b>	15.68 (17)	<b>C5—O6—La1—O7</b>	77.5 (2)
<b>C8—C7—O8—La1<sup>ii</sup></b>	-161.72 (12)	<b>C5—O6—La1—O2<sup>ii</sup></b>	34.12 (18)
<b>C1—O1—La1—O4<sup>vii</sup></b>	176.91 (14)	<b>C5—O6—La1—O8<sup>vi</sup></b>	-107.59 (19)
<b>C1—O1—La1—O3<sup>viii</sup></b>	-109.72 (16)	<b>C5—O6—La1—O1W</b>	-36.94 (18)
<b>C1—O1—La1—O7</b>	176.62 (16)	<b>C5—O6—La1—O7<sup>vi</sup></b>	-158.3 (2)
<b>C1—O1—La1—O2<sup>ii</sup></b>	94.61 (16)	<b>C5—O6—La1—C7<sup>vi</sup></b>	-130.57 (19)
<b>C1—O1—La1—O8<sup>vi</sup></b>	-33.94 (17)		

(i) 2-x, 1-y, 1-z; (ii) x, 0.5-y, -0.5+z; (iii) 1-x, -y, -z; (iv) 1+x, y, z; (v) 1+x, 0.5-y, 0.5+z; (vi) x, 0.5-y, 0.5+z; (vii) -1+x, 0.5-y, -0.5+z; (viii) -1+x, y, z.

## Annexe B

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Yb1	-0.34394 (2)	0.25723 (2)	-0.02251 (2)	0.01188 (2)
O1	-0.52294 (15)	0.30500 (8)	0.07619 (15)	0.0189 (2)
O1W	-0.1978 (2)	0.36223 (11)	0.1341 (2)	0.0313 (4)
H1A	-0.0858	0.3692	0.1752	0.047*
O6	-0.31327 (18)	0.12280 (9)	-0.09192 (17)	0.0229 (3)
O2W	-0.42427 (19)	0.37713 (9)	-0.15978 (17)	0.0265 (3)
H2A	-0.3737	0.4184	-0.1392	0.040*
H2B	-0.4524	0.3716	-0.2427	0.040*
O5	-0.46464 (18)	0.14567 (8)	0.04610 (16)	0.0208 (3)
O4	-1.10549 (16)	0.29654 (9)	-0.33596 (14)	0.0202 (2)
O3	-1.16295 (17)	0.27019 (10)	-0.13519 (17)	0.0242 (3)
O2	-0.58606 (18)	0.26819 (10)	0.27029 (16)	0.0245 (3)
C1	-0.62688 (19)	0.28582 (10)	0.13490 (18)	0.0141 (3)
C2	-0.8130 (2)	0.28262 (12)	0.04117 (19)	0.0180 (3)
H2	-0.8878	0.2671	0.0862	0.022*
C3	-0.8776 (2)	0.30070 (11)	-0.10251 (19)	0.0166 (3)
H3	-0.8058	0.3212 -	0.1464	0.020*
C4	-1.06236 (19)	0.28926 (10)	-0.19643 (18)	0.0140 (3)
C5	-0.4050 (2)	0.09847 (11)	-0.0244 (2)	0.0187 (3)
C6	-0.4468 (2)	0.01437 (11)	-0.0291 (2)	0.0229 (3)
H6	-0.3958	-0.0196	-0.0750	0.027*
O11W	-0.1781 (3)	-0.00168 (17)	-0.5967 (3)	0.0739 (8)
H11A	-0.0818	-0.0089	-0.5045	0.111*
H11B	-0.1256	0.0269	-0.6495	0.111*
O12W	-0.6959 (3)	0.02947 (16)	-0.6516 (3)	0.0688 (7)
H12A	-0.6061	0.0551	-0.6452	0.103*
H12B	-0.7248	0.0318	-0.5762	0.103*
O13W	-0.9286 (3)	0.07277 (15)	-0.9364 (3)	0.0575 (6)
H13A	-0.9601	0.0342	-0.9908	0.086*
H13B	-0.9961	0.1054	-0.9266	0.086*
O14W	-0.8521 (2)	0.11468 (11)	-0.1894 (2)	0.0374 (4)
H14A	-0.8674	0.0985	-0.1119	0.056*
H14B	-0.7694	0.1479	-0.1687	0.056*
H1B	-0.237 (5)	0.391 (3)	0.148 (5)	0.082 (16)*

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.**

Atome	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>23</sub>
Yb1	0.00870 (3)	0.01759 (4)	0.00888 (3)	-0.00062 (2)	0.00277 (2)	-0.00023 (2)
O1	0.0133 (5)	0.0269 (7)	0.0184 (6)	-0.0009 (4)	0.0081 (4)	-0.0040 (5)
O1W	0.0234 (7)	0.0257 (8)	0.0340 (9)	-0.0039 (6)	-0.0013 (6)	-0.0067 (7)

## Annexes

<b>O6</b>	0.0238 (6)	0.0223 (7)	0.0248 (7)	-0.0020 (5)	0.0116 (5)	-0.0026 (5)
<b>O2W</b>	0.0318 (7)	0.0262 (7)	0.0197 (7)	0.0026 (6)	0.0077 (6)	0.0036 (5)
<b>O5</b>	0.0270 (6)	0.0166 (6)	0.0218 (7)	-0.0026 (5)	0.0126 (5)	-0.0019 (5)
<b>O4</b>	0.0158 (5)	0.0308 (7)	0.0108 (5)	-0.0032 (5)	0.0014 (4)	0.0001 (5)
<b>O3</b>	0.0143 (5)	0.0411 (8)	0.0194 (7)	-0.0036 (5)	0.0088 (5)	0.0018 (6)
<b>O2</b>	0.0164 (6)	0.0406 (8)	0.0117 (6)	-0.0024 (5)	-0.0001 (5)	0.0066 (5)
<b>C1</b>	0.0107 (5)	0.0181 (7)	0.0111 (6)	0.0016 (5)	0.0014 (5)	-0.0003 (5)
<b>C2</b>	0.0110 (6)	0.0295 (9)	0.0125 (7)	-0.0013 (6)	0.0031 (5)	0.0022 (6)
<b>C3</b>	0.0107 (6)	0.0257 (8)	0.0122 (7)	-0.0020 (5)	0.0030 (5)	0.0013 (6)
<b>C4</b>	0.0106 (6)	0.0193 (7)	0.0112 (6)	0.0002 (5)	0.0030 (5)	-0.0009 (5)
<b>C5</b>	0.0186 (7)	0.0179 (8)	0.0168 (8)	-0.0012 (6)	0.0037 (6)	-0.0020 (6)
<b>C6</b>	0.0253 (8)	0.0156 (8)	0.0267 (9)	-0.0011 (6)	0.0085 (7)	-0.0023 (7)
<b>O11W</b>	0.0695 (16)	0.0672 (17)	0.0721 (18)	0.0214 (14)	0.0120 (14)	-0.0146 (15)
<b>O12W</b>	0.0694 (16)	0.0589 (16)	0.084 (2)	-0.0161 (13)	0.0358 (15)	-0.0087 (14)
<b>O13W</b>	0.0516 (12)	0.0615 (15)	0.0652 (16)	0.0192 (11)	0.0284 (12)	0.0038 (12)
<b>O14W</b>	0.0301 (8)	0.0399 (10)	0.0373 (10)	0.0026 (7)	0.0068 (7)	0.0003 (8)

**Tableau 3 : Distances interatomique (Å).**

Atome1-Atome2	Distance(Å)	Atome1-Atome2	Distance(Å)
<b>Yb1—O3<sup>i</sup></b>	2.1943 (13)	<b>O4—C4</b>	1.262 (2)
<b>Yb1—O1</b>	2.2239 (12)	<b>O4—Yb1<sup>iv</sup></b>	2.3272 (13)
<b>Yb1—O2<sup>ii</sup></b>	2.2995 (14)	<b>O3—C4</b>	1.247 (2)
<b>Yb1—O4<sup>iii</sup></b>	2.3273 (13)	<b>O3—Yb1<sup>v</sup></b>	2.1944 (13)
<b>Yb1—O1W</b>	2.3784 (17)	<b>O2—C1</b>	1.256 (2)
<b>Yb1—O5</b>	2.3786 (13)	<b>O2—Yb1<sup>vi</sup></b>	2.2995 (14)
<b>Yb1—O2W</b>	2.4044 (15)	<b>C1—C2</b>	1.489 (2)
<b>Yb1—O6</b>	2.4456 (15)	<b>C2—C3</b>	1.322 (2)
<b>Yb1—C5</b>	2.7747 (19)	<b>C3—C4</b>	1.492 (2)
<b>O1—C1</b>	1.254 (2)	<b>C5—C6</b>	1.484 (3)
<b>O6—C5</b>	1.256 (2)	<b>C6—C6<sup>viii</sup></b>	1.320 (4)
<b>O5—C5</b>	1.277 (2)		

**Tableau 4 : Angles de liaisons (°).**

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
<b>O3<sup>i</sup>—Yb1—O1</b>	152.44 (6)	<b>O1—Yb1—C5</b>	102.19 (5)
<b>O3<sup>i</sup>—Yb1—O2<sup>ii</sup></b>	98.33 (5)	<b>O2<sup>ii</sup>—Yb1—C5</b>	72.88 (6)
<b>O1—Yb1—O2<sup>ii</sup></b>	85.29 (5)	<b>O4<sup>iii</sup>—Yb1—C5</b>	73.69 (5)
<b>O3<sup>i</sup>—Yb1—O4<sup>iii</sup></b>	82.13 (5)	<b>O1W—Yb1—C5</b>	143.17 (6)
<b>O1—Yb1—O4<sup>iii</sup></b>	110.13 (5)	<b>O5—Yb1—C5</b>	27.34 (5)
<b>O2<sup>ii</sup>—Yb1—O4<sup>iii</sup></b>	145.46 (6)	<b>O2W—Yb1—C5</b>	145.64 (5)
<b>O3<sup>i</sup>—Yb1—O1W</b>	86.94 (7)	<b>O6—Yb1—C5</b>	26.92 (5)
<b>O1—Yb1—O1W</b>	73.82 (6)	<b>C1—O1—Yb1</b>	143.11 (13)
<b>O2<sup>ii</sup>—Yb1—O1W</b>	140.82 (6)	<b>C5—O6—Yb1</b>	91.30 (11)
<b>O4<sup>iii</sup>—Yb1—O1W</b>	73.68 (6)	<b>C5—O5—Yb1</b>	93.87 (11)
<b>O3<sup>i</sup>—Yb1—O5</b>	132.11 (6)	<b>C4—O4—Yb1<sup>iv</sup></b>	127.17 (11)

## Annexes

O1—Yb1—O5	75.35 (5)	C4—O3—Yb1 <sup>v</sup>	170.58 (15)
O2 <sup>ii</sup> —Yb1—O5	75.84 (6)	C1—O2—Yb1 <sup>vi</sup>	139.11 (12)
O4 <sup>iii</sup> —Yb1—O5	78.52 (5)	O1—C1—O2	124.64 (15)
O1W—Yb1—O5	127.47 (6)	O1—C1—C2	119.49 (15)
O3 <sup>i</sup> —Yb1—O2W	75.21 (6)	O2—C1—C2	115.87 (15)
O1—Yb1—O2W	79.84 (5)	C3—C2—C1	123.57 (15)
O2 <sup>ii</sup> —Yb1—O2W	73.13 (6)	C2—C3—C4	122.05 (15)
O4 <sup>iii</sup> —Yb1—O2W	138.47 (5)	O3—C4—O4	123.87 (15)
O1W—Yb1—O2W	70.82 (6)	O3—C4—C3	119.25 (15)
O5—Yb1—O2W	141.47 (5)	O4—C4—C3	116.80 (14)
O3 <sup>i</sup> —Yb1—O6	78.16 (6)	O6—C5—O5	120.55 (17)
O1—Yb1—O6	128.67 (5)	O6—C5—C6	119.60 (17)
O2 <sup>ii</sup> —Yb1—O6	74.54 (5)	O5—C5—C6	119.84 (17)
O4 <sup>iii</sup> —Yb1—O6	71.76 (5)	O6—C5—Yb1	61.78 (10)
O5—Yb1—O6	54.25 (5)	C6—C5—Yb1	177.17 (13)
O1W—Yb1—O6	143.84 (6)	O5—C5—Yb1	58.79 (9)
O2W—Yb1—O6	134.04 (5)	C6 <sup>vii</sup> —C6—C5	122.9 (2)

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)	Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)
Yb1—O1—C1—O2	82.7 (3)	C2—C3—C4—O3	8.0 (3)
Yb1—O1—C1—C2	-97.0 (2)	C2—C3—C4—O4	-169.04 (19)
Yb1 <sup>vi</sup> —O2—C1—O1	-9.8 (3)	Yb1—O6—C5—O5	-1.68 (18)
Yb1 <sup>vi</sup> —O2—C1—C2	169.94 (15)	Yb1—O6—C5—C6	177.18 (15)
O1—C1—C2—C3	-1.5 (3)	Yb1—O5—C5—O6	1.74 (18)
O2—C1—C2—C3	178.75 (19)	Yb1—O5—C5—C6	-177.13 (15)
C1—C2—C3—C4	173.76 (17)	O6—C5—C6—C6 <sup>vii</sup>	-174.5 (2)
Yb1 <sup>iv</sup> —O4—C4—O3	-20.6 (3)	O5—C5—C6—C6 <sup>vii</sup>	4.4 (4)
Yb1 <sup>iv</sup> —O4—C4—C3	156.28 (12)		

- (i) x+1, y, z; (ii) x, -y+1/2, z-1/2; (iii) x+1, -y+1/2, z+1/2; (iv) x-1, -y+1/2, z-1/2;  
(v) x-1, y, z; (vi) x, -y+1/2, z+1/2; (vii) -x-1, -y, -z.

## Annexe C

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
La1	0.38276 (2)	0.30814 (4)	0.10503 (2)	0.01054 (8)
La2	0.31955 (2)	0.69583 (4)	0.48850 (3)	0.01138 (8)
O7	0.3263 (3)	0.4975 (7)	0.1985 (4)	0.0219 (11)
O8	0.2961 (3)	0.5396 (6)	0.3296 (4)	0.0163 (10)
O1	0.5680 (3)	0.6171 (6)	0.3578 (4)	0.0211 (11)
O3	0.6150 (3)	0.3912 (7)	0.4958 (4)	0.0220 (11)
O4	0.6785 (3)	0.2882 (7)	0.3645 (4)	0.0193 (11)
O5	0.7068 (3)	0.0153 (6)	0.4717 (4)	0.0159 (10)
O17	0.2495 (3)	0.4072 (6)	-0.0101 (4)	0.0168 (10)
O16	0.2600 (3)	0.1715 (6)	0.1200 (3)	0.0142 (9)
O1W	0.5113 (3)	0.1759 (7)	0.1113 (4)	0.0225 (11)
H11W	0.5050	0.0687	0.0967	0.034*
O13	0.3881 (3)	0.3682 (6)	-0.0630 (4)	0.0225 (12)
O14	0.3618 (3)	0.5236 (7)	-0.2001 (4)	0.0231 (12)
O15	0.3975 (3)	0.6200 (6)	0.0525 (3)	0.0164 (10)
O10	0.3008 (3)	0.9066 (7)	0.3456 (4)	0.0186 (11)
O9	0.4281 (3)	0.7211 (7)	0.4143 (4)	0.0205 (11)
O18	0.3567 (3)	0.0237 (7)	0.0082 (4)	0.0204 (11)
O11	0.4230 (3)	0.0753 (6)	0.2347 (4)	0.0194 (10)
O12	0.3896 (3)	0.1635 (7)	0.3576 (4)	0.0285 (13)
O11W	0.4940 (3)	0.8304 (7)	-0.1773 (4)	0.0263 (12)
H11A	0.4662	0.7656	-0.2246	0.039*
H11B	0.5161	0.9040	-0.1999	0.039*
C5	0.3320 (4)	0.5761 (9)	0.2753 (5)	0.0136 (12)
C1	0.5374 (4)	0.4735 (9)	0.3281 (5)	0.0149 (13)
C2	0.5659 (4)	0.3251 (8)	0.4007 (5)	0.0138 (13)
H2	0.5223	0.2649	0.4062	0.017*
C3	0.6108 (4)	0.2039 (9)	0.3611 (5)	0.0147 (12)
H3A	0.5789	0.1721	0.2920	0.018*
C4	0.6349 (4)	0.0455 (8)	0.4242 (5)	0.0127 (12)
O6	0.5847 (3)	-0.0529 (7)	0.4277 (4)	0.0227 (11)
O2	0.4876 (3)	0.4440 (7)	0.2432 (4)	0.0227 (12)
C12	0.1945 (4)	0.4143 (9)	0.0181 (5)	0.0152 (13)
C11	0.1927 (4)	0.2747 (7)	0.0920 (5)	0.0101 (12)
H11	0.1934	0.3318	0.1523	0.012*
C10	0.3813 (4)	0.6706 (9)	-0.0479 (5)	0.0122 (13)
H10A	0.4239	0.7409	-0.0486	0.015*
C9	0.3766 (4)	0.5071 (8)	-0.1089 (5)	0.0136 (13)
O2W	0.2863 (3)	0.7351 (7)	0.6473 (4)	0.0277 (13)
H21W	0.2794	0.8415	0.6556	0.042*
H22W	0.3235	0.6972	0.6992	0.042*

## Annexes

<b>C7</b>	0.3415 (4)	0.8946 (9)	0.2816 (5)	0.0164 (13)
<b>H7</b>	0.3042	0.8885	0.2122	0.020*
<b>C6</b>	0.3869 (4)	0.7304 (8)	0.3068 (5)	0.0153 (13)
<b>H6</b>	0.4230	0.7263	0.2736	0.018*
<b>C8</b>	0.3893 (4)	0.0585 (9)	0.2949 (5)	0.0158 (13)
<b>H9</b>	0.4752 (11)	0.744 (10)	0.429 (2)	0.024*
<b>H16</b>	0.247 (5)	0.109 (9)	0.068 (4)	0.024*
<b>H10</b>	0.296 (5)	1.001 (12)	0.354 (7)	0.024*
<b>H3</b>	0.612 (4)	0.322 (11)	0.544 (5)	0.02 (2)*
<b>H4</b>	0.670 (5)	0.333 (11)	0.312 (6)	0.02 (2)*
<b>H12W</b>	0.551 (3)	0.198 (12)	0.099 (6)	0.02 (2)*
<b>H15</b>	0.431 (4)	0.670 (12)	0.100 (5)	0.04 (3)*

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.**

<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>La1</b>	0.01194 (16)	0.00862 (15)	0.01068 (16)	-0.00059 (13)	0.00403 (12)	0.00006 (14)
<b>La2</b>	0.01310 (17)	0.00910 (15)	0.01123 (17)	0.00024 (14)	0.00401 (12)	-0.00016 (14)
<b>O7</b>	0.027 (3)	0.022 (3)	0.020 (3)	-0.003 (2)	0.013 (2)	-0.009 (2)
<b>O8</b>	0.021 (3)	0.012 (2)	0.018 (3)	-0.0040 (19)	0.010 (2)	-0.0015 (19)
<b>O1</b>	0.024 (3)	0.008 (2)	0.021 (3)	-0.0034 (19)	-0.001 (2)	0.000 (2)
<b>O3</b>	0.032 (3)	0.016 (3)	0.015 (3)	-0.007 (2)	0.006 (2)	-0.001 (2)
<b>O4</b>	0.012 (2)	0.024 (3)	0.022 (3)	0.003 (2)	0.0069 (18)	0.016 (2)
<b>O5</b>	0.018 (3)	0.012 (2)	0.017 (2)	0.0018 (18)	0.0062 (19)	0.0043 (19)
<b>O17</b>	0.021 (3)	0.017 (2)	0.016 (2)	0.003 (2)	0.0100 (19)	0.008 (2)
<b>O16</b>	0.015 (2)	0.011 (2)	0.016 (2)	0.0030 (18)	0.0043 (18)	0.0019 (19)
<b>O1W</b>	0.018 (3)	0.021 (3)	0.034 (3)	-0.002 (2)	0.017 (2)	0.005 (3)
<b>O13</b>	0.035 (3)	0.017 (2)	0.023 (3)	0.006 (2)	0.019 (2)	0.005 (2)
<b>O14</b>	0.036 (3)	0.021 (3)	0.014 (2)	0.007 (2)	0.012 (2)	0.004 (2)
<b>O15</b>	0.019 (3)	0.016 (2)	0.011 (2)	-0.0036 (19)	0.0021 (19)	-0.0002 (19)
<b>O10</b>	0.022 (3)	0.012 (2)	0.029 (3)	0.004 (2)	0.018 (2)	0.004 (2)
<b>O9</b>	0.014 (2)	0.023 (3)	0.021 (2)	-0.002 (2)	0.0027 (18)	0.003 (2)
<b>O18</b>	0.018 (3)	0.018 (2)	0.026 (3)	-0.007 (2)	0.010 (2)	-0.010 (2)
<b>O11</b>	0.019 (3)	0.018 (2)	0.025 (3)	0.002 (2)	0.012 (2)	0.006 (2)
<b>O12</b>	0.038 (3)	0.023 (3)	0.032 (3)	-0.007 (2)	0.021 (3)	-0.010 (2)
<b>O11W</b>	0.033 (3)	0.020 (3)	0.024 (3)	-0.003 (2)	0.010 (2)	-0.004 (2)
<b>C5</b>	0.018 (3)	0.010 (3)	0.013 (3)	-0.001 (2)	0.007 (2)	0.001 (3)
<b>C1</b>	0.013 (3)	0.015 (3)	0.018 (4)	0.002 (3)	0.007 (3)	-0.001 (3)
<b>C2</b>	0.016 (3)	0.008 (3)	0.015 (3)	-0.005 (2)	0.004 (2)	0.001 (3)
<b>C3</b>	0.015 (3)	0.011 (3)	0.017 (3)	-0.002 (3)	0.005 (2)	0.006 (3)
<b>C4</b>	0.014 (3)	0.011 (3)	0.012 (3)	0.001 (2)	0.006 (2)	0.000 (2)
<b>O6</b>	0.021 (3)	0.015 (2)	0.032 (3)	-0.002 (2)	0.010 (2)	0.004 (2)
<b>O2</b>	0.022 (3)	0.015 (2)	0.019 (3)	-0.003 (2)	-0.005 (2)	-0.003 (2)
<b>C12</b>	0.012 (3)	0.012 (3)	0.019 (3)	-0.002 (2)	0.003 (2)	-0.002 (3)
<b>C11</b>	0.010 (3)	0.008 (3)	0.014 (3)	0.002 (2)	0.007 (2)	0.001 (2)



Annexes

<b>C10</b>	0.014 (3)	0.010 (3)	0.014 (3)	0.002 (2)	0.006 (2)	0.005 (3)
<b>C9</b>	0.017 (3)	0.012 (3)	0.014 (3)	0.003 (2)	0.008 (3)	0.000 (3)
<b>O2W</b>	0.040 (3)	0.024 (3)	0.020 (3)	0.013 (2)	0.013 (2)	0.005 (2)
<b>C7</b>	0.016 (3)	0.014 (3)	0.020 (4)	0.002 (3)	0.008 (3)	-0.001 (3)
<b>C6</b>	0.018 (3)	0.013 (3)	0.017 (3)	-0.002 (2)	0.009 (3)	-0.003 (2)
<b>C8</b>	0.018 (3)	0.014 (3)	0.015 (3)	-0.001 (3)	0.006 (3)	0.002 (3)

Tableau 3 : Distances interatomique (Å).

Atome1–Atome2	Distance(Å)	Atome1–Atome2	Distance(Å)
La1—O2	2.444 (5)	O13—C9	1.249 (8)
La1—O11	2.514 (5)	O14—C9	1.251 (8)
La1—O7	2.516 (5)	O15—C10	1.425 (8)
La1—O13	2.531 (5)	O15—H15	0.83 (3)
La1—O17	2.538 (5)	O10—C7	1.427 (8)
La1—O18	2.574 (5)	O10—H10	0.76 (9)
La1—O15	2.603 (5)	O9—C6	1.450 (8)
La1—O1W	2.612 (5)	O9—H9	0.850 (13)
La1—O16	2.643 (5)	O18—C12 <sup>vi</sup>	1.234 (8)
La2—O1 <sup>i</sup>	2.484 (5)	O11—C8	1.278 (8)
La2—O5 <sup>ii</sup>	2.490 (5)	O12—C8	1.225 (8)
La2—O8	2.496 (5)	O11W—H11A	0.8500
La2—O10	2.567 (5)	O11W—H11B	0.8500
La2—O6 <sup>iii</sup>	2.625 (5)	C5—C6	1.539 (9)
La2—O2W	2.641 (5)	C1—O2	1.245 (8)
La2—O3 <sup>i</sup>	2.652 (5)	C1—C2	1.519 (9)
La2—O5 <sup>iii</sup>	2.654 (5)	C2—C3	1.530 (10)
La2—O4 <sup>ii</sup>	2.668 (5)	C2—H2	0.9800
La2—O9	2.679 (5)	C3—C4	1.502 (9)
La2—C4 <sup>iii</sup>	2.994 (7)	C3—H3A	0.9800
O7—C5	1.242 (8)	C4—O6	1.239 (8)
O8—C5	1.262 (8)	C4—La2 <sup>v</sup>	2.994 (7)
O1—C1	1.259 (8)	O6—La2 <sup>v</sup>	2.625 (5)
O1—La2 <sup>i</sup>	2.484 (5)	C12—O18 <sup>vii</sup>	1.234 (8)
O3—C2	1.426 (8)	C12—C11	1.543 (9)
O3—La2 <sup>i</sup>	2.652 (5)	C11—C10 <sup>vi</sup>	1.526 (9)
O3—H3	0.91 (8)	C11—H11	0.9800
O4—C3	1.424 (8)	C10—C11 <sup>vii</sup>	1.526 (9)
O4—La2 <sup>iv</sup>	2.668 (5)	C10—C9	1.538 (9)
O4—H4	0.80 (8)	C10—H10A	0.9800
O5—C4	1.282 (8)	O2W—H21W	0.8580
O5—La2 <sup>iv</sup>	2.490 (5)	O2W—H22W	0.8579
O5—La2 <sup>v</sup>	2.654 (4)	C7—C6	1.507 (9)
O17—C12	1.263 (8)	C7—C8 <sup>viii</sup>	1.536 (10)
O16—C11	1.425 (7)	C7—H7	0.9800
O16—H16	0.845 (14)	C6—H6	0.9800
O1W—H11W	0.8611	C8—C7 <sup>ix</sup>	1.536 (10)
O1W—H12W	0.86 (3)		

Tableau 4 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O2—La1—O11	77.79 (17)	C1—O1—La2 <sup>i</sup>	130.3 (4)
O2—La1—O7	71.30 (19)	C2—O3—La2 <sup>i</sup>	120.9 (4)
O11—La1—O7	95.03 (17)	C2—O3—H3	109 (5)
O2—La1—O13	112.75 (19)	La2 <sup>i</sup> —O3—H3	130 (5)
O11—La1—O13	138.06 (16)	C3—O4—La2 <sup>iv</sup>	123.0 (4)
O7—La1—O13	126.91 (17)	C3—O4—H4	110 (6)
O2—La1—O17	133.25 (17)	La2 <sup>iv</sup> —O4—H4	122 (6)
O11—La1—O17	130.21 (16)	C4—O5—La2 <sup>iv</sup>	129.4 (4)
O7—La1—O17	69.80 (17)	C4—O5—La2 <sup>v</sup>	92.3 (4)
O13—La1—O17	73.26 (16)	La2 <sup>iv</sup> —O5—La2 <sup>v</sup>	137.6 (2)
O2—La1—O18	138.13 (18)	C12—O17—La1	122.1 (4)
O11—La1—O18	73.87 (17)	C11—O16—La1	117.6 (3)
O7—La1—O18	140.69 (16)	C11—O16—H16	99 (6)
O13—La1—O18	72.70 (17)	La1—O16—H16	97 (6)
O17—La1—O18	88.58 (17)	La1—O1W—H11W	109.9
O2—La1—O15	71.86 (16)	La1—O1W—H12W	143 (6)
O11—La1—O15	149.61 (16)	H11W—O1W—H12W	100.7
O7—La1—O15	74.08 (16)	C9—O13—La1	127.8 (4)
O13—La1—O15	59.51 (15)	C10—O15—La1	123.8 (4)
O17—La1—O15	73.36 (15)	C10—O15—H15	121 (7)
O18—La1—O15	131.87 (16)	La1—O15—H15	109 (7)
O2—La1—O1W	72.50 (18)	C7—O10—La2	123.3 (4)
O11—La1—O1W	71.58 (16)	C7—O10—H10	107 (7)
O7—La1—O1W	143.31 (17)	La2—O10—H10	119 (7)
O13—La1—O1W	73.55 (17)	C6—O9—La2	105.5 (4)
O17—La1—O1W	144.46 (17)	C6—O9—H9	109 (2)
O18—La1—O1W	69.67 (17)	La2—O9—H9	144 (2)
O15—La1—O1W	100.06 (16)	C12 <sup>vi</sup> —O18—La1	136.5 (5)
O2—La1—O16	124.29 (17)	C8—O11—La1	120.2 (4)
O11—La1—O16	70.26 (15)	H11A—O11W—H11B	109.5
O7—La1—O16	67.60 (15)	O7—C5—O8	125.1 (6)
O13—La1—O16	121.67 (16)	O7—C5—C6	117.7 (6)
O17—La1—O16	60.04 (14)	O8—C5—C6	117.2 (6)
O18—La1—O16	73.19 (15)	O2—C1—O1	124.9 (6)
O15—La1—O16	127.04 (15)	O2—C1—C2	118.2 (6)
O1W—La1—O16	132.39 (15)	O1—C1—C2	116.9 (6)
O1 <sup>i</sup> —La2—O5 <sup>ii</sup>	110.21 (16)	O3—C2—C1	108.5 (5)
O1 <sup>i</sup> —La2—O8	119.40 (16)	O3—C2—C3	110.0 (5)
O5 <sup>ii</sup> —La2—O8	78.38 (16)	C1—C2—C3	108.0 (5)
O1 <sup>i</sup> —La2—O10	133.31 (17)	O3—C2—H2	110.1
O5 <sup>ii</sup> —La2—O10	116.38 (16)	C1—C2—H2	110.1
O8—La2—O10	69.23 (17)	C3—C2—H2	110.1
O1 <sup>i</sup> —La2—O6 <sup>iii</sup>	64.95 (16)	O4—C3—C4	107.9 (5)
O5 <sup>ii</sup> —La2—O6 <sup>iii</sup>	151.42 (17)	O4—C3—C2	109.0 (6)

## Annexes

O8—La2—O6 <sup>iii</sup>	129.46 (16)	C4—C3—C2	111.1 (5)
O10—La2—O6 <sup>iii</sup>	75.33 (17)	O4—C3—H3A	109.6
O1 <sup>i</sup> —La2—O2W	69.81 (18)	C4—C3—H3A	109.6
O5 <sup>ii</sup> —La2—O2W	70.20 (17)	C2—C3—H3A	109.6
O8—La2—O2W	148.31 (17)	O6—C4—O5	122.1 (6)
O10—La2—O2W	129.07 (16)	O6—C4—C3	118.9 (6)
O6 <sup>iii</sup> —La2—O2W	82.24 (18)	O5—C4—C3	119.0 (6)
O1 <sup>i</sup> —La2—O3 <sup>i</sup>	59.62 (16)	O6—C4—La2 <sup>v</sup>	60.9 (4)
O5 <sup>ii</sup> —La2—O3 <sup>i</sup>	81.53 (16)	O5—C4—La2 <sup>v</sup>	62.3 (3)
O8—La2—O3 <sup>i</sup>	63.09 (16)	C3—C4—La2 <sup>v</sup>	168.4 (5)
O10—La2—O3 <sup>i</sup>	123.87 (16)	C4—O6—La2 <sup>v</sup>	94.8 (4)
O6 <sup>iii</sup> —La2—O3 <sup>i</sup>	114.73 (17)	C1—O2—La1	161.7 (5)
O2W—La2—O3 <sup>i</sup>	107.02 (16)	O18 <sup>vii</sup> —C12—O17	125.3 (7)
O1 <sup>i</sup> —La2—O5 <sup>iii</sup>	101.79 (15)	O18 <sup>vii</sup> —C12—C11	118.4 (6)
O5 <sup>ii</sup> —La2—O5 <sup>iii</sup>	109.11 (7)	O17—C12—C11	116.3 (6)
O8—La2—O5 <sup>iii</sup>	133.01 (15)	O16—C11—C10vi	112.8 (5)
O10—La2—O5 <sup>iii</sup>	66.10 (16)	O16—C11—C12	109.7 (5)
O6 <sup>iii</sup> —La2—O5 <sup>iii</sup>	49.39 (15)	C10 <sup>vi</sup> —C11—C12	110.6 (5)
O2W—La2—O5 <sup>iii</sup>	64.55 (16)	O16—C11—H11	107.8
O3 <sup>i</sup> —La2—O5 <sup>iii</sup>	161.30 (15)	C10 <sup>vi</sup> —C11—H11	107.8
O1 <sup>i</sup> —La2—O4 <sup>ii</sup>	162.08 (17)	C12—C11—H11	107.8
O5 <sup>ii</sup> —La2—O4 <sup>ii</sup>	59.72 (16)	O15—C10—C11 <sup>vii</sup>	111.8 (5)
O8—La2—O4 <sup>ii</sup>	74.89 (17)	O15—C10—C9	107.5 (5)
O10—La2—O4 <sup>ii</sup>	59.67 (16)	C11 <sup>vii</sup> —C10—C9	111.4 (5)
O6 <sup>iii</sup> —La2—O4 <sup>ii</sup>	115.85 (17)	O15—C10—H10A	108.7
O2W—La2—O4 <sup>ii</sup>	92.37 (17)	C11 <sup>vii</sup> —C10—H10A	108.7
O3 <sup>i</sup> —La2—O4 <sup>ii</sup>	127.62 (17)	C9—C10—H10A	108.7
O5 <sup>iii</sup> —La2—O4 <sup>ii</sup>	70.69 (16)	O13—C9—O14	125.2 (6)
O1 <sup>i</sup> —La2—O9	81.98 (17)	O13—C9—C10	117.1 (6)
O5 <sup>ii</sup> —La2—O9	140.05 (16)	O14—C9—C10	117.7 (6)
O8—La2—O9	63.10 (15)	La2—O2W—H21W	109.8
O10—La2—O9	60.61 (16)	La2—O2W—H22W	109.6
O6 <sup>iii</sup> —La2—O9	68.49 (16)	H21W—O2W—H22W	109.1
O2W—La2—O9	145.99 (17)	O10—C7—C6	107.4 (6)
O3 <sup>i</sup> —La2—O9	72.24 (17)	O10—C7—C8 <sup>viii</sup>	107.8 (6)
O5 <sup>iii</sup> —La2—O9	104.95 (16)	C6—C7—C8 <sup>viii</sup>	115.4 (6)
O4 <sup>ii</sup> —La2—O9	115.42 (15)	O10—C7—H7	108.7
O1 <sup>i</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	80.92 (17)	C6—C7—H7	108.7
O5 <sup>ii</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	130.65 (17)	C8 <sup>viii</sup> —C7—H7	108.7
O8—La2—C4 <sup>iii</sup>	139.16 (17)	O9—C6—C7	108.6 (5)
O10—La2—C4 <sup>iii</sup>	71.54 (17)	O9—C6—C5	107.2 (5)
O6 <sup>iii</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	24.35 (17)	C7—C6—C5	109.9 (5)
O2W—La2—C4 <sup>iii</sup>	69.54 (18)	O9—C6—H6	110.4
O3 <sup>i</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	137.42 (18)	C7—C6—H6	110.4
O5 <sup>iii</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	25.32 (16)	C5—C6—H6	110.4
O4 <sup>ii</sup> —La2—C4 <sup>iii</sup>	94.85 (18)	O12—C8—O11	125.8 (7)

## Annexes

O9—La2—C4 <sup>iii</sup>	88.02 (17)	O12—C8—C7 <sup>ix</sup>	118.9 (6)
C5—O7—La1	150.8 (5)	O11—C8—C7 <sup>ix</sup>	115.3 (6)
C5—O8—La2	121.8 (4)		

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)	Atome1—atome2—atome3— atome4	Angle de torsion(°)
La1—O7—C5—O8	-112.5 (9)	C2—C1—O2—La1	22 (2)
La1—O7—C5—C6	67.6 (11)	La1—O17—C12—O18 <sup>vii</sup>	144.6 (6)
La2—O8—C5—O7	175.7 (5)	La1—O17—C12—C11	-34.8 (7)
La2—O8—C5—C6	-4.4 (8)	La1—O16—C11—C10 <sup>vi</sup>	147.9 (4)
La2 <sup>i</sup> —O1—C1—O2	-169.6 (5)	La1—O16—C11—C12	24.1 (6)
La2 <sup>i</sup> —O1—C1—C2	8.2 (9)	O18 <sup>vii</sup> —C12—C11—O16	-174.5 (6)
La2 <sup>i</sup> —O3—C2—C1	-20.5 (7)	O17—C12—C11—O16	4.8 (8)
La2 <sup>i</sup> —O3—C2—C3	97.3 (5)	O18 <sup>vii</sup> —C12—C11—C10 <sup>vi</sup>	60.4 (8)
O2—C1—C2—O3	-173.1 (6)	O17—C12—C11—C10 <sup>vi</sup>	-120.2 (6)
O1—C1—C2—O3	9.0 (9)	La1—O15—C10—C11 <sup>vii</sup>	107.3 (5)
O2—C1—C2—C3	67.7 (8)	La1—O15—C10—C9	-15.2 (7)
O1—C1—C2—C3	-110.2 (7)	La1—O13—C9—O14	-162.0 (5)
La2 <sup>iv</sup> —O4—C3—C4	-9.2 (7)	La1—O13—C9—C10	18.2 (9)
La2 <sup>iv</sup> —O4—C3—C2	111.6 (5)	O15—C10—C9—O13	-1.0 (8)
O3—C2—C3—O4	-51.9 (7)	C11 <sup>vii</sup> —C10—C9—O13	-123.8 (7)
C1—C2—C3—O4	66.3 (6)	O15—C10—C9—O14	179.3 (6)
O3—C2—C3—C4	66.9 (7)	C11 <sup>vii</sup> —C10—C9—O14	56.4 (8)
C1—C2—C3—C4	-174.9 (5)	La2—O10—C7—C6	6.5 (7)
La2 <sup>iv</sup> —O5—C4—O6	-175.4 (5)	La2—O10—C7—C8 <sup>viii</sup>	-118.4 (5)
La2 <sup>v</sup> —O5—C4—O6	12.2 (7)	La2—O9—C6—C7	65.6 (5)
La2 <sup>iv</sup> —O5—C4—C3	5.4 (9)	La2—O9—C6—C5	-53.1 (5)
La2 <sup>v</sup> —O5—C4—C3	-166.9 (5)	O10—C7—C6—O9	-48.7 (7)
La2 <sup>iv</sup> —O5—C4—La2 <sup>v</sup>	172.4 (5)	C8 <sup>viii</sup> —C7—C6—O9	71.5 (7)
O4—C3—C4—O6	-176.2 (6)	O10—C7—C6—C5	68.3 (7)
C2—C3—C4—O6	64.3 (8)	C8 <sup>viii</sup> —C7—C6—C5	-171.5 (6)
O4—C3—C4—O5	3.0 (8)	O7—C5—C6—O9	-138.0 (6)
C2—C3—C4—O5	-116.5 (7)	O8—C5—C6—O9	42.2 (8)
O4—C3—C4—La2 <sup>v</sup>	-91 (2)	O7—C5—C6—C7	104.2 (7)
C2—C3—C4—La2 <sup>v</sup>	150 (2)	O8—C5—C6—C7	-75.7 (8)
O5—C4—O6—La2 <sup>v</sup>	-12.4 (7)	La1—O11—C8—O12	-63.9 (9)
C3—C4—O6—La2 <sup>v</sup>	166.8 (5)	La1—O11—C8—C7 <sup>ix</sup>	112.9 (6)
O1—C1—O2—La1	-160.0 (12)		

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

## Annexe D

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
La1	0.31844 (4)	1.10576 (2)	-0.03062 (2)	0.01537 (8)
La2	0.41171 (4)	0.76006 (2)	0.13509 (2)	0.01551 (8)
O11W	-0.2015 (7)	0.5645 (4)	0.2834 (3)	0.0448 (15)
H11A	-0.1657	0.5737	0.3284	0.067*
H11B	-0.1322	0.5333	0.2597	0.067*
O5	0.0481 (5)	1.1718 (3)	-0.0873 (2)	0.0242 (11)
O6	0.4246 (5)	1.2549 (3)	-0.0058 (2)	0.0212 (9)
O4	0.1873 (6)	1.1956 (3)	0.0826 (2)	0.0184 (9)
O13	0.4934 (5)	1.0980 (3)	0.0880 (2)	0.0236 (10)
O14	0.7642 (6)	1.0804 (4)	0.0565 (2)	0.0347 (14)
O8	0.1681 (5)	1.0084 (3)	0.0542 (2)	0.0208 (9)
O7	0.3387 (5)	0.9066 (3)	0.0965 (2)	0.0206 (9)
O3W	0.4717 (6)	0.8608 (3)	0.2467 (2)	0.0303 (12)
H32W	0.4181	0.8446	0.2865	0.045*
H31W	0.4402	0.9109	0.2348	0.045*
O4W	0.6669 (6)	0.6908 (3)	0.1930 (2)	0.0277 (11)
H41W	0.6361	0.6557	0.2269	0.041*
H42W	0.7281	0.7286	0.2133	0.041*
O18	0.2481 (6)	0.6294 (3)	0.1385 (2)	0.0282 (11)
O17	0.0706 (7)	0.5365 (3)	0.1897 (3)	0.0348 (12)
O16	0.3102 (6)	0.7036 (3)	0.2700 (2)	0.0204 (9)
O15	0.4606 (6)	0.5336 (3)	0.2735 (2)	0.0260 (11)
H15	0.5423	0.5560	0.2933	0.039*
O9	0.0967 (5)	0.8028 (3)	0.1300 (2)	0.0183 (8)
O12	0.2968 (5)	0.7553 (3)	-0.0001 (2)	0.0201 (9)
O10	0.5406 (5)	0.6522 (3)	0.0355 (2)	0.0173 (9)
O11	0.6819 (6)	0.8309 (3)	0.0859 (2)	0.0258 (10)
O1	0.3929 (5)	1.1727 (3)	-0.1608 (2)	0.0219 (10)
O2	0.5765 (5)	1.2161 (3)	-0.2481 (2)	0.0288 (11)
O3	0.6194 (5)	1.1222 (3)	-0.0669 (2)	0.0219 (10)
O1W	0.4656 (7)	0.9637 (3)	-0.0396 (3)	0.0460 (16)
H12W	0.4589	0.9448	-0.0851	0.069*
H11W	0.4181	0.9291	-0.0092	0.069*
C4	-0.0671 (7)	1.2170 (4)	-0.0613 (3)	0.0150 (12)
C3	0.2880 (7)	1.2611 (4)	0.1150 (3)	0.0168 (12)
H3A	0.3356	1.2399	0.1629	0.020*
C2	0.6857 (7)	1.1599 (4)	-0.1332 (3)	0.0170 (11)
H2	0.7566	1.1190	-0.1600	0.020*
C9	0.6428 (7)	1.0798 (4)	0.1017 (3)	0.0197 (13)
C10	0.3129 (8)	0.5560 (4)	0.3151 (3)	0.0193 (12)

## Annexes

<b>H10A</b>	0.2407	0.5060	0.3169	0.023*
<b>C5</b>	0.1982 (7)	0.9375 (4)	0.0832 (3)	0.0148 (12)
<b>C12</b>	0.1738 (8)	0.5954 (4)	0.1942 (3)	0.0196 (12)
<b>C11</b>	0.2161 (7)	0.6258 (4)	0.2744 (3)	0.0168 (12)
<b>H11</b>	0.1117	0.6364	0.3022	0.020*
<b>C6</b>	0.0430 (7)	0.8833 (4)	0.1014 (3)	0.0156 (12)
<b>H6</b>	-0.0243	0.9118	0.1404	0.019*
<b>C7</b>	0.4392 (6)	0.6256 (4)	-0.0281 (3)	0.0152 (11)
<b>H7</b>	0.3916	0.5702	-0.0158	0.018*
<b>C8</b>	0.2955 (7)	0.6873 (4)	-0.0394 (3)	0.0145 (12)
<b>C1</b>	0.5383 (8)	1.1843 (5)	-0.1844 (3)	0.0196 (14)
<b>O2W</b>	0.1534 (9)	0.9996 (3)	-0.1194 (3)	0.0541 (18)
<b>H21W</b>	0.1890	1.0011	-0.1651	0.081*
<b>H22W</b>	0.0497	1.0118	-0.1186	0.081*
<b>H4</b>	0.087 (2)	1.217 (3)	0.082 (3)	0.081*
<b>H16</b>	0.271 (7)	0.7352 (17)	0.306 (2)	0.081*
<b>H9</b>	0.021 (4)	0.786 (3)	0.161 (3)	0.081*
<b>H10</b>	0.643 (2)	0.653 (4)	0.020 (3)	0.081*
<b>H3</b>	0.696 (3)	1.112 (6)	-0.034 (2)	0.081*

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.**

<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>La1</b>	0.01677 (14)	0.01608 (16)	0.01326 (14)	-0.00063 (16)	-0.00081 (13)	0.00065 (16)
<b>La2</b>	0.01443 (14)	0.01941 (17)	0.01268 (14)	0.00140 (16)	0.00023 (12)	0.00047 (15)
<b>O11W</b>	0.031 (3)	0.059 (4)	0.045 (3)	-0.005 (3)	-0.001 (2)	0.008 (3)
<b>O5</b>	0.019 (2)	0.033 (3)	0.021 (2)	0.009 (2)	-0.0025 (17)	-0.008 (2)
<b>O6</b>	0.0221 (19)	0.021 (2)	0.0209 (19)	-0.001 (2)	0.0052 (15)	-0.0035 (19)
<b>O4</b>	0.0151 (19)	0.018 (2)	0.022 (2)	-0.001 (2)	-0.0006 (18)	-0.0012 (18)
<b>O13</b>	0.023 (2)	0.027 (3)	0.0199 (19)	0.003 (2)	-0.0049 (17)	0.001 (2)
<b>O14</b>	0.021 (2)	0.064 (4)	0.019 (2)	0.008 (3)	-0.0025 (18)	0.009 (3)
<b>O8</b>	0.017 (2)	0.018 (2)	0.027 (2)	0.001 (2)	0.0007 (19)	0.0044 (19)
<b>O7</b>	0.0143 (19)	0.021 (2)	0.027 (2)	-0.001 (2)	-0.0029 (17)	0.006 (2)
<b>O3W</b>	0.048 (3)	0.025 (3)	0.0180 (19)	-0.002 (3)	0.003 (2)	0.002 (2)
<b>O4W</b>	0.025 (2)	0.030 (3)	0.028 (2)	0.002 (2)	-0.003 (2)	0.002 (2)
<b>O18</b>	0.038 (2)	0.031 (3)	0.0155 (19)	-0.006 (2)	-0.002 (2)	0.001 (2)
<b>O17</b>	0.038 (3)	0.043 (3)	0.024 (2)	-0.017 (3)	-0.005 (2)	-0.005 (2)
<b>O16</b>	0.026 (2)	0.019 (2)	0.0164 (19)	-0.003 (2)	0.0019 (18)	-0.0013 (18)
<b>O15</b>	0.021 (2)	0.031 (3)	0.026 (2)	0.009 (2)	-0.0007 (18)	-0.003 (2)
<b>O9</b>	0.0161 (19)	0.020 (2)	0.0183 (19)	-0.002 (2)	0.0059 (17)	0.0024 (19)
<b>O12</b>	0.023 (2)	0.022 (2)	0.0152 (17)	0.007 (2)	-0.0011 (15)	-0.0018 (18)
<b>O10</b>	0.0130 (18)	0.023 (2)	0.0160 (19)	0.0025 (19)	-0.0021 (16)	-0.002 (2)
<b>O11</b>	0.019 (2)	0.031 (3)	0.028 (2)	0.000 (2)	0.0099 (19)	-0.004 (2)
<b>O1</b>	0.014 (2)	0.036 (3)	0.0166 (18)	0.002 (2)	-0.0010 (16)	0.003 (2)
<b>O2</b>	0.021 (2)	0.052 (3)	0.0132 (18)	-0.007 (3)	-0.0050 (17)	0.008 (2)
<b>O3</b>	0.019 (2)	0.031 (3)	0.0161 (18)	0.001 (2)	-0.0041 (16)	0.007 (2)

## Annexes

<b>O1W</b>	0.073 (4)	0.026 (3)	0.039 (3)	0.008 (3)	0.035 (3)	0.002 (3)
<b>C4</b>	0.015 (3)	0.013 (3)	0.017 (3)	-0.003 (3)	-0.003 (2)	-0.002 (2)
<b>C3</b>	0.016 (3)	0.019 (3)	0.015 (2)	-0.006 (3)	-0.0009 (19)	-0.003 (3)
<b>C2</b>	0.015 (2)	0.025 (3)	0.010 (2)	-0.001 (3)	-0.003 (2)	-0.003 (3)
<b>C9</b>	0.020 (3)	0.022 (3)	0.016 (3)	0.001 (3)	-0.002 (2)	0.000 (3)
<b>C10</b>	0.022 (3)	0.020 (3)	0.015 (3)	-0.004 (3)	-0.003 (3)	0.000 (3)
<b>C5</b>	0.014 (3)	0.015 (3)	0.015 (3)	-0.003 (3)	0.001 (2)	-0.005 (2)
<b>C12</b>	0.024 (3)	0.018 (3)	0.016 (3)	-0.002 (3)	-0.004 (2)	-0.003 (3)
<b>C11</b>	0.020 (3)	0.016 (3)	0.013 (2)	-0.004 (3)	0.003 (2)	0.001 (2)
<b>C6</b>	0.015 (3)	0.015 (3)	0.016 (2)	0.002 (3)	0.002 (2)	-0.003 (3)
<b>C7</b>	0.011 (2)	0.018 (3)	0.017 (2)	0.001 (2)	-0.002 (2)	0.001 (3)
<b>C8</b>	0.013 (3)	0.018 (3)	0.012 (2)	0.004 (3)	0.004 (2)	0.002 (2)
<b>C1</b>	0.020 (3)	0.027 (3)	0.011 (3)	-0.004 (3)	-0.001 (2)	-0.002 (3)
<b>O2W</b>	0.087 (5)	0.037 (3)	0.038 (3)	-0.009 (4)	-0.030 (3)	-0.008 (3)

**Tableau 3 : Distances interatomique (Å).**

Atome1–Atome2	Distance(Å)	Atome1–Atome2	Distance(Å)
<b>La1—O8</b>	2.453 (4)	<b>O15—H15</b>	0.8200
<b>La1—O3</b>	2.500 (4)	<b>O9—C6</b>	1.434 (7)
<b>La1—O13</b>	2.506 (4)	<b>O9—H9</b>	0.853 (11)
<b>La1—O1W</b>	2.540 (5)	<b>O12—C8</b>	1.278 (7)
<b>La1—O6</b>	2.544 (5)	<b>O10—C7</b>	1.440 (7)
<b>La1—O1</b>	2.582 (4)	<b>O10—H10</b>	0.861 (13)
<b>La1—O5</b>	2.595 (4)	<b>O11—C8<sup>ii</sup></b>	1.253 (7)
<b>La1—O2W</b>	2.640 (5)	<b>O1—C1</b>	1.246 (7)
<b>La1—O4</b>	2.655 (4)	<b>O2—C1</b>	1.262 (7)
<b>La2—O18</b>	2.446 (5)	<b>O3—C2</b>	1.409 (7)
<b>La2—O7</b>	2.483 (4)	<b>O3—H3</b>	0.852 (11)
<b>La2—O4W</b>	2.526 (5)	<b>O1W—H12W</b>	0.8529
<b>La2—O12</b>	2.540 (4)	<b>O1W—H11W</b>	0.8532
<b>La2—O3W</b>	2.567 (5)	<b>C4—O6<sup>iii</sup></b>	1.258 (6)
<b>La2—O11</b>	2.579 (5)	<b>C4—C3<sup>iii</sup></b>	1.530 (7)
<b>La2—O9</b>	2.607 (4)	<b>C3—C2<sup>iii</sup></b>	1.527 (8)
<b>La2—O10</b>	2.647 (4)	<b>C3—C4<sup>i</sup></b>	1.530 (7)
<b>La2—O16</b>	2.652 (4)	<b>C3—H3A</b>	0.9800
<b>O11W—H11A</b>	0.8501	<b>C2—C3<sup>i</sup></b>	1.527 (8)
<b>O11W—H11B</b>	0.8500	<b>C2—C1</b>	1.528 (8)
<b>O5—C4</b>	1.251 (7)	<b>C2—H2</b>	0.9800
<b>O6—C4<sup>i</sup></b>	1.258 (6)	<b>C9—C10<sup>iv</sup></b>	1.545 (8)
<b>O4—C3</b>	1.428 (7)	<b>C10—C11</b>	1.524 (8)
<b>O4—H4</b>	0.868 (13)	<b>C10—C9<sup>v</sup></b>	1.545 (8)
<b>O13—C9</b>	1.251 (7)	<b>C10—H10A</b>	0.9800
<b>O14—C9</b>	1.251 (7)	<b>C5—C6</b>	1.541 (8)
<b>O8—C5</b>	1.255 (7)	<b>C12—C11</b>	1.521 (8)
<b>O7—C5</b>	1.246 (7)	<b>C11—H11</b>	0.9800

Annexes

O3W—H32W	0.8566	C6—C7 <sup>vi</sup>	1.534 (8)
O3W—H31W	0.8565	C6—H6	0.9800
O4W—H41W	0.8501	C7—C8	1.518 (8)
O4W—H42W	0.8502	C7—C6 <sup>ii</sup>	1.534 (8)
O18—C12	1.262 (7)	C7—H7	0.9800
O17—C12	1.247 (7)	C8—O11 <sup>vi</sup>	1.253 (7)
O16—C11	1.444 (7)	O2W—H21W	0.8504
O16—H16	0.861 (13)	O2W—H22W	0.8503
O15—C10	1.431 (7)		

Tableau 4 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O8—La1—O3	133.61 (15)	La2—O3W—H31W	109.5
O8—La1—O13	74.97 (15)	H32W—O3W—H31W	109.2
O3—La1—O13	71.29 (13)	La2—O4W—H41W	109.3
O8—La1—O1W	73.11 (15)	La2—O4W—H42W	109.1
O3—La1—O1W	68.34 (17)	H41W—O4W—H42W	109.5
O13—La1—O1W	75.52 (18)	C12—O18—La2	129.0 (4)
O8—La1—O6	129.90 (13)	C11—O16—La2	119.6 (3)
O3—La1—O6	68.07 (15)	C11—O16—H16	106 (2)
O13—La1—O6	73.61 (15)	La2—O16—H16	124 (2)
O1W—La1—O6	132.54 (17)	C10—O15—H15	109.5
O8—La1—O1	154.74 (14)	C6—O9—La2	122.1 (3)
O3—La1—O1	60.78 (13)	C6—O9—H9	107 (2)
O13—La1—O1	128.52 (14)	La2—O9—H9	125 (2)
O1W—La1—O1	101.61 (15)	C8—O12—La2	122.0 (4)
O6—La1—O1	72.17 (13)	C7—O10—La2	118.6 (3)
O8—La1—O5	94.39 (15)	C7—O10—H10	107 (2)
O3—La1—O5	131.39 (14)	La2—O10—H10	124 (2)
O13—La1—O5	143.15 (14)	C8 <sup>ii</sup> —O11—La2	136.4 (4)
O1W—La1—O5	135.83 (17)	C1—O1—La1	124.6 (4)
O6—La1—O5	88.26 (15)	C2—O3—La1	127.9 (3)
O1—La1—O5	71.91 (14)	C2—O3—H3	111 (2)
O8—La1—O2W	73.29 (16)	La1—O3—H3	120.2 (19)
O3—La1—O2W	113.39 (19)	La1—O1W—H12W	109.8
O13—La1—O2W	137.29 (17)	La1—O1W—H11W	108.8
O1W—La1—O2W	68.4 (2)	H12W—O1W—H11W	109.3
O6—La1—O2W	148.96 (15)	O5—C4—O6 <sup>iii</sup>	125.4 (5)
O1—La1—O2W	81.77 (17)	O5—C4—C3 <sup>iii</sup>	117.6 (5)
O5—La1—O2W	67.40 (18)	O6 <sup>iii</sup> —C4—C3 <sup>iii</sup>	117.0 (5)
O8—La1—O4	71.99 (13)	O4—C3—C2 <sup>iii</sup>	112.0 (5)
O3—La1—O4	120.89 (14)	O4—C3—C4 <sup>i</sup>	110.3 (4)
O13—La1—O4	68.14 (14)	C2 <sup>iii</sup> —C3—C4 <sup>i</sup>	110.4 (5)
O1W—La1—O4	134.63 (14)	O4—C3—H3A	108.0
O6—La1—O4	60.49 (13)	C2 <sup>iii</sup> —C3—H3A	108.0



## Annexes

O1—La1—O4	122.02 (14)	C4 <sup>i</sup> —C3—H3A	108.0
O5—La1—O4	75.02 (13)	O3—C2—C3 <sup>i</sup>	112.1 (4)
O2W—La1—O4	125.64 (19)	O3—C2—C1	107.5 (5)
O18—La2—O7	132.03 (14)	C3 <sup>i</sup> —C2—C1	109.2 (5)
O18—La2—O4W	93.16 (16)	O3—C2—H2	109.3
O7—La2—O4W	134.69 (15)	C3 <sup>i</sup> —C2—H2	109.3
O18—La2—O12	78.75 (14)	C1—C2—H2	109.3
O7—La2—O12	71.90 (15)	O13—C9—O14	128.0 (6)
O4W—La2—O12	130.73 (14)	O13—C9—C10 <sup>iv</sup>	117.1 (5)
O18—La2—O3W	127.29 (15)	O14—C9—C10 <sup>iv</sup>	114.9 (5)
O7—La2—O3W	70.81 (15)	O15—C10—C11	111.1 (5)
O4W—La2—O3W	79.24 (16)	O15—C10—C9 <sup>v</sup>	110.6 (5)
O12—La2—O3W	142.68 (15)	C11—C10—C9 <sup>v</sup>	112.4 (5)
O18—La2—O11	145.30 (15)	O15—C10—H10A	107.5
O7—La2—O11	72.58 (14)	C11—C10—H10A	107.5
O4W—La2—O11	69.32 (16)	C9 <sup>v</sup> —C10—H10A	107.5
O12—La2—O11	90.24 (14)	O7—C5—O8	126.8 (6)
O3W—La2—O11	80.10 (15)	O7—C5—C6	117.9 (5)
O18—La2—O9	72.79 (14)	O8—C5—C6	115.3 (5)
O7—La2—O9	61.45 (13)	O17—C12—O18	125.4 (5)
O4W—La2—O9	154.82 (14)	O17—C12—C11	116.2 (5)
O12—La2—O9	68.10 (13)	O18—C12—C11	118.3 (5)
O3W—La2—O9	92.59 (15)	O16—C11—C12	109.6 (5)
O11—La2—O9	133.13 (14)	O16—C11—C10	112.2 (5)
O18—La2—O10	71.30 (14)	C12—C11—C10	108.4 (5)
O7—La2—O10	120.92 (13)	O16—C11—H11	108.9
O4W—La2—O10	70.78 (13)	C12—C11—H11	108.9
O12—La2—O10	60.52 (13)	C10—C11—H11	108.9
O3W—La2—O10	145.97 (14)	O9—C6—C7 <sup>vi</sup>	111.9 (5)
O11—La2—O10	74.62 (14)	O9—C6—C5	109.0 (4)
O9—La2—O10	121.33 (12)	C7 <sup>vi</sup> —C6—C5	108.3 (4)
O18—La2—O16	61.99 (13)	O9—C6—H6	109.2
O7—La2—O16	118.98 (13)	C7 <sup>vi</sup> —C6—H6	109.2
O4W—La2—O16	75.15 (15)	C5—C6—H6	109.2
O12—La2—O16	135.20 (14)	O10—C7—C8	109.8 (5)
O3W—La2—O16	65.68 (14)	O10—C7—C6 <sup>ii</sup>	111.7 (4)
O11—La2—O16	134.37 (14)	C8—C7—C6 <sup>ii</sup>	111.0 (4)
O9—La2—O16	79.78 (13)	O10—C7—H7	108.1
O10—La2—O16	119.23 (13)	C8—C7—H7	108.1
H11A—O11W—H11B	109.5	C6 <sup>ii</sup> —C7—H7	108.1
C4—O5—La1	134.7 (4)	O11 <sup>vi</sup> —C8—O12	123.3 (5)
C4 <sup>i</sup> —O6—La1	120.3 (4)	O11 <sup>vi</sup> —C8—C7	119.1 (5)
C3—O4—La1	117.5 (3)	O12—C8—C7	117.7 (5)
C3—O4—H4	104 (2)	O1—C1—O2	125.2 (6)
La1—O4—H4	124 (2)	O1—C1—C2	119.1 (5)

Annexes

C9—O13—La1	134.6 (4)	O2—C1—C2	115.6 (5)
C5—O8—La1	135.4 (4)	La1—O2W—H21W	111.6
C5—O7—La2	128.9 (4)	La1—O2W—H22W	109.5
La2—O3W—H32W	109.8	H21W—O2W—H22W	109.5

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)	Atome1—atome2— atome3—atome4	Angle de torsion(°)
La1—O5—C4—O6 <sup>iii</sup>	1.9 (10)	O15—C10—C11—C12	57.3 (6)
La1—O5—C4—C3 <sup>iii</sup>	-176.9 (4)	C9 <sup>v</sup> —C10—C11—C12	-178.2 (5)
La1—O4—C3—C2 <sup>iii</sup>	140.3 (3)	La2—O9—C6—C7 <sup>vi</sup>	114.7 (4)
La1—O4—C3—C4 <sup>i</sup>	16.9 (6)	La2—O9—C6—C5	-5.0 (5)
La1—O3—C2—C3 <sup>i</sup>	115.6 (5)	O7—C5—C6—O9	-1.4 (7)
La1—O3—C2—C1	-4.4 (7)	O8—C5—C6—O9	176.8 (4)
La1—O13—C9—O14	20.7 (12)	O7—C5—C6—C7 <sup>vi</sup>	-123.3 (6)
La1—O13—C9—C10 <sup>iv</sup>	-161.5 (4)	O8—C5—C6—C7 <sup>vi</sup>	54.9 (6)
La2—O7—C5—O8	-169.8 (4)	La2—O10—C7—C8	18.5 (5)
La2—O7—C5—C6	8.2 (7)	La2—O10—C7—C6 <sup>ii</sup>	142.0 (4)
La1—O8—C5—O7	25.3 (9)	La2—O12—C8—O11 <sup>vi</sup>	145.4 (5)
La1—O8—C5—C6	-152.7 (4)	La2—O12—C8—C7	-34.1 (6)
La2—O18—C12—O17	167.7 (5)	O10—C7—C8—O11 <sup>vi</sup>	-171.2 (5)
La2—O18—C12—C11	-14.6 (8)	C6 <sup>ii</sup> —C7—C8—O11 <sup>vi</sup>	64.9 (7)
La2—O16—C11—C12	-7.2 (6)	O10—C7—C8—O12	8.4 (7)
La2—O16—C11—C10	113.3 (4)	C6 <sup>ii</sup> —C7—C8—O12	-115.6 (5)
O17—C12—C11—O16	-169.0 (5)	La1—O1—C1—O2	179.2 (5)
O18—C12—C11—O16	13.1 (8)	La1—O1—C1—C2	-1.7 (9)
O17—C12—C11—C10	68.2 (7)	O3—C2—C1—O1	3.6 (8)
O18—C12—C11—C10	-109.7 (6)	C3 <sup>i</sup> —C2—C1—O1	-118.2 (7)
O15—C10—C11—O16	-63.9 (6)	O3—C2—C1—O2	-177.3 (6)
C9 <sup>v</sup> —C10—C11—O16	60.6 (6)	C3 <sup>i</sup> —C2—C1—O2	61.0 (7)

(i)  $x+1/2, -y+5/2, -z$ ; (ii)  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; (iii)  $x-1/2, -y+5/2, -z$ ; (iv)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (v)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (vi)  $x-1/2, -y+3/2, -z$ .

## Annexe E

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Ce1	-0.33399 (3)	0.39465 (2)	0.96898 (2)	0.01429 (6)
Ce2	-0.40021 (3)	0.74060 (2)	1.13488 (2)	0.01394 (6)
O14	-0.3344 (4)	0.5940 (2)	1.0950 (2)	0.0202 (6)
O3	-0.6337 (4)	0.3797 (2)	0.93266 (19)	0.0196 (6)
O7	-0.7765 (5)	0.4187 (3)	1.0576 (2)	0.0309 (9)
O2	-0.5895 (5)	0.2862 (3)	0.75130 (19)	0.0286 (8)
O18	-0.2866 (5)	0.7452 (2)	1.00130 (19)	0.0217 (6)
O1	-0.4061 (5)	0.3272 (2)	0.83975 (19)	0.0211 (6)
O17	-0.6739 (5)	0.6697 (3)	1.0869 (2)	0.0229 (7)
O2W	-0.1865 (12)	0.4995 (3)	0.8755 (3)	0.062 (2)
H22W	-0.1967	0.5527	0.8914	0.093*
O8	-0.5038 (5)	0.4027 (3)	1.0870 (2)	0.0221 (7)
O1W	-0.4864 (8)	0.5371 (3)	0.9662 (3)	0.0447 (13)
H11W	-0.4306	0.5725	0.9393	0.067*
H12W	-0.4952	0.5559	1.0115	0.067*
O5	0.0619 (5)	0.2544 (2)	1.00611 (19)	0.0201 (6)
O4	0.2996 (4)	0.1948 (2)	0.91690 (19)	0.0166 (6)
O13	-0.1691 (5)	0.4914 (2)	1.0483 (2)	0.0215 (6)
O9	-0.5451 (5)	0.4644 (3)	1.2263 (2)	0.0276 (8)
H9	-0.4640	0.4406	1.2067	0.041*
O15	-0.0881 (4)	0.6947 (2)	1.12986 (18)	0.0162 (5)
O12	-0.2290 (6)	0.8707 (2)	1.1389 (2)	0.0265 (7)
O11	-0.0534 (7)	0.9640 (3)	1.1932 (2)	0.0353 (10)
O10	-0.2997 (5)	0.7947 (2)	1.26899 (19)	0.0192 (6)
O16	-0.5297 (4)	0.8490 (2)	1.03715 (18)	0.0162 (5)
O4W	-0.4576 (6)	0.6381 (3)	1.2450 (2)	0.0285 (8)
H41W	-0.3784	0.6417	1.2775	0.043*
H42W	-0.4628	0.5872	1.2280	0.043*
O3W	-0.6540 (5)	0.8099 (3)	1.1926 (2)	0.0261 (7)
H31W	-0.6231	0.8478	1.2243	0.039*
H32W	-0.7125	0.7723	1.2155	0.039*
O6	-0.0638 (5)	0.3298 (3)	0.9142 (2)	0.0243 (7)
C2	-0.6996 (5)	0.3414 (3)	0.8669 (2)	0.0151 (6)
H2	-0.7720	0.3824	0.8403	0.018*
C3	0.1974 (5)	0.2604 (3)	0.8852 (2)	0.0149 (6)
H3A	0.1487	0.2390	0.8375	0.018*
C1	-0.5530 (6)	0.3170 (3)	0.8150 (2)	0.0165 (7)
C5	-0.6545 (6)	0.4193 (3)	1.1024 (2)	0.0174 (7)
C6	-0.6939 (6)	0.4437 (3)	1.1849 (2)	0.0163 (7)
H6	-0.7653	0.4947	1.1838	0.020*

## Annexes

<b>C7</b>	-0.2071 (6)	0.8730 (3)	1.2749 (2)	0.0159 (7)
<b>H7</b>	-0.1034	0.8622	1.3037	0.019*
<b>C9</b>	-0.1934 (5)	0.5620 (3)	1.0795 (2)	0.0135 (6)
<b>C10</b>	-0.0368 (5)	0.6145 (3)	1.0995 (2)	0.0132 (6)
<b>H10A</b>	0.0292	0.5838	1.1380	0.016*
<b>C11</b>	-0.4300 (5)	0.8754 (3)	0.9734 (2)	0.0140 (6)
<b>H11</b>	-0.3809	0.9312	0.9856	0.017*
<b>C8</b>	-0.1596 (7)	0.9049 (3)	1.1959 (3)	0.0212 (8)
<b>C12</b>	-0.7852 (5)	0.6875 (3)	1.0395 (2)	0.0149 (7)
<b>C4</b>	0.0530 (6)	0.2836 (3)	0.9390 (3)	0.0164 (7)
<b>O11W</b>	-0.2879 (7)	0.5672 (4)	0.7098 (3)	0.0452 (12)
<b>H3</b>	-0.7131	0.3945	0.9628	0.068*
<b>H10</b>	-0.2584	0.7621	1.3044	0.068*
<b>H16</b>	-0.6327	0.8610	1.0285	0.068*
<b>H15</b>	-0.0157	0.7081	1.1644	0.068*
<b>H11A</b>	-0.3415	0.5710	0.6679	0.068*
<b>H11B</b>	-0.3570	0.5586	0.7460	0.068*
<b>H4</b>	0.395 (9)	0.183 (9)	0.937 (8)	0.10 (5)*
<b>H21W</b>	-0.087 (10)	0.480 (8)	0.887 (10)	0.13 (7)*

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes**

<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Ce1</b>	0.01597 (9)	0.01411 (9)	0.01279 (9)	-0.00033 (7)	0.00089 (8)	-0.00093 (7)
<b>Ce2</b>	0.01284 (9)	0.01755 (10)	0.01143 (9)	0.00193 (7)	-0.00021 (7)	-0.00077 (7)
<b>O14</b>	0.0112 (11)	0.0218 (15)	0.0276 (15)	0.0004 (12)	-0.0008 (12)	-0.0041 (12)
<b>O3</b>	0.0172 (14)	0.0257 (16)	0.0158 (13)	-0.0017 (12)	0.0017 (10)	-0.0066 (12)
<b>O7</b>	0.0213 (16)	0.056 (3)	0.0158 (15)	0.0070 (18)	0.0005 (13)	-0.0044 (16)
<b>O2</b>	0.0230 (17)	0.051 (2)	0.0121 (13)	-0.0062 (17)	0.0015 (12)	-0.0072 (14)
<b>O18</b>	0.0224 (15)	0.0258 (16)	0.0168 (13)	0.0104 (13)	0.0023 (11)	0.0034 (12)
<b>O1</b>	0.0161 (13)	0.0310 (17)	0.0162 (13)	0.0008 (13)	0.0004 (12)	-0.0040 (12)
<b>O17</b>	0.0141 (13)	0.0294 (17)	0.0251 (16)	-0.0050 (13)	-0.0088 (13)	0.0021 (13)
<b>O2W</b>	0.118 (7)	0.026 (2)	0.042 (3)	-0.002 (3)	0.035 (4)	0.007 (2)
<b>O8</b>	0.0170 (14)	0.0304 (18)	0.0188 (14)	0.0049 (13)	0.0048 (11)	-0.0003 (13)
<b>O1W</b>	0.073 (4)	0.0246 (19)	0.037 (2)	0.014 (2)	-0.033 (3)	-0.0040 (18)
<b>O5</b>	0.0218 (14)	0.0218 (15)	0.0165 (13)	0.0024 (13)	0.0059 (11)	0.0027 (12)
<b>O4</b>	0.0128 (12)	0.0171 (13)	0.0200 (14)	0.0012 (10)	0.0002 (10)	0.0012 (11)
<b>O13</b>	0.0185 (14)	0.0146 (13)	0.0313 (16)	-0.0008 (12)	-0.0019 (13)	-0.0040 (12)
<b>O9</b>	0.0234 (17)	0.035 (2)	0.0248 (17)	-0.0088 (16)	-0.0009 (14)	-0.0009 (15)
<b>O15</b>	0.0143 (12)	0.0185 (13)	0.0157 (12)	0.0009 (10)	-0.0042 (11)	-0.0041 (10)
<b>O12</b>	0.036 (2)	0.0286 (17)	0.0152 (14)	-0.0037 (15)	0.0022 (15)	-0.0021 (14)
<b>O11</b>	0.043 (3)	0.038 (2)	0.0250 (18)	-0.020 (2)	0.0067 (18)	0.0037 (16)
<b>O10</b>	0.0237 (16)	0.0168 (14)	0.0171 (13)	-0.0042 (12)	-0.0026 (12)	0.0029 (11)
<b>O16</b>	0.0122 (12)	0.0226 (14)	0.0138 (12)	0.0008 (10)	0.0035 (10)	0.0019 (11)
<b>O4W</b>	0.042 (2)	0.0246 (18)	0.0193 (15)	-0.0081 (16)	0.0001 (16)	-0.0024 (13)
<b>O3W</b>	0.0239 (17)	0.0305 (18)	0.0240 (16)	0.0024 (15)	0.0077 (14)	-0.0030 (14)

## Annexes

<b>O6</b>	0.0152 (14)	0.0315 (19)	0.0263 (17)	0.0072 (13)	0.0030 (12)	0.0064 (14)
<b>C2</b>	0.0143 (15)	0.0196 (17)	0.0116 (14)	0.0010 (12)	0.0006 (13)	0.0015 (14)
<b>C3</b>	0.0141 (15)	0.0180 (16)	0.0125 (14)	-0.0003 (13)	0.0002 (11)	0.0016 (13)
<b>C1</b>	0.0148 (16)	0.024 (2)	0.0105 (15)	-0.0022 (14)	0.0031 (12)	0.0015 (14)
<b>C5</b>	0.0170 (16)	0.0207 (18)	0.0145 (15)	0.0042 (15)	0.0031 (14)	0.0013 (14)
<b>C6</b>	0.0165 (17)	0.0187 (17)	0.0138 (16)	0.0019 (14)	-0.0010 (13)	0.0024 (13)
<b>C7</b>	0.0201 (18)	0.0159 (16)	0.0116 (15)	-0.0036 (14)	0.0010 (13)	-0.0005 (13)
<b>C9</b>	0.0123 (15)	0.0140 (15)	0.0141 (15)	0.0001 (12)	-0.0020 (12)	0.0024 (12)
<b>C10</b>	0.0113 (13)	0.0153 (17)	0.0131 (14)	-0.0003 (12)	-0.0009 (12)	0.0017 (13)
<b>C11</b>	0.0095 (13)	0.0159 (15)	0.0165 (15)	-0.0015 (12)	0.0010 (12)	0.0011 (13)
<b>C8</b>	0.027 (2)	0.022 (2)	0.0147 (16)	-0.0004 (17)	0.0060 (16)	0.0025 (15)
<b>C12</b>	0.0110 (14)	0.0189 (17)	0.0149 (16)	0.0002 (13)	0.0012 (12)	-0.0015 (13)
<b>C4</b>	0.0128 (15)	0.0181 (17)	0.0182 (17)	-0.0007 (13)	0.0022 (13)	0.0008 (14)
<b>O11W</b>	0.031 (2)	0.064 (3)	0.041 (3)	0.005 (2)	0.000 (2)	-0.006 (2)

**Tableau 3 : Distances interatomique (Å).**

<b>Atome1–Atome2</b>	<b>Distance(Å)</b>	<b>Atome1–Atome2</b>	<b>Distance(Å)</b>
<b>Ce1—O13</b>	2.437 (4)	<b>O9—C6</b>	1.424 (6)
<b>Ce1—O8</b>	2.472 (3)	<b>O9—H9</b>	0.8200
<b>Ce1—O3</b>	2.473 (3)	<b>O15—C10</b>	1.424 (5)
<b>Ce1—O5<sup>i</sup></b>	2.516 (4)	<b>O15—H15</b>	0.8610
<b>Ce1—O1W</b>	2.539 (5)	<b>O12—C8</b>	1.260 (6)
<b>Ce1—O6</b>	2.559 (4)	<b>O11—C8</b>	1.253 (6)
<b>Ce1—O1</b>	2.564 (3)	<b>O10—C7</b>	1.435 (6)
<b>Ce1—O2W</b>	2.599 (5)	<b>O10—H10</b>	0.8682
<b>Ce1—O4<sup>i</sup></b>	2.662 (3)	<b>O16—C11</b>	1.430 (5)
<b>Ce2—O12</b>	2.451 (4)	<b>O16—H16</b>	0.8525
<b>Ce2—O14</b>	2.457 (3)	<b>O4W—H41W</b>	0.8505
<b>Ce2—O3W</b>	2.501 (4)	<b>O4W—H42W</b>	0.8508
<b>Ce2—O18</b>	2.510 (3)	<b>O3W—H31W</b>	0.8499
<b>Ce2—O4W</b>	2.552 (4)	<b>O3W—H32W</b>	0.8500
<b>Ce2—O17</b>	2.580 (4)	<b>O6—C4</b>	1.254 (6)
<b>Ce2—O15</b>	2.580 (3)	<b>C2—C1</b>	1.525 (6)
<b>Ce2—O16</b>	2.622 (3)	<b>C2—C3<sup>iv</sup></b>	1.543 (6)
<b>Ce2—O10</b>	2.623 (3)	<b>C2—H2</b>	0.9800
<b>O14—C9</b>	1.256 (5)	<b>C3—C4</b>	1.528 (6)
<b>O3—C2</b>	1.402 (5)	<b>C3—C2<sup>v</sup></b>	1.543 (6)
<b>O3—H3</b>	0.8538	<b>C3—H3A</b>	0.9800
<b>O7—C5</b>	1.247 (6)	<b>C5—C6</b>	1.528 (6)
<b>O2—C1</b>	1.250 (5)	<b>C6—C7<sup>vi</sup></b>	1.530 (6)
<b>O18—C12<sup>ii</sup></b>	1.274 (6)	<b>C6—H6</b>	0.9800
<b>O1—C1</b>	1.254 (6)	<b>C7—C8</b>	1.518 (6)
<b>O17—C12</b>	1.245 (5)	<b>C7—C6<sup>vii</sup></b>	1.530 (6)
<b>O2W—H22W</b>	0.8819	<b>C7—H7</b>	0.9800
<b>O2W—H21W</b>	0.87 (3)	<b>C9—C10</b>	1.531 (6)

## Annexes

O8—C5	1.253 (6)	C10—C11 <sup>ii</sup>	1.541 (6)
O1W—H11W	0.8514	C10—H10A	0.9800
O1W—H12W	0.8512	C11—C12 <sup>ii</sup>	1.531 (6)
O5—C4	1.265 (5)	C11—C10v <sup>iii</sup>	1.541 (6)
O5—Ce1 <sup>iii</sup>	2.516 (4)	C11—H11	0.9800
O4—C3	1.422 (5)	C12—O18v <sup>iii</sup>	1.274 (6)
O4—Ce1 <sup>iii</sup>	2.662 (3)	C12—C11v <sup>iii</sup>	1.531 (6)
O4—H4	0.85 (3)	O11W—H11A	0.8502
O13—C9	1.249 (5)	O11W—H11B	0.8497

Tableau 4 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O13—Ce1—O8	77.52 (13)	C5—O8—Ce1	135.3 (3)
O13—Ce1—O3	136.21 (12)	Ce1—O1W—H11W	109.7
O8—Ce1—O3	72.29 (12)	Ce1—O1W—H12W	109.1
O13—Ce1—O5 <sup>i</sup>	130.90 (11)	H11W—O1W—H12W	109.4
O8—Ce1—O5 <sup>i</sup>	73.93 (13)	C4—O5—Ce1 <sup>iii</sup>	121.0 (3)
O3—Ce1—O5 <sup>i</sup>	68.96 (12)	C3—O4—Ce1 <sup>iii</sup>	116.6 (2)
O13—Ce1—O1W	73.75 (14)	C3—O4—H4	145 (10)
O8—Ce1—O1W	73.25 (17)	Ce1 <sup>iii</sup> —O4—H4	86 (10)
O3—Ce1—O1W	67.67 (15)	C9—O13—Ce1	135.9 (3)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O1W	131.54 (17)	C6—O9—H9	109.5
O13—Ce1—O6	90.63 (13)	C10—O15—Ce2	122.2 (2)
O8—Ce1—O6	142.28 (12)	C10—O15—H15	106.6
O3—Ce1—O6	132.18 (12)	Ce2—O15—H15	123.3
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O6	88.39 (13)	C8—O12—Ce2	128.2 (3)
O1W—Ce1—O6	137.78 (18)	C7—O10—Ce2	119.8 (2)
O13—Ce1—O1	151.62 (13)	C7—O10—H10	105.0
O8—Ce1—O1	129.68 (13)	Ce2—O10—H10	124.4
O3—Ce1—O1	61.24 (11)	C11—O16—Ce2	118.8 (2)
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O1	72.38 (11)	C11—O16—H16	109.1
O1W—Ce1—O1	103.81 (13)	Ce2—O16—H16	129.4
O6—Ce1—O1	72.07 (13)	Ce2—O4W—H41W	109.4
O13—Ce1—O2W	74.00 (19)	Ce2—O4W—H42W	109.5
O8—Ce1—O2W	137.80 (16)	H41W—O4W—H42W	109.4
O3—Ce1—O2W	109.3 (2)	Ce2—O3W—H31W	109.6
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O2W	147.60 (14)	Ce2—O3W—H32W	109.3
O1W—Ce1—O2W	69.3 (2)	H31W—O3W—H32W	109.5
O6—Ce1—O2W	68.7 (2)	C4—O6—Ce1	135.9 (3)
O1—Ce1—O2W	78.71 (17)	O3—C2—C1	108.3 (3)
O13—Ce1—O4 <sup>i</sup>	71.67 (11)	O3—C2—C3 <sup>iv</sup>	112.3 (3)
O8—Ce1—O4 <sup>i</sup>	67.38 (11)	C1—C2—C3 <sup>iv</sup>	108.8 (4)
O3—Ce1—O4 <sup>i</sup>	121.76 (11)	O3—C2—H2	109.2
O5 <sup>i</sup> —Ce1—O4 <sup>i</sup>	60.76 (10)	C1—C2—H2	109.2
O1W—Ce1—O4 <sup>i</sup>	131.85 (13)	C3 <sup>iv</sup> —C2—H2	109.2

## Annexes

O6—Ce1—O4 <sup>i</sup>	74.90 (11)	O4—C3—C4	111.0 (3)
O1—Ce1—O4 <sup>i</sup>	122.37 (11)	O4—C3—C2 <sup>v</sup>	112.0 (3)
O2W—Ce1—O4 <sup>i</sup>	128.8 (2)	C4—C3—C2 <sup>v</sup>	109.3 (4)
O12—Ce2—O14	131.92 (13)	O4—C3—H3A	108.2
O12—Ce2—O3W	94.22 (14)	C4—C3—H3A	108.2
O14—Ce2—O3W	133.77 (13)	C2 <sup>v</sup> —C3—H3A	108.2
O12—Ce2—O18	78.70 (13)	O2—C1—O1	125.0 (4)
O14—Ce2—O18	71.64 (12)	O2—C1—C2	116.9 (4)
O3W—Ce2—O18	130.83 (12)	O1—C1—C2	118.1 (4)
O12—Ce2—O4W	126.92 (13)	O7—C5—O8	127.1 (4)
O14—Ce2—O4W	70.40 (13)	O7—C5—C6	116.0 (4)
O3W—Ce2—O4W	79.85 (14)	O8—C5—C6	116.8 (4)
O18—Ce2—O4W	141.96 (13)	O9—C6—C5	111.7 (4)
O12—Ce2—O17	146.53 (13)	O9—C6—C7 <sup>vi</sup>	110.9 (4)
O14—Ce2—O17	71.56 (12)	C5—C6—C7 <sup>vi</sup>	111.1 (4)
O3W—Ce2—O17	68.94 (14)	O9—C6—H6	107.7
O18—Ce2—O17	90.63 (13)	C5—C6—H6	107.7
O4W—Ce2—O17	79.92 (13)	C7 <sup>vi</sup> —C6—H6	107.7
O12—Ce2—O15	72.60 (13)	O10—C7—C8	110.1 (3)
O14—Ce2—O15	61.69 (11)	O10—C7—C6 <sup>vii</sup>	112.9 (4)
O3W—Ce2—O15	155.17 (12)	C8—C7—C6 <sup>vii</sup>	108.0 (4)
O18—Ce2—O15	68.38 (11)	O10—C7—H7	108.6
O4W—Ce2—O15	91.23 (13)	C8—C7—H7	108.6
O17—Ce2—O15	132.59 (12)	C6 <sup>vii</sup> —C7—H7	108.6
O12—Ce2—O16	72.37 (12)	O13—C9—O14	125.9 (4)
O14—Ce2—O16	120.20 (11)	O13—C9—C10	116.8 (4)
O3W—Ce2—O16	70.57 (12)	O14—C9—C10	117.3 (4)
O18—Ce2—O16	60.85 (10)	O15—C10—C9	109.1 (3)
O4W—Ce2—O16	146.30 (13)	O15—C10—C11 <sup>ii</sup>	112.1 (3)
O17—Ce2—O16	74.72 (11)	C9—C10—C11 <sup>ii</sup>	108.1 (3)
O15—Ce2—O16	122.31 (10)	O15—C10—H10A	109.2
O12—Ce2—O10	62.40 (11)	C9—C10—H10A	109.2
O14—Ce2—O10	119.50 (12)	C11 <sup>ii</sup> —C10—H10A	109.2
O3W—Ce2—O10	75.07 (13)	O16—C11—C12 <sup>ii</sup>	110.1 (3)
O18—Ce2—O10	135.84 (13)	O16—C11—C10 <sup>viii</sup>	111.9 (3)
O4W—Ce2—O10	65.17 (12)	C12 <sup>ii</sup> —C11—C10 <sup>viii</sup>	110.9 (3)
O17—Ce2—O10	133.39 (12)	O16—C11—H11	107.9
O15—Ce2—O10	80.14 (11)	C12 <sup>ii</sup> —C11—H11	107.9
O16—Ce2—O10	119.68 (11)	C10 <sup>viii</sup> —C11—H11	107.9
C9—O14—Ce2	128.6 (3)	O11—C8—O12	125.3 (4)
C2—O3—Ce1	127.7 (3)	O11—C8—C7	116.4 (4)
C2—O3—H3	110.4	O12—C8—C7	118.3 (4)
Ce1—O3—H3	121.7	O17—C12—O18 <sup>viii</sup>	124.5 (4)
C12 <sup>ii</sup> —O18—Ce2	123.4 (3)	O17—C12—C11 <sup>viii</sup>	119.1 (4)
C1—O1—Ce1	124.5 (3)	O18 <sup>viii</sup> —C12—C11 <sup>viii</sup>	116.4 (4)

Annexes

C12—O17—Ce2	135.9 (3)	O6—C4—O5	124.9 (4)
Ce1—O2W—H22W	110.9	O6—C4—C3	118.6 (4)
Ce1—O2W—H21W	93 (10)	O5—C4—C3	116.5 (4)
H22W—O2W—H21W	109.7	H11A—O11W—H11B	109.5

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)	Atome1-atome2-atome3-atome4	Angle de torsion(°)
Ce1—O3—C2—C1	-5.8 (5)	Ce2—O15—C10—C11 <sup>ii</sup>	114.6 (3)
Ce1—O3—C2—C3 <sup>iv</sup>	114.3 (3)	O13—C9—C10—O15	176.3 (4)
Ce1 <sup>iii</sup> —O4—C3—C4	17.3 (4)	O14—C9—C10—O15	-2.9 (5)
Ce1 <sup>iii</sup> —O4—C3—C2 <sup>v</sup>	139.7 (3)	O13—C9—C10—C11 <sup>ii</sup>	54.1 (5)
Ce1—O1—C1—O2	178.1 (4)	O14—C9—C10—C11 <sup>ii</sup>	-125.1 (4)
Ce1—O1—C1—C2	-3.8 (6)	Ce2—O16—C11—C12 <sup>ii</sup>	18.5 (4)
O3—C2—C1—O2	-176.0 (4)	Ce2—O16—C11—C10 <sup>viii</sup>	142.3 (3)
C3 <sup>iv</sup> —C2—C1—O2	61.7 (5)	Ce2—O12—C8—O11	168.8 (4)
O3—C2—C1—O1	5.7 (6)	Ce2—O12—C8—C7	-11.4 (7)
C3 <sup>iv</sup> —C2—C1—O1	-116.6 (4)	O10—C7—C8—O11	-167.6 (5)
Ce1—O8—C5—O7	17.8 (9)	C6 <sup>vii</sup> —C7—C8—O11	68.7 (6)
Ce1—O8—C5—C6	-161.6 (3)	O10—C7—C8—O12	12.5 (6)
O7—C5—C6—O9	-164.6 (4)	C6 <sup>vii</sup> —C7—C8—O12	-111.2 (5)
O8—C5—C6—O9	14.9 (6)	Ce2—O17—C12—O18 <sup>viii</sup>	0.0 (7)
O7—C5—C6—C7 <sup>vi</sup>	71.1 (5)	Ce2—O17—C12—C11 <sup>viii</sup>	178.6 (3)
O8—C5—C6—C7 <sup>vi</sup>	-109.4 (5)	Ce1—O6—C4—O5	0.8 (8)
Ce2—O10—C7—C8	-8.9 (5)	Ce1—O6—C4—C3	-178.8 (3)
Ce2—O10—C7—C6 <sup>vii</sup>	111.9 (3)	Ce1 <sup>iii</sup> —O5—C4—O6	140.7 (4)
Ce1—O13—C9—O14	21.0 (7)	Ce1 <sup>iii</sup> —O5—C4—C3	-39.6 (5)
Ce1—O13—C9—C10	-158.1 (3)	O4—C3—C4—O6	-168.3 (4)
Ce2—O14—C9—O13	-168.1 (3)	C2 <sup>v</sup> —C3—C4—O6	67.8 (5)
Ce2—O14—C9—C10	10.9 (6)	O4—C3—C4—O5	12.1 (6)
Ce2—O15—C10—C9	-5.1 (4)	C2 <sup>v</sup> —C3—C4—O5	-111.9 (4)

(i)  $x-1/2, -y+1/2, -z+2$ ; (ii)  $x+1/2, -y+3/2, -z+2$ ; (iii)  $x+1/2, -y+1/2, -z+2$ ; (iv)  $x-1, y, z$ ; (v)  $x+1, y, z$ ; (vi)  $-x-1, y-1/2, -z+5/2$ ; (vii)  $-x-1, y+1/2, -z+5/2$ ; (viii)  $x-1/2, -y+3/2, -z+2$ .



## Annexe F

Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.

Atome	x	y	z	U [ $\text{\AA}^2$ ]
Nd1	0.39342 (2)	0.75965 (2)	0.13414 (2)	0.01234 (2)
Nd2	0.34495 (2)	1.10560 (2)	-0.03108 (2)	0.01185 (2)
O1W	0.6436 (3)	0.68970 (18)	0.19220 (14)	0.0256 (4)
H11W	0.6126	0.6593	0.2289	0.038*
H12W	0.7060	0.7269	0.2118	0.038*
O1	0.2198 (3)	0.62980 (17)	0.13803 (14)	0.0241 (4)
O3	0.2942 (3)	0.70754 (14)	0.26722 (13)	0.0172 (3)
O4	0.4530 (3)	0.5384 (2)	0.27343 (16)	0.0311 (6)
H4	0.5335	0.5578	0.2956	0.047*
O5	0.4914 (2)	0.59759 (17)	0.41387 (13)	0.0203 (4)
O6	0.2146 (3)	0.5824 (2)	0.44113 (14)	0.0279 (5)
O7	0.3342 (2)	0.90569 (14)	0.09382 (14)	0.0192 (4)
O8	0.1720 (2)	1.00884 (13)	0.04345 (14)	0.0192 (4)
O13	0.4126 (2)	1.17215 (15)	-0.15950 (12)	0.0186 (4)
O14	0.5966 (3)	1.2138 (2)	-0.24868 (13)	0.0285 (5)
O15	0.6431 (2)	1.11911 (14)	-0.06742 (11)	0.0175 (3)
O16	0.7105 (2)	1.30628 (13)	-0.08213 (12)	0.0149 (3)
O17	0.9469 (2)	1.24565 (15)	0.00708 (11)	0.0182 (3)
O18	0.0751 (2)	1.16946 (16)	-0.08405 (14)	0.0217 (4)
O3W	0.4981 (4)	0.96412 (18)	-0.03001 (18)	0.0331 (6)
H31W	0.4417	0.9258	-0.0548	0.050*
H32W	0.5020	0.9436	0.0156	0.050*
O9	0.0842 (2)	0.80692 (13)	0.13008 (12)	0.0157 (3)
C7	0.4250 (2)	0.62372 (15)	-0.02550 (14)	0.0119 (3)
H7	0.3754	0.5690	-0.0137	0.014*
O12	0.1686 (3)	0.67064 (16)	-0.08743 (14)	0.0209 (4)
O11	0.2817 (3)	0.75555 (16)	0.00204 (12)	0.0206 (4)
O10	0.5231 (2)	0.65022 (14)	0.03875 (12)	0.0148 (3)
O11W	-0.2172 (4)	0.5687 (3)	0.2952 (3)	0.0463 (9)
H11A	-0.1973	0.5867	0.3391	0.069*
H11B	-0.1585	0.5244	0.2913	0.069*
C1	0.1501 (3)	0.59607 (18)	0.19562 (14)	0.0185 (4)
C2	0.2016 (3)	0.62876 (17)	0.27424 (15)	0.0148 (4)
H2	0.1007	0.6396	0.3034	0.018*
C3	0.3038 (3)	0.55773(19)	0.31434 (15)	0.0171 (4)
H3A	0.2348	0.5069	0.3144	0.020*
C4	0.3386 (3)	0.58103 (18)	0.39726 (14)	0.0162 (4)
O2	0.0433 (4)	0.5364 (2)	0.19416 (16)	0.0342 (6)
C5	0.1933 (3)	0.93874 (16)	0.07697 (15)	0.0131 (3)
O4W	0.2117 (4)	1.0034 (2)	-0.1272 (2)	0.0394 (7)
H41W	0.1391	0.9731	-0.1053	0.059*
H42W	0.2846	0.9685	-0.1422	0.059*

## Annexes

<b>C9</b>	0.5609 (3)	1.18276 (19)	-0.18477 (14)	0.0156 (4)
<b>C10</b>	0.7100 (3)	1.15836 (16)	-0.13309 (15)	0.0135 (3)
<b>H10A</b>	0.7815	1.1181	-0.1594	0.016*
<b>C11</b>	0.8133 (3)	1.23969 (17)	-0.11402 (13)	0.0131 (3)
<b>H11</b>	0.8624	1.2609	-0.1605	0.016*
<b>C12</b>	0.9577 (3)	1.21646 (17)	-0.05943 (15)	0.0142 (4)
<b>C6</b>	0.0341 (3)	0.88711 (17)	0.09788 (14)	0.0128 (3)
<b>H6</b>	-0.0297	0.9186	0.1352	0.015*
<b>C8</b>	0.2797 (3)	0.68807 (17)	-0.03892 (14)	0.0135 (4)
<b>O2W</b>	0.4513 (4)	0.86352 (18)	0.24303 (15)	0.0272 (5)
<b>H21W</b>	0.3758	0.8585	0.2768	0.041*
<b>H22W</b>	0.4406	0.9145	0.2275	0.041*
<b>H3</b>	0.237 (6)	0.740 (3)	0.294 (3)	0.041*
<b>H15</b>	0.712 (5)	1.114 (4)	-0.031 (2)	0.041*
<b>H16</b>	0.625 (5)	1.287 (4)	-0.061 (3)	0.041*
<b>H9</b>	0.033 (7)	0.804 (4)	0.1713 (18)	0.041*
<b>H10</b>	0.609 (5)	0.669 (4)	0.017 (3)	0.041*

**Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes**

<b>Atome</b>	<b>U<sub>11</sub></b>	<b>U<sub>22</sub></b>	<b>U<sub>33</sub></b>	<b>U<sub>12</sub></b>	<b>U<sub>13</sub></b>	<b>U<sub>23</sub></b>
<b>Nd1</b>	0.01114 (4)	0.01500 (5)	0.01087 (4)	0.00100 (4)	0.00019 (4)	0.00059 (4)
<b>Nd2</b>	0.01163 (4)	0.01241 (4)	0.01152 (4)	-0.00028 (4)	-0.00072 (4)	0.00095 (4)
<b>O1W</b>	0.0246 (9)	0.0303 (12)	0.0219 (9)	0.0040 (9)	-0.0057 (8)	0.0029 (8)
<b>O1</b>	0.0326 (10)	0.0265 (11)	0.0131 (8)	-0.0067 (8)	-0.0009 (8)	0.0011 (8)
<b>O3</b>	0.0206 (8)	0.0143 (8)	0.0167 (8)	-0.0026 (6)	0.0022 (7)	-0.0023 (6)
<b>O4</b>	0.0315 (11)	0.0399 (16)	0.0220 (11)	0.0156 (11)	0.0052 (9)	0.0014 (10)
<b>O5</b>	0.0158 (7)	0.0273 (11)	0.0177 (8)	-0.0049 (7)	-0.0039 (6)	0.0000 (8)
<b>O6</b>	0.0184 (8)	0.0491 (17)	0.0162 (9)	-0.0047 (9)	0.0003 (7)	-0.0034 (9)
<b>O7</b>	0.0111 (6)	0.0189 (9)	0.0277 (9)	0.0005 (6)	-0.0002 (7)	0.0057 (7)
<b>O8</b>	0.0159 (7)	0.0137 (8)	0.0281 (10)	-0.0008 (6)	0.0013 (7)	0.0055 (7)
<b>O13</b>	0.0120 (7)	0.0285 (10)	0.0152 (7)	-0.0006 (7)	-0.0010 (6)	0.0038 (7)
<b>O14</b>	0.0204 (8)	0.0540 (17)	0.0111 (7)	-0.0087 (10)	-0.0028 (7)	0.0070 (8)
<b>O15</b>	0.0140 (6)	0.0234 (10)	0.0152 (7)	-0.0020 (6)	-0.0013 (6)	0.0059 (6)
<b>O16</b>	0.0114 (6)	0.0139 (8)	0.0194 (8)	0.0019 (5)	0.0020 (6)	-0.0002 (6)
<b>O17</b>	0.0199 (7)	0.0193 (9)	0.0153 (7)	0.0037 (7)	-0.0053 (6)	-0.0034 (7)
<b>O18</b>	0.0147 (7)	0.0270 (11)	0.0233 (10)	0.0080 (7)	-0.0029 (7)	-0.0060 (8)
<b>O3W</b>	0.0493 (14)	0.0237 (11)	0.0263 (11)	0.0130 (10)	0.0186 (12)	0.0050 (10)
<b>O9</b>	0.0145 (6)	0.0178 (8)	0.0148 (7)	-0.0006 (6)	0.0048 (6)	0.0047 (6)
<b>C7</b>	0.0094 (7)	0.0129 (8)	0.0132 (8)	0.0000 (6)	-0.0011 (6)	0.0008 (6)
<b>O12</b>	0.0140 (7)	0.0251 (10)	0.0237 (9)	0.0020 (7)	-0.0075 (7)	-0.0015 (8)
<b>O11</b>	0.0219 (8)	0.0234 (10)	0.0164 (8)	0.0097 (8)	-0.0028 (6)	-0.0040 (7)
<b>O10</b>	0.0116 (6)	0.0187 (8)	0.0141 (7)	-0.0002 (6)	-0.0020 (6)	-0.0010 (6)
<b>O11W</b>	0.0370 (14)	0.060 (3)	0.0421 (19)	-0.0079 (15)	0.0004 (14)	-0.0023 (18)
<b>C1</b>	0.0217 (9)	0.0201 (11)	0.0135 (8)	-0.0043 (9)	-0.0037 (9)	0.0008 (8)
<b>C2</b>	0.0156 (8)	0.0155 (10)	0.0133 (8)	-0.0031 (7)	0.0009 (7)	-0.0008 (7)

## Annexes

<b>C3</b>	0.0218 (10)	0.0169 (11)	0.0125 (8)	-0.0025 (8)	-0.0017 (8)	0.0000 (7)
<b>C4</b>	0.0163 (8)	0.0190 (10)	0.0133 (8)	-0.0029 (8)	-0.0026 (8)	0.0002 (7)
<b>O2</b>	0.0379 (12)	0.0428 (17)	0.0220 (11)	-0.0218 (12)	-0.0064 (10)	-0.0028 (11)
<b>C5</b>	0.0125 (7)	0.0117 (9)	0.0150 (8)	-0.0015 (6)	0.0012 (7)	-0.0005 (7)
<b>O4W</b>	0.0563 (17)	0.0293 (14)	0.0327 (16)	0.0034 (12)	-0.0127 (14)	-0.0111 (12)
<b>C9</b>	0.0143 (8)	0.0226 (12)	0.0099 (8)	-0.0011 (8)	-0.0020 (7)	-0.0007 (7)
<b>C10</b>	0.0116 (7)	0.0174 (10)	0.0116 (7)	0.0007 (6)	-0.0005 (7)	-0.0013 (7)
<b>C11</b>	0.0109 (7)	0.0161 (9)	0.0122 (7)	0.0014 (7)	-0.0003 (6)	-0.0001 (7)
<b>C12</b>	0.0115 (8)	0.0146 (9)	0.0165 (9)	-0.0006 (7)	-0.0026 (7)	-0.0019 (7)
<b>C6</b>	0.0113 (7)	0.0139 (9)	0.0131 (8)	-0.0005 (7)	0.0025 (6)	-0.0009 (7)
<b>C8</b>	0.0112 (7)	0.0165 (10)	0.0130 (9)	0.0011 (7)	0.0004 (7)	0.0004 (7)
<b>O2W</b>	0.0413 (12)	0.0213 (11)	0.0190 (9)	-0.0062 (9)	-0.0005 (9)	0.0000 (8)

Tableau 3 : Distances interatomique (Å).

Atome1-Atome2	Distance(Å)	Atome1-Atome2	Distance(Å)
<b>Nd1—O7</b>	2.476 (2)	<b>O17—C12</b>	1.279 (3)
<b>Nd1—O1</b>	2.492 (3)	<b>O17—Nd2<sup>v</sup></b>	2.538 (2)
<b>Nd1—O1W</b>	2.523 (2)	<b>O18—C12<sup>vi</sup></b>	1.282 (3)
<b>Nd1—O11</b>	2.527 (2)	<b>O3W—H31W</b>	0.8784
<b>Nd1—O2W</b>	2.594 (3)	<b>O3W—H32W</b>	0.8780
<b>Nd1—O9</b>	2.600 (2)	<b>O9—C6</b>	1.455 (3)
<b>Nd1—O12<sup>i</sup></b>	2.612 (2)	<b>O9—H9</b>	0.845 (14)
<b>Nd1—O3</b>	2.642 (2)	<b>C7—O10</b>	1.456 (3)
<b>Nd1—O10</b>	2.649 (2)	<b>C7—C8</b>	1.571 (3)
<b>Nd2—O8</b>	2.465 (2)	<b>C7—C6<sup>i</sup></b>	1.573 (3)
<b>Nd2—O5<sup>ii</sup></b>	2.477 (2)	<b>C7—H7</b>	0.9800
<b>Nd2—O15</b>	2.494 (2)	<b>O12—C8</b>	1.276 (3)
<b>Nd2—O17<sup>iii</sup></b>	2.538 (2)	<b>O12—Nd1<sup>vii</sup></b>	2.613 (2)
<b>Nd2—O3W</b>	2.563 (3)	<b>O11—C8</b>	1.298 (4)
<b>Nd2—O18</b>	2.576 (2)	<b>O10—H10</b>	0.848 (14)
<b>Nd2—O13</b>	2.585 (2)	<b>O11W—H11A</b>	0.8501
<b>Nd2—O4W</b>	2.595 (3)	<b>O11W—H11B</b>	0.8500
<b>Nd2—O16<sup>iii</sup></b>	2.688 (2)	<b>C1—O2</b>	1.280 (4)
<b>O1W—H11W</b>	0.8509	<b>C1—C2</b>	1.554 (4)
<b>O1W—H12W</b>	0.8508	<b>C2—C3</b>	1.569 (4)
<b>O1—C1</b>	1.289 (4)	<b>C2—H2</b>	0.9800
<b>O3—C2</b>	1.462 (3)	<b>C3—C4</b>	1.553 (4)
<b>O3—H3</b>	0.843 (13)	<b>C3—H3A</b>	0.9800
<b>O4—C3</b>	1.439 (4)	<b>C5—C6</b>	1.566 (3)
<b>O4—H4</b>	0.8200	<b>O4W—H41W</b>	0.8508
<b>O5—C4</b>	1.292 (3)	<b>O4W—H42W</b>	0.8508
<b>O5—Nd2<sup>iv</sup></b>	2.477 (2)	<b>C9—C10</b>	1.563 (3)
<b>O6—C4</b>	1.269 (4)	<b>C10—C11</b>	1.574 (4)
<b>O7—C5</b>	1.285 (3)	<b>C10—H10A</b>	0.9800
<b>O8—C5</b>	1.276 (3)	<b>C11—C12</b>	1.561 (3)

## Annexes

O13—C9	1.287 (3)	C11—H11	0.9800
O14—C9	1.277 (3)	C12—O18 <sup>viii</sup>	1.282 (3)
O15—C10	1.434 (3)	C6—C7 <sup>vii</sup>	1.573 (3)
O15—H15	0.857 (14)	C6—H6	0.9800
O16—C11	1.459 (3)	O2W—H21W	0.8605
O16—Nd2 <sup>v</sup>	2.688 (2)	O2W—H22W	0.8605
O16—H16	0.845 (13)		

Tableau 4 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2-Atome3	Angle(°)
O7—Nd1—O1	132.51 (8)	C5—O8—Nd2	136.23 (17)
O7—Nd1—O1W	133.33 (8)	C9—O13—Nd2	124.08 (17)
O1—Nd1—O1W	94.09 (9)	C10—O15—Nd2	127.69 (14)
O7—Nd1—O11	71.56 (8)	C10—O15—H15	115 (4)
O1—Nd1—O11	78.77 (8)	Nd2—O15—H15	114 (4)
O1W—Nd1—O11	131.06 (8)	C11—O16—Nd2 <sup>v</sup>	116.34 (13)
O7—Nd1—O2W	69.92 (9)	C11—O16—H16	113 (4)
O1—Nd1—O2W	127.32 (8)	Nd2 <sup>v</sup> —O16—H16	100 (4)
O1W—Nd1—O2W	80.12 (9)	C12—O17—Nd2 <sup>v</sup>	121.11 (17)
O11—Nd1—O2W	141.37 (9)	C12 <sup>vi</sup> —O18—Nd2	136.41 (19)
O7—Nd1—O9	62.41 (6)	Nd2—O3W—H31W	110.8
O1—Nd1—O9	72.75 (8)	Nd2—O3W—H32W	110.5
O1W—Nd1—O9	154.47 (8)	H31W—O3W—H32W	103.3
O11—Nd1—O9	68.95 (7)	C6—O9—Nd1	121.95 (13)
O2W—Nd1—O9	90.52 (8)	C6—O9—H9	105 (5)
O7—Nd1—O12 <sup>i</sup>	70.91 (7)	Nd1—O9—H9	115 (4)
O1—Nd1—O12 <sup>i</sup>	146.60 (8)	O10—C7—C8	109.6 (2)
O1W—Nd1—O12 <sup>i</sup>	69.01 (9)	O10—C7—C6 <sup>i</sup>	112.17 (17)
O11—Nd1—O12 <sup>i</sup>	90.80 (8)	C8—C7—C6 <sup>i</sup>	111.16 (19)
O2W—Nd1—O12 <sup>i</sup>	79.50 (8)	O10—C7—H7	107.9
O9—Nd1—O12 <sup>i</sup>	132.82 (7)	C8—C7—H7	107.9
O7—Nd1—O3	119.83 (7)	C6 <sup>i</sup> —C7—H7	107.9
O1—Nd1—O3	63.00 (7)	C8—O12—Nd1 <sup>vii</sup>	135.98 (19)
O1W—Nd1—O3	74.51 (8)	C8—O11—Nd1	123.52 (18)
O11—Nd1—O3	136.50 (7)	C7—O10—Nd1	118.92 (13)
O2W—Nd1—O3	65.06 (8)	C7—O10—H10	101 (5)
O9—Nd1—O3	79.99 (7)	Nd1—O10—H10	112 (4)
O12 <sup>i</sup> —Nd1—O3	132.59 (7)	H11A—O11W—H11B	104.5
O7—Nd1—O10	120.24 (8)	O2—C1—O1	125.7 (3)
O1—Nd1—O10	72.29 (8)	O2—C1—C2	116.4 (2)
O1W—Nd1—O10	70.20 (8)	O1—C1—C2	117.8 (2)
O11—Nd1—O10	61.46 (7)	O3—C2—C1	110.1 (2)
O2W—Nd1—O10	146.06 (8)	O3—C2—C3	112.8 (2)
O9—Nd1—O10	123.28 (6)	C1—C2—C3	108.2 (2)
O12 <sup>i</sup> —Nd1—O10	74.85 (7)	O3—C2—H2	108.5

## Annexes

O3—Nd1—O10	119.52 (7)	C1—C2—H2	108.5
O8—Nd2—O5 <sup>ii</sup>	79.11 (8)	C3—C2—H2	108.5
O8—Nd2—O15	137.51 (7)	O4—C3—C4	112.6 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O15	73.35 (7)	O4—C3—C2	111.0 (2)
O8—Nd2—O17 <sup>iii</sup>	132.22 (7)	C4—C3—C2	111.0 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O17 <sup>iii</sup>	74.52 (8)	O4—C3—H3A	107.3
O15—Nd2—O17 <sup>iii</sup>	69.70 (7)	C4—C3—H3A	107.3
O8—Nd2—O3W	73.77 (8)	C2—C3—H3A	107.3
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O3W	72.13 (10)	O6—C4—O5	127.1 (2)
O15—Nd2—O3W	67.36 (9)	O6—C4—C3	116.8 (2)
O17 <sup>iii</sup> —Nd2—O3W	131.28 (9)	O5—C4—C3	116.1 (2)
O8—Nd2—O18	88.18 (8)	O8—C5—O7	125.8 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O18	141.14 (8)	O8—C5—C6	117.3 (2)
O15—Nd2—O18	132.91 (8)	O7—C5—C6	116.8 (2)
O17 <sup>iii</sup> —Nd2—O18	88.16 (8)	Nd2—O4W—H41W	109.5
O3W—Nd2—O18	138.86 (10)	Nd2—O4W—H42W	109.4
O8—Nd2—O13	148.64 (7)	H41W—O4W—H42W	104.5
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O13	131.29 (7)	O14—C9—O13	125.0 (2)
O15—Nd2—O13	62.04 (6)	O14—C9—C10	116.9 (2)
O17 <sup>iii</sup> —Nd2—O13	72.61 (7)	O13—C9—C10	118.2 (2)
O3W—Nd2—O13	105.31 (8)	O15—C10—C9	107.66 (18)
O18—Nd2—O13	71.95 (7)	O15—C10—C11	112.2 (2)
O8—Nd2—O4W	74.56 (11)	C9—C10—C11	109.3 (2)
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O4W	138.31 (10)	O15—C10—H10A	109.2
O15—Nd2—O4W	106.20 (10)	C9—C10—H10A	109.2
O17 <sup>iii</sup> —Nd2—O4W	145.90 (10)	C11—C10—H10A	109.2
O3W—Nd2—O4W	69.81 (11)	O16—C11—C12	110.4 (2)
O18—Nd2—O4W	69.84 (9)	O16—C11—C10	112.37 (17)
O13—Nd2—O4W	75.86 (11)	C12—C11—C10	109.5 (2)
O8—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	71.99 (8)	O16—C11—H11	108.1
O5 <sup>ii</sup> —Nd2—O16 <sup>iii</sup>	66.68 (7)	C12—C11—H11	108.1
O15—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	122.57 (7)	C10—C11—H11	108.1
O17 <sup>iii</sup> —Nd2—O16 <sup>iii</sup>	61.18 (6)	O17—C12—O18 <sup>viii</sup>	125.4 (2)
O3W—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	130.13 (9)	O17—C12—C11	116.4 (2)
O18—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	74.47 (7)	O18 <sup>viii</sup> —C12—C11	118.1 (2)
O13—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	122.69 (8)	O9—C6—C5	109.04 (18)
O4W—Nd2—O16 <sup>iii</sup>	131.12 (9)	O9—C6—C7 <sup>vii</sup>	112.6 (2)
Nd1—O1W—H11W	109.4	C5—C6—C7 <sup>vii</sup>	108.5 (2)
Nd1—O1W—H12W	109.5	O9—C6—H6	108.9
H11W—O1W—H12W	104.5	C5—C6—H6	108.9
C1—O1—Nd1	127.6 (2)	C7 <sup>vii</sup> —C6—H6	108.9
C2—O3—Nd1	119.97 (15)	O12—C8—O11	124.8 (2)
C2—O3—H3	102 (4)	O12—C8—C7	118.9 (2)
Nd1—O3—H3	119 (5)	O11—C8—C7	116.3 (2)
C3—O4—H4	109.5	Nd1—O2W—H21W	109.9

Annexes

<b>C4—O5—Nd2<sup>iv</sup></b>	135.27 (19)	<b>Nd1—O2W—H22W</b>	109.8
<b>C5—O7—Nd1</b>	128.39 (17)	<b>H21W—O2W—H22W</b>	104.0

Tableau 5 : Angles de torsion(°).

Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)	Atome1–atome2– atome3–atome4	Angle de torsion(°)
<b>C8—C7—O10—Nd1</b>	18.0 (2)	<b>O13—C9—C10—O15</b>	6.0 (3)
<b>C6<sup>i</sup>—C7—O10—Nd1</b>	141.97 (16)	<b>O14—C9—C10—C11</b>	62.3 (3)
<b>Nd1—O1—C1—O2</b>	169.6 (3)	<b>O13—C9—C10—C11</b>	-116.1 (3)
<b>Nd1—O1—C1—C2</b>	-11.8 (4)	<b>Nd2<sup>v</sup>—O16—C11—C12</b>	17.3 (2)
<b>Nd1—O3—C2—C1</b>	-10.2 (3)	<b>Nd2<sup>v</sup>—O16—C11—C10</b>	139.95 (16)
<b>Nd1—O3—C2—C3</b>	110.8 (2)	<b>O15—C10—C11—O16</b>	-65.1 (3)
<b>O2—C1—C2—O3</b>	-167.7 (3)	<b>C9—C10—C11—O16</b>	54.3 (3)
<b>O1—C1—C2—O3</b>	13.6 (4)	<b>O15—C10—C11—C12</b>	58.1 (2)
<b>O2—C1—C2—C3</b>	68.6 (3)	<b>C9—C10—C11—C12</b>	177.41 (19)
<b>O1—C1—C2—C3</b>	-110.2 (3)	<b>Nd2<sup>v</sup>—O17—C12—O18<sup>viii</sup></b>	140.6 (2)
<b>O3—C2—C3—O4</b>	-60.4 (3)	<b>Nd2<sup>v</sup>—O17—C12—C11</b>	-40.3 (3)
<b>C1—C2—C3—O4</b>	61.8 (3)	<b>O16—C11—C12—O17</b>	12.4 (3)
<b>O3—C2—C3—C4</b>	65.7 (3)	<b>C10—C11—C12—O17</b>	-111.9 (3)
<b>C1—C2—C3—C4</b>	-172.1 (2)	<b>O16—C11—C12—O18<sup>viii</sup></b>	-168.4 (2)
<b>Nd2<sup>iv</sup>—O5—C4—O6</b>	18.1 (5)	<b>C10—C11—C12—O18<sup>viii</sup></b>	67.3 (3)
<b>Nd2<sup>iv</sup>—O5—C4—C3</b>	-162.5 (2)	<b>Nd1—O9—C6—C5</b>	-6.2 (3)
<b>O4—C3—C4—O6</b>	-166.2 (3)	<b>Nd1—O9—C6—C7<sup>vii</sup></b>	114.29 (17)
<b>C2—C3—C4—O6</b>	68.6 (3)	<b>O8—C5—C6—O9</b>	175.6 (2)
<b>O4—C3—C4—O5</b>	14.3 (4)	<b>O7—C5—C6—O9</b>	-3.0 (3)
<b>C2—C3—C4—O5</b>	-110.9 (3)	<b>O8—C5—C6—C7<sup>vii</sup></b>	52.6 (3)
<b>Nd2—O8—C5—O7</b>	16.0 (5)	<b>O7—C5—C6—C7<sup>vii</sup></b>	-126.0 (3)
<b>Nd2—O8—C5—C6</b>	-162.43 (19)	<b>Nd1<sup>vii</sup>—O12—C8—O11</b>	-2.4 (4)
<b>Nd1—O7—C5—O8</b>	-166.1 (2)	<b>Nd1<sup>vii</sup>—O12—C8—C7</b>	176.56 (17)
<b>Nd1—O7—C5—C6</b>	12.4 (4)	<b>Nd1—O11—C8—O12</b>	147.1 (2)
<b>Nd2—O13—C9—O14</b>	178.4 (2)	<b>Nd1—O11—C8—C7</b>	-31.9 (3)
<b>Nd2—O13—C9—C10</b>	-3.4 (4)	<b>O10—C7—C8—O12</b>	-172.1 (2)
<b>Nd2—O15—C10—C9</b>	-6.8 (3)	<b>C6<sup>i</sup>—C7—C8—O12</b>	63.4 (3)
<b>Nd2—O15—C10—C11</b>	113.41 (19)	<b>O10—C7—C8—O11</b>	7.0 (3)
<b>O14—C9—C10—O15</b>	-175.6 (3)	<b>C6<sup>i</sup>—C7—C8—O11</b>	-117.6 (2)

(i)  $x+1/2, -y+3/2, -z$ ; (ii)  $-x+1, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, -y+5/2, -z$ ; (iv)  $-x+1, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $x+1/2, -y+5/2, -z$ ; (vi)  $x-1, y, z$ ; (vii)  $x-1/2, -y+3/2, -z$ ; (viii)  $x+1, y, z$ .

## Annexe G

**Tableau 1 : Coordonnées atomique et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes.**

Atome	x	y	z	U [Å <sup>2</sup> ]
Yb2	0.75106 (2)	0.25978 (2)	0.52450 (2)	0.01441 (7)
Yb1	0.75728 (2)	0.06617 (2)	0.77749 (2)	0.01488 (7)
O12W	0.7322 (4)	0.8147 (6)	0.4141 (5)	0.0545 (19)
H12A	0.7532	0.8870	0.4294	0.082*
H12B	0.7266	0.7659	0.4645	0.082*
O1	0.8101 (2)	0.2660 (4)	0.3727 (4)	0.0232 (10)
O11W	0.7156 (3)	0.6696 (6)	0.5944 (5)	0.0433 (15)
H11A	0.7540	0.6915	0.6054	0.10 (5)*
H11B	0.7089	0.5885	0.6160	0.16 (8)*
O2	0.7858 (2)	0.0722 (4)	0.4364 (4)	0.0236 (10)
O1A	0.69942 (19)	0.3945 (4)	0.4188 (3)	0.0182 (9)
O2A	0.6479 (3)	0.0189 (8)	0.8007 (4)	0.0507 (19)
O1B	0.6600 (2)	0.1374 (5)	0.5029 (4)	0.0236 (10)
O2B	0.7181 (2)	0.0622 (5)	0.6214 (3)	0.0205 (9)
O4	0.8249 (3)	0.1989 (6)	0.6287 (5)	0.057 (2)
O3A	0.7107 (3)	0.2693 (5)	0.7583 (4)	0.0342 (13)
O4A	0.6929 (2)	0.3814 (5)	0.6251 (4)	0.0291 (11)
O1W	0.7478	-0.1657	0.7488	0.0473 (18)
O1C	0.8114 (2)	-0.0496 (4)	0.8955 (4)	0.0221 (10)
O2C	0.8057 (3)	0.4525 (6)	0.5373 (4)	0.0365 (14)
C1	0.8086 (3)	0.1365 (6)	0.3685 (5)	0.0199 (13)
C2	1.1624 (3)	-0.0617 (6)	0.7137 (5)	0.0197 (12)
H2A	1.1624	-0.1205	0.7706	0.03 (2)*
H2B	1.1867	0.0207	0.7293	0.04 (3)*
C1A	0.6478 (3)	0.4328 (7)	0.3813 (5)	0.0247 (14)
C2A	0.5901 (3)	0.4182 (9)	0.4392 (6)	0.0304 (17)
H2AA	0.5941	0.4782	0.4953	0.03 (2)*
H2AB	0.5879	0.3238	0.4627	0.04 (2)*
C3A	0.4698 (3)	0.5486 (7)	0.6136 (5)	0.0215 (13)
C1B	0.6685 (3)	0.0549 (6)	0.5695 (5)	0.0179 (12)
O3	0.8542 (3)	0.0274 (7)	0.7141 (4)	0.0414 (14)
C10	0.8624 (3)	0.1031 (7)	0.6462 (6)	0.0273 (16)
C9	0.9147 (4)	0.0826 (14)	0.5784 (7)	0.057 (3)
H9A	0.9198	0.1672	0.5417	0.15 (7)*
H9B	0.9024	0.0106	0.5328	0.14 (7)*
C6	0.9767 (3)	0.0449 (9)	0.6231 (6)	0.0338 (18)
C5	1.0212 (4)	0.1435 (8)	0.6369 (6)	0.038 (2)
H5	1.0109	0.2357	0.6254	0.08 (4)*
C4	1.0807 (3)	0.1104 (7)	0.6673 (6)	0.0265 (15)
H4	1.1107	0.1798	0.6756	0.04 (3)*

<b>C3</b>	1.0967 (3)	-0.0232 (6)	0.6857 (5)	0.0179 (12)
<b>C8</b>	1.0514 (3)	-0.1216 (7)	0.6757 (6)	0.0263 (15)
<b>H8</b>	1.0612	-0.2132	0.6902	0.03 (2)*
<b>C7</b>	0.9923 (3)	-0.0884 (8)	0.6451 (6)	0.0354 (18)
<b>H7</b>	0.9618	-0.1574	0.6388	0.06 (3)*
<b>C10A</b>	0.6844 (3)	0.3604 (6)	0.7111 (5)	0.0181 (12)
<b>C9A</b>	0.6415 (3)	0.4523 (7)	0.7644 (5)	0.0235 (14)
<b>H9AA</b>	0.6638	0.5371	0.7807	0.03 (2)*
<b>H9AB</b>	0.6306	0.4077	0.8246	0.03 (2)*
<b>C6A</b>	0.5824 (3)	0.4876 (6)	0.7095 (5)	0.0163 (11)
<b>C7A</b>	0.5413 (3)	0.3847 (6)	0.6816 (5)	0.0211 (13)
<b>H7A</b>	0.5514	0.2930	0.6953	0.03 (2)*
<b>C8A</b>	0.4860 (3)	0.4146 (7)	0.6343 (5)	0.0247 (14)
<b>H8A</b>	0.4588	0.3433	0.6158	0.08 (4)*
<b>C4A</b>	0.5110 (3)	0.6508 (6)	0.6402 (5)	0.0235 (14)
<b>H4A</b>	0.5011	0.7424	0.6255	0.012 (17)*
<b>C5A</b>	0.5664 (3)	0.6207 (6)	0.6881 (5)	0.0208 (13)
<b>H5A</b>	0.5936	0.6921	0.7064	0.02 (2)*
<b>C1C</b>	0.8277 (3)	0.5362 (6)	0.4813 (5)	0.0199 (13)
<b>C2B</b>	0.6212 (3)	-0.0542 (6)	0.5883 (6)	0.0251 (14)
<b>H2BA</b>	0.6166	-0.0632	0.6578	0.04 (3)*
<b>H2BB</b>	0.6369	-0.1417	0.5643	0.07 (4)*
<b>C3B</b>	0.5582 (3)	-0.0270 (6)	0.5427 (5)	0.0220 (13)
<b>C4B</b>	0.5455 (3)	-0.0603 (6)	0.4475 (5)	0.0208 (13)
<b>H4B</b>	0.5767	-0.1017	0.4112	0.03 (2)*
<b>C5B</b>	0.5115 (3)	0.0338 (6)	0.5941 (5)	0.0221 (13)
<b>H5B</b>	0.5191	0.0573	0.6587	0.04 (2)*
<b>C2C</b>	0.8788 (3)	0.6270 (6)	0.5204 (5)	0.0209 (13)
<b>H2CA</b>	0.8717	0.6465	0.5881	0.02 (2)*
<b>H2CB</b>	0.8783	0.7140	0.4854	0.014 (17)*
<b>C3C</b>	0.9414 (3)	0.5595 (6)	0.5106 (5)	0.0210 (13)
<b>C4C</b>	0.9594 (3)	0.5088 (7)	0.4222 (5)	0.0236 (14)
<b>H4C</b>	0.9317	0.5139	0.3688	0.03 (2)*
<b>C5C</b>	0.9827 (3)	0.5484 (7)	0.5875 (5)	0.0232 (14)
<b>H5C</b>	0.9709	0.5807	0.6479	0.03 (2)*
<b>H1WA</b>	0.748 (3)	-0.202 (7)	0.787 (5)	0.008 (18)*
<b>H1WB</b>	0.743 (4)	-0.204 (11)	0.684 (5)	0.05 (3)*

Tableau 2 : Facteurs d'agitation thermique anisotropes.

Atome	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>Yb2</b>	0.01329 (11)	0.01145 (11)	0.01849 (14)	0.00087 (8)	0.00050 (9)	-0.00164 (9)
<b>Yb1</b>	0.01451 (11)	0.01173 (11)	0.01842 (14)	0.00072 (8)	0.00104 (9)	0.00120 (9)
<b>O12W</b>	0.104 (6)	0.024 (3)	0.036 (4)	-0.012 (3)	0.010 (4)	-0.006 (3)
<b>O1</b>	0.015 (2)	0.0136 (19)	0.041 (3)	0.0025 (15)	0.0033 (19)	0.002 (2)
<b>O11W</b>	0.062 (5)	0.027 (3)	0.041 (4)	0.009 (3)	0.015 (3)	0.002 (3)



## Annexes

<b>O2</b>	0.030 (2)	0.017 (2)	0.025 (3)	-0.0021 (18)	0.009 (2)	-0.0018 (19)
<b>O1A</b>	0.0137 (19)	0.023 (2)	0.018 (2)	0.0026 (16)	0.0004 (16)	0.0013 (18)
<b>O2A</b>	0.031 (3)	0.090 (5)	0.032 (4)	-0.030 (3)	0.014 (2)	-0.032 (3)
<b>O1B</b>	0.023 (2)	0.020 (2)	0.027 (3)	-0.0044 (17)	-0.0022 (19)	0.005 (2)
<b>O2B</b>	0.023 (2)	0.027 (2)	0.012 (2)	-0.0002 (18)	0.0082 (17)	0.0030 (18)
<b>O4</b>	0.051 (4)	0.033 (3)	0.083 (5)	0.029 (3)	-0.050 (4)	-0.031 (3)
<b>O3A</b>	0.054 (3)	0.025 (2)	0.023 (3)	0.022 (2)	-0.006 (2)	0.003 (2)
<b>O4A</b>	0.036 (3)	0.026 (2)	0.026 (3)	0.012 (2)	0.009 (2)	0.003 (2)
<b>O1W</b>	0.091 (5)	0.018 (3)	0.031 (4)	-0.014 (3)	-0.024 (4)	0.010 (3)
<b>O1C</b>	0.026 (2)	0.018 (2)	0.023 (3)	0.0051 (17)	-0.0052 (19)	0.0000 (19)
<b>O2C</b>	0.046 (3)	0.039 (3)	0.025 (3)	-0.032 (3)	-0.004 (2)	0.007 (2)
<b>C1</b>	0.014 (3)	0.014 (3)	0.031 (4)	0.002 (2)	-0.002 (2)	-0.004 (3)
<b>C2</b>	0.022 (3)	0.020 (3)	0.018 (3)	0.006 (2)	0.004 (2)	0.000 (2)
<b>C1A</b>	0.016 (3)	0.030 (3)	0.028 (4)	0.009 (2)	0.004 (3)	0.007 (3)
<b>C2A</b>	0.017 (3)	0.050 (5)	0.024 (4)	0.010 (3)	0.005 (3)	0.011 (3)
<b>C3A</b>	0.017 (3)	0.030 (3)	0.018 (3)	0.007 (2)	0.002 (2)	0.003 (3)
<b>C1B</b>	0.021 (3)	0.013 (2)	0.020 (3)	-0.001 (2)	0.006 (2)	-0.003 (2)
<b>O3</b>	0.035 (3)	0.054 (4)	0.036 (4)	-0.008 (3)	0.016 (3)	0.008 (3)
<b>C10</b>	0.011 (3)	0.025 (3)	0.045 (5)	0.001 (2)	-0.003 (3)	-0.001 (3)
<b>C9</b>	0.019 (4)	0.113 (9)	0.040 (6)	0.023 (5)	0.012 (3)	0.034 (6)
<b>C6</b>	0.019 (3)	0.062 (5)	0.021 (4)	0.015 (3)	0.008 (3)	0.010 (4)
<b>C5</b>	0.033 (4)	0.038 (4)	0.044 (5)	0.018 (3)	0.017 (4)	0.022 (4)
<b>C4</b>	0.028 (3)	0.019 (3)	0.033 (4)	0.005 (3)	0.012 (3)	0.007 (3)
<b>C3</b>	0.020 (3)	0.021 (3)	0.013 (3)	0.006 (2)	0.004 (2)	0.001 (2)
<b>C8</b>	0.022 (3)	0.022 (3)	0.035 (4)	0.002 (2)	0.005 (3)	-0.004 (3)
<b>C7</b>	0.020 (3)	0.041 (4)	0.046 (5)	0.001 (3)	0.005 (3)	-0.007 (4)
<b>C10A</b>	0.013 (3)	0.016 (3)	0.025 (4)	-0.001 (2)	0.000 (2)	-0.002 (2)
<b>C9A</b>	0.022 (3)	0.031 (3)	0.017 (3)	0.010 (3)	-0.003 (2)	0.000 (3)
<b>C6A</b>	0.019 (3)	0.016 (3)	0.014 (3)	0.003 (2)	0.004 (2)	0.002 (2)
<b>C7A</b>	0.022 (3)	0.011 (2)	0.030 (4)	0.004 (2)	0.003 (3)	0.002 (3)
<b>C8A</b>	0.020 (3)	0.022 (3)	0.032 (4)	-0.001 (2)	0.001 (3)	-0.005 (3)
<b>C4A</b>	0.024 (3)	0.016 (3)	0.031 (4)	0.008 (2)	0.008 (3)	0.009 (3)
<b>C5A</b>	0.021 (3)	0.015 (3)	0.026 (4)	-0.001 (2)	0.005 (2)	0.002 (3)
<b>C1C</b>	0.020 (3)	0.017 (3)	0.023 (4)	-0.003 (2)	-0.001 (2)	-0.007 (2)
<b>C2B</b>	0.031 (3)	0.016 (3)	0.028 (4)	-0.007 (2)	-0.001 (3)	0.004 (3)
<b>C3B</b>	0.028 (3)	0.013 (3)	0.025 (4)	-0.010 (2)	0.001 (3)	0.002 (2)
<b>C4B</b>	0.027 (3)	0.017 (3)	0.019 (3)	-0.009 (2)	0.006 (2)	-0.005 (2)
<b>C5B</b>	0.032 (3)	0.018 (3)	0.016 (3)	-0.010 (2)	0.003 (3)	-0.002 (2)
<b>C2C</b>	0.023 (3)	0.020 (3)	0.020 (3)	-0.004 (2)	0.001 (2)	-0.006 (3)
<b>C3C</b>	0.022 (3)	0.017 (3)	0.025 (4)	-0.007 (2)	0.004 (2)	0.001 (3)
<b>C4C</b>	0.027 (3)	0.026 (3)	0.017 (3)	-0.002 (3)	-0.003 (3)	-0.001 (3)
<b>C5C</b>	0.024 (3)	0.027 (3)	0.018 (4)	-0.004 (3)	0.002 (3)	-0.004 (3)

Tableau 3 : Distances interatomique (Å).

Atome1–Atome2	Distance(Å)	Atome1–Atome2	Distance(Å)
Yb2—O4	2.223 (7)	C2A—H2AA	0.9900
Yb2—O2C	2.244 (6)	C2A—H2AB	0.9900
Yb2—O4A	2.263 (6)	C3A—C4A	1.390 (10)
Yb2—O1A	2.269 (6)	C3A—C8A	1.398 (10)
Yb2—O1B	2.323 (6)	C3A—C2A <sup>iv</sup>	1.514 (10)
Yb2—O2	2.363 (6)	C1B—C2B	1.514 (9)
Yb2—O2B	2.495 (6)	O3—C10	1.231 (10)
Yb2—O1	2.519 (8)	C10—C9	1.512 (11)
Yb2—C1B	2.782 (8)	C9—C6	1.514 (11)
Yb2—C1	2.828 (9)	C9—H9A	0.9900
Yb2—C10A	3.189 (9)	C9—H9B	0.9900
Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	3.886 (9)	C6—C5	1.379 (13)
Yb1—O3A	2.257 (7)	C6—C7	1.391 (12)
Yb1—O1C	2.311 (6)	C5—C4	1.383 (11)
Yb1—O3	2.330 (8)	C5—H5	0.9500
Yb1—O1W	2.333 (6)	C4—C3	1.387 (9)
Yb1—O2B	2.336 (8)	C4—H4	0.9500
Yb1—O1 <sup>ii</sup>	2.402 (6)	C3—C8	1.385 (10)
Yb1—O1A <sup>ii</sup>	2.409 (7)	C8—C7	1.378 (10)
Yb1—O2A	2.440 (8)	C8—H8	0.9500
Yb1—C1A <sup>ii</sup>	2.815 (9)	C7—H7	0.9500
Yb1—O4	2.899 (10)	C10A—C9A	1.511 (9)
Yb1—C10	2.989 (10)	C9A—C6A	1.516 (9)
Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	3.886 (9)	C9A—H9AA	0.9900
Yb1—H1WA	2.66 (7)	C9A—H9AB	0.9900
O12W—H12A	0.8701	C6A—C5A	1.391 (9)
O12W—H12B	0.8701	C6A—C7A	1.400 (9)
O1—C1	1.280 (8)	C7A—C8A	1.385 (10)
O1—Yb1 <sup>i</sup>	2.402 (6)	C7A—H7A	0.9500
O11W—H11A	0.8695	C8A—H8A	0.9500
O11W—H11B	0.8700	C4A—C5A	1.392 (10)
O2—C1	1.259 (9)	C4A—H4A	0.9500
O1A—C1A	1.280 (8)	C5A—H5A	0.9500
O1A—Yb1 <sup>i</sup>	2.409 (7)	C1C—O1C <sup>i</sup>	1.258 (9)
O2A—C1A <sup>ii</sup>	1.231 (9)	C1C—C2C	1.515 (9)
O1B—C1B	1.253 (8)	C2B—C3B	1.514 (10)
O2B—C1B	1.284 (8)	C2B—H2BA	0.9900
O4—C10	1.266 (8)	C2B—H2BB	0.9900
O3A—C10A	1.247 (8)	C3B—C5B	1.393 (10)
O4A—C10A	1.247 (9)	C3B—C4B	1.401 (10)
O1W—H1WA	0.65 (7)	C4B—C5B <sup>v</sup>	1.376 (10)
O1W—H1WB	0.99 (7)	C4B—H4B	0.9500
O1C—C1C <sup>ii</sup>	1.258 (9)	C5B—C4B <sup>v</sup>	1.376 (10)
O2C—C1C	1.245 (8)	C5B—H5B	0.9500

## Annexes

C1—C2 <sup>iii</sup>	1.523 (10)	C2C—C3C	1.517 (10)
C2—C3	1.512 (9)	C2C—H2CA	0.9900
C2—C1 <sup>iii</sup>	1.523 (10)	C2C—H2CB	0.9900
C2—H2A	0.9900	C3C—C5C	1.391 (10)
C2—H2B	0.9900	C3C—C4C	1.406 (10)
C1A—O2A <sup>i</sup>	1.231 (9)	C4C—C5C <sup>vi</sup>	1.383 (10)
C1A—C2A	1.513 (10)	C4C—H4C	0.9500
C1A—Yb1 <sup>i</sup>	2.815 (9)	C5C—C4C <sup>vi</sup>	1.383 (10)
C2A—C3A <sup>iv</sup>	1.514 (10)	C5C—H5C	0.9500

Tableau 4 : Angles de liaisons (°).

Atome1-Atome2- Atome3	Angle(°)	Atome1-Atome2- Atome3	Angle(°)
O4—Yb2—O2C	79.0 (3)	C1—O1—Yb2	90.1 (4)
O4—Yb2—O4A	97.6 (3)	Yb1 <sup>i</sup> —O1—Yb2	104.3 (2)
O2C—Yb2—O4A	78.5 (3)	H11A—O11W—H11B	109.5
O4—Yb2—O1A	157.6 (2)	C1—O2—Yb2	98.0 (4)
O2C—Yb2—O1A	78.7 (2)	C1A—O1A—Yb2	148.5 (4)
O4A—Yb2—O1A	80.1 (3)	C1A—O1A—Yb1 <sup>i</sup>	94.5 (4)
O4—Yb2—O1B	122.5 (3)	Yb2—O1A—Yb1 <sup>i</sup>	112.3 (2)
O2C—Yb2—O1B	153.4 (2)	C1A <sup>ii</sup> —O2A—Yb1	94.4 (4)
O4A—Yb2—O1B	82.8 (2)	C1B—O1B—Yb2	97.6 (4)
O1A—Yb2—O1B	79.5 (2)	C1B—O2B—Yb1	144.5 (4)
O4—Yb2—O2	84.4 (2)	C1B—O2B—Yb2	88.8 (4)
O2C—Yb2—O2	122.2 (2)	Yb1—O2B—Yb2	113.6 (2)
O4A—Yb2—O2	159.04 (18)	C10—O4—Yb2	140.9 (5)
O1A—Yb2—O2	105.8 (2)	C10—O4—Yb1	81.6 (6)
O1B—Yb2—O2	78.6 (2)	Yb2—O4—Yb1	103.5 (3)
O4—Yb2—O2B	68.8 (3)	C10A—O3A—Yb1	154.2 (5)
O2C—Yb2—O2B	140.9 (2)	C10A—O4A—Yb2	128.1 (4)
O4A—Yb2—O2B	84.3 (2)	Yb1—O1W—H1WA	113 (6)
O1A—Yb2—O2B	132.4 (2)	Yb1—O1W—H1WB	123 (6)
O1B—Yb2—O2B	54.00 (18)	H1WA—O1W—H1WB	124 (8)
O2—Yb2—O2B	76.9 (2)	C1C <sup>iii</sup> —O1C—Yb1	139.8 (4)
O4—Yb2—O1	101.3 (3)	C1C—O2C—Yb2	136.1 (5)
O2C—Yb2—O1	76.7 (2)	O2—C1—O1	118.6 (6)
O4A—Yb2—O1	145.12 (18)	O2—C1—C2 <sup>iii</sup>	120.7 (6)
O1A—Yb2—O1	71.3 (2)	O1—C1—C2 <sup>iii</sup>	120.6 (6)
O1B—Yb2—O1	110.3 (2)	O2—C1—Yb2	55.8 (4)
O2—Yb2—O1	53.02 (18)	O1—C1—Yb2	62.9 (4)
O2B—Yb2—O1	129.91 (17)	C2 <sup>iii</sup> —C1—Yb2	176.4 (4)
O4—Yb2—C1B	96.1 (3)	C3—C2—C1 <sup>iii</sup>	109.0 (6)
O2C—Yb2—C1B	159.7 (2)	C3—C2—H2A	109.9

## Annexes

O4A—Yb2—C1B	82.7 (2)	C1 <sup>iii</sup> —C2—H2A	109.9
O1A—Yb2—C1B	105.6 (2)	C3—C2—H2B	109.9
O1B—Yb2—C1B	26.52 (19)	C1 <sup>iii</sup> —C2—H2B	109.9
O2—Yb2—C1B	76.4 (2)	H2A—C2—H2B	108.3
O2B—Yb2—C1B	27.48 (18)	O2A <sup>i</sup> —C1A—O1A	118.1 (6)
O1—Yb2—C1B	123.58 (18)	O2A <sup>i</sup> —C1A—C2A	123.8 (6)
O4—Yb2—C1	94.2 (3)	O1A—C1A—C2A	118.1 (7)
O2C—Yb2—C1	100.7 (2)	O2A <sup>i</sup> —C1A—Yb1 <sup>i</sup>	59.8 (4)
O4A—Yb2—C1	167.77 (19)	O1A—C1A—Yb1 <sup>i</sup>	58.6 (4)
O1A—Yb2—C1	87.8 (3)	C2A—C1A—Yb1 <sup>i</sup>	174.5 (5)
O1B—Yb2—C1	93.6 (2)	C1A—C2A—C3A <sup>iv</sup>	114.9 (6)
O2—Yb2—C1	26.16 (17)	C1A—C2A—H2AA	108.5
O2B—Yb2—C1	103.1 (2)	C3A <sup>iv</sup> —C2A—H2AA	108.5
O1—Yb2—C1	26.92 (18)	C1A—C2A—H2AB	108.5
C1B—Yb2—C1	99.3 (2)	C3A <sup>iv</sup> —C2A—H2AB	108.5
O4—Yb2—C10A	82.7 (3)	H2AA—C2A—H2AB	107.5
O2C—Yb2—C10A	85.3 (2)	C4A—C3A—C8A	118.5 (6)
O4A—Yb2—C10A	17.92 (17)	C4A—C3A—C2A <sup>iv</sup>	120.6 (6)
O1A—Yb2—C10A	97.7 (2)	C8A—C3A—C2A <sup>iv</sup>	120.9 (6)
O1B—Yb2—C10A	82.6 (2)	O1B—C1B—O2B	119.6 (6)
O2—Yb2—C10A	146.47 (16)	O1B—C1B—C2B	120.4 (6)
O2B—Yb2—C10A	69.6 (2)	O2B—C1B—C2B	119.9 (6)
O1—Yb2—C10A	160.36 (16)	O1B—C1B—Yb2	55.9 (3)
C1B—Yb2—C10A	74.5 (2)	O2B—C1B—Yb2	63.8 (3)
C1—Yb2—C10A	172.62 (17)	C2B—C1B—Yb2	176.3 (5)
O4—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	132.1 (2)	C10—O3—Yb1	110.3 (5)
O2C—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	70.54 (18)	O3—C10—O4	120.1 (8)
O4A—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	111.0 (2)	O3—C10—C9	122.3 (7)
O1A—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	35.00 (14)	O4—C10—C9	117.5 (8)
O1B—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	99.29 (16)	O3—C10—Yb1	47.0 (4)
O2—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	81.8 (2)	O4—C10—Yb1	73.7 (5)
O2B—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	148.49 (11)	C9—C10—Yb1	165.3 (7)
O1—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	36.79 (14)	C10—C9—C6	116.1 (8)
C1B—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	124.26 (16)	C10—C9—H9A	108.3
C1—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	57.9 (2)	C6—C9—H9A	108.3
C10A—Yb2—Yb1 <sup>i</sup>	128.84 (18)	C10—C9—H9B	108.3
O3A—Yb1—O1C	137.89 (19)	C6—C9—H9B	108.3
O3A—Yb1—O3	120.2 (2)	H9A—C9—H9B	107.4
O1C—Yb1—O3	75.6 (3)	C5—C6—C7	118.2 (7)
O3A—Yb1—O1W	144.49 (19)	C5—C6—C9	119.5 (9)
O1C—Yb1—O1W	71.34 (16)	C7—C6—C9	122.2 (9)
O3—Yb1—O1W	81.28 (17)	C6—C5—C4	121.1 (7)
O3A—Yb1—O2B	75.65 (19)	C6—C5—H5	119.5
O1C—Yb1—O2B	146.46 (18)	C4—C5—H5	119.5
O3—Yb1—O2B	86.8 (3)	C5—C4—C3	120.6 (7)

## Annexes

O1W—Yb1—O2B	78.01 (12)	C5—C4—H4	119.7
O3A—Yb1—O1 <sup>ii</sup>	70.0 (2)	C3—C4—H4	119.7
O1C—Yb1—O1 <sup>ii</sup>	73.4 (2)	C8—C3—C4	118.3 (6)
O3—Yb1—O1 <sup>ii</sup>	84.8 (2)	C8—C3—C2	120.5 (6)
O1W—Yb1—O1 <sup>ii</sup>	144.33 (13)	C4—C3—C2	121.1 (6)
O2B—Yb1—O1 <sup>ii</sup>	133.84 (19)	C7—C8—C3	120.9 (7)
O3A—Yb1—O1A <sup>ii</sup>	73.5 (2)	C7—C8—H8	119.5
O1C—Yb1—O1A <sup>ii</sup>	75.5 (2)	C3—C8—H8	119.5
O3—Yb1—O1A <sup>ii</sup>	146.5 (2)	C8—C7—C6	120.8 (7)
O1W—Yb1—O1A <sup>ii</sup>	104.83 (11)	C8—C7—H7	119.6
O2B—Yb1—O1A <sup>ii</sup>	126.6 (2)	C6—C7—H7	119.6
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—O1A <sup>ii</sup>	71.1 (2)	O3A—C10A—O4A	124.2 (6)
O3A—Yb1—O2A	75.8 (3)	O3A—C10A—C9A	116.4 (7)
O1C—Yb1—O2A	106.5 (3)	O4A—C10A—C9A	119.4 (6)
O3—Yb1—O2A	154.7 (2)	O3A—C10A—Yb2	90.3 (4)
O1W—Yb1—O2A	75.79 (18)	O4A—C10A—Yb2	33.9 (3)
O2B—Yb1—O2A	78.1 (2)	C9A—C10A—Yb2	153.2 (5)
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—O2A	120.3 (2)	C10A—C9A—C6A	113.9 (6)
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—O2A	52.73 (19)	C10A—C9A—H9AA	108.8
O3A—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	71.4 (2)	C6A—C9A—H9AA	108.8
O1C—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	92.6 (3)	C10A—C9A—H9AB	108.8
O3—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	167.5 (2)	C6A—C9A—H9AB	108.8
O1W—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	91.27 (15)	H9AA—C9A—H9AB	107.7
O2B—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	101.5 (3)	C5A—C6A—C7A	118.1 (6)
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—C1A <sup>ii</sup>	95.8 (2)	C5A—C6A—C9A	122.0 (6)
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—C1A <sup>ii</sup>	26.96 (18)	C7A—C6A—C9A	119.9 (6)
O2A—Yb1—C1A <sup>ii</sup>	25.8 (2)	C8A—C7A—C6A	121.0 (6)
O3A—Yb1—O4	75.1 (2)	C8A—C7A—H7A	119.5
O1C—Yb1—O4	119.2 (2)	C6A—C7A—H7A	119.5
O3—Yb1—O4	47.3 (2)	C7A—C8A—C3A	120.6 (6)
O1W—Yb1—O4	111.22 (15)	C7A—C8A—H8A	119.7
O2B—Yb1—O4	60.3 (2)	C3A—C8A—H8A	119.7
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—O4	81.4 (2)	C3A—C4A—C5A	120.8 (6)
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—O4	143.77 (18)	C3A—C4A—H4A	119.6
O2A—Yb1—O4	133.8 (2)	C5A—C4A—H4A	119.6
C1A <sup>ii</sup> —Yb1—O4	145.13 (19)	C6A—C5A—C4A	121.0 (6)
O3A—Yb1—C10	99.3 (2)	C6A—C5A—H5A	119.5
O1C—Yb1—C10	97.3 (3)	C4A—C5A—H5A	119.5
O3—Yb1—C10	22.7 (2)	O2C—C1C—O1C <sup>i</sup>	125.2 (6)
O1W—Yb1—C10	94.43 (14)	O2C—C1C—C2C	116.7 (6)
O2B—Yb1—C10	71.5 (3)	O1C <sup>i</sup> —C1C—C2C	118.0 (6)
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—C10	84.5 (2)	C1B—C2B—C3B	113.9 (6)
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—C10	155.62 (18)	C1B—C2B—H2BA	108.8
O2A—Yb1—C10	149.4 (2)	C3B—C2B—H2BA	108.8
C1A <sup>ii</sup> —Yb1—C10	169.8 (2)	C1B—C2B—H2BB	108.8

O4—Yb1—C10	24.77 (17)	C3B—C2B—H2BB	108.8
O3A—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	71.87 (18)	H2BA—C2B—H2BB	107.7
O1C—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	66.6 (2)	C5B—C3B—C4B	118.1 (6)
O3—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	117.91 (19)	C5B—C3B—C2B	120.8 (7)
O1W—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	125.75 (5)	C4B—C3B—C2B	121.1 (6)
O2B—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	146.10 (15)	C5B <sup>v</sup> —C4B—C3B	121.0 (6)
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	38.90 (14)	C5B <sup>v</sup> —C4B—H4B	119.5
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	32.70 (13)	C3B—C4B—H4B	119.5
O2A—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	84.74 (16)	C4B <sup>v</sup> —C5B—C3B	120.9 (7)
C1A <sup>ii</sup> —Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	58.95 (17)	C4B <sup>v</sup> —C5B—H5B	119.5
O4—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	118.51 (19)	C3B—C5B—H5B	119.5
C10—Yb1—Yb2 <sup>ii</sup>	123.01 (18)	C1C—C2C—C3C	110.5 (5)
O3A—Yb1—H1WA	148.9 (15)	C1C—C2C—H2CA	109.5
O1C—Yb1—H1WA	60.6 (14)	C3C—C2C—H2CA	109.5
O3—Yb1—H1WA	85.8 (15)	C1C—C2C—H2CB	109.5
O1W—Yb1—H1WA	12.9 (14)	C3C—C2C—H2CB	109.5
O2B—Yb1—H1WA	90.3 (14)	H2CA—C2C—H2CB	108.1
O1 <sup>ii</sup> —Yb1—H1WA	134.0 (14)	C5C—C3C—C4C	118.4 (6)
O1A <sup>ii</sup> —Yb1—H1WA	94.4 (14)	C5C—C3C—C2C	121.3 (6)
O2A—Yb1—H1WA	74.2 (15)	C4C—C3C—C2C	120.3 (6)
C1A <sup>ii</sup> —Yb1—H1WA	84.9 (15)	C5C <sup>vi</sup> —C4C—C3C	120.3 (6)
O4—Yb1—H1WA	121.8 (14)	C5C <sup>vi</sup> —C4C—H4C	119.9
C10—Yb1—H1WA	102.3 (14)	C3C—C4C—H4C	119.9
Yb2 <sup>ii</sup> —Yb1—H1WA	113.0 (14)	C4C <sup>vi</sup> —C5C—C3C	121.3 (7)
H12A—O12W—H12B	109.5	C4C <sup>vi</sup> —C5C—H5C	119.3
C1—O1—Yb1 <sup>i</sup>	130.7 (5)	C3C—C5C—H5C	119.3

Tableau 5 : Angles de torsion(<sup>o</sup>).

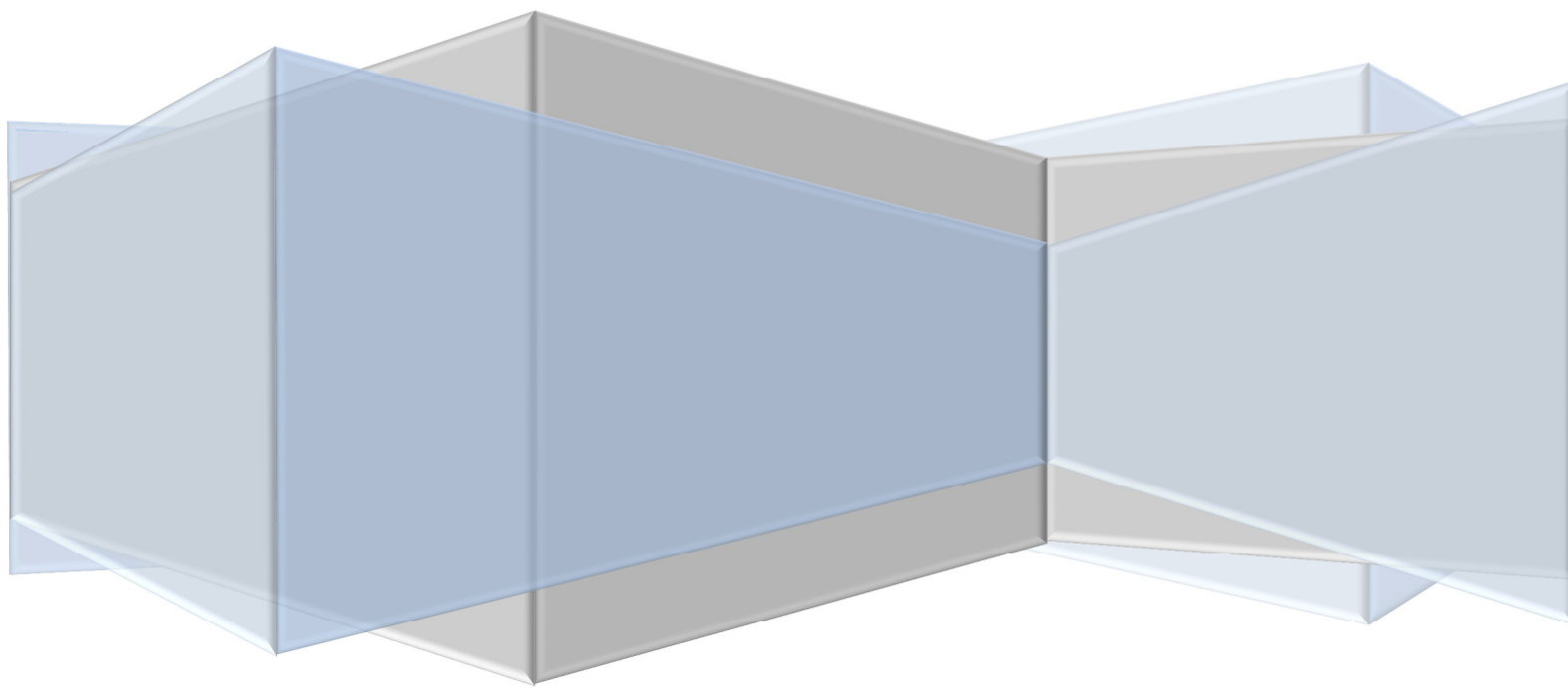
Atome1–atome2–atome3– atome4	Angle de torsion( <sup>o</sup> )	Atome1–atome2–atome3– atome4	Angle de torsion( <sup>o</sup> )
Yb2—O2—C1—O1	5.2 (6)	C3—C8—C7—C6	0.2 (12)
Yb2—O2—C1—C2 <sup>iii</sup>	-178.8 (5)	C5—C6—C7—C8	-2.8 (12)
Yb1 <sup>i</sup> —O1—C1—O2	-114.0 (7)	C9—C6—C7—C8	172.6 (8)
Yb2—O1—C1—O2	-4.9 (6)	Yb1—O3A—C10A—O4A	-27.9 (16)
Yb1 <sup>i</sup> —O1—C1—C2 <sup>iii</sup>	70.0 (7)	Yb1—O3A—C10A—C9A	154.3 (9)
Yb2—O1—C1—C2 <sup>iii</sup>	179.2 (5)	Yb1—O3A—C10A—Yb2	-25.4 (12)
Yb1 <sup>i</sup> —O1—C1—Yb2	-109.2 (5)	Yb2—O4A—C10A—O3A	4.4 (10)
Yb2—O1A—C1A—O2A <sup>i</sup>	-155.0 (7)	Yb2—O4A—C10A—C9A	-177.8 (4)
Yb1 <sup>i</sup> —O1A—C1A—O2A <sup>i</sup>	-6.0 (8)	O3A—C10A—C9A—C6A	-139.6 (6)
Yb2—O1A—C1A—C2A	26.0 (13)	O4A—C10A—C9A—C6A	42.4 (9)
Yb1 <sup>i</sup> —O1A—C1A—C2A	175.0 (6)	Yb2—C10A—C9A—C6A	39.7 (12)
Yb2—O1A—C1A—Yb1 <sup>i</sup>	-149.0 (9)	C10A—C9A—C6A—C5A	-120.9 (7)
O2A <sup>i</sup> —C1A—C2A—C3A <sup>iv</sup>	7.3 (12)	C10A—C9A—C6A—C7A	61.2 (8)
O1A—C1A—C2A—C3A <sup>iv</sup>	-173.7 (6)	C5A—C6A—C7A—C8A	-0.2 (10)
Yb2—O1B—C1B—O2B	-0.3 (6)	C9A—C6A—C7A—C8A	177.8 (6)

Annexes

<b>Yb2—O1B—C1B—C2B</b>	-179.5 (5)	<b>C6A—C7A—C8A—C3A</b>	-0.3 (11)
<b>Yb1—O2B—C1B—O1B</b>	131.5 (6)	<b>C4A—C3A—C8A—C7A</b>	1.0 (11)
<b>Yb2—O2B—C1B—O1B</b>	0.3 (6)	<b>C2A<sup>iv</sup>—C3A—C8A—C7A</b>	179.2 (7)
<b>Yb1—O2B—C1B—C2B</b>	-49.3 (10)	<b>C8A—C3A—C4A—C5A</b>	-1.3 (11)
<b>Yb2—O2B—C1B—C2B</b>	179.5 (5)	<b>C2A<sup>iv</sup>—C3A—C4A—C5A</b>	-179.5 (6)
<b>Yb1—O2B—C1B—Yb2</b>	131.2 (7)	<b>C7A—C6A—C5A—C4A</b>	-0.1 (10)
<b>Yb1—O3—C10—O4</b>	9.9 (9)	<b>C9A—C6A—C5A—C4A</b>	-178.0 (6)
<b>Yb1—O3—C10—C9</b>	-167.2 (7)	<b>C3A—C4A—C5A—C6A</b>	0.8 (11)
<b>Yb2—O4—C10—O3</b>	-108.5 (11)	<b>Yb2—O2C—C1C—O1C<sup>i</sup></b>	18.5 (12)
<b>Yb1—O4—C10—O3</b>	-7.5 (7)	<b>Yb2—O2C—C1C—C2C</b>	-160.6 (5)
<b>Yb2—O4—C10—C9</b>	68.7 (13)	<b>O1B—C1B—C2B—C3B</b>	-17.8 (9)
<b>Yb1—O4—C10—C9</b>	169.7 (8)	<b>O2B—C1B—C2B—C3B</b>	163.0 (6)
<b>Yb2—O4—C10—Yb1</b>	-101.0 (10)	<b>C1B—C2B—C3B—C5B</b>	-95.8 (8)
<b>O3—C10—C9—C6</b>	-42.0 (15)	<b>C1B—C2B—C3B—C4B</b>	83.2 (8)
<b>O4—C10—C9—C6</b>	140.8 (9)	<b>C5B—C3B—C4B—C5B<sup>v</sup></b>	-0.1 (10)
<b>Yb1—C10—C9—C6</b>	-82 (3)	<b>C2B—C3B—C4B—C5B<sup>v</sup></b>	-179.1 (6)
<b>C10—C9—C6—C5</b>	-99.6 (11)	<b>C4B—C3B—C5B—C4B<sup>v</sup></b>	0.1 (10)
<b>C10—C9—C6—C7</b>	85.0 (13)	<b>C2B—C3B—C5B—C4B<sup>v</sup></b>	179.1 (6)
<b>C7—C6—C5—C4</b>	3.1 (12)	<b>O2C—C1C—C2C—C3C</b>	87.6 (8)
<b>C9—C6—C5—C4</b>	-172.5 (8)	<b>O1C<sup>i</sup>—C1C—C2C—C3C</b>	-91.5 (7)
<b>C6—C5—C4—C3</b>	-0.8 (12)	<b>C1C—C2C—C3C—C5C</b>	-128.8 (7)
<b>C5—C4—C3—C8</b>	-1.9 (11)	<b>C1C—C2C—C3C—C4C</b>	52.5 (8)
<b>C5—C4—C3—C2</b>	176.6 (7)	<b>C5C—C3C—C4C—C5C<sup>vi</sup></b>	-1.1 (11)
<b>C1<sup>iii</sup>—C2—C3—C8</b>	70.0 (8)	<b>C2C—C3C—C4C—C5C<sup>vi</sup></b>	177.7 (6)
<b>C1<sup>iii</sup>—C2—C3—C4</b>	-108.5 (7)	<b>C4C—C3C—C5C—C4C<sup>vi</sup></b>	1.1 (11)
<b>C4—C3—C8—C7</b>	2.2 (11)	<b>C2C—C3C—C5C—C4C<sup>vi</sup></b>	-177.7 (6)
<b>C2—C3—C8—C7</b>	-176.3 (7)		

(i)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; (iii)  $-x+2, -y, -z+1$ ; (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ;  
(v)  $-x+1, -y, -z+1$ ; (vi)  $-x+2, -y+1, -z+1$ .

# Publications







# Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new lanthanum(III) coordination polymer with fumaric acid

Hayet Anana,<sup>a</sup> Chahrazed Trifa,<sup>a</sup> Sofiane Bouacida,<sup>b,a\*</sup> Chaouki Boudaren<sup>a</sup> and Hocine Merzig<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine 1, 25000, Algeria, and <sup>b</sup>Département Sciences de la Matière, Faculté des Sciences Exactes et Sciences de la Nature et de la Vie, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algeria. \*Correspondence e-mail: bouacida\_sofiane@yahoo.fr

Received 31 March 2015; accepted 7 April 2015

Edited by A. J. Lough, University of Toronto, Canada

The title compound, poly[diatetrakis( $\mu_4$ -but-2-enedioato)-( $\mu_2$ -but-2-enedioic acid)dilanthanum(III)],  $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , was synthesized by the reaction of lanthanum chloride pentahydrate with fumaric acid under hydrothermal conditions. The asymmetric unit comprises an  $\text{La}^{\text{III}}$  cation, one and a half fumarate dianions ( $L^{2-}$ ), one a half-molecule of fumaric acid ( $\text{H}_2L$ ) and one coordinated water molecule. Each  $\text{La}^{\text{III}}$  cation has the same nine-coordinate environment and is surrounded by eight O atoms from seven distinct fumarate moieties, including one protonated fumarate unit and one water molecule in a distorted tricapped trigonal-prismatic environment. The  $\text{LaO}_8(\text{H}_2\text{O})$  polyhedra centres are edge-shared through three carboxylate bridges of the fumarate ligand, forming chains in three dimensions to construct the MOF. The crystal structure is stabilized by  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  hydrogen-bond interactions between the coordinated water molecule and the carboxylate O atoms, and also between oxygen atoms of fumaric acid

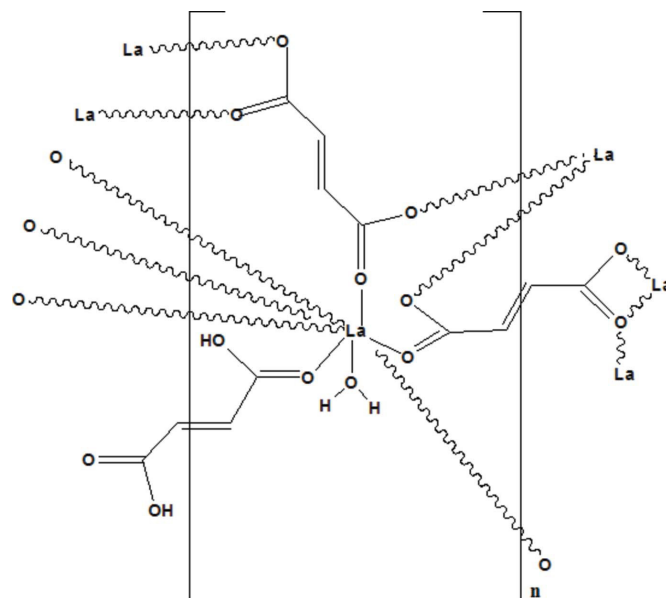
**Keywords:** crystal structure; hydrothermal synthesis; lanthanum(III) coordination polymer; fumaric acid.

**CCDC reference:** 1058359

## 1. Related literature

For general background to metal coordination polymers, see: Fujita *et al.* (1994); Bénard *et al.* (2000); Zhang *et al.* (2000). For structures involving fumarate ligands and transition metals, see: Dalai *et al.* (2002); Xie *et al.* (2003); Devereux *et al.* (2000). For rare earth fumarates, see: Zhang *et al.* (2006); Li &

Zou (2006); Liu *et al.* (2011). For reported La—O distances, see: Dan *et al.* (2005).



## 2. Experimental

### 2.1. Crystal data

$[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$   
 $M_r = 386.05$   
 Monoclinic,  $P2_1/c$   
 $a = 8.4299$  (5) Å  
 $b = 14.6789$  (8) Å  
 $c = 8.8096$  (5) Å  
 $\beta = 103.318$  (3)°

$V = 1060.80$  (11) Å<sup>3</sup>  
 $Z = 4$   
 Mo  $K\alpha$  radiation  
 $\mu = 4.07$  mm<sup>-1</sup>  
 $T = 295$  K  
 $0.12 \times 0.11 \times 0.08$  mm

### 2.2. Data collection

Bruker APEXII diffractometer  
 Absorption correction: multi-scan  
 (SADABS; Sheldrick, 2002)  
 $T_{\text{min}} = 0.677$ ,  $T_{\text{max}} = 0.796$

17677 measured reflections  
 4523 independent reflections  
 3901 reflections with  $I > 2\sigma(I)$   
 $R_{\text{int}} = 0.027$

### 2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$   
 $wR(F^2) = 0.043$   
 $S = 1.02$   
 4523 reflections  
 171 parameters

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement  
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.06$  e Å<sup>-3</sup>  
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.67$  e Å<sup>-3</sup>

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

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
$\text{O1W}-\text{H1W}\cdots\text{O8}^{\text{i}}$	0.80 (3)	2.06 (3)	2.7995 (19)	154 (3)
$\text{O1W}-\text{H2W}\cdots\text{O4}^{\text{ii}}$	0.75 (3)	2.17 (3)	2.8913 (18)	163 (3)
$\text{O5}-\text{H5}\cdots\text{O2}^{\text{iii}}$	0.82	1.85	2.655 (2)	167

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

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2011); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2011); data reduction: *SAINTE*; program(s) used to solve structure: *SIR2002* (Burla *et al.*, 2005); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 2012) and *DIAMOND* (Brandenburg & Berndt, 2001); software used to prepare material for publication: *WinGX* (Farrugia, 2012) and *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program).

### Acknowledgements

The authors thank Professor Mhamed Boudraa, Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, CHEMS, Université Constantine 1 Algeria, for his technical assistance with the single-crystal X-ray data collection.

---

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: LH5759).

---

### References

- Bénard, S. Yu. P., Yu, P., Audière, J. P., Rivière, E., Clément, R., Guilhem, J., Tchertanov, L. & Nakatani, K. (2000). *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9444–9454.
- Brandenburg, K. & Berndt, M. (2001). *DIAMOND*. Crystal Impact, Bonn, Germany.
- Bruker (2011). *APEX2* and *SAINTE*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Burla, M. C., Caliandro, R., Camalli, M., Carrozzini, B., Cascarano, G. L., De Caro, L., Giacovazzo, C., Polidori, G. & Spagna, R. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 381–388.
- Dalai, S., Mukherjee, P. S., Zangrando, E., Lioret, F. & Chaudhuri, N. R. (2002). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 822–823.
- Dan, M., Cottureau, G. & Rao, C. R. (2005). *Solid State Sci.* **7**, 437–443.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., Geraghty, M., McKee, V. & Wikaira, J. (2000). *Polyhedron*, **19**, 1205–1211.
- Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
- Fujita, M., Kwon, Y. J., Washizu, S. & Ogura, K. (1994). *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1151–1152.
- Li, X. & Zou, Y.-Q. (2006). *J. Coord. Chem.* **59**, 1131–1138.
- Liu, P., Cao, W., Wang, J., Zeng, R. & Zeng, Z. (2011). *Acta Cryst. E* **67**, m1433–m1434.
- Sheldrick, G. M. (2002). *SADABS*. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A* **64**, 112–122.
- Xie, H. Z., Zheng, Y. Q. & Shou, K. Q. (2003). *J. Coord. Chem.* **56**, 1291–1297.
- Zhang, X. X., Chui, S. S. Y. & Williams, I. D. (2000). *J. Appl. Phys.* **87**, 6007–6009.
- Zhang, G. & Yang, G. Ma. J. S. (2006). *Cryst. Growth Des.* **6**, 934–939.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2015). E71, m114–m115 [doi:10.1107/S2056989015007008]

## Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new lanthanum(III) coordination polymer with fumaric acid

Hayet Anana, Chahrazed Trifa, Sofiane Bouacida, Chaouki Boudaren and Hocine Merazig

### S1. Comment

Coordination polymers of metal cations with organic multifunctional ligands have been received increasing interest, for these coordination polymers have one-, two-, three dimensional structures as well as potential applications as catalysts, magnetic and porous materials (Fujita *et al.*, 1994; Bénard *et al.*, 2000; Zhang *et al.*, 2000). Multi-carboxyle ligands are useful to construct unique architectures of metal-coordination polymers. The synthesis of novel lanthanide polymers and studies on luminescent, electric and magnetic properties of the compounds are of interest. Some metal coordination polymers using fumaric acid as ligand have been reported in the literature containing transition metals Cu (Dalai *et al.*, 2002), Zn (Xie *et al.*, 2003), and Mn (Devereux *et al.*, 2000). A series of rare earth fumarate complexes have also been reported (Zhang *et al.*, 2006; Li & Zou., 2006; Liu *et al.*, 2011). Hydrothermal synthesis has some advantages over conventional methods for the formation of a polymer framework with higher dimensions. Fumaric acid was used to synthesize a new lanthanum (III) coordination polymer,  $[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ , (I), by using hydrothermal synthesis method and the crystal structure is reported in the present article.

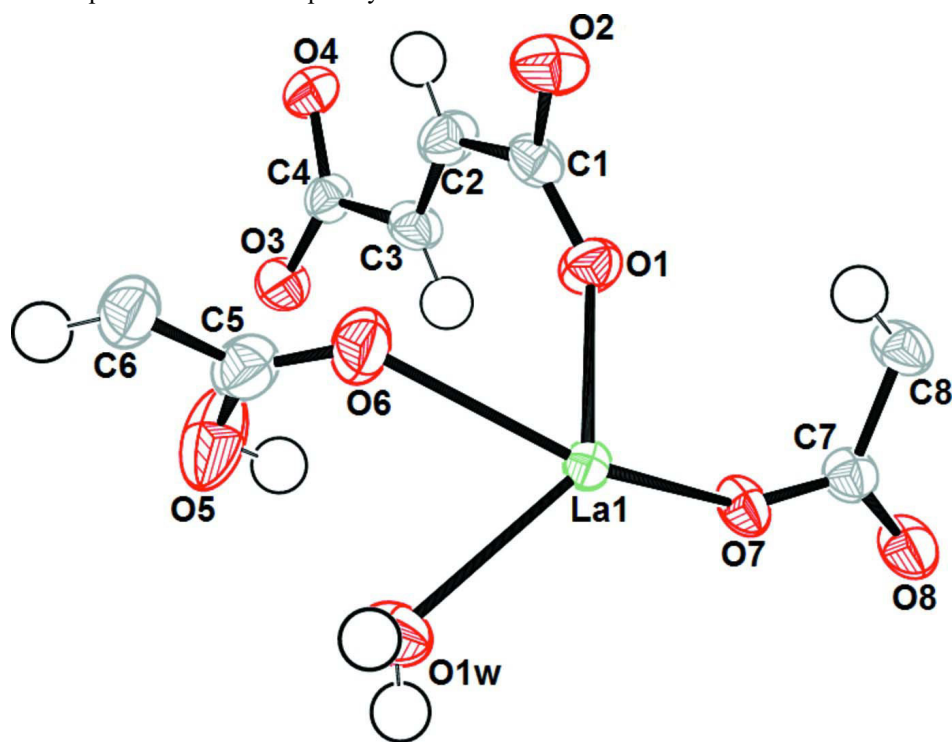
The structure of the asymmetric unit of the title complex is shown in Fig. 1. It comprises a  $\text{La}^{\text{III}}$  cation, 1.5 fumarate dianions ( $L^{2-}$ ), 0.5 fumaric acid ( $\text{H}_2L$ ) and one water ligand. Overall there are three types of La—O bridging modes in (I), the fumarate dianion exhibits full monodentate and  $\mu_2$ -oxo-bridged chelating patterns, respectively, whereas the fumaric acid shows a double monodentate coordination mode. The  $\text{La}^{\text{III}}$  cation is sited within a distorted tricapped trigonal prism defined by nine O atoms derived from seven different bridging ligands and a coordinated water molecule. One of the carboxylate groups, derived from  $L^{2-}$ , is chelating, and the remaining six carboxylates coordinate in a monodentate mode. The average La—O bond distance of  $\text{LaO}_8(\text{H}_2\text{O})$  polyhedra is 2.56 Å; the shortest La—O separation is 2.4510 (12) Å, resulting from the La1—O1 bond of a bridging carboxylate, and the longest is 2.7696 (12) Å for La1—O7 from the edge-sharing La—O bond. Other distances of La—O(fum) vary in the range of 2.4963 (12)–2.6117 (13) Å, comparable to the usual La—O(carboxylate) bonds reported (Dan *et al.*, 2005). The  $\text{LaO}_8(\text{H}_2\text{O})$  coordination polyhedra are edge-shared through one monodentate carboxylate O atoms (O7) and two bidentate carboxylate groups (O3—C4—O4 and O1—C1—O2) to generate infinite lanthanum-oxygen chains (Fig. 2). The adjacent lanthanum (III) centres have a general separation of 4.739 Å. Furthermore, the one-dimensional infinite chains are linked together with monodentate fumarate ligands to form a two-dimensional layered parallel to the crystallographic (100) (Fig.2), and the shortest interlayer distance of La...La is 8.430 Å (calculated between the two lanthanum atom centres). This type of organic-inorganic layered structure has been reported of the lanthanide fumarates:  $[\text{Ln}_2(\text{fum})_3(\text{H}_2\text{fum})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Ln: Ce or Nd) (Zhang *et al.*, 2006). Finally, the two-dimensional layered structure is further constructed into a three-dimensional open framework by the ligands (Fig.3). The crystal is stabilized by hydrogen bond interactions between the coordinated water and carboxylate O atoms.

## S2. Experimental

All chemicals were purchased from commercial sources and used as received without further purification. The title compound, was synthesized by using a hydrothermal method. Typically mixtures of fumaric acid (1 mmol, 0.116 g), lanthanum (III) chloride pentahydrate (0.5 mmol, 0.185 g) were suspended in H<sub>2</sub>O (*ca* 10 ml). The mixture was then placed in a Teflon lined autoclave, sealed and heated to 413 K for 2 days. The reactor was cooled to room temperature over a period of 1 h. The light brown crystals suitable for X-ray diffraction were filtered, washed with water and dried in air.

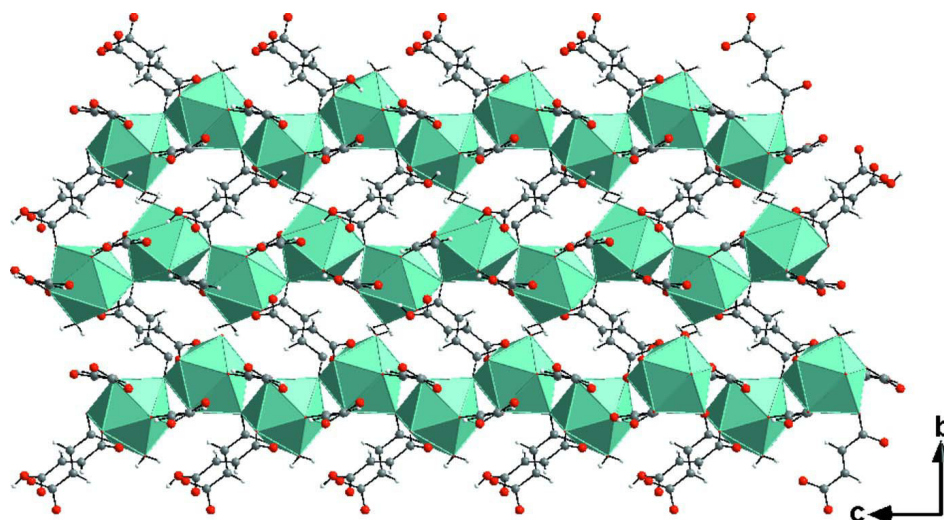
## S3. Refinement

All non-H atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. The remaining H atoms were located in difference Fourier maps but introduced in calculated positions and treated as riding on their parent atom (C and O atoms) with C—H = 0.93 Å and O—H = 0.82 Å with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2$  or  $1.5U_{\text{eq}}(\text{C}, \text{O})$ . H atoms of the water molecule were located in difference Fourier maps and refined isotropically.



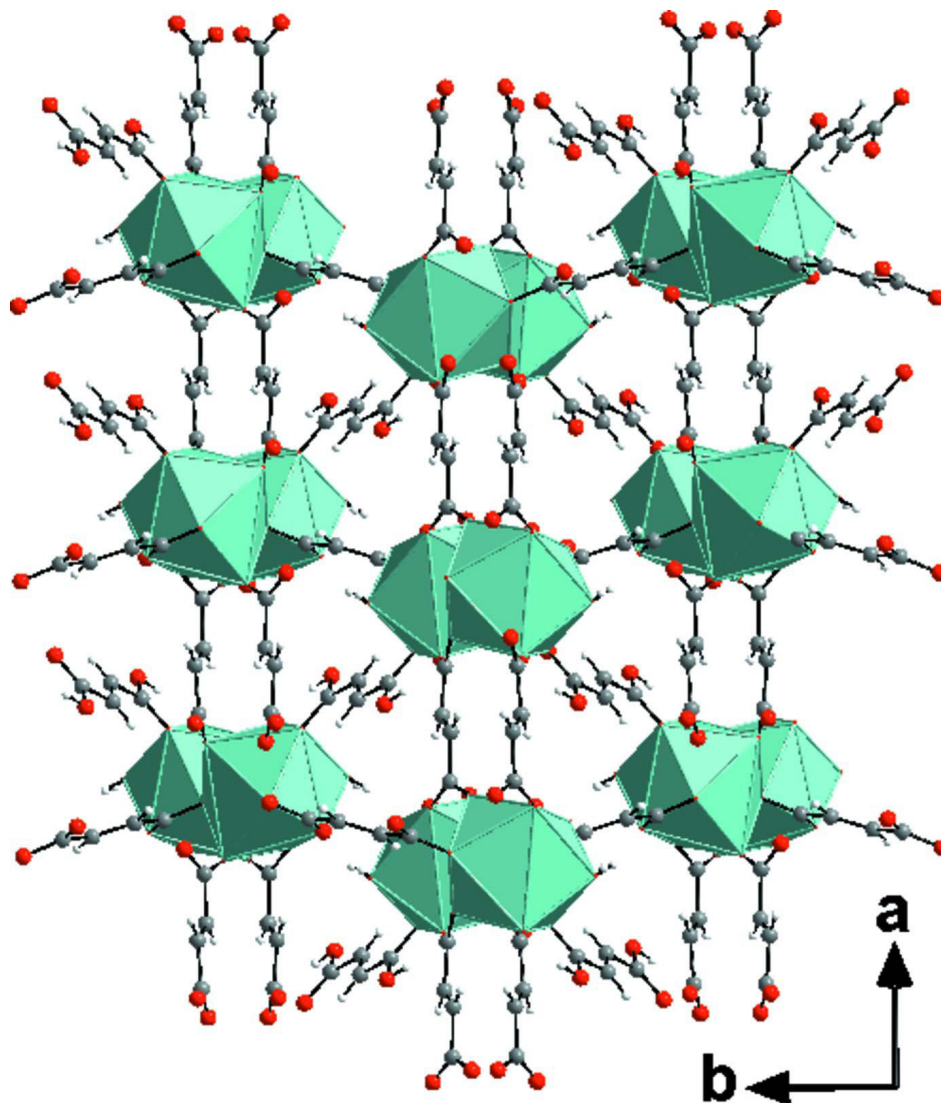
**Figure 1**

An ORTEP-3 (Farrugia, 2012) drawing of (I), with the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



**Figure 2**

A packing diagram of (I), showing the two-dimensional layered framework structure.



**Figure 3**

A packing diagram of (I), showing the three-dimensional open-framework structure.

**Poly[diatertris( $\mu_4$ -but-2-enedioato)( $\mu_2$ -but-2-enedioic acid)dilanthanum(III)]**

*Crystal data*

$[\text{La}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4)_3(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$

$M_r = 386.05$

Monoclinic,  $P2_1/c$

Hall symbol:  $-P\ 2_1/c$

$a = 8.4299$  (5) Å

$b = 14.6789$  (8) Å

$c = 8.8096$  (5) Å

$\beta = 103.318$  (3)°

$V = 1060.80$  (11) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F(000) = 736$

$D_x = 2.417$  Mg m<sup>-3</sup>

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

Cell parameters from 7844 reflections

$\theta = 2.8\text{--}34.5^\circ$

$\mu = 4.07$  mm<sup>-1</sup>

$T = 295$  K

Prism, brown

$0.12 \times 0.11 \times 0.08$  mm

*Data collection*Bruker APEXII  
diffractometer

Graphite monochromator

CCD rotation images, thin slices scans

Absorption correction: multi-scan

(SADABS; Sheldrick, 2002)

 $T_{\min} = 0.677$ ,  $T_{\max} = 0.796$ 

17677 measured reflections

4523 independent reflections

3901 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  $R_{\text{int}} = 0.027$  $\theta_{\max} = 34.6^\circ$ ,  $\theta_{\min} = 2.5^\circ$  $h = -13 \rightarrow 13$  $k = -23 \rightarrow 22$  $l = -14 \rightarrow 14$ *Refinement*Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.020$  $wR(F^2) = 0.043$  $S = 1.02$ 

4523 reflections

171 parameters

0 restraints

Primary atom site location: structure-invariant

direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier  
mapHydrogen site location: inferred from  
neighbouring sitesH atoms treated by a mixture of independent  
and constrained refinement $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0198P)^2 + 0.4033P]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.003$  $\Delta\rho_{\max} = 2.06 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\min} = -0.67 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ *Special details*

**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 ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.91794 (19)	0.17630 (11)	0.3525 (2)	0.0094 (3)
C2	1.09547 (19)	0.16975 (12)	0.3538 (2)	0.0116 (3)
H2	1.1677	0.1528	0.4461	0.014*
C3	1.1551 (2)	0.18705 (11)	0.22925 (19)	0.0104 (3)
H3	1.0842	0.2006	0.1344	0.012*
C4	1.33672 (18)	0.18480 (11)	0.24064 (19)	0.0091 (3)
C5	0.9759 (2)	0.43916 (12)	0.3056 (2)	0.0136 (3)
C6	1.0339 (2)	0.50146 (12)	0.4385 (2)	0.0137 (3)
H6	1.1173	0.5426	0.4366	0.016*
C7	0.53342 (19)	0.10280 (11)	-0.12552 (19)	0.0100 (3)
C8	0.5242 (2)	0.04320 (11)	0.0094 (2)	0.0115 (3)
H8	0.5533	0.0672	0.1098	0.014*
O1	0.81442 (14)	0.18896 (8)	0.22694 (15)	0.0121 (2)
O2	0.88376 (15)	0.16822 (9)	0.48504 (15)	0.0135 (2)
O1W	0.68340 (16)	0.47790 (9)	0.02557 (17)	0.0140 (2)
O3	1.38637 (14)	0.22346 (9)	0.13278 (15)	0.0128 (2)

O4	1.42800 (14)	0.14400 (8)	0.35629 (14)	0.0113 (2)
O5	1.05314 (17)	0.44700 (11)	0.19286 (17)	0.0232 (3)
H5	1.0152	0.4107	0.1232	0.035*
O6	0.86412 (16)	0.38537 (9)	0.30246 (15)	0.0165 (3)
O7	0.59366 (15)	0.18252 (8)	-0.09912 (15)	0.0106 (2)
O8	0.48750 (15)	0.07304 (9)	-0.26313 (14)	0.0145 (2)
La1	0.631512 (10)	0.309568 (6)	0.097101 (10)	0.00675 (3)
H1W	0.656 (3)	0.4969 (19)	-0.062 (4)	0.030 (7)*
H2W	0.651 (3)	0.513 (2)	0.071 (4)	0.036 (8)*

*Atomic displacement parameters (Å<sup>2</sup>)*

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
C1	0.0093 (6)	0.0092 (7)	0.0107 (7)	0.0008 (5)	0.0044 (5)	0.0017 (5)
C2	0.0082 (6)	0.0166 (8)	0.0099 (7)	0.0000 (5)	0.0019 (5)	0.0009 (6)
C3	0.0115 (6)	0.0117 (7)	0.0090 (6)	-0.0008 (5)	0.0045 (5)	0.0017 (6)
C4	0.0075 (6)	0.0111 (7)	0.0088 (6)	-0.0007 (5)	0.0021 (5)	-0.0002 (5)
C5	0.0131 (7)	0.0166 (8)	0.0108 (7)	-0.0010 (6)	0.0021 (6)	-0.0006 (6)
C6	0.0142 (7)	0.0153 (8)	0.0113 (7)	-0.0037 (6)	0.0021 (6)	-0.0020 (6)
C7	0.0113 (6)	0.0107 (7)	0.0088 (7)	-0.0007 (5)	0.0036 (5)	-0.0001 (5)
C8	0.0170 (7)	0.0099 (7)	0.0085 (7)	-0.0018 (6)	0.0046 (6)	0.0000 (5)
O1	0.0097 (5)	0.0139 (6)	0.0117 (5)	0.0015 (4)	0.0005 (4)	0.0016 (5)
O2	0.0118 (5)	0.0187 (6)	0.0117 (6)	0.0027 (4)	0.0063 (4)	0.0031 (5)
O1W	0.0171 (6)	0.0110 (6)	0.0141 (6)	0.0019 (4)	0.0040 (5)	0.0016 (5)
O3	0.0105 (5)	0.0175 (6)	0.0113 (6)	-0.0030 (4)	0.0043 (4)	0.0025 (5)
O4	0.0095 (5)	0.0133 (6)	0.0102 (5)	0.0009 (4)	0.0006 (4)	0.0002 (4)
O5	0.0213 (7)	0.0347 (8)	0.0161 (6)	-0.0129 (6)	0.0094 (5)	-0.0119 (6)
O6	0.0180 (6)	0.0191 (7)	0.0118 (6)	-0.0075 (5)	0.0024 (5)	-0.0026 (5)
O7	0.0138 (5)	0.0082 (5)	0.0108 (5)	-0.0019 (4)	0.0051 (4)	-0.0010 (4)
O8	0.0218 (6)	0.0138 (6)	0.0086 (5)	-0.0061 (5)	0.0051 (5)	-0.0017 (5)
La1	0.00657 (4)	0.00743 (4)	0.00650 (4)	-0.00024 (3)	0.00204 (3)	-0.00044 (3)

*Geometric parameters (Å, °)*

C1—O1	1.255 (2)	C8—H8	0.93
C1—O2	1.271 (2)	O1W—H1W	0.80 (3)
C1—C2	1.497 (2)	O1W—H2W	0.75 (3)
C2—C3	1.332 (2)	O3—La1 <sup>iv</sup>	2.5032 (11)
C2—H2	0.93	O4—La1 <sup>v</sup>	2.4963 (12)
C3—C4	1.512 (2)	O5—H5	0.82
C3—H3	0.93	La1—C7 <sup>vi</sup>	3.0398 (15)
C4—O3	1.2583 (19)	O6—La1	2.5926 (13)
C4—O4	1.276 (2)	O7—La1	2.5127 (12)
C5—O6	1.225 (2)	O1—La1	2.4510 (12)
C5—O5	1.312 (2)	O1W—La1	2.6117 (13)
C5—C6	1.477 (2)	O2—La1 <sup>vi</sup>	2.5631 (11)
C6—C6 <sup>i</sup>	1.338 (3)	O7—La1 <sup>ii</sup>	2.7696 (12)
C6—H6	0.93	O8—La1 <sup>ii</sup>	2.5784 (12)



C7—O8	1.263 (2)	La1—O4 <sup>vii</sup>	2.4963 (12)
C7—O7	1.2755 (19)	La1—O3 <sup>viii</sup>	2.5032 (11)
C7—C8	1.492 (2)	La1—O2 <sup>ii</sup>	2.5631 (11)
C7—La1 <sup>ii</sup>	3.0398 (15)	La1—O8 <sup>vi</sup>	2.5784 (12)
C8—C8 <sup>iii</sup>	1.331 (3)	La1—O7 <sup>vi</sup>	2.7696 (12)
O1—C1—O2	124.39 (15)	O1—La1—O7	75.61 (4)
O1—C1—C2	120.47 (14)	O4 <sup>vii</sup> —La1—O7	70.40 (4)
O2—C1—C2	115.14 (15)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O7	74.57 (4)
C3—C2—C1	123.19 (16)	O1—La1—O2 <sup>ii</sup>	77.47 (4)
C3—C2—H2	118.4	O4 <sup>vii</sup> —La1—O2 <sup>ii</sup>	96.12 (4)
C1—C2—H2	118.4	O3 <sup>viii</sup> —La1—O2 <sup>ii</sup>	153.47 (4)
C2—C3—C4	120.64 (15)	O7—La1—O2 <sup>ii</sup>	79.32 (4)
C2—C3—H3	119.7	O1—La1—O8 <sup>vi</sup>	125.08 (4)
C4—C3—H3	119.7	O4 <sup>vii</sup> —La1—O8 <sup>vi</sup>	85.20 (4)
O3—C4—O4	124.78 (14)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O8 <sup>vi</sup>	77.55 (4)
O3—C4—C3	116.62 (14)	O7—La1—O8 <sup>vi</sup>	145.63 (4)
O4—C4—C3	118.60 (13)	O2 <sup>ii</sup> —La1—O8 <sup>vi</sup>	128.50 (4)
O6—C5—O5	123.56 (17)	O1—La1—O6	72.00 (4)
O6—C5—C6	121.97 (15)	O4 <sup>vii</sup> —La1—O6	137.48 (4)
O5—C5—C6	114.46 (15)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O6	129.99 (4)
C6 <sup>i</sup> —C6—C5	119.8 (2)	O7—La1—O6	138.97 (4)
C6 <sup>i</sup> —C6—H6	120.1	O2 <sup>ii</sup> —La1—O6	69.69 (4)
C5—C6—H6	120.1	O8 <sup>vi</sup> —La1—O6	75.14 (4)
O8—C7—O7	120.91 (15)	O1—La1—O1W	132.35 (4)
O8—C7—C8	120.09 (15)	O4 <sup>vii</sup> —La1—O1W	69.95 (4)
O7—C7—C8	118.95 (15)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O1W	134.19 (4)
O8—C7—La1 <sup>ii</sup>	56.95 (8)	O7—La1—O1W	122.55 (4)
O7—C7—La1 <sup>ii</sup>	65.65 (8)	O2 <sup>ii</sup> —La1—O1W	65.59 (4)
C8—C7—La1 <sup>ii</sup>	164.17 (11)	O8 <sup>vi</sup> —La1—O1W	66.82 (4)
C8 <sup>iii</sup> —C8—C7	122.0 (2)	O6—La1—O1W	67.70 (4)
C8 <sup>iii</sup> —C8—H8	119	O1—La1—O7 <sup>vi</sup>	77.26 (4)
C7—C8—H8	119	O4 <sup>vii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	126.88 (4)
C1—O1—La1	138.87 (11)	O3 <sup>viii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	67.52 (4)
C1—O2—La1 <sup>vi</sup>	136.53 (11)	O7—La1—O7 <sup>vi</sup>	132.16 (3)
La1—O1W—H1W	122 (2)	O2 <sup>ii</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	131.09 (4)
La1—O1W—H2W	116 (2)	O8 <sup>vi</sup> —La1—O7 <sup>vi</sup>	48.61 (4)
H1W—O1W—H2W	102 (3)	O6—La1—O7 <sup>vi</sup>	62.92 (4)
C4—O3—La1 <sup>iv</sup>	138.62 (11)	O1W—La1—O7 <sup>vi</sup>	104.86 (4)
C4—O4—La1 <sup>v</sup>	136.10 (11)	O1—La1—C7 <sup>vi</sup>	100.89 (4)
C5—O5—H5	109.5	O4 <sup>vii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	107.86 (4)
C5—O6—La1	138.30 (12)	O3 <sup>viii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	74.18 (4)
C7—O7—La1	142.04 (10)	O7—La1—C7 <sup>vi</sup>	148.44 (4)
C7—O7—La1 <sup>ii</sup>	89.54 (9)	O2 <sup>ii</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	131.24 (4)
La1—O7—La1 <sup>ii</sup>	127.52 (4)	O8 <sup>vi</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	24.23 (4)
C7—O8—La1 <sup>ii</sup>	98.82 (10)	O6—La1—C7 <sup>vi</sup>	63.86 (4)
O1—La1—O4 <sup>vii</sup>	146.01 (4)	O1W—La1—C7 <sup>vi</sup>	83.41 (4)
O1—La1—O3 <sup>viii</sup>	91.46 (4)	O7 <sup>vi</sup> —La1—C7 <sup>vi</sup>	24.81 (4)

O4 <sup>vii</sup> —La1—O3 <sup>viii</sup>	79.57 (4)		
O1—C1—C2—C3	8.0 (3)	C1—O1—La1—O6	22.16 (15)
O2—C1—C2—C3	-171.99 (16)	C1—O1—La1—O1W	55.44 (17)
C1—C2—C3—C4	176.25 (15)	C1—O1—La1—O7 <sup>vi</sup>	-43.17 (16)
C2—C3—C4—O3	-162.53 (16)	C1—O1—La1—C7 <sup>vi</sup>	-35.55 (16)
C2—C3—C4—O4	18.0 (2)	C7—O7—La1—O1	70.34 (18)
O6—C5—C6—C6 <sup>i</sup>	1.5 (3)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O1	-124.25 (6)
O5—C5—C6—C6 <sup>i</sup>	-178.9 (2)	C7—O7—La1—O4 <sup>vii</sup>	-109.49 (18)
O8—C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	3.3 (3)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O4 <sup>vii</sup>	55.92 (6)
O7—C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	-174.2 (2)	C7—O7—La1—O3 <sup>viii</sup>	-25.29 (17)
La1 <sup>ii</sup> —C7—C8—C8 <sup>iii</sup>	-71.3 (5)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O3 <sup>viii</sup>	140.12 (7)
O2—C1—O1—La1	70.6 (2)	C7—O7—La1—O2 <sup>ii</sup>	150.00 (18)
C2—C1—O1—La1	-109.40 (17)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O2 <sup>ii</sup>	-44.59 (6)
O1—C1—O2—La1 <sup>vi</sup>	-9.9 (3)	C7—O7—La1—O8 <sup>vi</sup>	-62.2 (2)
C2—C1—O2—La1 <sup>vi</sup>	170.08 (11)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O8 <sup>vi</sup>	103.23 (7)
O4—C4—O3—La1 <sup>iv</sup>	-33.2 (3)	C7—O7—La1—O6	109.01 (17)
C3—C4—O3—La1 <sup>iv</sup>	147.30 (13)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O6	-85.58 (8)
O3—C4—O4—La1 <sup>v</sup>	72.1 (2)	C7—O7—La1—O1W	-158.26 (17)
C3—C4—O4—La1 <sup>v</sup>	-108.47 (15)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O1W	7.15 (8)
O5—C5—O6—La1	-30.8 (3)	C7—O7—La1—O7 <sup>vi</sup>	13.0 (2)
C6—C5—O6—La1	148.76 (14)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—O7 <sup>vi</sup>	178.394 (15)
O8—C7—O7—La1	154.08 (13)	C7—O7—La1—C7 <sup>vi</sup>	-17.1 (2)
C8—C7—O7—La1	-28.5 (3)	La1 <sup>ii</sup> —O7—La1—C7 <sup>vi</sup>	148.33 (6)
La1 <sup>ii</sup> —C7—O7—La1	168.47 (17)	C5—O6—La1—O1	117.06 (19)
O8—C7—O7—La1 <sup>ii</sup>	-14.40 (15)	C5—O6—La1—O4 <sup>vii</sup>	-42.3 (2)
C8—C7—O7—La1 <sup>ii</sup>	163.03 (13)	C5—O6—La1—O3 <sup>viii</sup>	-166.68 (17)
O7—C7—O8—La1 <sup>ii</sup>	15.68 (17)	C5—O6—La1—O7	77.5 (2)
C8—C7—O8—La1 <sup>ii</sup>	-161.72 (12)	C5—O6—La1—O2 <sup>ii</sup>	34.12 (18)
C1—O1—La1—O4 <sup>vii</sup>	176.91 (14)	C5—O6—La1—O8 <sup>vi</sup>	-107.59 (19)
C1—O1—La1—O3 <sup>viii</sup>	-109.72 (16)	C5—O6—La1—O1W	-36.94 (18)
C1—O1—La1—O7	176.62 (16)	C5—O6—La1—O7 <sup>vi</sup>	-158.3 (2)
C1—O1—La1—O2 <sup>ii</sup>	94.61 (16)	C5—O6—La1—C7 <sup>vi</sup>	-130.57 (19)
C1—O1—La1—O8 <sup>vi</sup>	-33.94 (17)		

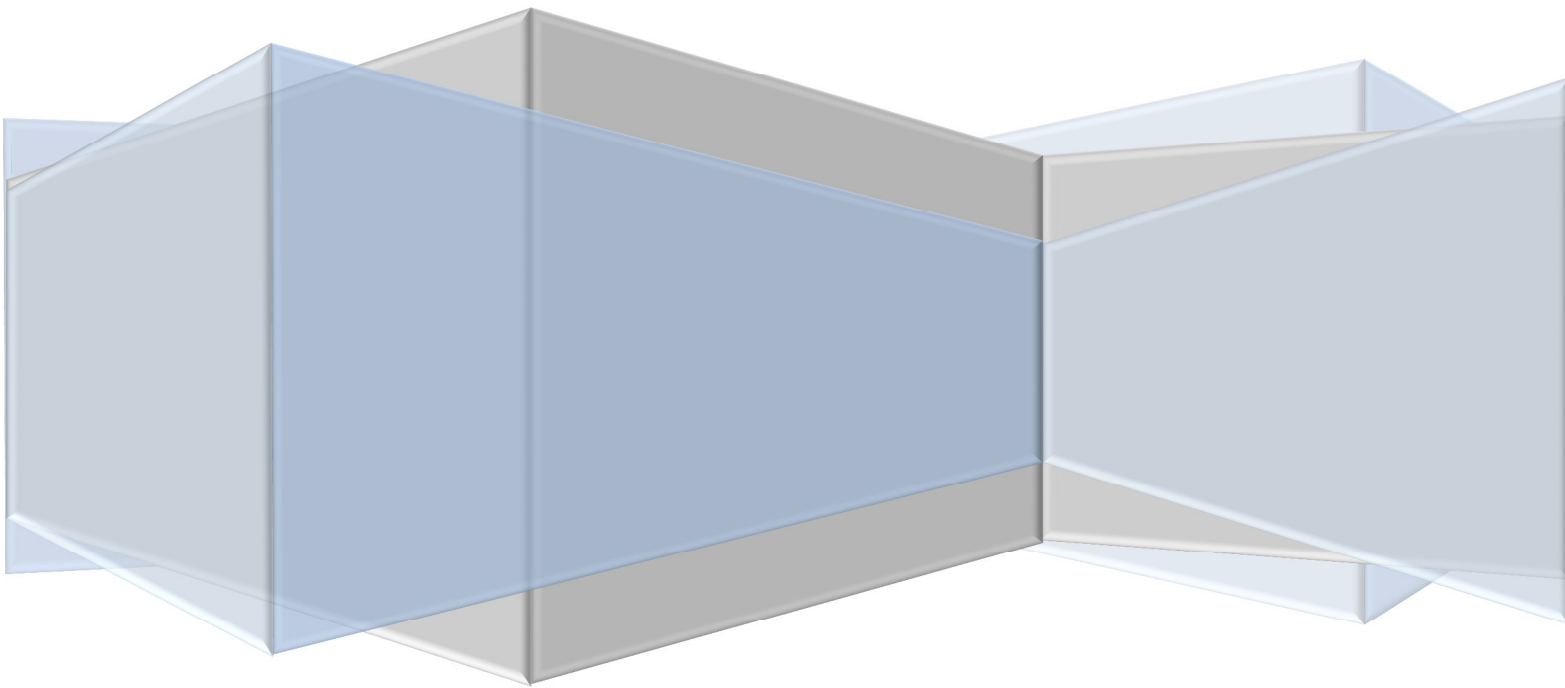
Symmetry codes: (i)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (ii)  $x, -y+1/2, z-1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y, -z$ ; (iv)  $x+1, y, z$ ; (v)  $x+1, -y+1/2, z+1/2$ ; (vi)  $x, -y+1/2, z+1/2$ ; (vii)  $x-1, -y+1/2, z-1/2$ ; (viii)  $x-1, y, z$ .

#### Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}, ^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O1W—H1W $\cdots$ O8 <sup>ix</sup>	0.80 (3)	2.06 (3)	2.7995 (19)	154 (3)
O1W—H2W $\cdots$ O4 <sup>x</sup>	0.75 (3)	2.17 (3)	2.8913 (18)	163 (3)
O5—H5 $\cdots$ O2 <sup>ii</sup>	0.82	1.85	2.655 (2)	167

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

# Résumés



## ملخص

هذه الدراسة تخص التحضير ، التصميم الهيكلي بواسطة حيود الاشعة السينية ودراسة الخصائص الفيزيائية الكيماوية والفيزيائية الضوئية والثبات الحراري، بالإضافة الى نظرية المخططات، تحليل مساحة هارشفلد والطوبولوجيا لكل معقد احادي او ثنائي النواة في هذا العمل.

في الجزء الاول قمنا بعرض تحضير ووصف ودراسة خصائص معقدين جديدين احاديي النواة تم تحضيرهما من خلال اللثانيدات وحمض الفيوماريك.

التحضير والدراسة البنوية ودراسة الخصائص الطيفية والفيزيائية الضوئية لسلسلتين من المركبات او المعقدات ثنائية النواة المتشكلة من خلال اللثانيدات وحمض الطارطاريك تشكل الجزء الثاني من هذا العمل.

في الجزء الاخير عرضنا عليكم تحضير ودراسة تسع معقدات ثنائية النواة متساوية او متشابهة البنية، بحيث الليقان الجامع هو 1، 4- فينيل دي اسينات. لقد اجريت دراسة خصائص المركبات التسعة بواسطة التحليل الطيفي والخصائص الفيزيائية الضوئية، هذا وبالإضافة طبعا الى نظرية المخططات، تحليل مساحة هارشفلد والطوبولوجيا.

**الكلمات المفتاحية:** اللثانيدات، الخصائص الطيفية والفيزيائية الضوئية، الثبات الحراري، دراسة بنوية، حيود الاشعة السينية، نظرية المخططات، تحليل مساحة هارشفلد، الطوبولوجيا

## **Résumé**

Ce travail concerne la synthèse, la détermination structurale par diffraction des rayons X et l'étude des propriétés physico-chimique, photophysiques et la stabilité thermique, ainsi l'étude des réseaux des liaisons hydrogène, analyse des surfaces d'Hirshfeld et la topologie de chaque complexe mono ou dinucléaires de lanthanides synthétisés dans ce travail.

Dans la première partie, est exposée la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux complexes monométalliques ou mononucléaires à base de lanthane et d'Ytterbium et de l'acide fumarique.

La synthèse et l'étude des propriétés structurales, spectroscopiques, photophysiques et la décomposition thermique de deux familles de composés dinucléaires à base de lanthanides et de l'acide L-tartrique provenant de l'association constitue la deuxième partie de ce travail.

Dans la dernière partie, nous décrivons la préparation de neuf complexes 4f dinucléaires isostructuraux. Le ligand assembleur est le 1,4-phénylène-diacétate. Ainsi que la caractérisation par les méthodes spectroscopiques et photophysiques.

**Mots clés:** les complexes, les lanthanides, propriétés physico-chimique et photophysiques, la stabilité thermique, étude structurale, DRX, la théorie des graphes, l'analyse de surface d'Hirshfeld, la topologie.

## **Abstract**

This work is concerned with the synthesis, structural determination X-rays diffraction and study of the physico-chemicals and photophysical properties and thermal stability, as well as, graph set, Hirshfeld surface analysis and the topology of all mono and binuclear lanthanides complexes synthesis in this work.

In the first part, the synthesis and the characterization of two new mononuclear lanthanides and fumaric acid complexes was investigated.

The synthesis and study of the structural, spectroscopic and photophysical properties of two series of binuclear compounds resulting from the lanthanides and L-tartaric acid is the topic of the second part of this work.

In the last part, we describe the preparation of nine isostructural binuclear 4f complexes, where the assembling ligand is 1, 4-phenylenediacetate. The characterization by spectroscopic and photophysical methods was made for the nine complexes.

**Keywords:** the complexes, the lanthanides, the physico-chemicals and photophysical properties, thermal stability, structural study, X-rays diffraction, graph set, Hirshfeld surface analysis, the topology.