

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université Mentouri de Constantine
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

N° d'ordre :.....

Série :.....

Mémoire de Magistère

Présenté par

M. Mehdi BOUTEBDJA

Pour obtenir le grade de

Magistère en Chimie

Option : Cristalochimie

Intitulé

« Synthèse et Études Structurales des Complexes
de Coordination magnétiques »

Soutenu le : 12 / 05 / 2011
Devant le jury composé de

Mr. BOUAOUD Salah Eddine Professeur. Université Mentouri-Constantine	Président
Mr. BEGHIDJA Adel Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine	Rapporteur
Mme. CHEROUANA Aouatef Professeur Université Mentouri-Constantine	Examinatrice
Mme. BEGHIDJA Chahrazed Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine	Examinatrice
Mme. Boujaada Fahima Maître de Conférences A. Université Mentouri-Constantine	Examinatrice

Dédicace

Je dédie ce mémoire:

À mes très chers parents,

À ma grande mère

À mes frères : Billet, Abdnacer,

À mes sœurs : Wafa, Amira.

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale (URCHEMS) à l'université Mentouri de Constantine.

*Je tiens à remercier vivement **M. Adel BEGHIDJA**, Maître de Conférence à l'université Mentouri de Constantine, qui a initié et dirigé mes travaux de recherche avec beaucoup de patience, de pédagogie et de bonne humeur et pour sa permanente disponibilité. Je le remercie aussi pour m'avoir transmis son savoir scientifique. Je suis extrêmement fière d'avoir travaillé avec lui.*

*Je témoigne toute ma gratitude à **Mr Salah Eddine BOUAOUD**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir mobilisé son temps et sa compétence, afin d'accepter de présider le jury.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à **Mme Aouatef CHEROUANA**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine qui a accepté de juger ce travail.*

*Je tiens à remercier à **Mme Fahima BOUDJAADA** Maître de Conférence à l'université Mentouri de Constantine, pour sa participation à ce jury.*

*Toute ma gratitude revient à **Mme Chahrazed BEGHIDJA**, maître de conférences à l'université Mentouri de Constantine, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

Je tiens également à remercier tous mes amis : Hamza, Ali, Ahmed, Djallel, Mohamed, Abdellah, mes amis de la promo de magistère 2008-2009, et tout les membres du laboratoire URCHEMS.

Un énorme merci à : Asma, pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Merci à mes parents d'avoir toujours cru en moi, pour m'avoir encourager et soutenu pendant mes études, merci à tous qui m'on soutenu de prés ou de loin.

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références :	5

Chapitre I: Généralité

I. Les polymères de coordination :	7
I.1. Définition :	8
I.1.1. La liaison de coordination :	9
I.2. Dimensionnalités et géométrie :	10
I.2.1. Les polymères unidimensionnel :	10
I.2.2. Les polymères bidimensionnels :	13
I.2.3. Les polymères tridimensionnels :	13
I.3. Les polymères de coordination à base de dérivés de la bipyridine :	14
I.4. Les polymères de coordination à base de ponts halogénures (X^-) et azotures (N_3^-) :	18
II. Choix du ligand :	23
III. L'effet Jahn-Teller ^[74-78] :	25
IV. Étude préliminaire par la diffraction des RX sur monocristal :	27
IV.1. Principe :	27
IV.2. Appareillage :	27
IV.3. Intérêt :	28
IV.4. Préparation des échantillons :	28
IV.5. Analyse des résultats et identification :	28
V. Enregistrement des données :	30
V.1. Choix du cristal :	30
V.2. Enregistrement :	31
V.3. Intégration des intensités :	32
V.4. Traitement des intensités :	32
VI. Résolution structurale :	33
VI.1. Détermination du groupe d'espace :	33
VI.2. Résolution structurale :	33
VI.3. Affinement :	34
VI.4. Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :	34
VI.6. Détermination de la position des atomes d'hydrogène :	34
VI.7. Vérification de la résolution structurale :	35
VII. La Spectroscopie infrarouge	37
VII.1. Préparation de l'échantillon :	38
VIII. Références:	39

Chapitre II :
Synthèse et étude structurale de deux complexes à base des
ponts azide de formule :
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ et $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$

I. Introduction :	43
II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (1):	44
II.1. Synthèse du complexe :	44
II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	45
II.3. Description de la structure:	46
II.4. Liaisons hydrogènes :	51
II.4.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$:	51
III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	54
IV. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (2) :	56
IV.1. Synthèse :	56
IV.2 Description de la structure:	57
IV.3. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$:	62
V. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	64
VI. Conclusion :	65
VII. Références:	66

Chapitre III :
Synthèse et étude structurale de deux complexes à base des
ponts halogénures de formule :
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$ et $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

I. Introduction :	68
II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$ (3) :	68
II.1. Synthèse du complexe :	68
II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :	68
II.3. Description de la structure:	70
II.4. Liaisons hydrogènes :	74
II.4.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$:	74
III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	76
IV. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$ (4) :	77
IV.1.Synthèse du complexe :	77
IV.3.Description de la structure:	79
IV.4. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$:	84
V. Analyse par spectroscopie Infrarouge:	85
VI. Conclusion :	86
VII. Références:	87
Conclusion générale et perspectives.....	88
Annexes.....	91



Introduction générale

Le magnétisme est connu depuis plusieurs millénaires par l'homme. C'est ainsi que dès le 6^{ème} siècle avant notre ère, des textes datant de la Grèce antique rapportent l'observation par Thalès de phénomènes magnétiques liés aux pierres de magnétite trouvées en particulier dans la région grecque de Thessalie (Magnésie). Il faut attendre le début du 20^{ème} siècle pour que la physique trouve des réponses théoriques aux phénomènes magnétiques observés. Les scientifiques de l'époque, P. Curie, P. Weiss et P. Langevin, ébauchent les bases de la théorie du magnétisme. Jusque dans les années 80, la grande majorité des systèmes magnétiques préparés et étudiés sont des matériaux inorganiques construits autour de métaux ou d'oxydes de métaux. Cependant, dès 1951, B. Guha ^[1] et ensuite B. Bleaney et K. Bower ^[2] discutent pour la première fois des propriétés magnétiques de composés moléculaires en particulier de complexes dinucléaires d'ions Cu^{II} pontés avec des ligands acétates. C'est en quelque sorte la naissance de ce qu'on appelle aujourd'hui communément le *magnétisme moléculaire*, c'est-à-dire le domaine de recherche qui s'intéresse à la synthèse et l'étude des propriétés physiques des matériaux magnétiques à précurseurs moléculaires.

Le développement du magnétisme moléculaire et des matériaux associés a été rapide en particulier dans les années 80 – 90 avec des étapes importantes comme les découvertes du premier aimant « moléculaire », Fe^{III}(S₂CNEt₂)₂Cl (**S₂CNEt₂ = diethylamino-methanedithiol**) obtenu en 1967 par H. Wickman et coll.,^[3] du premier composé ferrimagnétique **Triaqua(2-hydroxy-1,3-propylene-bisoxamato)-cuivre(II)-manganèse(II)** construit de façon raisonnée en 1988 par O. Kahn et M. Verdaguer,^[4] du premier composé ferromagnétique purement organique (**p-nitrophenyl nitronyl nitroxide**) en 1991 par M. Tamura et coll.^[5] et aussi des premiers aimants à température ambiante, V(TCNE)₂ (**TCNE = Tetracyanoethylene**) en 1991 par Manriquez et coll.^[6] On pourrait donc croire aujourd'hui que ces matériaux ont prouvé qu'ils pouvaient faire aussi bien que leurs aînés inorganiques, ce qui n'est pas le cas car il n'existe toujours pas d'aimant à température ambiante qui soit stable à l'air même si plusieurs groupes travaillent activement sur ce projet.^[7] Ainsi, en 2007, ces matériaux à précurseurs moléculaires sont encore l'objet d'un effort de recherche

important, ce qui se reflète par la création récente du réseau européen d'excellence **MAGMANet**. Les deux raisons principales qui rendent ces systèmes attractifs et passionnants sont les possibilités quasi-infinies de moduler finement au niveau atomique leurs propriétés en modifiant les précurseurs moléculaires et le fait que ces matériaux possèdent souvent des propriétés physiques qui font défaut aux matériaux inorganiques traditionnels comme la transparence optique, la faible densité, leur caractère recyclable et aussi leur poly-fonctionnalité.^[8] En effet, ces matériaux offrent la possibilité aux scientifiques d'étudier en détail des propriétés magnétiques rares (par exemple les phénomènes de conversion de spin^[9] ou de photomagnétisme^[10-11]) ou inconnues dans les matériaux inorganiques (par exemple les comportements de molécule-aimant^[12] ou de chaîne-aimant^[13]).

Durant la dernière décennie, un effort considérable de recherche a été dédié à la synthèse de systèmes à l'échelle du nanomètre afin, par exemple dans le domaine du magnétisme, de réduire la taille des unités magnétiques (nanoparticules) permettant le stockage de l'information. Ici le but est à la fois d'augmenter les capacités de stockage dans un minimum de volume. Ainsi, les matériaux moléculaires présentant des propriétés magnétiques originales (par exemple de molécule- ou chaîne - aimant, de conversion de spin) pourraient être utilisés comme unité de mémoire moléculaire dans des dispositifs de stockage de l'information.^[14] Si ces propriétés et leurs potentialités sont bien réelles, il est souvent difficile de passer à l'étape suivante qui consiste à mettre en forme le matériau. Il semble donc aujourd'hui important d'orienter une partie de nos efforts vers l'organisation de ce type de molécules ceci afin de faire un pas vers de possibles applications.

Ce mémoire de magistère est une présentation des résultats obtenus concernant l'étude de matériaux unidimensionnels de type $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (**bpy = bipyridine**) dans la première partie et $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})(\text{X})_2]_n$ (**en = bipyridine et éthylènediamine**) dans la deuxième partie. Ce manuscrit est organisé en trois chapitres.

Le **chapitre 1** présentera de façon introductive quelques notions concernant les polymères de coordination, les complexes de coordination à base des dérivé de la bi-pyridine et de pont azido ou de ponts halogène, des notions sur la résolution structurale sur des monocristaux sont nécessaires à l'interprétation des résultats présentés dans les chapitres suivants.

Le **chapitre 2** consistera à décrire deux complexes de coordination avec la formule $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (**dmbpy = diméthylebipyridine**) et leurs caractérisations par la diffraction des rayons x sur monocristal et par la spectroscopie infrarouge.

Enfin, dans le **chapitre 3**, nous présenterons deux composés à base de cuivre II de formule $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})(\text{Cl})_2]_n$ et $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{Br})_2]_n$, (**en** = **éthylènediamine**) nous présenterons leurs synthèses, leurs structures ainsi que leurs propriétés spectroscopiques.

Références :

- [1]. B.C. Guha, *Proc. R. Soc. London*, A206: 353-373, (1951).
- [2]. B. Bleaney, K.D. Bowers, *Proc. R. Soc. London*, A214: 451-465, (1952).
- [3]. H. Wickman, A.M. Trozzolo & al., *Phys. Rev.*, 155: 563-566, (1967).
- [4]. O. Kahn, M. Verdaguer & al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110: 782-789, (1988).
- [5]. M. Tamura, Y. Nakazawa & al., *Chem. Phys. Lett.*, 186: 401-404, (1991).
- [6]. J. M. Manriquez, G. T. Yee & al., *Science*, 252: 1415-1417, (1991).
- [7]. J. S. Miller, *Dalton Trans.*, 2742-2749, (2006).
- [8]. W. Linert, M. Verdaguer, *Molecular Magnets : Recent Highlights*, Springer-Verlag, (2004).
- [9]. P. Gütlich, H. A. Hoodwin, *Top. Curr. Chem.*, Vol: 233-235, (2004).
- [10]. S. Decurtins, P. Gütlich & al., *Chem. Phys. Lett.*, 105: 1-4, (1984).
- [11]. O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima & al., *Science*, 272: 704-705, (1996).
- [12]. O. Roubeau, R. Clérac & al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 3283-3286, (2004).
- [13]. C. Coulon, R. Clérac, & al. *Struct. Bond.*, 122: 163-206, (2006).
- [14]. O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science*, 279: 44-48, (1998).

Chapitre I : Généralités

Dans ce chapitre, nous présentons des notions sur les polymères de coordination, une brève étude bibliographique sur les polymères de coordination élaborés à partir des dérivés de la bipyridine et de l'ion azoture (N_3^-) ainsi que la description d'une étude préliminaire par la diffraction des RX sur monocristal.

I. Les polymères de coordination :

L'expression « polymère de coordination » a été employée pour la première fois en 1967 par J. C. Bailar alors qu'il comparait les polymères organiques avec des composés inorganiques pouvant être considérés comme des espèces polymériques. Il énuméra alors les différentes caractéristiques aux quelles devaient répondre ces nouvelles espèces comprenant des ions métalliques et des ligands organiques.^[1]

Les polymères de coordination ont été énormément développés durant la dernière décennie, grâce notamment à leur chimie très riche et à leurs nombreuses applications éventuelles dans plusieurs domaines scientifiques tels que la chimie organique et inorganique, la biologie la science des matériaux, l'électrochimie et la pharmacologie.^[2]

L'architecture des polymères de coordination comprend des ions métalliques fonctionnant comme des nœuds et des ligands organiques, fonctionnant comme des ponts. L'ion métallique joue un rôle d'élément connecteur et structurant et fait partie intégrante du squelette du réseau. Il peut assurer la génération de propriétés physiques locales ou amplifiées, par un "effet coopératif" au sein du réseau résultant de l'assemblage. Enfin, la dimensionnalité finale de l'édifice (réseau 1-D, 2-D ou 3-D) dépendra à la fois de la géométrie du ligand organique, de sa connectivité, ainsi que de la géométrie de coordination qu'adoptera l'ion métallique (figure 1).

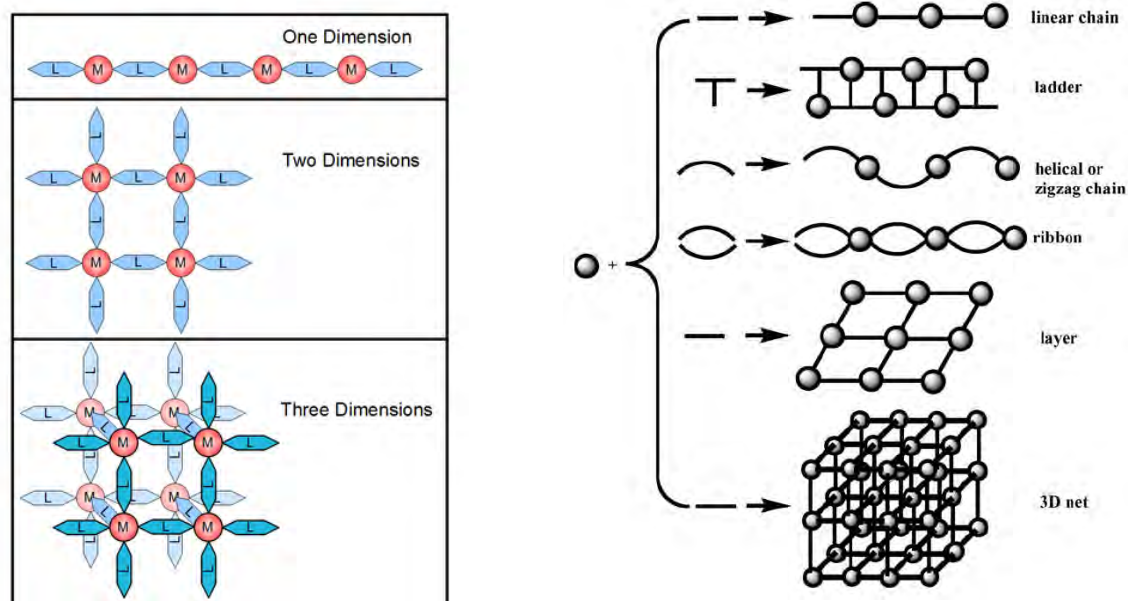


Figure 1 : Topologies de certains polymères de coordination

I.1. Définition :

Si le terme « polymère de coordination » est abondamment utilisé dans la littérature, il est cependant défini différemment dans le domaine de la chimie inorganique et dans celui de la chimie supramoléculaire ^[3] : pour le chimiste inorganicien, cette expression décrit des réseaux de coordination infinis, mono-, bi- ou tridimensionnels. Ces systèmes sont très majoritairement des matériaux cristallins à l'état solide, mais qui se fragmentent en leurs espèces unitaires sous l'effet de la dissolution en raison de la trop faible énergie des liaisons, assurant la cohésion de ces édifices. Ces composés sont également désignés en tant que réseaux organométalliques de coordination (*Metal-Organic Coordination Network*) ou structures organométalliques (*Metal-Organic Framework : MOF*) ^[4] et leurs structures est maintenue uniquement par des énergies de réseau.

Le domaine de la chimie supramoléculaire requiert une définition plus précise des polymères de coordination. Dans ce contexte, un polymère de coordination, uni- ou pluridimensionnel est une entité construite par une approche supramoléculaire (plus précisément par auto-assemblage), *via* la formation d'une liaison de coordination entre un ion métallique et une partie organique,^[3] cette structure doit donc être maintenue mais aussi

formée à l'état d'entité polymérique sous l'action des forces d'interactions métal-ligand (la liaison dative ou de coordination). De plus, ces interactions doivent être suffisamment puissantes pour maintenir l'intégrité de cet édifice lorsqu'il passe en solution. Cela signifie que de tels polymères de coordination sont solubles et que leurs solutions doivent présenter des caractéristiques propres aux systèmes polymériques, dont une viscosité plus marquée que leurs homologues monomériques et/ou un état solide vitreux.

I.1.1. La liaison de coordination :

Les polymères de coordination sont des architectures métallo-organiques résultant de l'assemblage entre un ligand organique et un ion métallique. Cette liaison présente une énergie inférieure à 350 kJ/mole et découle de l'interaction entre un ion métallique et un atome portant un ou plusieurs doublets libres, généralement portés par des hétéroatomes tels que O, N, S, ou P. Le premier concept de la liaison de coordination a été énoncé par A. Werner en 1892 et s'est développé depuis lors.

La formation des polymères de coordination est un sujet d'étude très prisé parce que le centre métallique permet d'y introduire de nombreuses propriétés physiques (optique, redox, magnétique...). Ainsi, de nombreuses structures, finies ou infinies, ont été décrites dans la littérature de ces dernières décennies.^[5-12]

Un ion métallique de transition est souvent utilisé comme un connecteur versatile dans la construction des polymères de coordination.^[13] Selon l'élément métallique et sa valence, il peut y avoir diverses géométries de coordination : linéaire, trigonale plane, en forme de T, tétraédriques, plan carré, pyramidal carré, trigonal bipyramidale, octaédrique, trigonal prismatique, pentagonale bipyramidale, comme le montre le schéma 1.

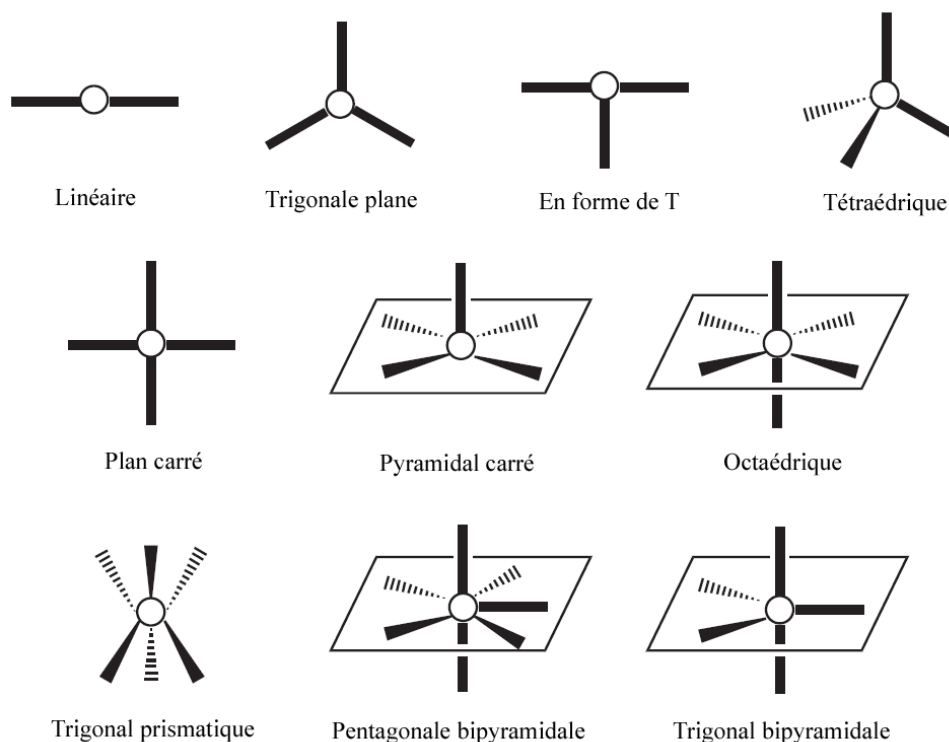


Schéma 1 : Différents géométries de coordination d'un ion métallique

I.2. Dimensionnalités et géométrie :

Du point de vue géométrique, les réseaux peuvent être distingués par leurs dimensionnalités 1D, 2D et 3D. Contrairement aux monomères, des réseaux moléculaires présentent une translation symétrique. La dimensionnalité du réseau dépend du nombre d'opérations de translation au niveau des nœuds assemblées. La formation d'un réseau 1D est observée dans le cas d'une seule translation, par conséquent des réseaux 2D et 3D sont basés sur deux ou trois translation respectivement.

I.2.1. Les polymères unidimensionnel :

Les polymères de coordination peuvent être décrits comme suit : un constituant organique (L₂), présentant deux *sites complexants* (au moins) séparés par un *espaceur*, est mis en présence d'un équivalent stœchiométrique d'*ion métallique* (M). En solution ces structures s'organisent spontanément afin de minimiser l'énergie globale du système en formant des complexes de coordination (ML₂). Le polymère de coordination va croître en solution sous l'effet de l'auto-assemblage spontané de ses constituants, jusqu'à ce que sa

longueur maximale soit atteinte, ou que l'un des deux constituants vienne à manquer (figure 2). Ceci est une première particularité des polymères de coordination, à savoir que la longueur maximale sera modulée par la stœchiométrie.

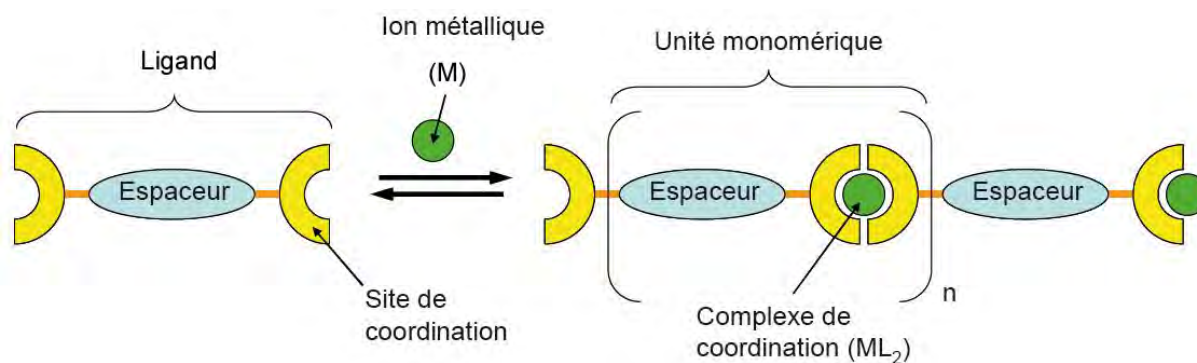


Figure 2. : Formation d'un polymère de coordination unidimensionnel.

La formation de polymères longs nécessite que la constante d'association entre les fragments unitaires de l'entité supramoléculaire ait une valeur élevée. Dans le cas des polymères de coordination, ceci est réalisé en utilisant des ligands fortement coordinants et l'amplification des constantes d'association avec la multiplication du nombre de sites coordinants par ligand est remarquable. Par exemple, une augmentation significative de la constante d'association peut être observée lorsque l'ion zinc (II) est complexé par des pyridines ou des bipyridines.

La préorganisation du ligand est également un facteur important. Par exemple, la forte stabilité des complexes à base de ligand phénanthroline par rapport à ceux impliquant le ligand bipyridine est attribuée à la préorganisation des atomes d'azote. En effet, lorsqu'ils sont figés en position *cis* dans le cas de la phénanthroline, les deux fragments azotes peuvent effectuer une libre rotation autour de la liaison C-C au sein de la bipyridine. Après complexation, il ya donc un abaissement des degrés de liberté au sein de la bipyridine, ce qui, pour des raisons entropiques, se fait au prix d'un abaissement de la constante de complexation, contrairement au cas de la phénanthroline, déjà préorganisée pour la complexation. Ces deux aspects ont motivé la conception et l'utilisation d'une grande diversité de sites de coordination, en vue d'améliorer les constantes de stabilité des complexes métal-ligand et par là, la longueur des polymères formés. Dans ce contexte, les ligands azotés dérivés du motif pyridine sont les plus utilisés. Le ligand bipyridine constitue l'une des unités bidentates permettant l'édification de polymères de coordination. Ces systèmes ont d'abord

été employés dans l'édification de structures à l'état solide mono-, bi- ou tridimensionnelles. En effet, si ces structures peuvent être caractérisées à l'état solide, leur mise en solution va généralement provoquer une dissociation, à cause de la compétition du solvant *vis-à-vis* de la coordination du métal. Pour observer la persistance de motifs polymériques en solution, des précautions supplémentaires doivent être prises, comme l'utilisation de solvants non coordinants ou d'interactions complémentaires (empilement π - π , effet chélate...).

La plus part des polymères unidimensionnels en une chaîne linéaires où tous les atomes sont de connectivité 2, mais il ya aussi des polymères inorganiques unidimensionnels contenant des atomes avec une connectivite plus élevées. Ils peuvent être classés en plusieurs types : linéaires, escalier hélicoïdal et en zigzag (figure 3).

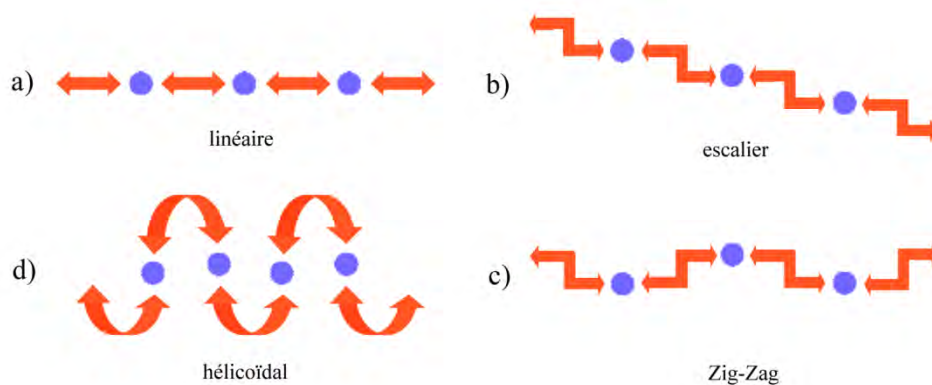


Figure 3 : Les types géométriques d'un réseau 1D

En termes de forme, ils peuvent avoir la forme d'un cylindre, d'une échelle, d'un anneau ou d'une chaîne de tige d'anneau et même les architectures tubulaires peuvent être obtenue (figure 4).



Figure 4 : Les différentes formes d'un réseau 1D

1.2.2. Les polymères bidimensionnels :

Les polymères de coordination bidimensionnel comme les polymères 1D peuvent être classés aussi sous plusieurs formes : forme plane, forme Zigzag et forme de fente. En ce qui concerne la disposition géométrique dans la forme plane, plusieurs motifs peuvent aussi être distingués, l'arrangement de grille et l'un des types géométrique communs. Il peut assumer différentes formes selon l'angle de la grille et peut être classifié dans grille carré, grille rectangulaire, grille de nid d'abeilles, grille de chevron.

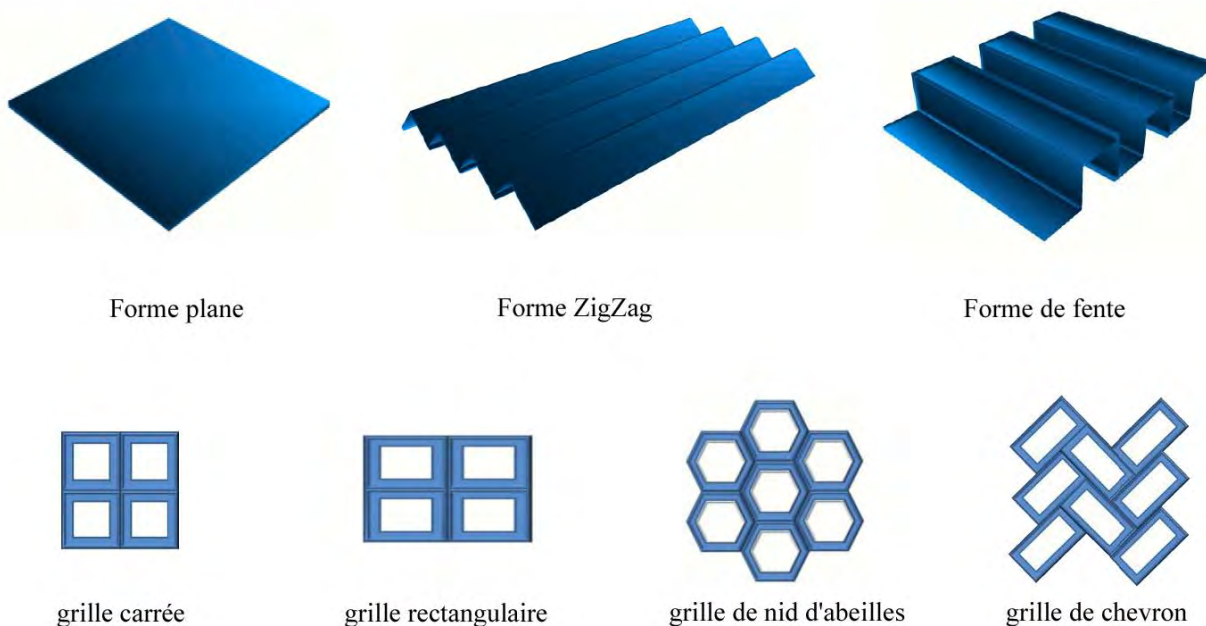


Figure 5 : Les différentes formes dans les réseaux 2D

1.2.3. Les polymères tridimensionnels :

Les réseaux moléculaires tridimensionnels sont les édifices présentant le plus grand degré de complexité. Ils sont aussi les plus difficiles à concevoir, à prédire et à analyser, du fait qu'ils peuvent se présenter sous forme de réseaux interpénétrés. Cependant, dans certaines conditions bien particulières, il est possible d'obtenir des réseaux moléculaires tridimensionnels non interpénétrés.

Contrairement aux réseaux 1D et 2D, dans la structure des polymères de coordination 3D l'architecture coïncide avec la dimensionnalité du cristal, la formation du système 3D nécessite l'utilisation au moins de quatre sites de reconnaissance non coplanaires.

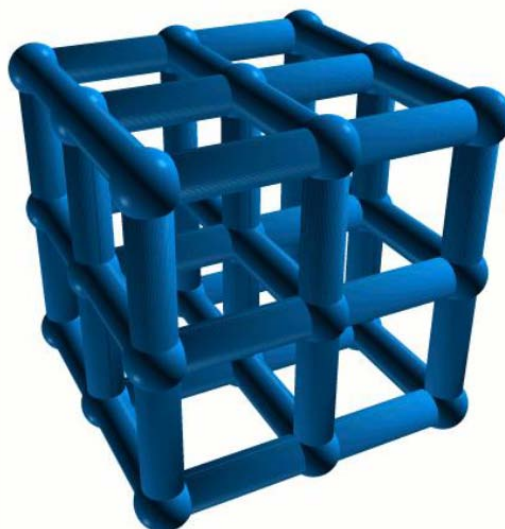


Figure 6 : réseau cubique 3D

I.3. Les polymères de coordination à base de dérivés de la bipyridine :

Les polymères de coordination à base de dérivés de la bipyridine existent sous différentes géométries et dimensionnalités due à l'aspect structurale des polypyridine; on va citer par la suite quelques exemples de polymères 1D (escalier, zigzag, chaîne linéaire, hélice), 2D (zigzag, plane) ainsi que 3D à base de la 2,2' bipyridine et la 4,4' bipyridine.

En 2009 *Guang-Fei Liu & al.*^[14] ont élaboré deux polymères de coordination unidimensionnel avec la même formule chimique $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{Htda})]_n$ (2,2'-bipy = 2,2'-bipyridine, Htda = 1,2,3-triazole-4,5-dicarboxylate). L'analyse par diffraction des RX a indiqué qu'un isomère a une structure de chaîne 1D de type escalier alors que l'autre possède une structure en spirale comme le montre la figure 7.

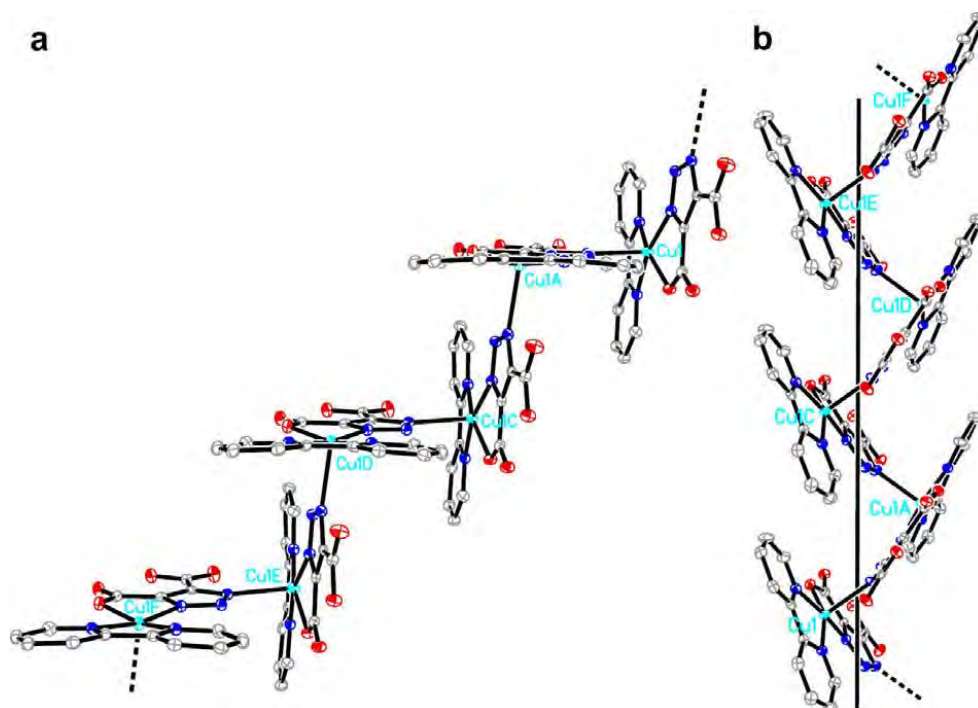


Figure 7 : (a) Vue d'une section de la chaîne 1D de type escalier. (b) Vue d'une section de la chaîne 1D de type hélicoïdale du composé $[\text{Cu}(2,2'\text{-bipy})(\text{Htda})]_n$

Des polymères de coordination unidimensionnel possédant des groupements 2,2'bipyridines ont également été mis en évidence par **Rishikesh Prajapati & al.**^[15] par exemple, les composés polymérique 1D $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ et $[\text{Cd}(\text{bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$, bdc = l'acide 1,4-benzenedicarboxylique = acide téréphtalique présentent des chaînes infinie en zigzag (figure 8).

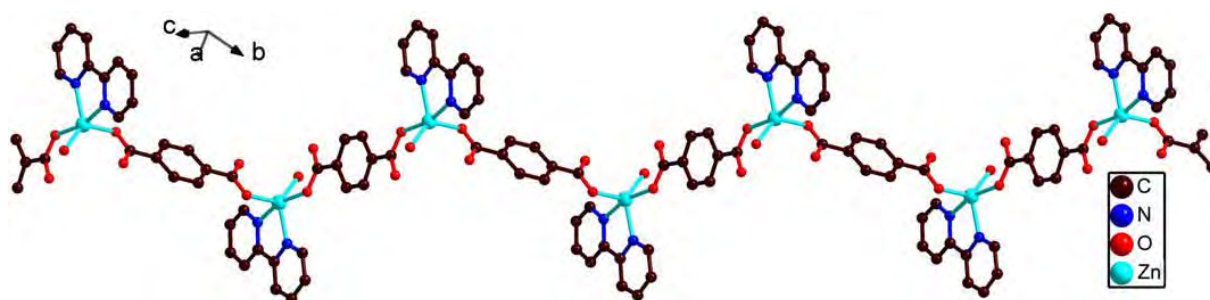


Figure 8 : Chaîne en Zig Zag du $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{bdc})(\text{H}_2\text{O})]_n$

Beaucoup de recherches sur les polymères de coordination impliquant le ligand 4,4'-bipyridine à base de métaux de transitons sont connus pour conduire à des topologies très

variés : des chaînes, des échelles, des grilles etc... **J. Y. Lu** *et al.* ^[16] ont mis en évidence un polymère de coordination 2D adoptant une topologie en forme plane basée sur l'association de la 4,4'-bipyridine et le Cu (II) (figure 9).

Un autre polymère de coordination bidimensionnel a été étudié par **Oscar Castillo** *et al.* ^[17] La structure cristalline de ce complexe $[\text{Cu}_3(\mu\text{-ox})_3(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$ (**ox** = **oxalate**) est sous forme de plan dans lequel les chaînes de cuivre II oxalate sont reliées par le ligand bidentate 4,4'-bipyridine (figure 10).

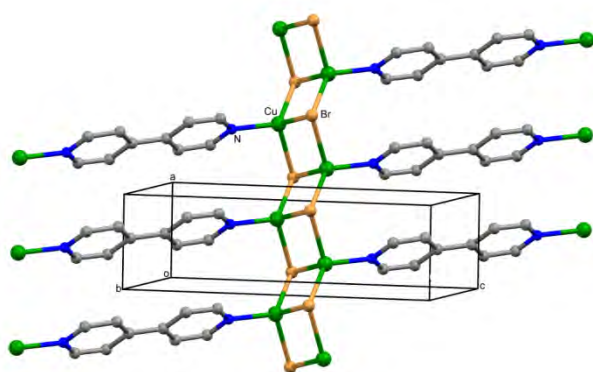


Figure 9 : structure à deux dimensions du $[(\text{CuBr})_2 4,4'\text{-bpy}]_n$

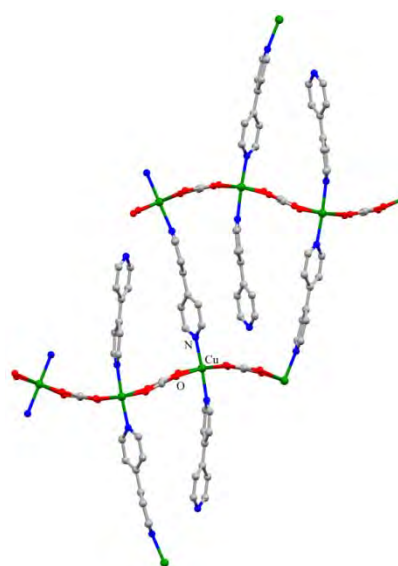


Figure 10 : structure à deux dimensions du $[\text{Cu}_3(\mu\text{-ox})_3(\mu\text{-}4,4'\text{-bpy})_2(4,4'\text{-bpy})_2]_n$

Mei-Jin Lin *et al.* ont obtenu récemment un polymère tridimensionnel à base de 4,4'-bipyridine, de Zinc et l'acide hexafluorosilicique (SiF_6) $[\text{Zn}(4,4'\text{-bpy})_2\text{SiF}_6]_\infty$, Ce complexe adopte un arrangement 3D sous forme grille cubique avec des dimensions environ $11,3 \times 11,3 \text{ \AA}$ le long de son axe c et $7,7 \times 11,3 \text{ \AA}$ le long de l'axe a et b. (figure 11). ^[18]

Un autre exemple de complexe tridimensionnel $[(\text{CuCl})_2 4,4'\text{-bpy}]_n$ a été rapporté par **Hong-Qing Hao** (Figure 12). ^[19]

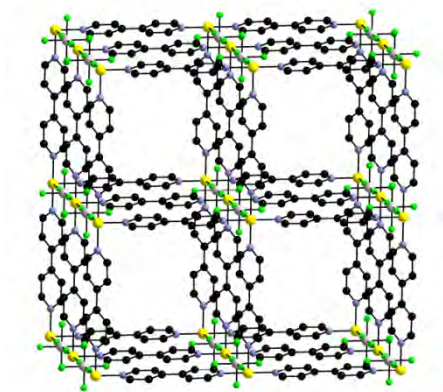


Figure 11 : structure à trois dimensions du $[Zn(4,4'-bpy)_2SiF_6]_\infty$

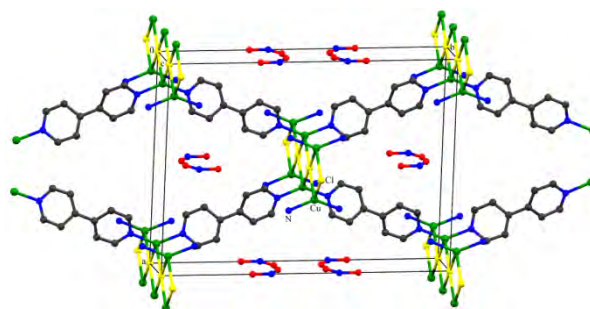


Figure 12 : structure à trois dimensions du composé $[(CuCl)_2 4,4'-bpy]_n$

D'autres exemples des polymères de coordination 1D, 2D et 3D sont reportés dans le tableau 1

Tableau 1 : Exemples de polymères de coordination 1D, 2D et 3D.

Motif 1D	Exemple (connecteur/linker/complexe)	References
chaîne Linéaire	$In^{III} / 2,2'-bpy / [In(Pdc)(OH)(2,2'-bpy)]_n$	20
Chaîne en Zigzag	$Cu^{II} / 4,4'-bpy / [Cu(ClO_4)_2(4,4'-bpy)(2,2'-bpy)]_n$	21
Double chaîne	$Cu^I / 3,4'-bpy / [CuBr(3,4'-bpy)]_n$	22
Hélice	$Ni^{II} / 4,4'-bpy / [Ni(4,4'-bpy)(benzoate)_2(MeOH)_2]_n$	23
Fishbone	$Cd^{II} / 4,4'-bpy / [\{ Cd(4,4'-bpy)_3(H_2O)_2 \}_2 ClO_4 \cdot 2H_2O]_n$	24
Railroad	$Cu^{II} / 4,4'-bpy / [\{ Cu_2(4,4'-bpy)_3(H_2O)_2 (phba)_2 \}_2 NO_3 \cdot 4H_2O]_n$	25
Motif 2D	Exemple (connecteur/linker/complexe)	References
Grille carrée	$Cd^{II} / 4,4'-bpy / [\{ Cd(NO_3)_2(4,4'-bpy)_2 \}_2 C_6H_4Br_2]_n$	26
Grille rhombique	$Zn^{II} / 4,4'-bpy / [\{ Zn(4,4'-bpy)_2(H_2O)_2 \}_2 SiF_6]_n$	27
Grille rectangulaire	$Cu^{II} / 4,4'-bpy, pyz / [\{ Cu(4,4'-bpy)(pyz)(H_2O)_2 \}_2 PF_6]_n$	28
Bicouche (Bilayer)	$Co^{II} / 4,4'-bpy / [\{ Co_2(NO_3)_4(4,4'-bpy)_3 \}_4 H_2O]_n$	29
Motif 3D	Exemple (connecteur/linker/complexe)	References
Zigzag couches	$V / 4,4'-Bpy / [V_4Se_3O_{15} \cdot H_2O (4,4'-Bpy)_2]_n$	30

I.4. Les polymères de coordination à base de ponts halogénures (X^-) et azotures (N_3^-) :

L'ion azoture a été utilisé pour être un ligand très polyvalent. Dans ce sens, plusieurs complexes ont été obtenus avec diverses géométries, et diverses dimensionnalités (1D, 2D et 3D) sous ses deux modes de coordination les plus fréquents *End-On (1,1)* et *End-to-End (1,3)*. (Voir Chapitre (II) p39).^[31-34]

Parmi les métaux de transition, le Cu^{II} joue un rôle très important dans la chimie des métalo-azotures, car plus de 40 % des structures cristallines contenant des ponts azoture en mode **end-on** (EO) et **end-to-end** (EE) impliquent le cuivre^[35], parmi les composés 1D observé le $[Cu_3(2\text{-ptrz})_2(N_3)_6]_n$ où 2-ptrz = 4-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole) et N_3^- = l'ion azoture, il a été reporté par *Jing-Jing Liu & al.* en 2009.^[36] Ce complexe est constitué de chaînes dans lesquelles les ions Cu^{II} sont liés par des ponts azoture en mode *End-On* et *end-to-end* (figure 13).

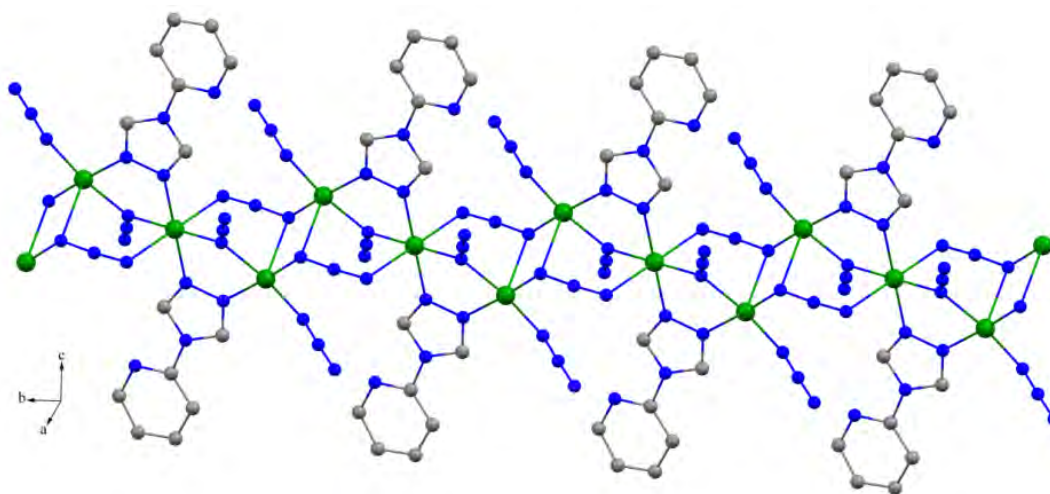


Figure 13 : structure unidimensionnel du composé $[Cu_3(2\text{-ptrz})_2(N_3)_6]_n$

Le complexe $[CuL(N_3)_2]_n$ où L = (L = 2-aminométhylpyridine) a été reporté par *Yan-Fei Wu & al* en 2009^[37] Le cuivre (II) est coordonné par deux atomes d'azote du ligand L et de quatre atomes d'azote du ligands azide avec le mode end-on et end-to-end.(figure 14).

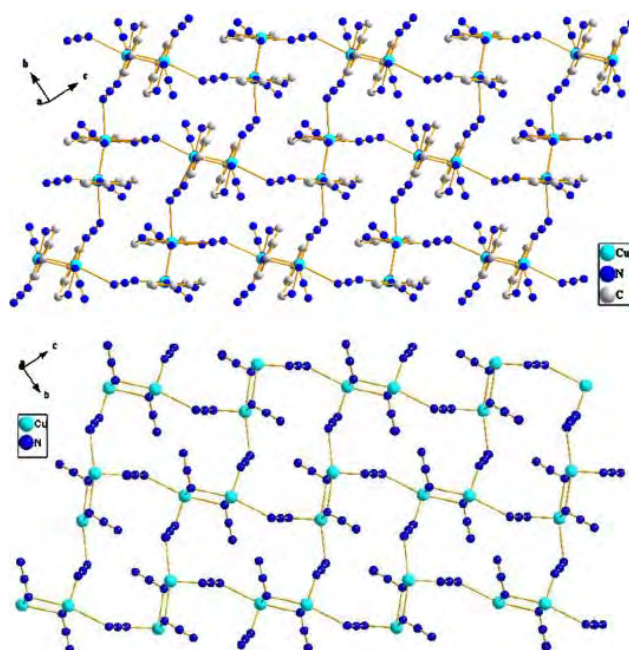


Figure 14 : Vue supramoléculaire du $[\text{CuL}(\text{N}_3)_2]_n$ selon un plan intermédiaire

Le complexe $\{[\text{CuL}(\text{N}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_n$ [$L = 2,5\text{-bis}(4\text{-pyridyl})\text{-}1,3,4\text{-oxadiazole}$] a été reporté par *Miao Du & al.* en 2004.^[38] La structure cristalline de ce dernier consiste à des chaînes de $[\text{CuL}]_n$ liées par des couches *via* des ponts azoture entre les centres métallique conduisant à des réseaux 3D (Figure 15).

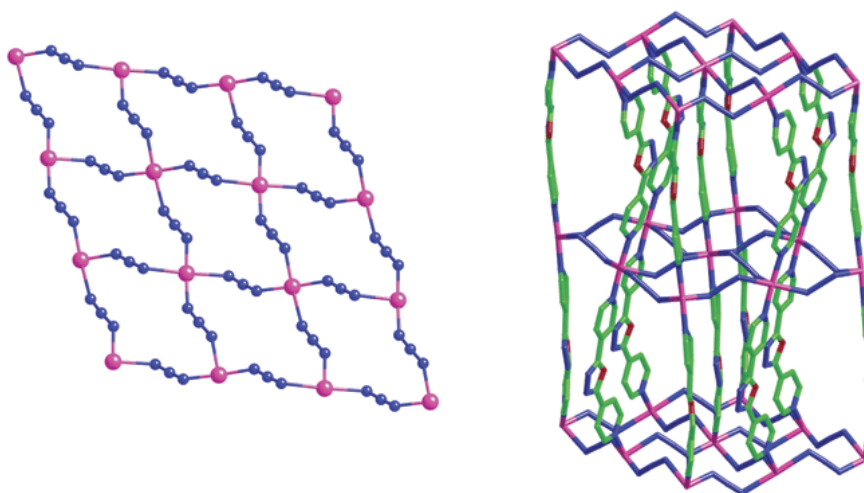


Figure 15 : Vue supramoléculaire du $\{[\text{CuL}(\text{N}_3)_2](\text{H}_2\text{O})_{1.5}\}_n$

Les modes de géométries de coordination les plus connues dans les polymères unidimensionnel des métaux divalent (M) avec des ligands donneurs neutres (L) et au moins un halogénure (X) sont groupées dans le schéma 2.^[39]

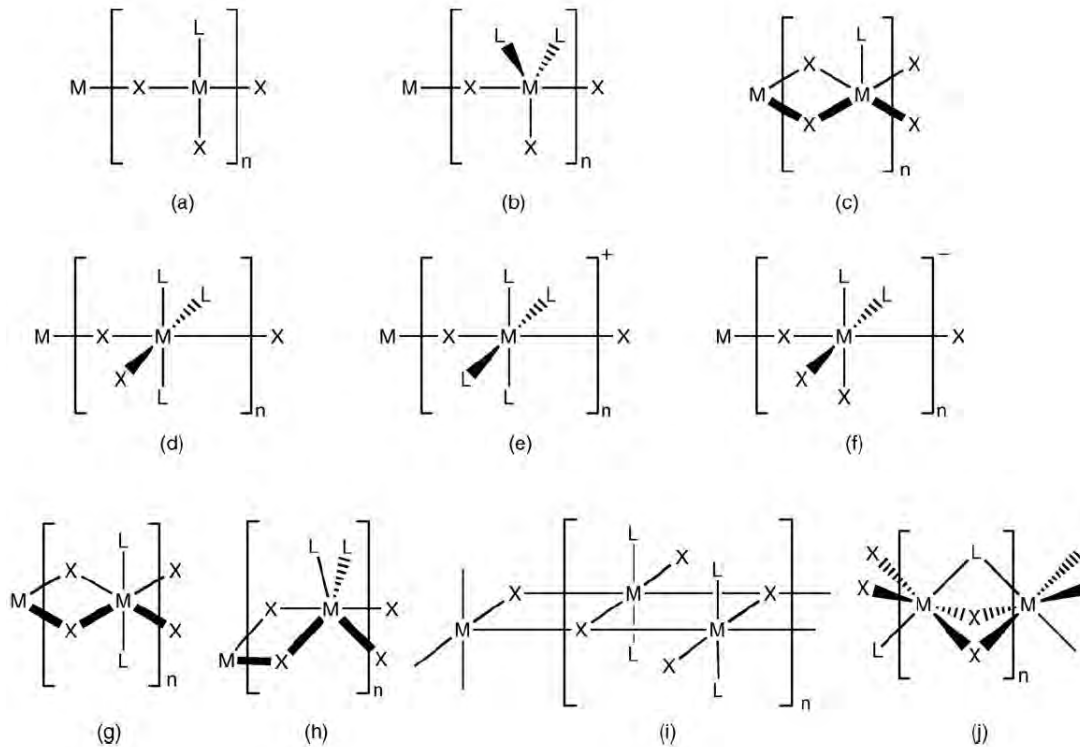


Schéma 2 : Géométrie pour les polymères de chaîne ;

M= métal divalent ; X= halogène ; L= ligand donneur

- (a) : la géométrie tétra-coordonnée pour les cations.
- (b) : la géométrie pentacoordinée (pyramidale à base carrée ou bipyramidale trigonale) où les cations sont liés par les sommets.
- (c) : la géométrie pentacoordinée (pyramidale tétraogonale) où les cations sont liés par les arêtes.
- (d) : la géométrie hexacoordinée (octaédrique) où les octaèdres autour des cations sont liés par les sommets en formant des chaînes neutres.
- (e) : la géométrie hexacoordinée (octaédrique) où les octaèdres autour des cations sont liés par les sommets en formant des chaînes cationiques.
- (f) : la géométrie hexacoordinée (octaédrique) où les octaèdres autour des cations sont liés par les sommets en formant des chaînes anioniques.
- (g) : la géométrie octaédrique où les halogénures et le ligand donneurs sont coordonnés au cation en position trans.

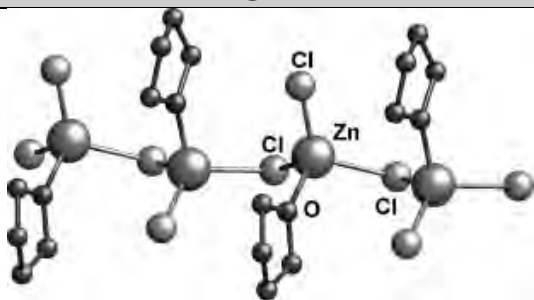
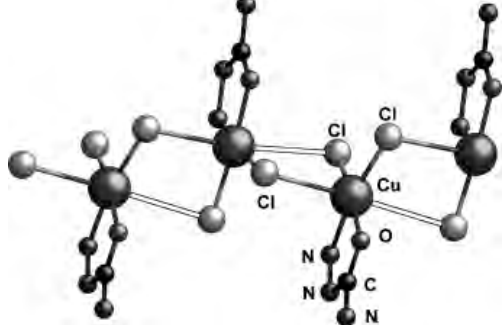
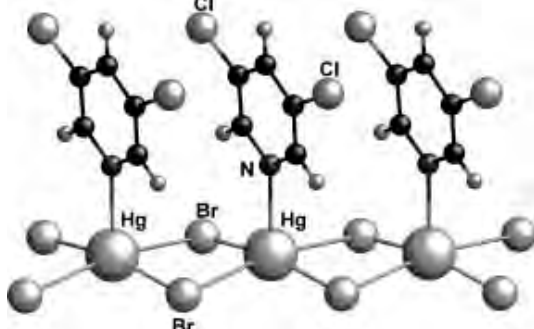
(h) : la géométrie octaédrique où les halogénures et le ligand donneurs sont coordiné au cation en position cis.

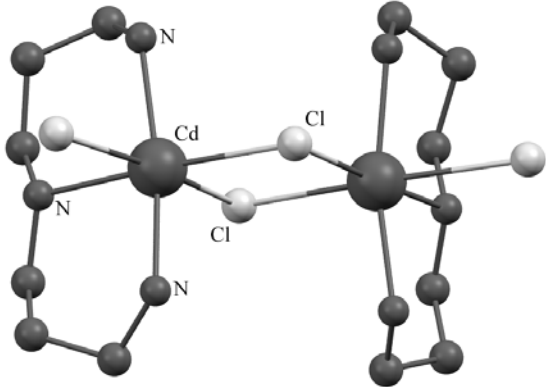
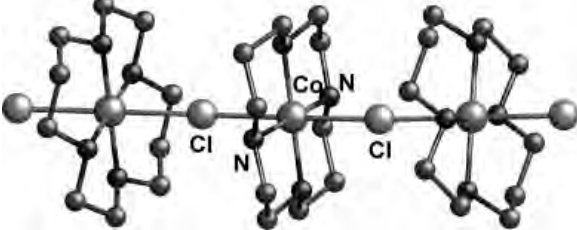
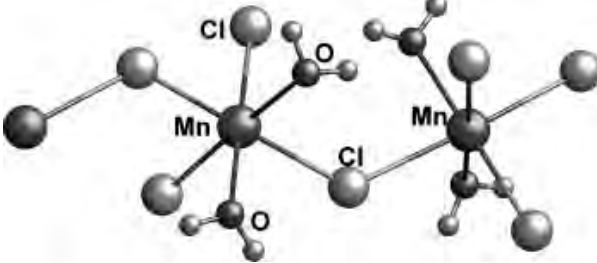
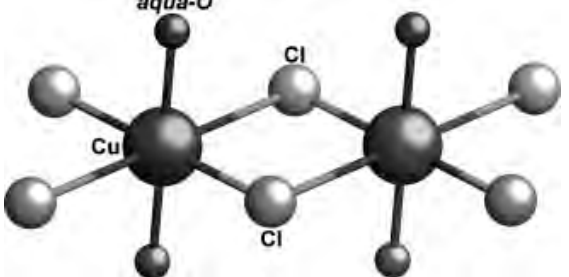
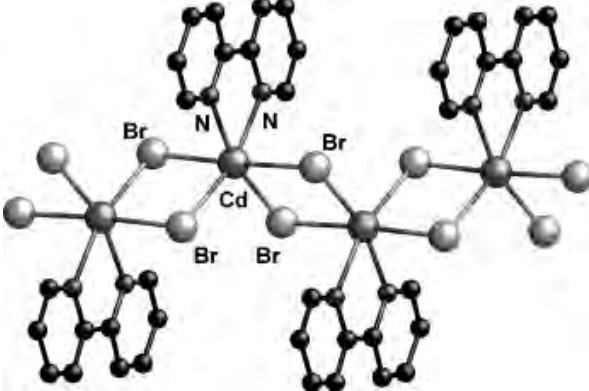
(i) : triply bridging

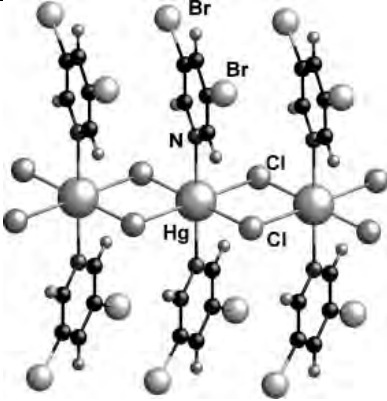
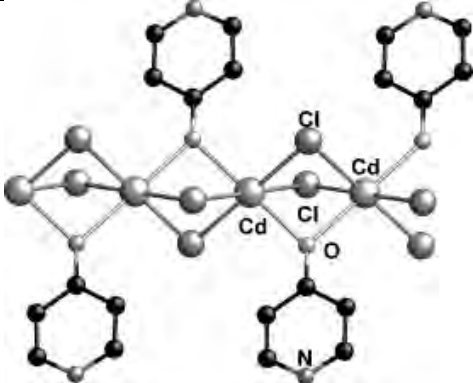
(j) : la géométrie octaédrique où les halogénures et le ligand donneurs sont coordiné avec la face des octaèdres adjacents.

Une série d'exemple des complexes à base des ponts halogénures est reportée dans le tableau 2:

Tableau 2 : Différents complexes à base des ponts halogénure

Complexes	Figures	Schéma	Réf
$[\text{Zn}(\mu\text{-Cl})\text{Cl}(\text{thf})]$		(Schéma 2a)	[40]
catena- $\{\mu\text{-chloro-semicarbazide-copper(II)}\}$		(Schéma 2b)	[41]
$[\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2(3,5\text{-Cl}_2\text{py})]_\infty$		(Schéma 2c)	[42]

<p>bis(μ 2-Chloro)- bis(bis(3-aminopropyl)-amine- chloro-cadmium) $C_{12}H_{34}Cd_2Cl_4N_6$</p>		(Schéma 2d)	[43]
<p>[Co(μ-Cl)cyclam][ClO₄·MeOH]</p>		(Schéma 2e)	[44]
<p>{imz[Mn(μ-Cl)(Cl₂(OH₂)₂)]_∞}</p>		(Schéma 2f)	[45]
<p>[Hg(μ-Cl)₂(3,5-dibromopy)₂]_∞</p>		(Schéma 2g)	[46]
<p>[Cd(μ-Br)₂(2,2'-bipy)_∞]</p>		(Schéma 2h)	[47]

$[\text{Hg}(\mu\text{-Br})_2(3,5\text{-dibromopy})_2]_\infty$		(Schéma 2i)	[42]
$[\text{Cd}(\mu\text{-Cl})_2(\mu\text{-4-1H-pyridone-O,O})_\infty$		(Schéma 2j)	[48]

II. Choix du ligand :

Les ligands polypyridine tels que la bipyridine et la phénanthroline sont couramment utilisés dans la formation des différents complexes.^[49-51] Sous le nom de bipyridine, dipyridine ou bipyridyl (en conformité avec la nomenclature usuelle du Chemical Abstract) on trouve les six isomères bipyridiniques: 2,2'-bipyridine (I); 2,3'-bipyridine (II) ; 2,4'-bipyridine (III) ; 3,3'-bipyridine (IV) ; 3,4'-bipyridine (V); 4,4'-bipyridine (VI) :

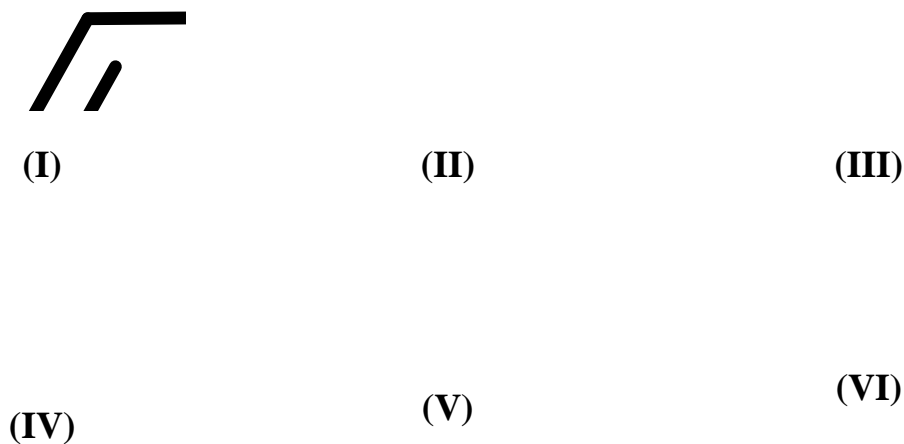


Figure 16 : Les différents isomères de la bipyridine

L'intérêt pour ces ligands date du début du siècle passé, et connaît actuellement un grand développement, à cause de leurs propriétés permettant des nombreuses applications dans divers domaines (chimie, biochimie, pharmacologie),^[52-64] aussi pour l'utilisation des complexes de métaux de transition à base de polypyridine comme des photo sensibilisateur et espèces de relais électronique dans les systèmes photochimique dirigé vers la conversion et le stockage d'énergie solaire.^[65] Les ligands polypyridine sont souvent utilisés puisque l'azote de la pyridine aide parfois les réseaux polymériques à être soluble dans les solvants organiques qui est aussi important pour obtenir des monocristaux.^[66]

De nombreux travaux de recherches ont utilisés les ponts azido « N_3 » au vue de leurs modes de coordination très variés, les plus fréquents sont : le mode **End-On(1,1)** et le mode **End-to-End(1,3)** (Figure 17).^[67-69] La conformation **End-On(1,1)** favorise le plus souvent des interactions du type ferromagnétiques, selon l'angle de liaison M-N-M,^[70] cependant, le mode **End-to-End(1,3)** favorise en générale des interactions antiferromagnétiques.^[70-72]

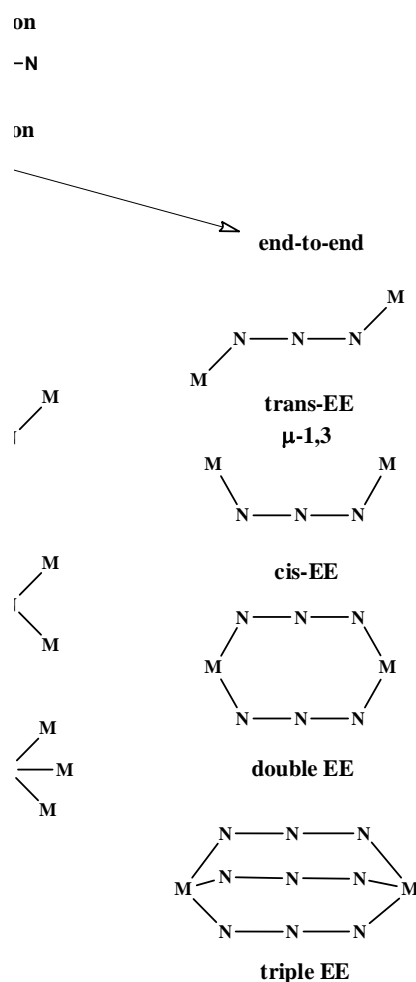


Figure 17 : Les différents modes de coordination de l'ion azide (N_3^-)

Le mode de coordination de l'ion azide peut-être symétrique **(I)** ou asymétrique **(II)** avec des longueurs de liaison métal-azote égaux ($l_1 = l_2$) pour le type **(I)** ou différents pour le type **(II)** ($l_1 \neq l_2$).^[73]

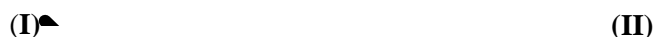


Figure 18 : Le mode de coordination symétrique ou asymétrique de l'ion azide N_3^- .

III. L'effet Jahn-Teller ^[74-78] :

Connu aussi en tant que « Distorsion Jahn-Teller », Historiquement, cet effet a été proposé dans un théorème publié en 1937 par Hermann Arthur Jahn et Edward Teller, dans lequel ils démontrent que toute molécule non-linéaire possédant un niveau électronique fondamental dégénéré subira une distorsion géométrique qui lèvera cette dégénérescence, ce qui aura pour effet de diminuer l'énergie totale de la molécule. Cet effet est observé dans les complexes octaédriques de certains métaux de transition hexacoordinés. En particulier, le cuivre (II), le chrome (II) et le manganèse (III). Le Cu(II) a neuf électrons dans sa sous-couche d et la configuration électronique du complexe formé est $(t_{2g})^6(e_g)^3$. Si l'octaèdre est régulier, les orbitales e_g sont dégénérées, pour stabiliser le complexe et l'octaèdre va se déformer avec une levée de la dégénérescence entraînant la formation d'une configuration plus stable (voir schéma ci-dessous). Le plus souvent on observe un allongement des liaisons axiales Cu-L. Le gain énergétique ΔE est obtenu par abaissement de la symétrie (d'une symétrie octaédrique vers une symétrie quadratique, pyramide à base carrée).

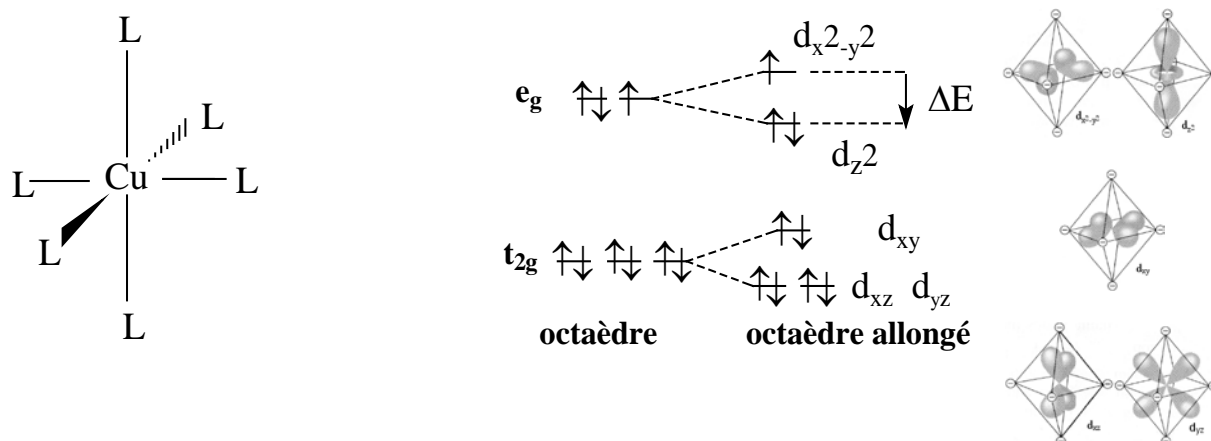


Schéma 3 : Eclatement du niveau d'énergie d pour un complexe de cuivre(II)

L'effet Jahn-Teller généralement important pour un nombre impair d'occupation du niveau e_g

Configuration ion libre	Champ Oh (octaédrique)		Effet JAHN-TELLER
	Faible	Fort	
d^1	$t_{2g}^1 e_g^0$		Faible
d^2	$t_{2g}^2 e_g^0$		Faible
d^3	$t_{2g}^3 e_g^0$		Nul
d^4 ,,	$t_{2g}^3 e_g^1$	-	FORT
		$t_{2g}^4 e_g^0$	Faible
d^5 ,,	$t_{2g}^3 e_g^2$	-	Nul
		$t_{2g}^5 e_g^0$	Faible
d^6 ,,	$t_{2g}^4 e_g^2$	-	Faible
		$t_{2g}^6 e_g^0$	Nul
d^7 ,,	$t_{2g}^5 e_g^2$	-	Faible
		$t_{2g}^6 e_g^1$	FORT
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$		Nul
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$		FORT

IV. Étude préliminaire par la diffraction des RX sur monocristal :

IV.1. Principe :

Il y a quelques années, les études préliminaires consistaient à déterminer le système cristallin et les paramètres de maille à partir soit de clichés de précession, soit de clichés de Weissenberg avant de monter le cristal sur le diffractomètre. Depuis l'arrivée des diffractomètres à détecteur bi-dimensionnel, les chambres de précession ou de Weissenberg sont des pièces de musée. L'étude préliminaire consiste à déterminer par diffraction des RX non seulement les paramètres de maille, le groupe de Laue et le mode de réseau des cristaux étudiés, mais aussi leur qualité cristalline. Pour cela, on centre le cristal dans le faisceau de R.X. perpendiculairement à celui-ci et on effectue un ϕ scan et un ϕ - χ scan tous les 90° sur le cristal orienté aléatoirement. [79]

IV.2. Appareillage :

Les études par DRX sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre à quatre cercles automatique Nonius Kappa CCD équipé d'une camera CCD (CCD : Charge Coupled Device) (Figure 19). Le rayonnement $K_{\alpha} = 0,71003 \text{ \AA}$ du molybdène est rendu monochromatique à l'aide d'une lame de graphite.

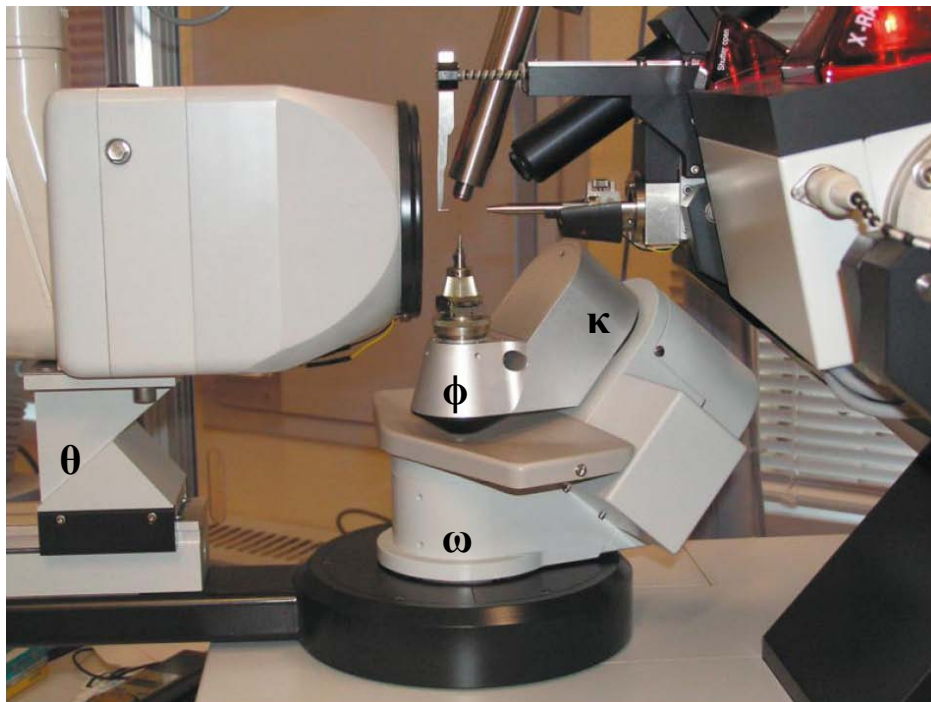


Figure 19 : Diffractomètre Nonius Kappa-CCD (RX sur monocristal)

L'utilisation d'un détecteur bidimensionnel permet de diminuer le temps de collecte des informations. Il est composé de cellules (cristaux de Gd_2O_2S) qui transforment l'onde électromagnétique diffractée en rayonnement visible. Chaque cellule est reliée par l'intermédiaire d'une fibre optique à un circuit intégré, représentant un pixel. Il transforme la lumière reçue en signaux numériques. Chaque réflexion enregistrée est donc décomposée en pixels, auxquels est associée une intensité. Une image est composée de 620×576 pixels de $0,11 \times 0,11$ mm, soit une surface de $6,8 \times 6,3$ cm pour le détecteur.

IV.3. Intérêt :

Une étude par diffraction des rayons X sur monocristal est envisageable si les cristaux sont d'une taille suffisante, en général au minimum environ $25\mu m$ de côté, parfois jusqu'à $10\mu m$ s'il s'agit de l'épaisseur d'une aiguille ou d'un feuillet.

IV.4. Préparation des échantillons :

Il faut commencer par choisir un monocristal, sans macles (figure 20) ni inclusions apparentes, c'est à dire un cristal sans angles rentrants et d'un aspect homogène. Si on pense avoir deux cristaux accolés, on peut tenter de les séparer à l'aide d'une lame. On note la taille et la morphologie du cristal, puis on le colle sur une tige en verre de Lindemann ($\varnothing = 0,01$ mm), qui absorbe beaucoup moins le rayonnement X que le verre classique.

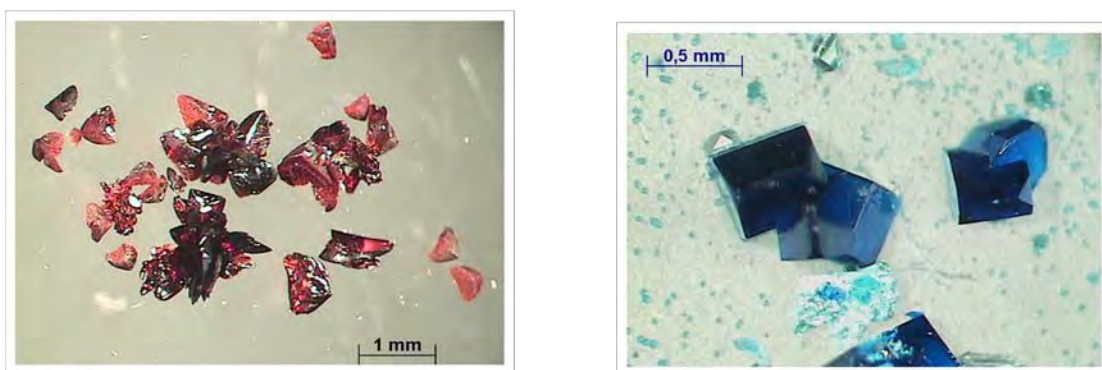


Figure 20 : Cristaux maclés

IV.5. Analyse des résultats et identification :

Un premier examen des dix images établies lors de l'étude préliminaire renseigne sur la qualité effective du cristal. Les positions des taches de diffraction sont déterminées à partir

de ces images et une maille est proposée à l'aide de la suite logiciel **DENZO**,^[80] qui essaie d'indexer le plus de réflexions possibles. On a également accès au groupe de Laue et au mode de réseau. De par sa conception, ce logiciel est particulièrement adapté à la mise en évidence de plusieurs réseaux, donc en particulier aux cristaux maclés ou modulés.

Ces informations permettent de comparer la maille réduite du cristal aux mailles déjà répertoriées dans la base de données **CSD**^[81] ou déterminées à partir d'une étude bibliographique. Bien entendu, elles sont comparées également aux autres mailles issues des études préliminaires antérieures de cristaux de structures encore inconnues ou déjà résolues. On peut ainsi savoir de la manière la plus fiable possible si la structure de notre cristal est déjà connue, s'il s'agit d'une structure iso type ou bien d'une structure inconnue. Une fois déterminés les paramètres de la maille et la matrice d'orientation, il faut définir les conditions d'enregistrements pour enregistrer les données. Le but est de mesurer avec la plus grande précision et dans le minimum de temps en évitant au maximum les causes d'erreur. Il est clair que le choix sera guidé par la qualité du cristal (sa forme, ses dimensions, son pouvoir diffractant, le profil des réflexions, la décroissance d'intensité en fonction de θ , sa stabilité). La qualité des mesures dépendra aussi de l'appareillage (Stabilité du tube RX, précision du positionnement, stabilité et reproductibilité du détecteur et de l'électronique). Enfin l'approche sera différente suivant le type de détecteur utilisé, détecteur ponctuel ou détecteur plan. L'apparition de diffractomètre équipés de détecteurs plans remonte au début des années 1990 avec les plaques sensibles (Imaging plate) et à partir de 1994 les caméras CCD (Charge-coupled device). Ces nouveaux appareils ont de nombreux avantages, voici les principaux paramètres à considérer pour un détecteur plan :

- Enregistrement simultané de plusieurs réflexions
- Possibilité d'enregistrer plus rapidement
- Le temps de mesure n'est plus dépendant de la taille de la structure
- Redondance dans la mesure des réflexions reliées par symétrie
- Examen rapide des échantillons
- Possibilité d'enregistrer sans études préliminaires (pas recommandé).
- Enregistrement complet des figures de diffraction (et pas seulement les réflexions de Bragg)
- Réduction des possibilités d'erreurs dans la recherche de maille
- Plus grande tolérance *vis-à-vis* de cristaux de mauvaise qualité

- Moins de déplacement de l'échantillon d'où un accès plus aisé pour différents accessoires.
- Visualisation possible du réseau réciproque et détection des défauts (macles, cristaux multiples, incommensurables...).

V. Enregistrement des données :

V.1. Choix du cristal :

Parmi les monocristaux de même maille présentant un intérêt, il reste à enregistrer celui qui présente les réflexions les plus ponctuelles et les plus intenses. En général, il est donc recommandé de faire en sorte que le cristal choisi soit le plus gros possible, mais pas trop pour éviter les phénomènes d'absorption et pour qu'il soit entièrement baigné par le faisceau de RX (Figure 21). On détermine la morphologie et l'indexation des faces du cristal à l'aide du diffractomètre automatique qui est équipé d'une caméra de contrôle. Si le cristal est sensible, le montage en boîte à gants sous tube de Lindemann peut s'avérer nécessaire. Si vous avez la chance d'avoir sur votre diffractomètre, un système basse température azote, vous pouvez monter des cristaux très sensibles dans une huile perfluorée qui d'une part protège le cristal et d'autre part permet de le fixer sous l'effet du jet gazeux froid. En dehors du tube de Lindemann, le support peut être une baguette de verre, une pointe de cactus, ou des supports plus sophistiqués accessibles moyennant finance (Figure 22).

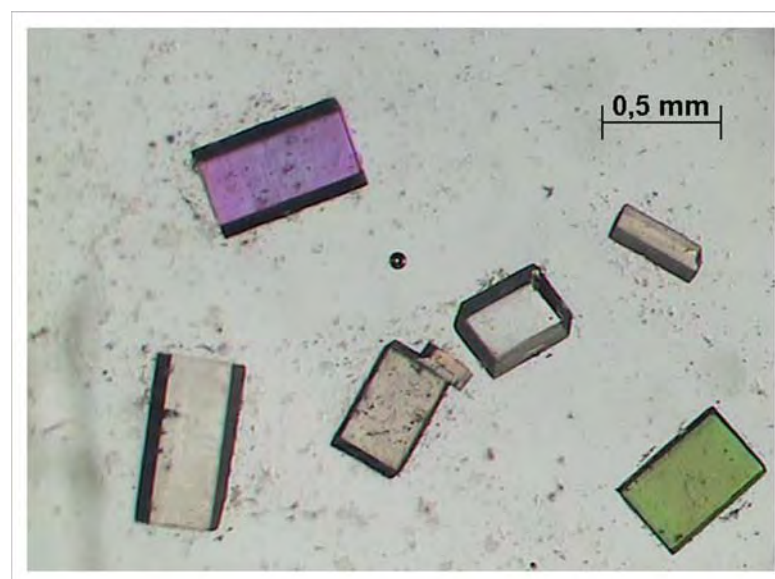
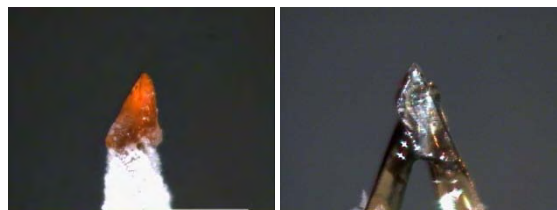


Figure 21 : Cristal avec aspect homogène



Tête goniométrique



Pointe de cactus

plume

Figure 22 : Différents types de supports pour monocristaux

V.2. Enregistrement :

Tous les enregistrements ont été effectués avec un diffractomètre à quatre cercles automatique Kappa CCD Nonius (MACH 3) muni d'un détecteur plan.

L'utilisation du molybdène comme anticathode, élément de masse atomique plus élevée que le cuivre, produit un rayonnement plus dur : $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$. Le rayon de la sphère d'Ewald associé $r_{SE} = 1/\lambda$ est donc plus grand, ce qui signifie que le nombre de réflexions accessibles est plus élevé et permet donc de réduire d'autant le domaine angulaire à explorer (θ), avec la même résolution. L'objectif est d'aller le plus loin possible en θ pour avoir accès aux informations structurales les plus fines possibles. En effet, plus le nombre de réflexions collectées (les réflexions faibles en l'occurrence) est important, meilleur est la statistique donc l'erreur sur la mesure et plus on pourra affiner de paramètres indépendants lors de la résolution structurale.

De manière générale, nous avons placé le cristal à 35 mm du détecteur. Les réflexions ont été mesurées jusqu'à un angle maximal $\theta \approx 30^\circ$ en fonction de la qualité du cristal et de l'intensité des réflexions. L'ordinateur calcule une stratégie basée sur des scans ω . Pour former une image, le diffractomètre amène le cristal en position de diffraction puis effectue une rotation de $0,2^\circ$ à 2° autour de ω . Chaque image est mesurée le plus longtemps possible pour atteindre une précision optimale de la mesure des intensités mais sans dépasser la saturation du détecteur. Notons qu'il y a fréquemment une différence marquée entre quelques réflexions très intenses (à bas θ), la plupart des réflexions et les réflexions faibles (à haut θ). Pour avoir une bonne mesure de l'intensité de ces taches faibles, on dépasse en général le temps de saturation calculé pour les taches les plus intenses. On effectue alors des

scans supplémentaires avec un temps de pose plus court pour avoir également une bonne mesure des taches intenses à bas θ .

V.3. Intégration des intensités :

L'intensité d'une réflexion est calculée à l'aide de la suite logiciel **DENZO**^[80] qui décompose chacune des images en boîtes contenant une réflexion chacune. À partir d'un masque, notamment défini par les faces et la taille du cristal, le logiciel sépare pour chaque boîte les N_P pixels d'intensité P attribués au pic de diffraction (typiquement 200) des N_B pixels d'intensités B attribués au bruit de fond (typiquement 1500), et fait une moyenne $\langle B \rangle$ du bruit de fond. L'intensité nette et l'erreur associée sont calculées suivant les formules :

$$I_{\text{net}} = \sum_{N_P} (P - \langle B \rangle) \quad \text{Et} \quad \sigma(I_{\text{net}}) = \sqrt{\sum_{N_P} P + \left(\frac{N_P}{N_B}\right)^2 \sum_{N_B} B}$$

V.4. Traitement des intensités :

Les données sont réduites et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation à l'aide de la suite logiciel **DENZO**.^[80] On détermine une maille plus précise en affinant la maille trouvée lors de l'étude préliminaire avec toutes les réflexions mesurées pendant l'enregistrement à l'aide de la suite logiciel **DENZO**. En général, on recommence l'intégration avec ces nouveaux paramètres. Le logiciel **SHELXS** produit en fichier listant, pour chaque réflexion hkl , son intensité et l'erreur associée et affiche les statistiques du jeu de données. Il donne en particulier des valeurs (R_{sym} et R_{mes}) qui permettent de s'assurer que les réflexions équivalentes ont bien des intensités comparables et de confirmer le choix du groupe de Laue. R_{mes} , toujours supérieur à R_{sym} , est plus fiable car il prend en compte le nombre de fois où chaque réflexion a été mesurée (redondance). Idéalement, ces valeurs doivent être autour de 5%, ou en tout cas inférieures à 10%, voire 15% au maximum.

Le programme **SORTAV**^[82] produit un fichier de données corrigées, ce fichier produit précédemment permet de s'affranchir des erreurs systématiques de l'enregistrement, d'effectuer une correction de l'absorption du cristal du type multi-scan et de visualiser certaines statistiques de l'enregistrement utiles lors de la résolution. Une valeur de R_{sym} plus petite est ainsi généralement obtenue.

VI. Résolution structurale :

VI.1. Détermination du groupe d'espace :

Un point critique de la résolution structurale est la détermination du groupe d'espace. Elle se fait d'ailleurs parallèlement à celle du groupe ponctuel, pour les groupes de symétrie plus haute que la symétrie orthorhombique. Pour cela, on étudie les clichés de précession reconstitués et on détermine les conditions d'extinctions systématiques. On peut aussi s'attacher à l'examen de la fonction de Patterson (décrite dans le paragraphe suivant). En effet, les pics de Patterson se concentrent dans l'espace réciproque autour d'axes et de plans caractéristiques du groupe d'espace. Si plusieurs groupes sont encore possibles à l'issue de cet examen, il faut essayer de résoudre la structure dans les différents systèmes.

VI.2. Résolution structurale :

Le traitement des intensités enregistrées permet à travers diverses opérations détaillées ci-dessous, d'accéder à la répartition de la densité électronique $\rho(x,y,z)$ dans la maille, c'est-à-dire aux positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

Où V est le volume de la maille.

L'intensité de diffraction I_{hkl} d'une réflexion d'indice hkl peut s'exprimer selon :

$$I_{\text{exp}} = F_{hkl} \times F_{hkl}^* = |F_{hkl}|^2, \text{ si la structure est centrosymétrique } F_{hkl} \text{ est le facteur de structure.}$$

C'est un nombre complexe qui correspond à l'amplitude de l'onde diffractée à un nœud hkl du réseau réciproque :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \times e^{i\alpha}$$

Les mesures de I_{hkl} , données par le diffractomètre, permettent donc de connaître le module du facteur de structure $|F_{hkl}|$, mais le terme de phase $e^{i\alpha}$ reste inconnu, car il dépend des coordonnées des positions atomiques (x_j, y_j, z_j) .

Tous les calculs informatiques concernant la résolution structurale et l'affinement des structures étudiées ont été effectués avec le programme **SHELXL97** [84].

VI.3. Affinement :

L'étape précédente permet de placer approximativement les atomes dans la maille, mais il faut affiner leurs positions. On cherche à minimiser la quantité $P = \sum_{hkl} w (|F_C| - |F_O|)^2$

par moindres carrés sur tous les facteurs de structures observés F_O et calculés F_C

$w = \frac{1}{\sigma(F_O)^2 + 1.10^{-4} F_O^2}$ est le schéma de pondération. Il tient compte de l'importance de

l'erreur σ associée à chaque F_O . Plus l'erreur est grande, moins sa part est importante dans le

calcul du facteur d'accord. Les facteurs d'accord $R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_O| - |F_C| \right|}{\sum_{hkl} |F_O|}$ et

$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (|F_O| - |F_C|)^2}{\sum_{hkl} w F_O^2}}$ doivent donc être les plus petits possibles.

VI.4. Corrections d'absorption et d'extinction secondaire :

À la fin de l'affinement, les corrections de l'absorption et de l'extinction secondaire ^[85] sont également effectuées si nécessaire. La correction d'absorption est rendue nécessaire car l'intensité de chaque réflexion est atténuée suivant l'équation $I = I_0 \cdot e^{-\mu \ell}$ où ℓ représente le chemin en mm parcouru par les RX à travers le cristal et μ le coefficient d'absorption en mm^{-1} qui dépend de la composition atomique du cristal. Plus μ est élevé, plus le cristal va absorber le rayonnement incident. Si on considère x comme la taille moyenne du cristal en mm, une correction d'absorption à partir du faciès (*i.e.* en calculant exactement le chemin parcouru par les RX dans le cristal pour chaque réflexion) est nécessaire si $\mu \cdot x > 3$ et souhaitable si $1 < \mu \cdot x < 3$. Une correction multi-scan (par le logiciel SORTAV ^[83] par exemple) est suffisante si $\mu \cdot x < 1$. Aucune correction n'est requise si $\mu \cdot x < 0,1$.

VI.6. Détermination de la position des atomes d'hydrogène :

Il est aussi possible de localiser les atomes d'hydrogène parmi les premiers résidus d'une carte Fourier différence en fin d'affinement, et ainsi de vérifier et préciser les calculs de valence. Cette recherche directe est facilitée en calculant la Fourier différence avec les réflexions à bas θ (généralement pour $\sin\theta/\lambda < 0,5$) qui contiennent l'information des atomes

d'hydrogène. Cette détection est d'autant plus précise que la liaison hydrogène est forte, donc les atomes d'hydrogène bien localisés (typiquement pour $U_{\text{iso}} < 0,04 \text{ \AA}^2$).

VI.7. Vérification de la résolution structurale :

On considère que la résolution structurale est achevée si R et R_w , calculés avec les valeurs de F pour lesquelles $2\sigma(I)$, sont inférieurs à 5%. Il faut aussi s'assurer que l'affinement converge (erreurs sur les paramètres inférieures à 1%) et qu'il n'y a pas de corrélation excessive entre les paramètres. Pour cela, il faut au minimum 10 réflexions indépendantes par paramètres affinés. Il faut également que les résidus électroniques soient situés autour des atomes de l'élément le plus lourd de la structure et soient d'une intensité inférieure à 10% de la masse atomique de cet élément.

Il convient ensuite de vérifier la cohérence chimique de la structure proposée, notamment en termes d'électro neutralité (en s'appuyant sur les calculs de valence) et des distances interatomiques. Enfin, un soin particulier doit être accordé à l'observation des paramètres de déplacement atomique. En effet, une valeur d'agitation isotrope équivalente négative (ou avec des valeurs d'agitation anisotrope physiquement impossibles) ou au contraire trop élevée, peuvent indiquer des erreurs dans le modèle structural ou un cristal de qualité insuffisante : mauvaise attribution d'atome, mauvaise maille, mauvais groupe d'espace, déplacement d'origine, phénomène de désordre. [86]

Le traitement des données collectées est effectué à l'aide de la suite des programmes disponibles dans WINGX. [87]

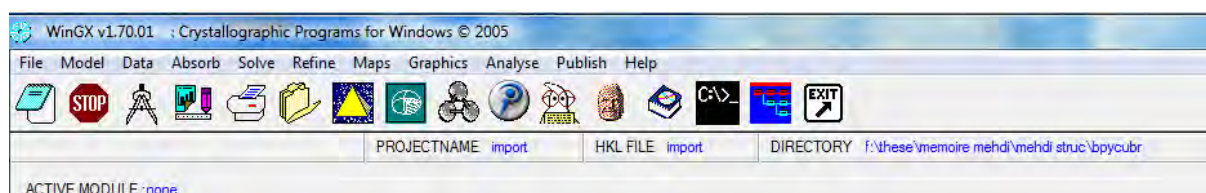
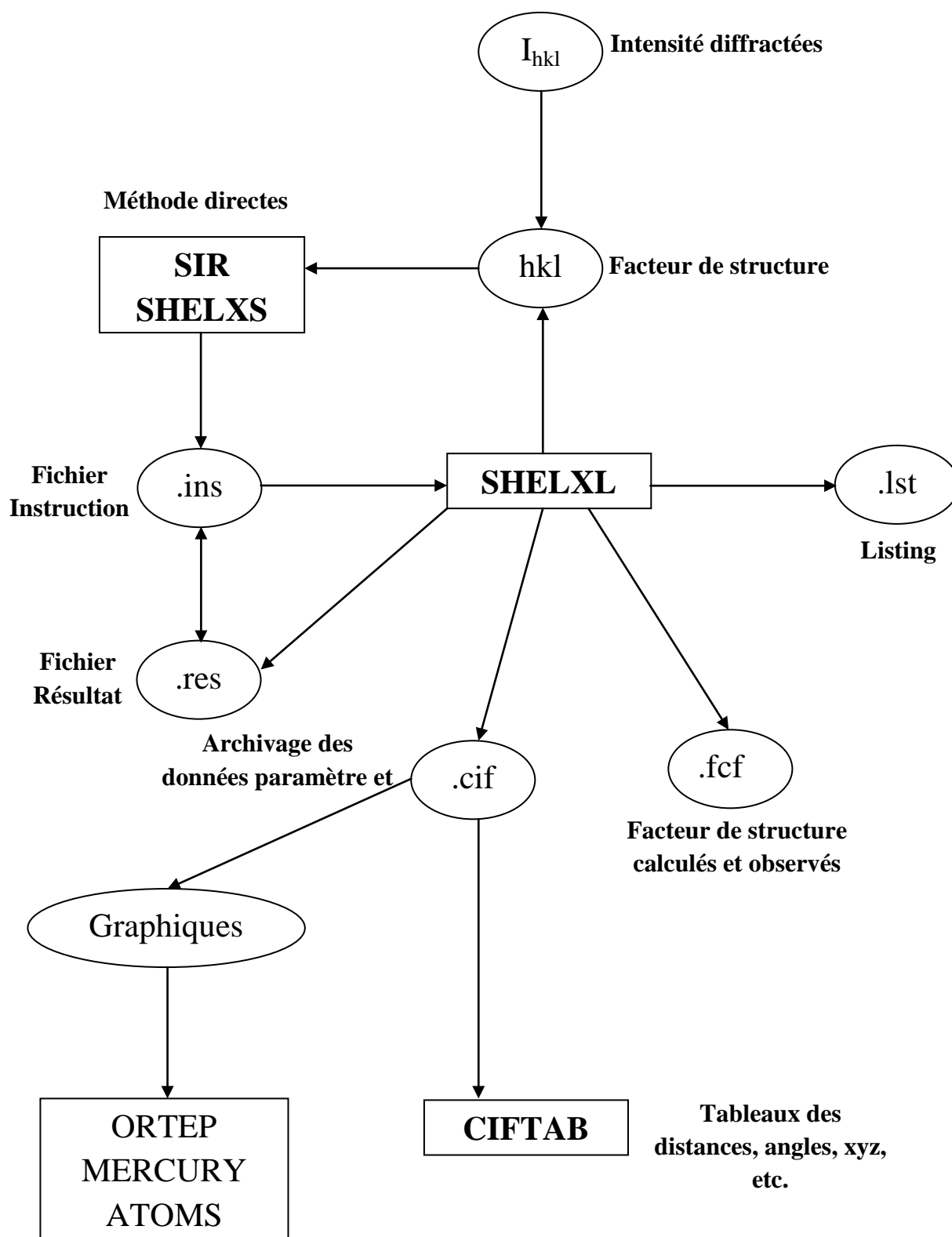


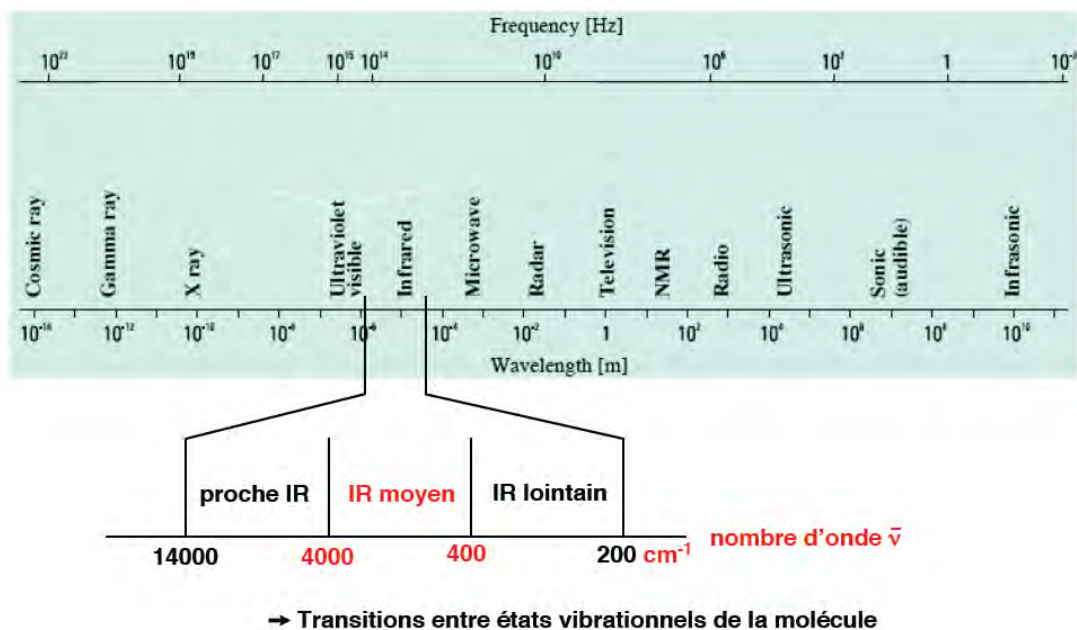
Figure 23 : Interface du WINGX

Figure24 : Organigramme général de Détermination Structurale par SHELX97.

VII. La Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature. La partie infrarouge du spectre électromagnétique est divisée en trois régions : le proche, le moyen et le lointain infrarouges, nommés en relation avec le spectre visible. L'infrarouge lointain, allant approximativement de 400 à 10 cm^{-1} ($1000\text{--}30 \mu\text{m}$), mitoyen de la région micro-onde, a une énergie faible et peut être utilisé pour la spectroscopie rotationnelle. L'infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} ($30\text{--}1,4 \mu\text{m}$) peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure rovibrationnelle associée. Le proche infrarouge, plus énergétique, allant approximativement de 14000 à 4000 cm^{-1} ($1,4\text{--}0,8 \mu\text{m}$) peut exciter les vibrations harmoniques. Les dénominations et classifications de ces sous-régions sont essentiellement des conventions. Elles ne sont pas basées sur des divisions strictes ou sur des propriétés moléculaires ou électromagnétiques exactes.

Spectroscopie infra-rouge



VII.1. Préparation de l'échantillon :

Les échantillons gazeux ne nécessitent que peu de préparation avant purification, mais par contre requièrent normalement une cellule de mesure avec une longueur de parcours importante (typiquement entre 5 et 10 cm), les gaz n'absorbant que peu dans l'infrarouge.

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soit aussi utilisé). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être anhydres. Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures :

La première d'entre elles est de broyer l'échantillon avec un agent liant (souvent du nujol) dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.

La deuxième méthode consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un sel purifié spécialement (comme le bromure de potassium) afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer.

La troisième technique est dite de déposition de film, et est principalement utilisée pour les matériaux polymères. L'échantillon est tout d'abord dissous dans un solvant non hygroscopique et adéquat. Une goutte de cette solution est déposée à la surface d'une cellule de KBr ou de NaCl. La solution est ensuite évaporée jusqu'à séchage complet et le film ainsi formé sur la cellule est analysé directement. Il faut faire attention à ce que le film ne soit pas trop épais, empêchant la lumière de le traverser. Cette technique permet des analyses qualitatives.

La quatrième méthode est l'utilisation de la microtomie afin de découper un film mince (de 20 à 100 μ m) dans un échantillon solide. C'est l'un des plus importants moyens d'analyse des produits plastiques rejetés, par exemple, car cette technique préserve l'intégrité physique globale de l'échantillon.

Il est important de savoir que les spectres obtenus à partir de différentes méthodes peuvent présenter de légères différences entre eux en raison des états physiques des échantillons.

VIII. Références:

- [1]. J. C. Bailar Jr., *Preparative Inorganic Reactions*, vol. 1. Interscience, New-York, (1964).
- [2]. Katharina M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* 252, 856, (2007).
- [3]. R. Dobrawa, F. Würthner, & al, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem*, 43, 4981, (2005).
- [4]. C Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 14, 2781 (2003).
- [5]. A. J. Blake, N. R. Champness, & al, *Coord. Chem. Rev.* 183, 117, (1999).
- [6]. B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* 101, 1629, (2001)
- [7]. C. Janiak, *Dalton Trans*, 2781, (2003).
- [8]. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* 32, 276, (2003).
- [9]. R. Batten and K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 246, 103, (2003).
- [10]. S. Kitagawa, R. Kitaura & al, *Angew. Chem., Int. Ed.* 116, 2388, (2004).
- [11]. D. Maspoch, D. Ruiz-Molina & al, *J. Mater. Chem*, 14, 2713, (2004).
- [12]. O.M. Yaghi, M. O'Keeffe, & al, J. Kim, *Nature*, 23, 705, (2003).
- [13]. Kitagawa, S. and Noro, S., "Coordination polymers: infinite systems", *Comprehensive Coordination Chemistry II*, volume 7, pages 231-261, (2004).
- [14]. Guang-Fei Liu, Ling-Ling Li, *Inorg Chem Comm*, 12, 563, (2009).
- [15]. Rishikesh Prajapati, Lallan Mishra, *Polyhedron*, 28, 600, (2009).
- [16]. J.Y.Lu, B.R.Cabrera & al, *Inorg.Chem.* 38, 4608, (1999).
- [17]. O. Castillo, Jagoba Alonso & al, *Inorg Chem Comm*, 6 803, (2003).
- [18]. Mei-Jin Lin, M.J. Jouaiti & al, *CrystEngComm*, 11,189, (2009).
- [19]. Hong-Qing Hao, Jing Wang & al, *CrystEngComm*, 10, 1454-1459, (2008).
- [20]. Y. J. Song, J. W. Ji *Russian Journal of Coordination Chemistry*, Vol. 36, No. 2, pp. 113, (2010).
- [21]. Chen, C.; Xu, D, & al, *Acta Cryst.*, C48, 1231, (1992).
- [22]. Fun, H.-K.; Raj, S. S. S.; & al, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1711–1712, (1999).
- [23]. Biradha, K.; Seward, & al, *Chem., Int. Ed. Engl*, 38, 492, (1999).
- [24]. Huang, S. D.; Xiong, & al, *Polyhedron*, 16, 3929, (1997).
- [25]. Tong, M.-L.; Chen, H.-J & al, *Inorg. Chem.*, 39, 2235, (2000).
- [26]. Fujita, M.; Kwon, Y. J.; & al, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 1151, (1994).
- [27]. Gable, R. W.; Hoskins, B. F & al, *Chem. Commun.*, 1667, (1990).
- [28]. Tong, M. L.; Chen & al, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 5, (1998).
- [29]. Kondo, M.; Yoshitomi, T.; & al, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 1725, (1997).
- [30]. Zhimin Dai, Zhan Shi, *Inorg. Chem.*, 42, 7396, (2003).

- [31]. Commarmond, J.; Plumere & al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6330, (1982).
- [32]. Corte's, R.; Urriaga & al, *Inorg. Chem.*, 32, 3685, (1993).
- [33]. Ribas, J.; Monfort, & al, *Inorg. Chem.*, 32, 695, (1993).
- [34]. Halcrow, M. A.; Huffman, J. C. & al, *Chem., Int. Ed. Engl.*, 34, 889, (1995).
- [35]. C Theocharis. Stamatatos & al, *Inorg. Chem.*, 46, 8843, (2007).
- [36]. Jing-Jing Liu , Xiang He & al, *J of Mol Struc.*, 919, 189, (2009).
- [37]. Yan-Fei Wu, Dun-Ru Zhu & al, *Inorg Chem Comm.*, 12, 959, (2009).
- [38]. Miao Du, Ya-Mei Guo, & al, *Inorg. Chem.*, 43, 1287, (2004).
- [39]. U. Englert, *Coord Chem Rev.*, 254, 537, (2010).
- [40]. F. Bottomley, E.C. Ferris, & al, *Acta Crystallogr. Sect. C* 45, 816, (1989).
- [41]. A. Chiesi-Villa, A.G. Manfredotti, & al, *J. Chem. Cryst.*, 1, 245, (1971).
- [42]. C. Hu, I. Kalf, U. Englert, *Cryst. Eng. Commun.*, 9, 603, (2007).
- [43]. M. Cannas, G. Marongiu, & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2090, (1980).
- [44]. R.J. Pleus, H. Waden, & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2601, (1999).
- [45]. H. Zhang, Y.-M.Wu, & al, *Acta Crystallogr. Sect. E* 62, 1459, (2006).
- [46]. C.H. McGillivray, J.M. Bijvoet, *Z. Kristallogr.*, 94, 231, (1936).
- [47]. M. Lubben, A. Meetsma, & al, *Inorg. Chim. Acta.*, 230,169, (1995).
- [48]. F. Cariati, G. Ciani, & al, *Inorg. Chem.*, 22, 1897, (1983).
- [49]. A. Hazell, *Polyhedron* 23 2081, (2004).
- [50]. M. Bakir, S. Paulson & al, *Inorg. Chem*, 31 1129, (1992).
- [51]. A.W. Cordes, B. Durham & al, *J. Coord. Chem*, 11 251, (1982).
- [52]. J.-C. Plaquevert, I. Chichaoui & al, *Bull. Soc. Chim. Fr*, 133, 369, (1996).
- [53]. W. J. Albury, M. J. Eddowes & al, *J. Am. Chem. Soc*, 103,3904, (1981).
- [54]. D. S. Wutke, H. B. Gray & al, *J. Am. Chem. Soc*, 115, 8455, (1993).
- [55]. Z. T. Li, G. Z. Ji & al, *Tetrahedron Lett*, 39, 6517, (1998).
- [56]. R. Blonder, L. Sheeney, & al, *Chem. Commun*, 1393, (1998).
- [57]. M. J. Gunter, T. P. Jeyenes & al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1945, (1998).
- [58]. J. Zhou, Y. Hu, & al, *Chem. Commun*, 28(18), 3397, (1998).
- [59]. A. J. Fry, S. B. Sobolov & al, *Tetrahedron Lett*, 31, 5607, (1994).
- [60]. A. E. Rowan, P. P. M. Aarts & al, *Chem. Commun*, 611, (1998).
- [61]. M. B. Nielsen, N. Thorup & al, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1305, (1998).

- [62]. P. Jensen, S. R. Batten & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3712, (2002).
- [63]. J. Weng, M. Hong & al, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2553, (2002).
- [64]. M. J. Rauterkus, S. Fakhri & al, *Inorganica Chimica Acta*, 350, 355, (2003).
- [65]. V. Amani, N. Safari & al, *Polyhedron*, 26, 4257, (2007).
- [66]. K. C. Mondal, O. Sengupta & al, *R. Soc. Chem*, 767, (2008).
- [67]. A. Lehle mémoire de magister UMC, (2010).
- [68]. F. Meyer, S. Demeshko & al, *Chem. Eur. J*, 11,1518, (2005).
- [69]. Z. He, Z-M. Wang & al, *Inorg. Chem*, 45, 6694, (2006).
- [70]. K. C. Mondal, O. Sengupta & al, *R. Soc. Chem*, 767, (2008).
- [71]. T. K. Maji, P. S. Mukherjee & al, *Chem. Commun*, 1012, (2001).
- [72]. P. S. Mukherjee, S. Delai & al, *Chem. Commun*, 1444, (2001).
- [73]. W. Gordon, Boushnell & al, *Can. J. Chem*, 52, 3125, (1974).
- [74]. A. beghidja, S. Hallynck & al, *Eur J. Inorg. Chem.*,662, (2005).
- [75]. G. L. Miessler, D. A. Tarr , *Inorganic Chemistry (3rd ed)*, Pearson Prentice Hall, p. 370-373. (2004).
- [76]. D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry (3rd ed)*, Oxford University Press, p. 235-236,1999).
- [78]. Isaac Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, (2006)
- [79]. A. J. M. Duisenberg, R. W. W. Hooft, & al *J. Appl. Cryst.*, 33, 893, (2000).
- [80]. *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands., (1997).
- [81]. F. H. Allen, *Acta Cryst.*, B58, 380, (2002).
- [82]. Sortav: R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.*, 22, 396, (1989).
- [83]. The International Union of Crystallography, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, *International Tables for Crystallography*, Vol. A, (1992).
- [84]. G. M. Sheldrick, SHELXL97. Program for the refinement of crystal structures. University of Gottingen. Germany, (1997).
- [85]. P. J. Becker, P. Coppens, *Acta Cryst.* A30, 129, (1974).
- [86]. P. Muller, R. Herbst-Irmer & al, *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, (2006).
- [87]. L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.*, 32, 837, (1999).

Chapitre II :

**Synthèse et étude structurale de deux complexes
à base des ponts azide de formule :**



I. Introduction :

Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Ce fait d'ailleurs expliquant probablement qu'il fut le premier métal utilisé par les hommes. Il a été trouvé dans plusieurs sites, et notamment à Chypre, ce qui lui a donné son nom : *Aes Cyprium* (métal de l'île de Chypre) simplifié par la suite en *Cuprum*. Il est difficile de situer exactement le moment de l'apparition des premiers objets en cuivre et la division classique en âge de Pierre, de Bronze et de Fer n'est pas nettement délimitée. ^[1] Le cuivre ($Z=29$) est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent, ces composés sont caractérisés par des niveaux électroniques 3d incomplets; c'est un métal rougeâtre de densité 8.96. Il est malléable, très ductile, et c'est le meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité après l'argent (Figure 1). ^[1]



Figure 1 : Le cuivre métallique

En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2. La chimie de coordination du cuivre (I) est directement liée à sa configuration électronique d^{10} produisant une répartition symétrique de la charge électronique. Cette situation favorise

une disposition tétraédrique autour du centre métallique de sorte à localiser les ligands le plus loin les uns des autres et ainsi minimiser la répulsion électrostatique. Des dérivés cuivreux di- et trivalents possédant une géométrie de coordination linéaire et plan trigonal, respectivement, sont aussi connus. Si le cuivre (I) préfère très largement être entouré par quatre ligands adoptant une géométrie tétraédrique. Le cuivre (II) adopte typiquement une géométrie de coordination plan carrée, parfois trigonal plan ou plan carrée avec deux ligands axiaux faiblement liés (octaédrique). La stabilité relative des complexes de cuivre (I) et de cuivre (II) en solution dépend très fortement des ligands présents et peut varier considérablement suivant le solvant. [2-3]

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse, la caractérisation structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal et par spectroscopie infrarouge de deux complexes mononucléaires étendu (chaines 1D) à base de cuivre (II) et de la 2,2' bipyridine où les atomes de cuivre sont interconnectés par des ponts azido. Nous signalons que les deux complexes ont déjà fait l'objet de publications. [4-7]

II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (1):

II.1. Synthèse du complexe :

Le complexe (1) a été synthétisé par voie douce, en solubilisant le $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.5 mmole, 0.1208g) avec l'acide DL- α Bromo phényle acétique ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$) (0.75 mmole, 0.1612 g) dans le méthanol et l'ajout d'une solution méthalonique du 2,2' bipyridine (0.54 mmole, 0.0850 g) et de NaN_3 (0.75 mmole, 0.0487g), le tout est maintenu sous agitation à température ambiante. La couleur de la solution vire du bleu au vert foncé après quelques minutes (environ 15 min), 30 min plus tard nous constatons la formation d'un précipité de couleur verte qu'on filtre et le dissoudre dans le DMSO. Après 24h, des cristaux sous forme de plaquette rectangulaire verte ont été obtenus et caractérisé par la diffraction des rayons x sur monocristal et par spectroscopie infrarouge.

Remarque : Nous avons soumis la solution (filtrat) à une évaporation lente à température ambiante, après quelque jour il y a apparition de cristaux sous forme de plaquette marron que nous soumettrons à une analyse par diffraction des RX, l'étude de cette structure sera détaillé dans le chapitre III.

II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux des deux composés ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $K\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[8] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de 1° en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. Les deux structures cristallines ont été résolues par les méthodes directes au moyen du programme SIR 97,^[9] puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du programme SHELXL97.^[10] L'absorption n'a pas été corrigée. Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97. Toutes les données relatives à l'enregistrement et à l'affinement du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$ sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Données Cristallographiques du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{Cu} \text{N}_8$
Masse moléculaire	303,78 g/mole
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	$P \bar{1} (2)$
Paramètres de maille	$a = 6,5666(3) \text{ \AA}$ $b = 8,3758(5) \text{ \AA}$ $c = 10,8118(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 87,156(3)^\circ$ $\beta = 87,782(4)^\circ$ $\gamma = 78,762(3)^\circ$
Volume, Z	$582,28(6) \text{ \AA}^3, 2$
d_c	$1,73 \text{ g.cm}^{-3}$
Coefficient d'absorption	$1,874 \text{ mm}^{-1}$
Température	298 K
F(000)	305,9

<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	5801
Réflexions indépendantes	2658
réflexions utilisés ($I > 2\sigma(I)$) ; R_{int}	2223 ; 0.0551
$\theta_{min} - \theta_{max}$	3.0 – 27.5°
Limite h ; k ; l	-8/8 ; -9/10 ; -12/14
<i>Affinement</i>	
R_1 (all data) ; wR_2 (all data)	0.0569 ; 0.1144
R_1 (obs data) ; wR_2 (obs) ; S (GooF)	0.0429 ; 0.1055 ; 1.010
Réflexions ; Paramètres	2658 ; 173
Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$]	-0.852 ; 0.883

II.3. Description de la structure:

Le complexe (**1**) cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ (N° 2) du système triclinique avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 1. Ce complexe est à structure polymérique dont l'unité asymétrique est représentée sur la figure 4. Chaque atome de Cu^{II} est entouré par six atomes d'azote formant un octaèdre très étiré selon un axe due à l'effet Jahn-Teller souvent observé pour les complexes à base de cuivre divalent hexacoordinés. L'atome de cuivre est lié à une molécule de 2,2' bipyridine par les atomes (N1, N2) et deux anions azide en mode End-On (**EO**) *via* les atomes (N3, N6) (Figure 4).

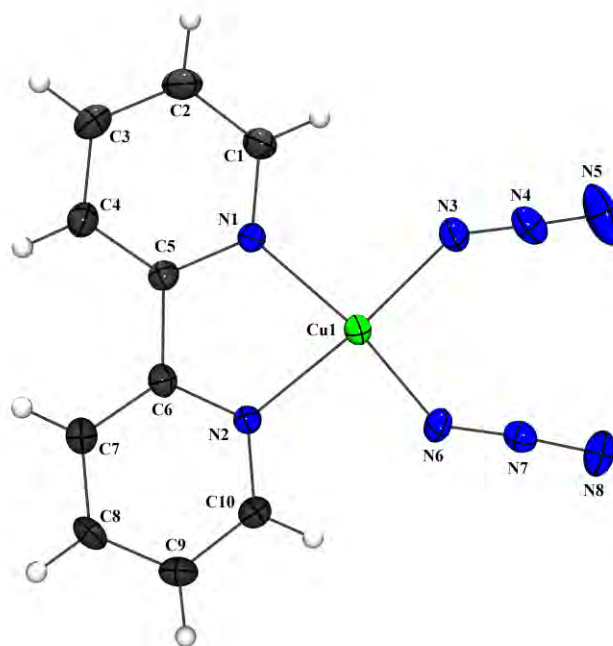


Figure 4 : Représentation Ortep du $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

La sphère de coordination est complétée par deux atomes d'azote en position apicale de deux ions azides voisins (N3a, N6a) comme le montre la figure 5.

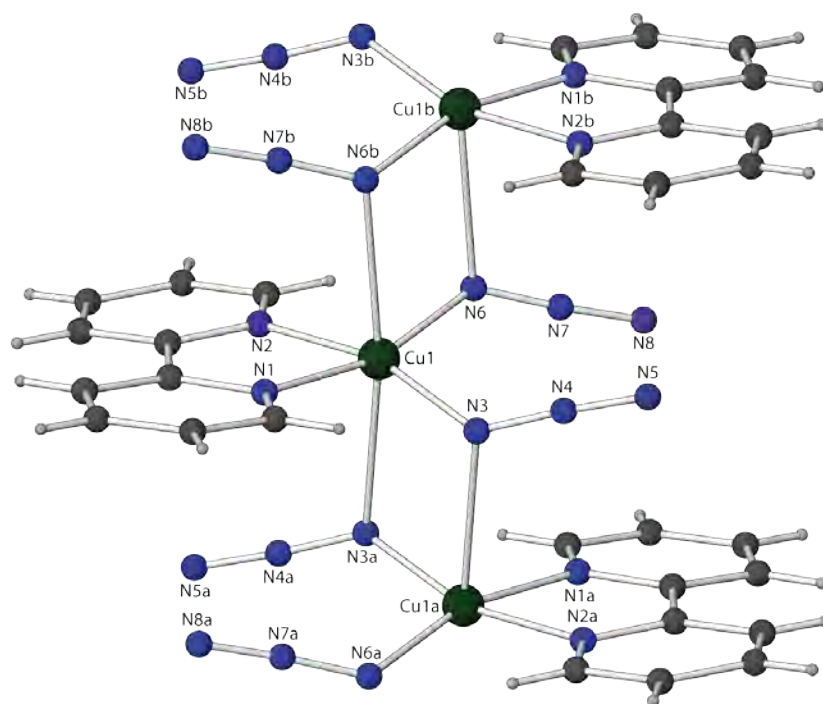


Figure 5 : Représentation ATOMS du composé $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

Code de symétrie : a = -x, 1-y, -z ; b = 1-x, 1-y, -z

Les distances Cu-N dans la sphère de coordination varient entre 1.951(3) Å et 2.671(3)Å formant entre eux des angles de liaison [N1-Cu1-N6=163.95(10)°, N3-Cu1-N2=163.31 (11)°, N3_b-Cu1-N6_a=171.32(8)°] au lieu de 180° pour un octaèdre régulier (tableau 2), elles sont en accord avec celles observées en littérature (Figure 6).^[4] Les groupes azido sont quasi-linéaire [N3-N4-N5=176.4(3)°, N6-N7-N8=175.1 (3)°].

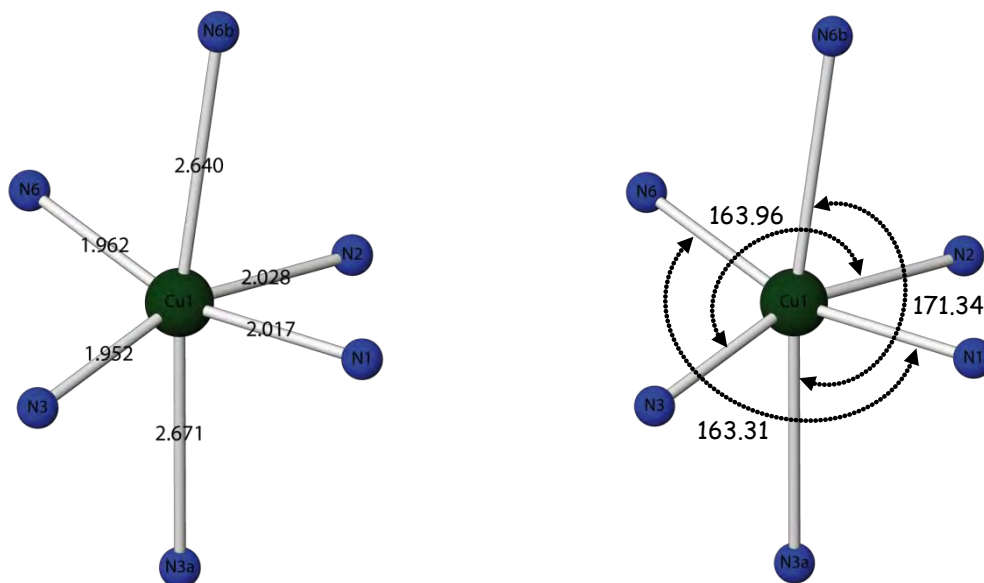


Figure 6 : Distances et angles dans la sphère de coordination

Une sélection des distances et angles est reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1-N1	2.016(2)	N1-Cu1-N2	79.94(9)
Cu1-N2	2.028(2)	N1-Cu1-N3	92.06(11)
Cu1-N3	1.951(3)	N1-Cu1-N6	163.96(10)
Cu1-N6	1.964(2)	N2-Cu1-N3	163.31(11)
Cu1-N6_a	2.641(3)	N2-Cu1-N6	92.08(10)
Cu1-N3_b	2.671(3)	N3-Cu1-N6	98.98(12)

N3-N4	1.202(4)	N3_b-Cu1-N6_a	171.32(8)
N4-N5	1.148(5)	Cu1-N3-Cu1_b	95.55(10)
N6-N7	1.201(4)	Cu1-N6-Cu1_a	96.66(9)
N7-N8	1.158(5)	N3-N4-N5	176.4(3)
		N6-N7-N8	175.1(3)

Toutes les données cristallographiques sont reportées en annexe I.

Le groupe d'espace $P \bar{1}$ admet un centre d'inversion (i) situé à $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ (au sommets, au milieu des arêtes, au centre des faces et au centre de la maille) (Figure 7).

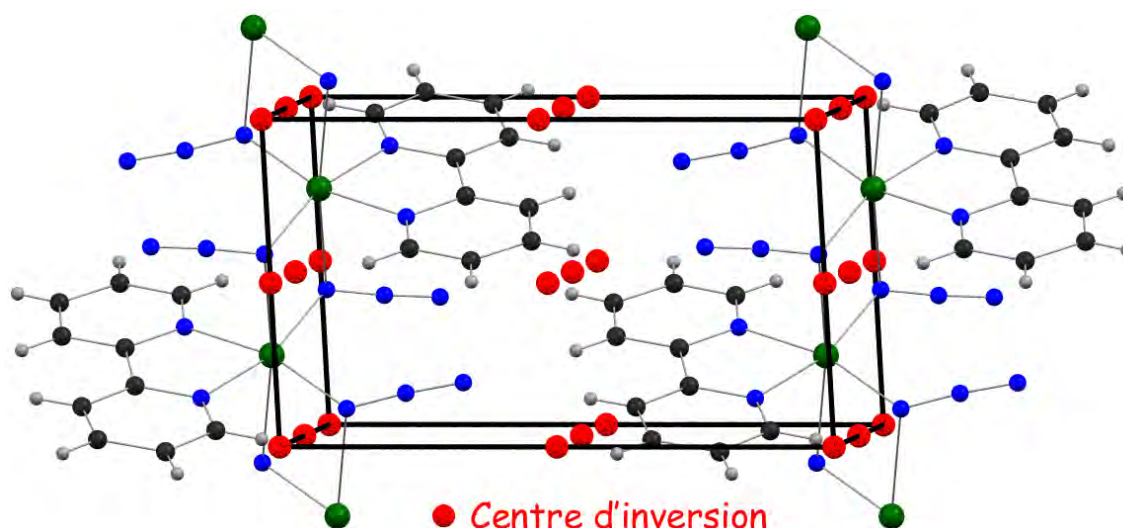


Figure 7 : Les éléments de symétrie du composé $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

La structure de ce complexe consiste à des chaînes de formule $Cu(bpy)(N_3)_2$ où les atomes de $Cu(II)$ sont liés par des ponts azido avec la conformation End-On (EO) le long de l'axe \vec{a} , la distance Cu-Cu varie entre $3.457(2)$ Å et $3.469(2)$ Å via les ponts azido et la distance inter chaîne est de $10.812(3)$ Å selon l'axe \vec{c} (figure 8).

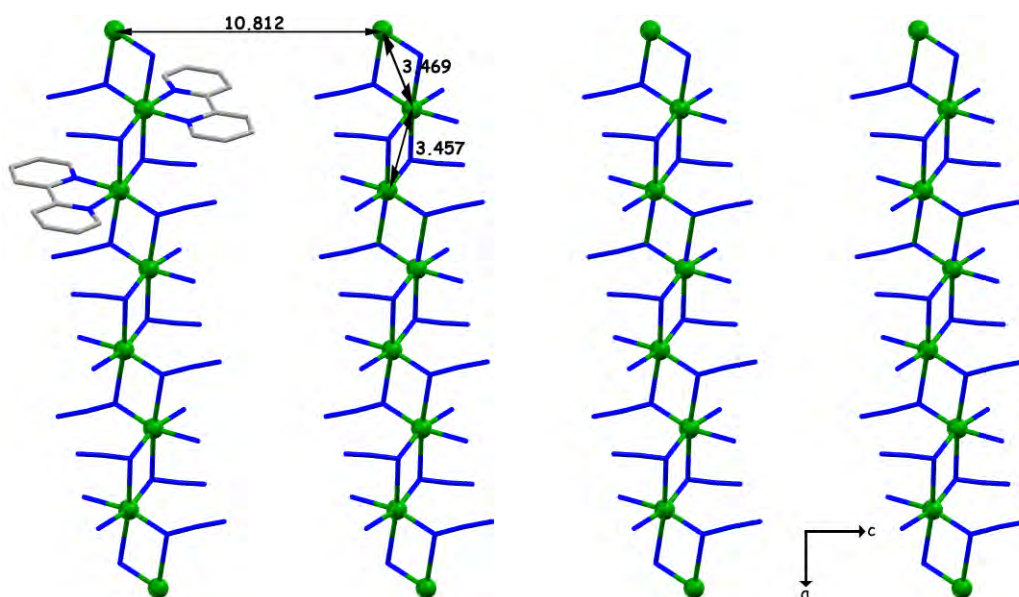


Figure 8: Représentation Mercury des chaînes de Cu^{II} selon le plan (ac)

Ces chaînes, sont interconnectés par de faibles liaisons hydrogènes formant ainsi des couches le long de l'axe \bar{c} où la distance inter couche est de 8.376(3) Å selon l'axe \bar{b} (figure 9) (cf II.4.).

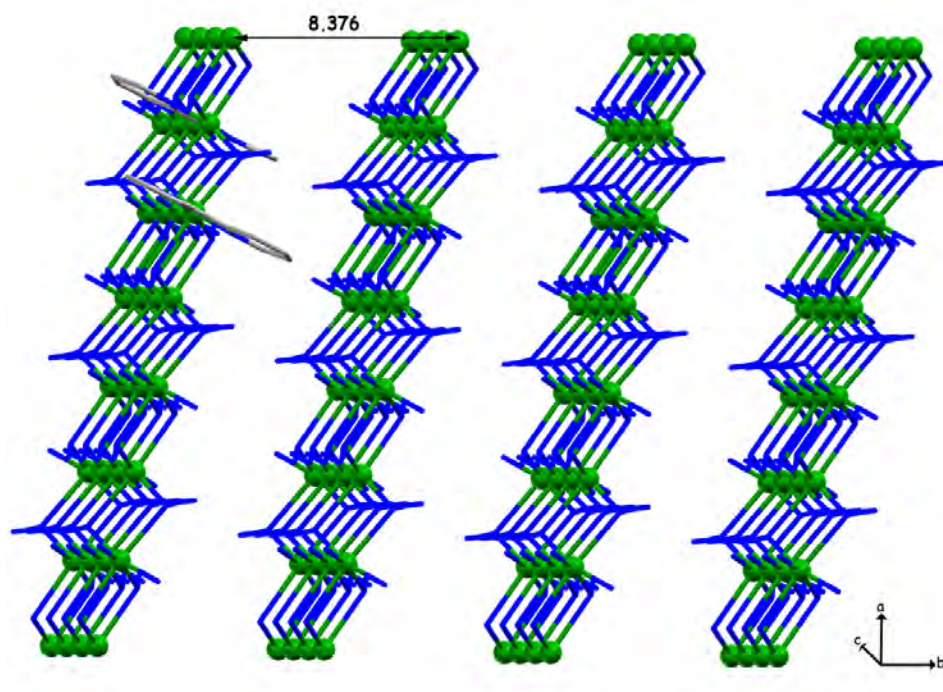


Figure 9: Représentation Mercury des couches du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$

La Figure 10 présente l'enchaînement des octaèdres CuN_6 où ils sont connectés entre eux par les arêtes *via* les atomes (N3, N3a) et (N6, N6a).

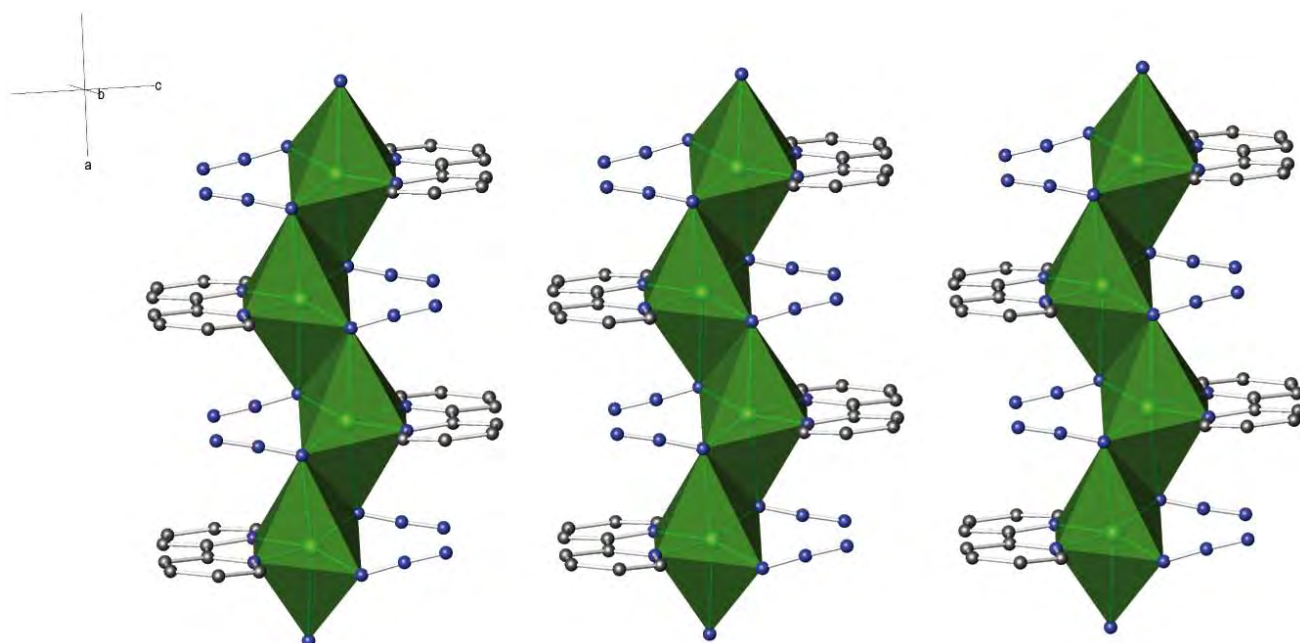


Figure 10: Représentation ATOMS de l'enchaînement des octaèdres CuN6
dans la structure $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

II.4. Liaisons hydrogènes :

II.4.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$:

La cohésion des molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène de type C-H...N. Pour décrire ces liaisons hydrogènes, nous nous sommes basés sur la définition suivante :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant spécifiquement des atomes d'hydrogènes. Cette liaison hydrogène est notée D-H...A où D est l'atome donneur et A est l'atome accepteur. On définit la liaison hydrogène par trois variables :

- La distance donneur-hydrogène : D-H.
- L'interaction hydrogène-accepteur : H...A.
- L'angle donneur-hydrogène-accepteur : D-H...A.

Il existe une relation entre l'interaction H...A et l'angle D-H...A ; plus l'interaction H...A est forte plus l'angle D-H...A est grand et plus la liaison hydrogène est faible plus l'angle est petit. Ces types de liaisons hydrogène peuvent être intramoléculaires quand le donneur et

l'accepteur font partie de la même molécule et intermoléculaires lorsqu'ils font partie de deux molécules différentes.

La valeur de la liaison hydrogène se situe dans un intervalle dont les limites supérieures et inférieures sont définies par les interactions de Van Der Waals et les liaisons covalentes. Une forte liaison hydrogène ressemble à une liaison covalente alors qu'une liaison hydrogène faible ressemble à une interaction type Van Der Waals. Le tableau ci-dessous représente la variation des trois variables caractéristiques de la liaison hydrogène:

Tableau 3 : Propriétés des liaisons hydrogène fortes, modérées et faible

	Liaisons fortes	Liaisons modérées	Liaisons faibles
L'interaction D-H...A	Majoritairement covalente	Majoritairement électrostatique	Electrostatique
Distances	D-H \approx H...A	D-H < H...A	D-H \ll H...A
H...A (Å)	~1.2-1.5	~ 1.5-2.2	2.2-3.2
D...A (Å)	2.2-2.5	2.5-3.2	3.2-4.0
D-H...A (°)	175-180	130-180	90-150

Les liaisons hydrogène dans ce complexe ont été analysées à l'aide du programme PLATON. ^[11] La connexion entre les chaînes est assurée que par de faibles liaisons hydrogène du type C-H...N, Cinq liaisons hydrogène sont observées : deux intramoléculaire et trois intermoléculaires :

Les liaisons hydrogène intramoléculaire sont observés entre l'atome de carbone C(1) et l'azote N(3) *via* l'hydrogène H(1) [C1...N3 = 3.033(5) Å, et un angle C1—H1...N3 = 114°] et entre le carbone C(10) et l'azote N(6) *via* l'hydrogène H(10) [C10...N6 = 3.015(4) Å ; C10—H10...N6 = 115,76°]. Les trois liaisons intermoléculaires sont observées entre le carbone C3 de la 2,2'-bipyridine et l'azote N5 du groupement d'azoture de la molécule voisine (x, y, 1+z) *via* l'hydrogène H3 [C3...N5 = 3.399(5) Å; C3—H3...N5 = 149°], et entre le carbone C4 de la 2,2'-bipyridine et l'azote N8 du groupement d'azoture de la molécule

adjacente (x, y, 1+z) via l'hydrogène H4 [$C4\dots N8 = 3.412(5) \text{ \AA}$; $C4-H4\dots N8 = 175^\circ$] (figure 11).

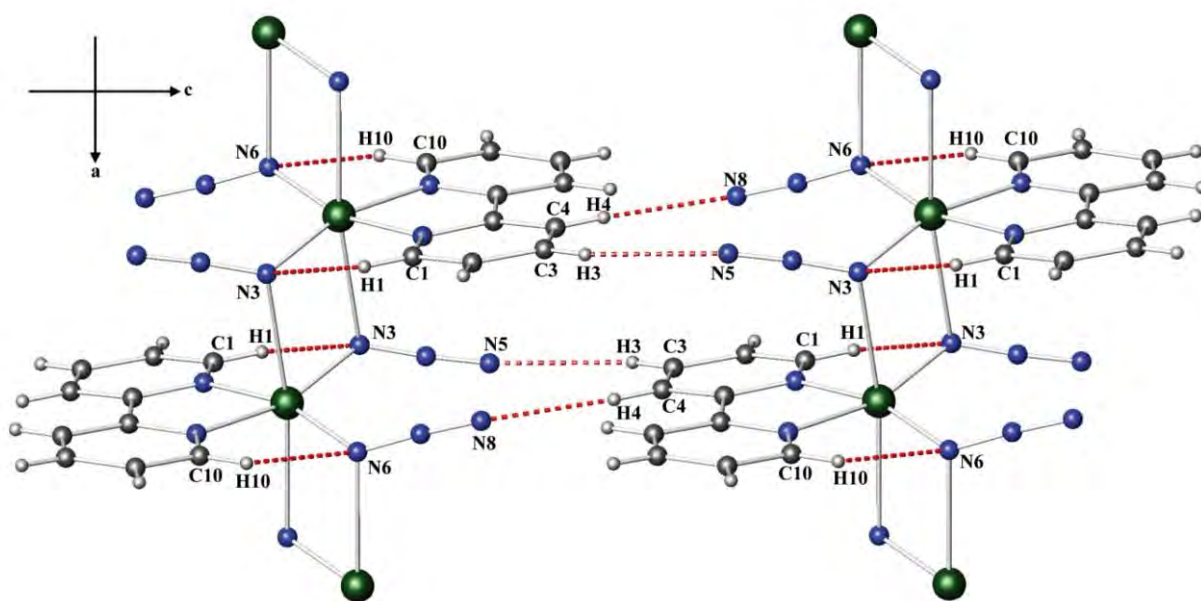


Figure 11 : Liaisons hydrogène du complexe $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

La troisième liaison, est observée entre le carbone C9 de la 2,2' bipyridine et l'azote N7 du groupement azoture de la molécule adjacente (-x, 2-y, -z) via l'hydrogène H9 [$C9\dots N7 = 3.434(4) \text{ \AA}$; $C9-H9\dots N7 = 116^\circ$] (figure 12).

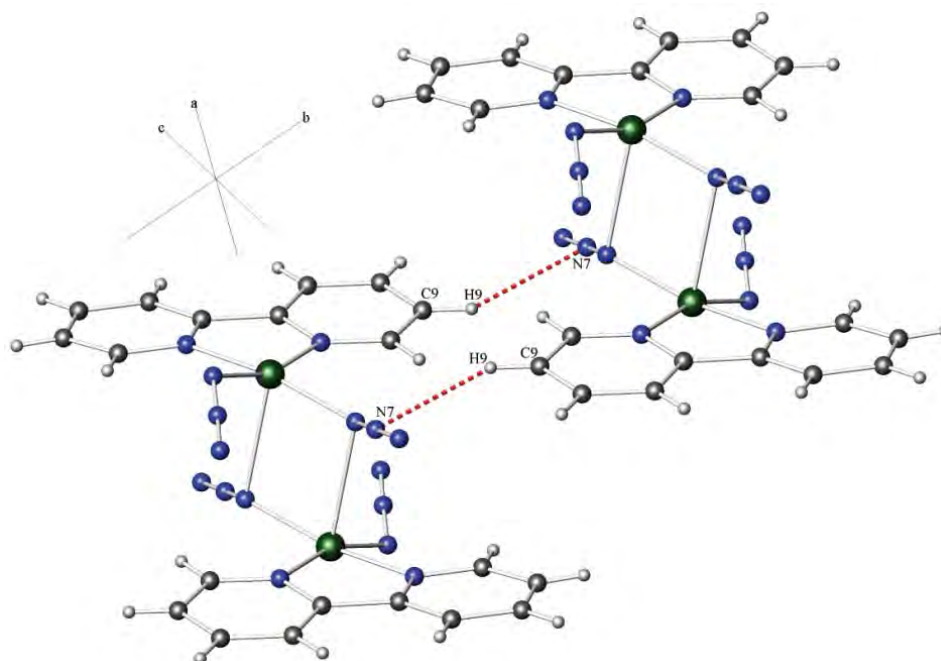


Figure 12: Liaisons hydrogène du composé $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

L'ensemble des les liaisons hydrogènes observé dans ce complexe sont résumées dans le tableau 4.

Tableau 4. Les liaisons hydrogène dans le composé $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H.....A</i> (Å)	<i>D.....A</i> (Å)	<i>D-H.....A</i> (°)
C1—H1....N3	0.93	2.54	3.033(5)	114
C3—H3....N5 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.57	3.399(5)	149
C4—H4....N8 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.48	3.412(5)	175
C9—H9....N7 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.59	3.434(4)	151
C10—H10....N6	0.93	2.49	3.015(4)	116

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

III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

Les spectres infrarouges des deux complexes ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante.

Les absorptions caractéristiques du complexe (**1**) sont représentées sur la (*Figure13*).

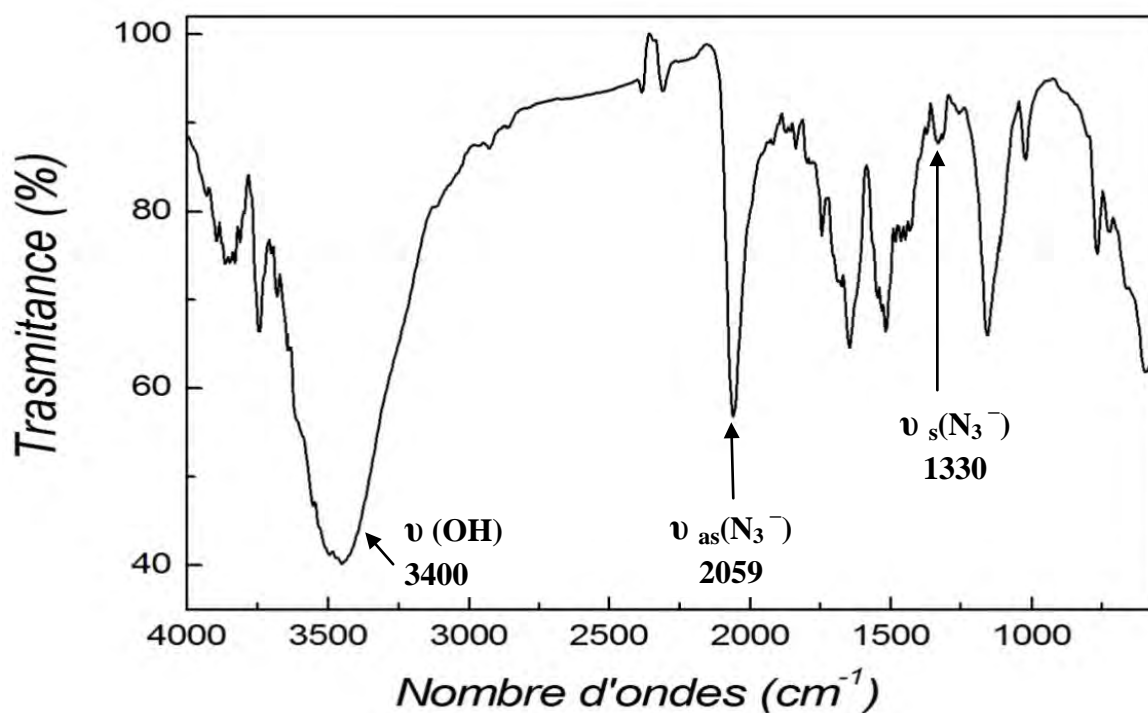


Figure 13 : Spectre IR du $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$

Le spectre IR du composé a été effectué dans le domaine 4000 - 400 cm^{-1} , il présente une large bande dans la région 3100 - 3600 qui correspond à $\nu(OH)$ des molécules d'eau et de méthanol adsorbées. La vibration de valence asymétrique de l'azoture ($\nu_{as}(N_3^-)$) donne une bande intense, située à 2059 cm^{-1} alors que la bande située à 1330 cm^{-1} est attribuée à ($\nu_{sym}(N_3^-)$), en accord avec le mode de coordination End-On des anions azide, [26-27-37] le spectre IR montre aussi des bandes caractéristiques de la 2,2' bipyridine dans les régions 767, 1646, 1515 cm^{-1} .

IV. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$ (2) :

IV.1. Synthèse :

Le complexe (2) est obtenue par solubilisation du nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1mmole, 0.241 g) et l'azoture de sodium NaN_3 (3 mmole, 0.195 g) dans le méthanol et l'ajout d'une solution de la 4,4'diméthyle-2,2' bipyridine (1 mmole, 0.186 g) dans le méthanol en maintenant le tout sous agitation à température ambiante. Après une évaporation lente de la solution, des monocristaux de couleur verte ont été obtenus et qui nous ont permis de caractériser ce complexe par la diffraction des rayons X sur monocristal. Les données cristallographiques et le résultat final de l'affinement de tous les paramètres sont reportés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Données Cristallographiques du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Cu} \text{N}_8$
Masse moléculaire	331.84 g/mole
Système cristallin	Triclinique
Groupe d'espace (N°)	$\text{P } \bar{1} (2)$
Paramètres de maille	$a = 7.9910(4) \text{ \AA}$ $b = 9.3630(6) \text{ \AA}$ $c = 10.7680(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 113.519(3)$ $\beta = 101.374(3)$ $\gamma = 101.905(4)$
Volume	$686.86(8) \text{ \AA}^3$
Z	2
d_c	1.605 g.cm^{-3}
Coefficient d'absorption	1.596 mm^{-1}
Température	298 K
F(000)	338
<i>Conditions d'enregistrement</i>	

Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	5955
Réflexions indépendantes	3968
réflexions utilisés ($I > 2\sigma(I)$) ; R_{int}	2531 ; 0.031
$\theta_{min} - \theta_{max}$	2.5 – 30°
Limite h ; k ; l	-11/11 ; -12/13 ; -14/15
Affinement	
R_1 (all data) ; wR_2 (all data)	0.095 ; 0.124
R_1 (obs data) ; wR_2 (obs) ; S (GooF)	0.049 ; 0.106 ; 1.046
Réflexions ; Paramètres	3968 ; 190
Min, max. resd. dens. [$e/\text{Å}^3$]	-0.574, 0.493

IV.2 Description de la structure:

Le complexe (**2**) se présente sous forme de plaquettes rectangulaires vertes, il cristallise dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ (N° 2) du système triclinique avec les paramètres de maille cités dans le tableau 4. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cuivre (II) en position général coordonné à une molécule de 4,4' diméthyle-2,2' bipyridine (dmbpy) et deux anions azide (N_3^-) (Figure 14).

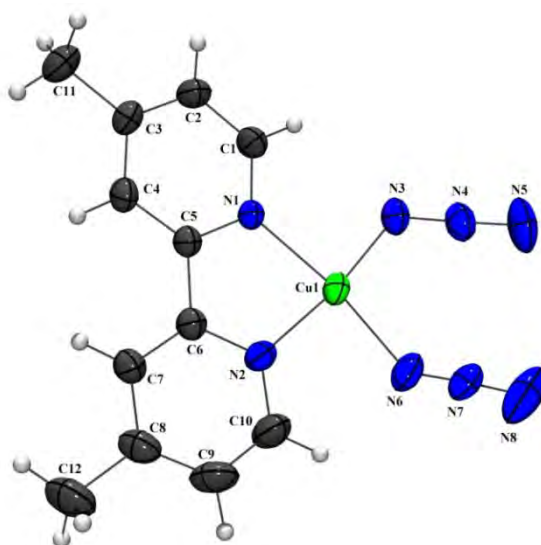


Figure 14 : Représentation Ortep du $[Cu^{II}(dmbpy)(N_3)_2]$. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

L'ion centrale adopte une géométrie octaédrique très étirée (CuN_6) où deux atomes d'azote (N1, N2) sont fournis par la dmbpy et les quatre autres (N3, N3b, N6, N8a) sont fournis par deux molécules d'azide en mode *End-On* (EO) et en mode *End to End* (EE) (figure 15), différemment au mode de coordination adopté par la structure précédente $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]$ où l'ion azide adopte seulement le mode *End-On*. Les deux ponts N_3^- sont en position cis par rapport au Cu(II).

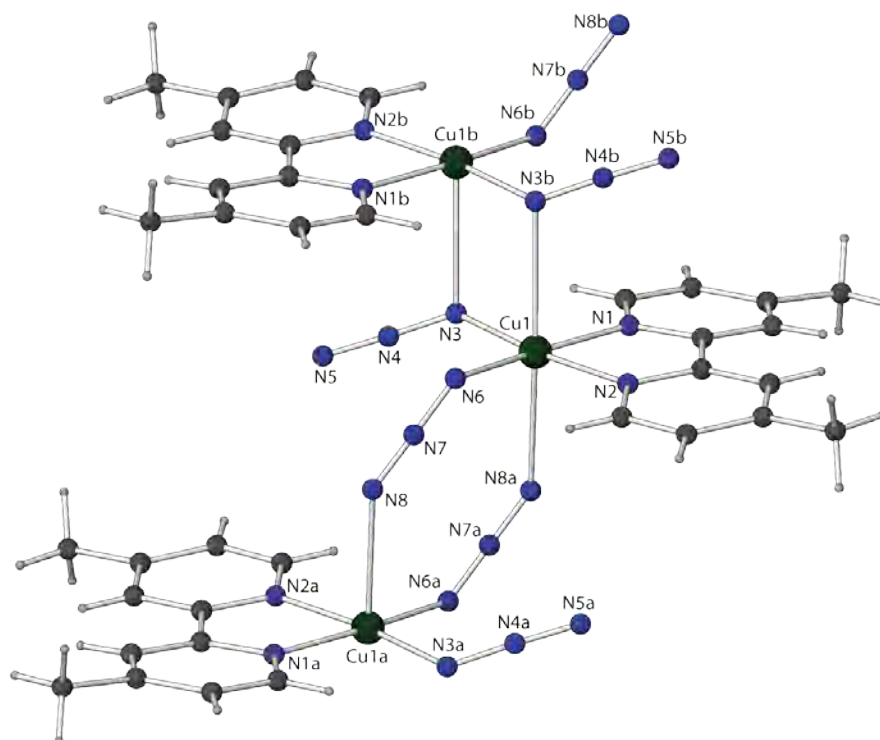


Figure 15 : Représentation du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$

Code de symétrie : a = -x,1-y,-z ; b = 1-x,1-y,-z

Les distances Cu-N équatoriales varient entre 1.973(2) et 2.0254(4) Å, par contre les valeurs des distances Cu-N en positions apicales sont plus courtes que celles de la première structure : Cu1-N3=2.635(4) Å, Cu1-N8=2.527(4) Å, cet étirement déjà observé précédemment (structure 1) est due à l'effet Jahn-Teller. Ces distances correspondent aux modes de coordination EO et EE asymétrique de l'azide ^[4] avec un angle Cu1-N3-Cu1 de 97(1) °. Les angles de liaisons dans la sphère de coordination sont : N1-Cu1-N6=171.45(10)

°, N3-Cu1-N8=173.04(12) °; N2-Cu1-N3=171.94(12) ° au lieu de 180° dans le cas d'un octaèdre régulier (Figure 16).

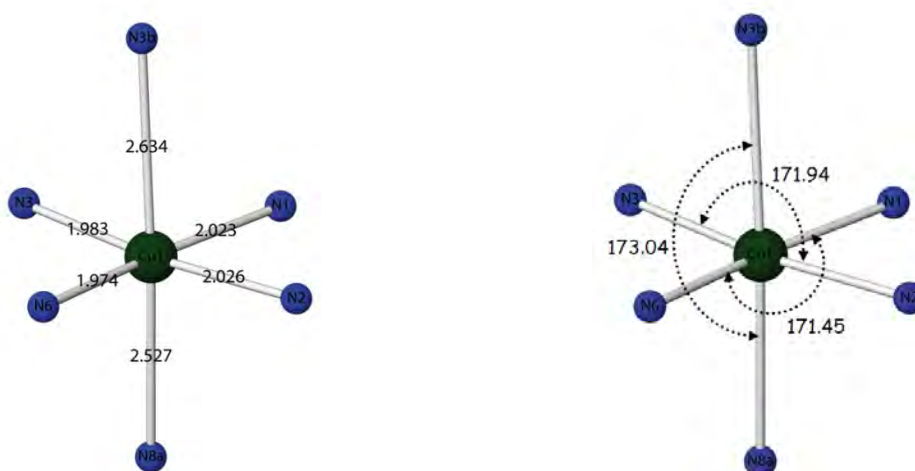


Figure 16 : Distance et angles dans la sphère de coordination

Les principaux distances et angles sont reportés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Cu1-N1	2.023(3)	N1-Cu1-N2	79.16(10)
Cu1-N2	2.0254(19)	N1-Cu1-N3	92.99(11)
Cu1-N3	1.983(3)	N1-Cu1-N6	171.45(10)
Cu1-N6	1.974(3)	N1-Cu1-N8	89.45(13)
Cu1-N8	2.527(4)	N1-Cu1-N3	87.68(10)
Cu1-N3	2.635(3)	N2-Cu1-N3	171.94(12)
N3-N4	1.196(4)	N3-Cu1-N8	173.04(12)
N4-N5	1.147(4)	Cu1-N3-Cu1	96.99(12)
N6-N7	1.167(4)	N3-N4-N5	177.2(4)
N7-N8	1.147(5)	N6-N7-N8	177.1(4)

Le groupe d'espace $P\bar{1}$ admet un centre d'inversion (i) à $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ [au sommets, au milieu des arêtes, au centre des faces et au centre de la maille] (figure 17)

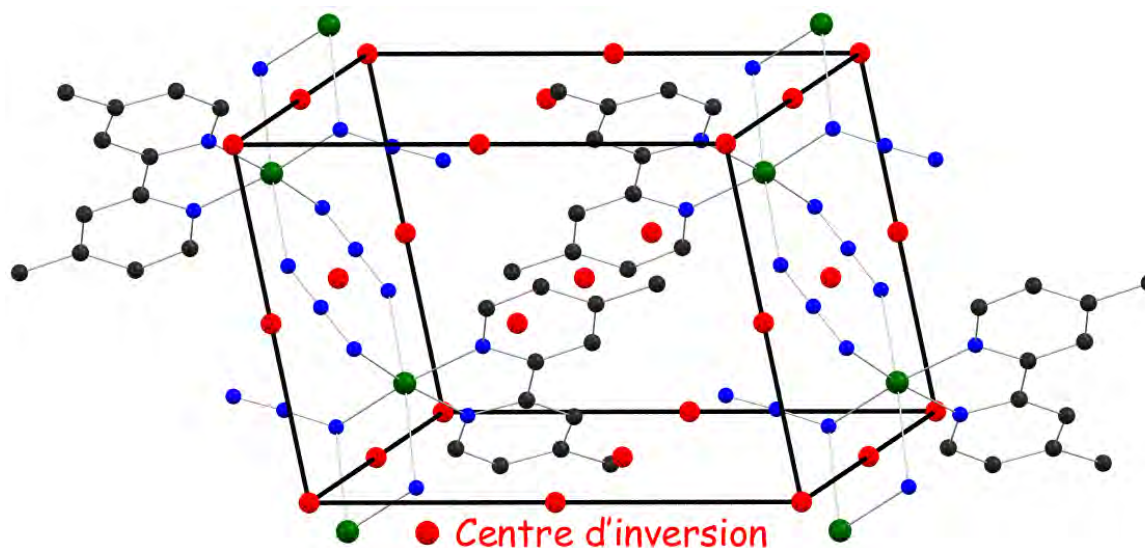


Figure 17 : L'élément de symétrie du $[Cu^{II}(dmbpy)(N_3)_2]_n$, les atomes d'hydrogènes ont été volontairement omis par soucis de clarté.

La structure de ce complexe consiste à des chaînes de dimères de formule $Cu^{II}(dmbpy)(N_3)_2$ où les atomes de $Cu(II)$ sont liés par des ponts azido avec la conformation End-On (EO) et End to End (EE) le long de l'axe \vec{a} , la distance Cu-Cu est de $3.485(3)\text{\AA}$ dans le dimère et de $5.414(3)\text{\AA}$ inter-dimère *via* les ponts azido. La distance inter chaîne est de $10.768(3)\text{\AA}$ selon l'axe \vec{c} (figure 18).

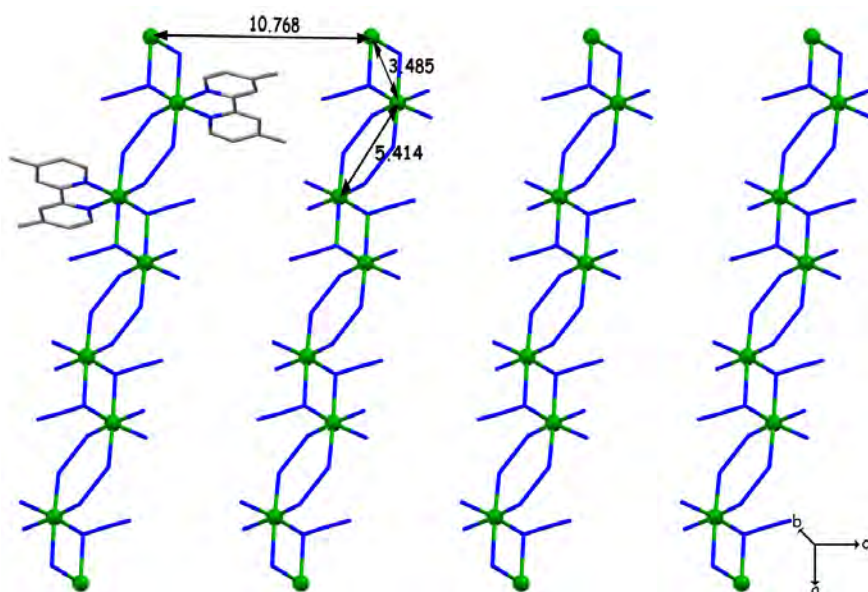


Figure 18: Représentation Mercury des chaînes de Cu^{II}

Ces chaînes de dimère forment des couches le long de l'axe \bar{c} par des liaisons hydrogènes faibles (voir plus loin), où la distance inter couche est de 9.363(3) Å, on note aussi que les distances Cu-Cu (inter couches et inter chaînes) sont plus grandes que celles observées dans le complexe précédent $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2]_n$.

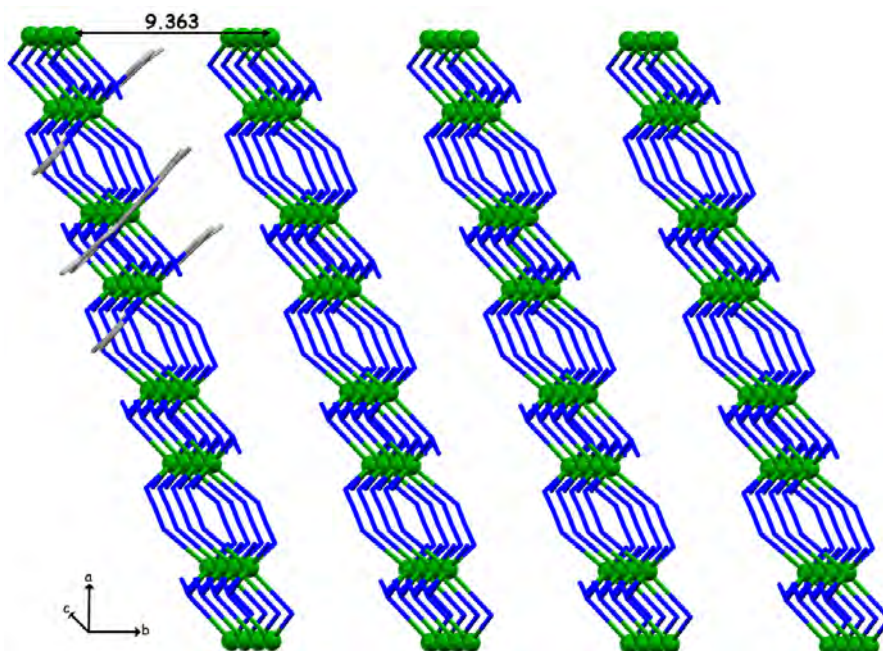


Figure 19 : Représentation Mercury des chaînes de Cu^{II}

Dans le complexe (2) $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$ les paires d'octaèdres sont connectés par l'arête *via* les atomes (N3 et N3a) selon le mode End-On et par les atomes (N6, N8) selon le mode (End-to-End) suivant l'axe \bar{a} comme le montre la figure 20, contrairement à ce qui a été observé dans la première structure où les octaèdres ont été connectés seulement par les arêtes selon un seul mode End-On.

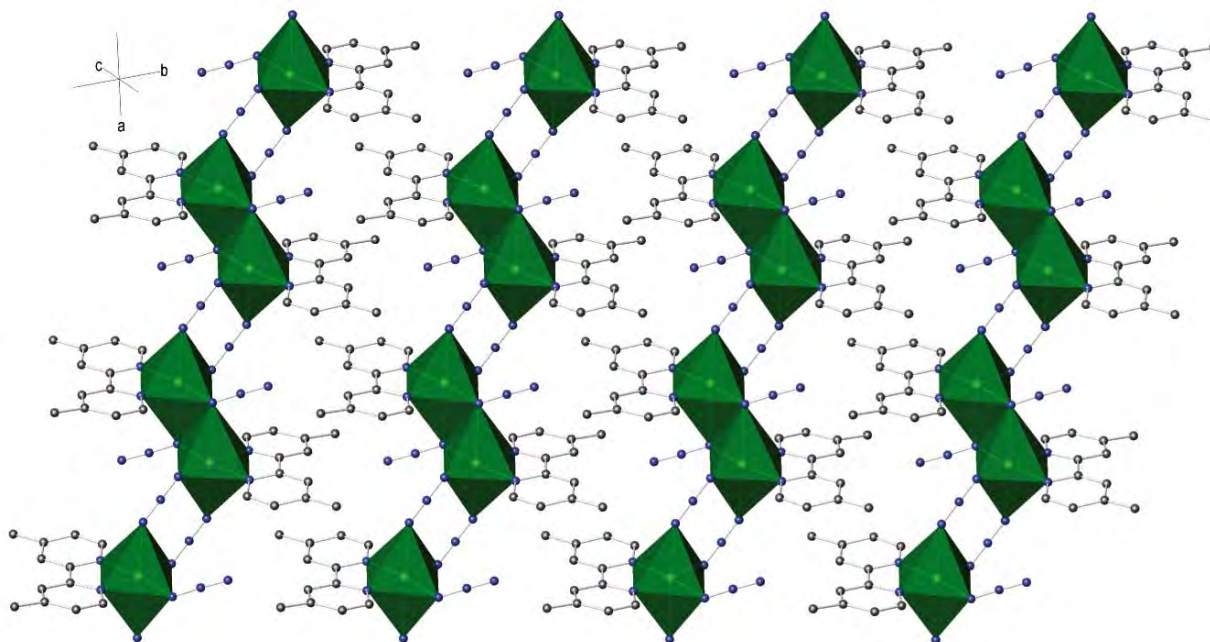


Figure 20 : Enchaînement des octaèdres CuN6 suivant un plan intermédiaire, les atomes d'hydrogènes ont été volontairement omis par soucis de clarté.

IV.3. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$:

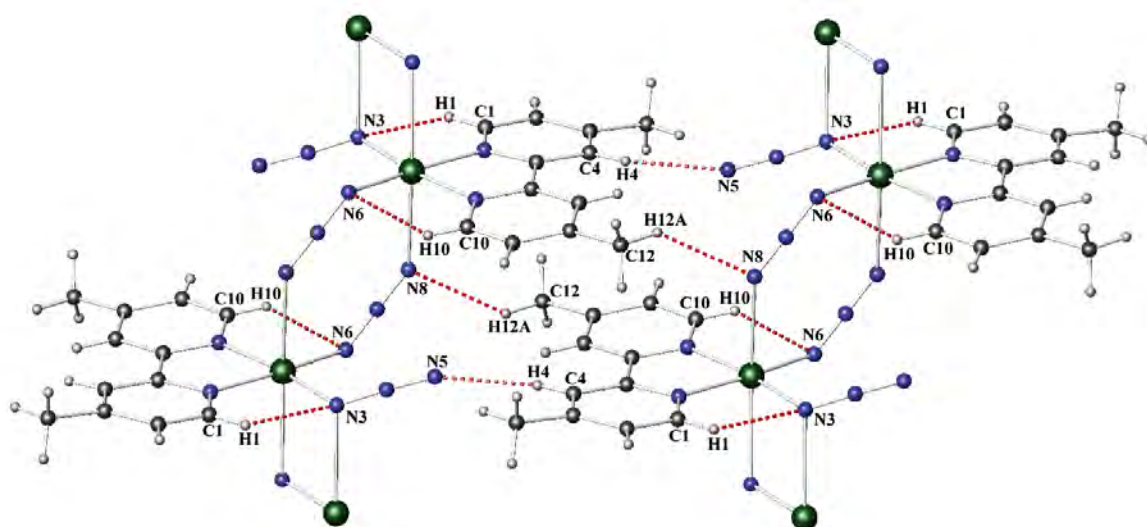
La stabilité dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire faibles, elles ont été générées à l'aide du programme PLATON, ^[11] l'ensemble de ses liaisons est reportées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Les liaisons hydrogènes dans le composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2]_n$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
C1—H1...N3	0.95	2.52	3.058(5)	116
C4—H4...N5 ⁽ⁱ⁾	0.95	2.42	3.340(4)	164
C10—H10...N6	0.95	2.51	3.038(4)	116
C12—H12A...N8 ⁽ⁱⁱ⁾	0.98	2.54	3.346(6)	139

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

Les chaînes de dimères sont interconnectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaire du type C—H...N, entre l'atome de carbone C(4) et l'azote N(5) *via* l'hydrogène H(4) [C4...N5 = 3.340(4) Å ; C4—H4...N5 = 164°] et entre le carbone C(12) et l'azote N(8) *via* l'hydrogène H(12A) [C12...N8 = 3.346(6) Å ; C12—H12A...N8 = 139°] (Figure 21). Des liaisons intramoléculaires faibles sont également observé entre l'atome de carbone C(1) et l'azote N(3) *via* l'hydrogène H(1) [C1...N3 = 3.058(5) Å ; C1—H1...N3 = 116°] et entre le carbone C(10) et l'azote N(6) *via* l'hydrogène H(10) [C10...N6 = 3.038(4) Å ; C10—H10...N6 = 116°].

**Figure 21 :** Liaisons hydrogène du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$

V. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

Le spectre IR du complexe (2) est présenté sur la figure 22, les bandes d'absorption situées à 2020.5 cm^{-1} et 1978 cm^{-1} sont attribuées à l'absorption du groupement azoture asymétrique ($\nu_{\text{as}}(\text{N}_3^-)$) ces données sont compatibles avec la présence de deux modes de coordination de l'azide « End-On et End-to-End »,^[13-14] les bandes situées à 1294 cm^{-1} et 1244 cm^{-1} sont attribuées à $\nu_{\text{s}}(\text{N}_3^-)$. Des bandes caractéristiques de la 4,4'-dmbpy apparaissent dans la région : $1614, 1554, 1417, 1020, 918$ et 833 cm^{-1} ainsi que dans la région de $2923, 3060 \text{ cm}^{-1}$. On constate aussi une large bande vers 3400 cm^{-1} et qui correspond à $\nu(\text{OH})$ de l'eau et du méthanol adsorbé.

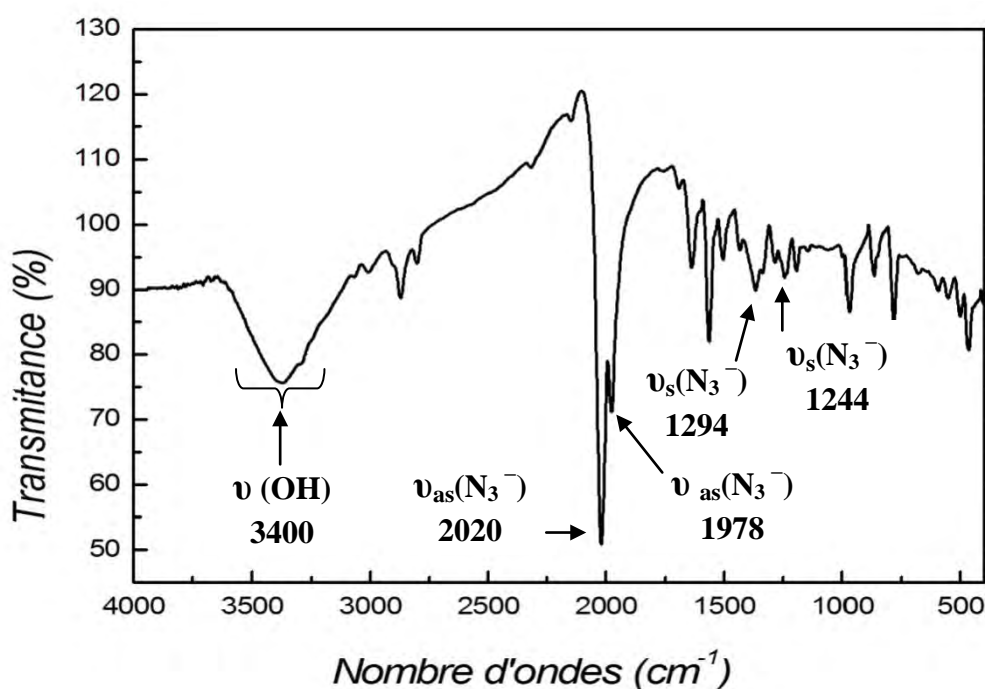


Figure 22 : Spectre IR $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})_2(\text{N}_3)_2]_n$

VI. Conclusion :

La résolution structurale par diffraction des rayons X des deux complexes mononucléaire à base de cuivre (II) et de deux dérivés de la bipyridine avec un co-ligand ponteur l'ion azoture (N_3^-) montre qu'ils cristallisent dans le même groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique mais avec des structures différentes. L'atome de cuivre adopte dans les deux complexes une géométrie octaédrique déformée due à l'effet Jahn-Teller.

L'anion azoture, adopte deux mode de coordination différents : dans la première structure l'azide s'est coordiné au métal selon le mode (End-On) et a formé des chaînes isolées le long de l'axe \vec{a} , alors que pour le deuxième composé, l'azide s'est lié au métal *via* deux modes de coordination différents : End-On pour former des dimères et le mode End-to-End pour connecté ces dimères sous forme de chaînes le long de l'axe \vec{a} .

L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...N intramoléculaire et intermoléculaire.

La spectroscopie infrarouge nous a permis d'identifier les différents modes de coordinations de l'ion azide.

VII. Références:

- [1]. M. Bernard, *Cours de chimie minérale*, 2^{ème} Edition, Dundo, Paris, (1994).
- [2]. O.Moudam, *thèse de doctorat*, Université de Toulouse Paul Sabatier, (2007).
- [3]. A. Lehleh mémoire de magister, Université Mentouri de Constantine, (2010).
- [4]. W. Gordon, Boushnell & al, *Can. J. Chem*, 52, 3125, (1974).
- [5]. G. De Munno, M. G. Lambardi & al, *Inorg. Chim Acta*, 282, 82, (1998).
- [6]. Zhen Shen, Jing-Lin Zuo & al, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, 3393, (1999).
- [7]. Hao-Yu Shen, Wei-Ming Bu & al, *Inorg Chem*, 39, 396, (2000).
- [8]. *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [9]. A. Altomare, M.C. Burla, et al. *J. Appl. Cryst.* 32, 115, (1999).
- [10]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [11]. A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr*, 36, 7, (2003).
- [12]. F. A. Mautner, M. A. S. Goher, *Polyhedron*, 19, 2537, (1992).
- [13]. R. Cortes, M. Drillon & al, *inorg Chem*, 36, 677, (1997).
- [14]. G. De Munno, M. G. Lombardi, & al, *inorg. Chim. Acta*, 219, 179, (1994).

Chapitre III :

**Synthèse et étude structurale de deux complexes
à base des ponts halogénures de formule :**



I. Introduction :

La stéréochimie de l'ion Cu (II) est certainement la plus riche parmi les composés ioniques des métaux de transition, plus précisément les complexes $\text{Cu}(\text{NN})\text{X}_2$ sont connus pour les espèces dont l'ion cuivre (II) a un nombre de coordination de quatre, cinq et six. (NN = bipyridine, éthylène diamine, X = Cl⁻, Br⁻).^[1]

Nous présentons dans ce chapitre, la synthèse et la caractérisation structurale par la diffraction des rayons x sur monocristal et spectroscopique (spectroscopie IR) de deux complexes mononucléaires étendus (chaînes 1D) à base de cuivre (II) et de la 2,2' bipyridine pour le premier complexe et du Cuivre(II) et de l'éthylènediamine pour le second complexes, où les atomes de cuivre sont interconnectés par des ponts halogénures. Nous signalons que les deux complexes ont déjà fait l'objet de publications.^[2-4]

II. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$ (3) :

II.1. Synthèse du complexe :

La synthèse du complexe (3) a été détaillée dans le chapitre II.

II.2. Résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal :

Les cristaux des deux composées ont été analysés au moyen d'un diffractomètre automatique de type Nonius Kappa-CCD (Mo $\text{K}\alpha_1$ $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Les intensités diffractées ont été intégrées à l'aide de la suite logicielle Denzo.^[5] Les paramètres de maille ont été déterminés à partir de réflexions diffractées collectées sur 10 images (pas de $1,0^\circ$ en rotation Phi) exposées 20 secondes chacune. Les deux structures cristallines ont été résolues par les

méthodes directes (SIR 97),^[6] puis affinées sur la base de F^2 à l'aide du logiciel SHELXL97^[7]. L'absorption n'a pas été corrigée.

Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement. Les positions des atomes d'hydrogène ont été calculées en accord avec la stéréochimie et affinées en modèle rigide avec SHELXL97.

Tableau 1 : Données Cristallographiques du composé $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2$

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{C}_{10} \text{H}_8 \text{Br}_2 \text{Cu} \text{N}_2$
Masse moléculaire	379.53 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	C2/c (15)
Paramètres de maille	a = 16.8075(9) Å b = 9.2831(6) Å c = 7.4168(4) Å $\alpha = 90$ $\beta = 110.795(3)$ $\gamma = 90$
Volume	1081.83(11) Å ³
Z	4
d_c	2.33 g.cm ⁻³
Coefficient d'absorption	9.369 mm ⁻¹
Température	298 K
F(000)	724
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	5367
Réflexions indépendantes	1583
réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	1425 ; 0.092
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	3.5 – 30°
h ; k ; l	-22/23 ; -13/11 ; -10/10

<i>Affinement</i>	
R ₁ (all data) ; wR ₂ (all data)	0.043 ; 0.101
R ₁ (obs data) ; wR ₂ (obs)	0.038 ; 0.098
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [e/ Å ³]	1.023 ; -1.113, 2.087
Réflexions ; Paramètres	1583 ; 69

II.3. Description de la structure:

Le complexe (3) cristallise dans le groupe d'espace C2/c du système monoclinique avec les paramètres de maille donnés dans le tableau 1, les conditions de la collecte des données et l'affinement de la structure sont données en annexe 3. Ce complexe est à structure polymérique dont l'unité asymétrique est représentée sur la figure 1. Chaque atome de Cu^{II} est tetracoordiné : deux atomes de brome et deux atomes d'azote formant ainsi un plan carré. L'atome de cuivre est en position spéciale sur un axe 2 à (1/2, y, 1/4) avec un taux d'occupation de 50%, il est coordonné à une molécule de 2,2'-bipyridine par les atomes (N1, N1_a) et deux atomes de brome (Br1, Br1_a).

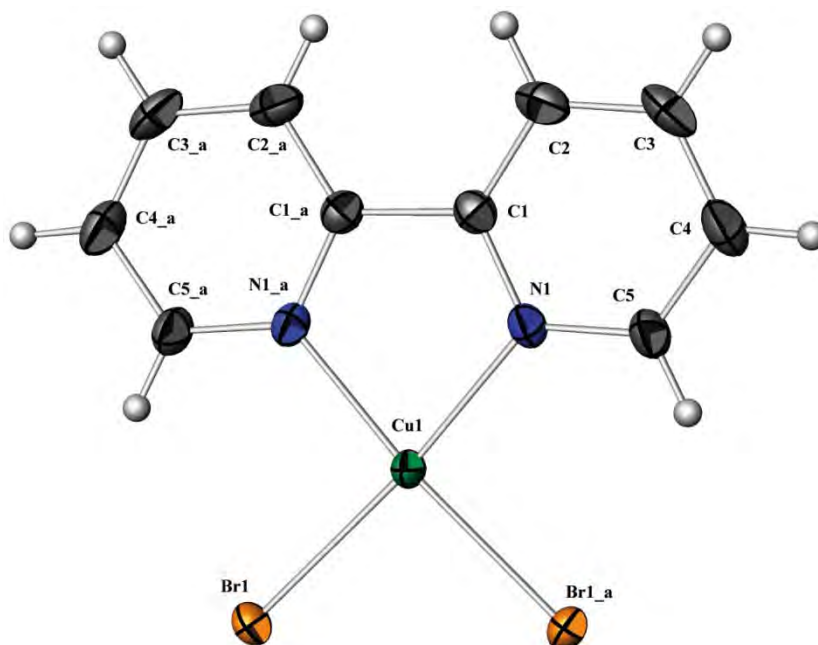


Figure 1. Représentation Ortep du Cu^{II}(bpy)(Br₂). Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Code de symétrie : a = 2-x,y,3/2-z ; c = 2-x,2-y,1-z ; e = x,2-y,-1/2+z ; g = x,2-y,1/2+z

La configuration plan-carré est rencontrée essentiellement pour les éléments d^8 (Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}). Elle est obtenue à partir d'un complexe octaédrique en éloignant à l'infini les ligands placés selon l'axe Oz. Dans ces conditions, les orbitales dirigées suivant x et y se trouvent déstabilisées alors que les orbitales présentant une orientation selon z se trouvent stabilisées. Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré passe par la déformation de l'octaèdre (**effet Jahn-Teller** : rencontré pour les ions d^9 (Cu^{2+}) et d^4 (Cr^{2+} ou Mn^{3+})) et provoque une nouvelle levée de dégénérescence des orbitales d, conduisant à quatre niveaux d'énergie, comme le montre le schéma ci-dessous.

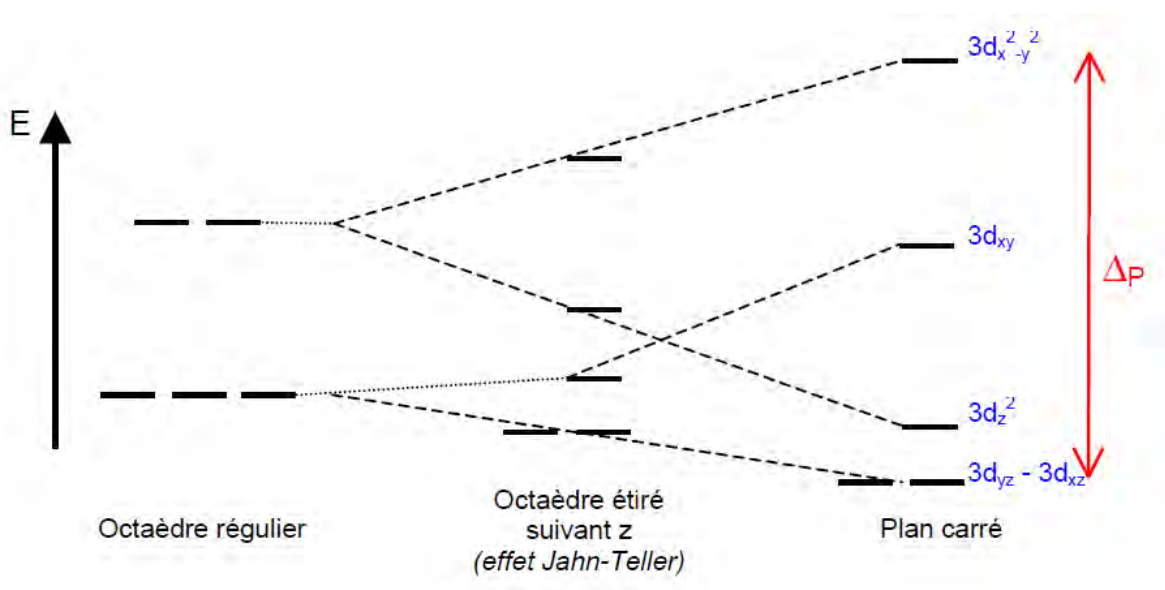


Schéma 1 : Le passage de la géométrie octaédrique à la géométrie plan-carré

Les distances Cu-N et Cu-Br dans le plan sont de 2.031(1) Å et 2.419(1) Å respectivement. (Tableau 3), elles sont en accord avec celles trouvées en littérature ^[12-1] (Figure 2).

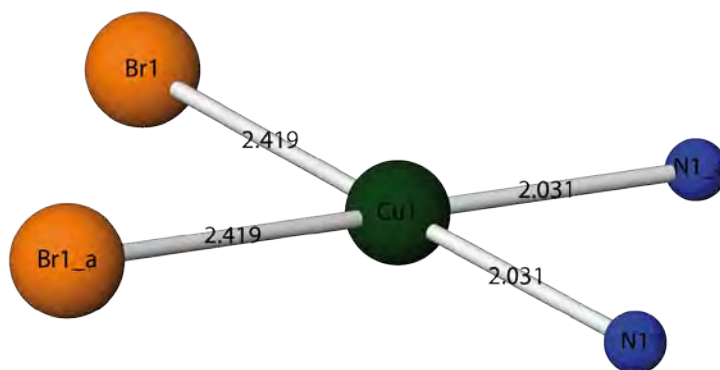


Figure 3. Géométrie plan carré

Code de symétrie : $a = 2-x, 2-y, 3/2-z$

Une sélection des distances et angles est reportés dans le tableau 2.

Tableau 2 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles (°)
Cu1-Br1	2.4186(5)	Br1-Cu1-N1	174.11(8)
Cu1-N1	2.031(3)	Cu1-N1-C5	126.7(2)
C1-C1_a	1.483(4)	Br1-Cu1-Br1_a	90.92(2)
N1-C1	1.345(4)	Br1-Cu1-N1_a	94.46(8)
N1-C5	1.338(4)	N1-Cu1-N1_a	80.28(11)
C1-C2	1.385(5)	C1-N1-C5	118.4(3)

Code de symétrie : $a = 1-x, y, 1/2-z$

Le groupe d'espace $C2/c$ admet un axe 2 selon l'axe [010] et un plan de glissement de type c qui coupe l'axe b à $0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ et $\frac{3}{4}$, un centre d'inversion « i » à $(0,0,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,\frac{1}{2},0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$; $(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ et un axe 2_1 suivant l'axe [010] engendré par la combinaison d'un plan de glissement du type c et un axe 2.

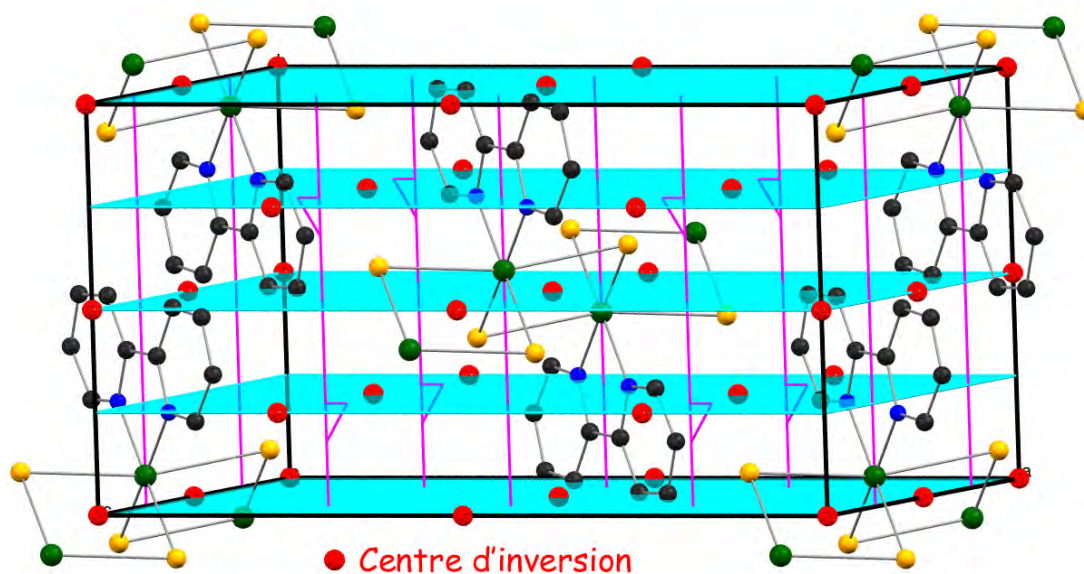


Figure 3. Les éléments de symétrie du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2$. [Les axes 2 et les axes hélicoïdaux 2_1 en violet, le plan de glissement du type C en bleu et les points rouges sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

Les motifs plan carré sont ensuite empilés pour former une chaîne 1D qui se développent en zigzag via des liaisons ($\text{Cu}-\text{Br} = 3.147(4) \text{ \AA}$) semi-coordinées le long de l'axe \vec{b} , les chaînes sont alors alignées pour que les unités bipyridine dans une chaîne soient dirigées vers les lacunes dans la chaîne adjacente. La distance $\text{Cu}-\text{Cu}$ est de $3.952(2) \text{ \AA}$ via les atomes de brome, la distance inter chaîne est de $9.283(3) \text{ \AA}$ selon l'axe \vec{b} (figure 4).

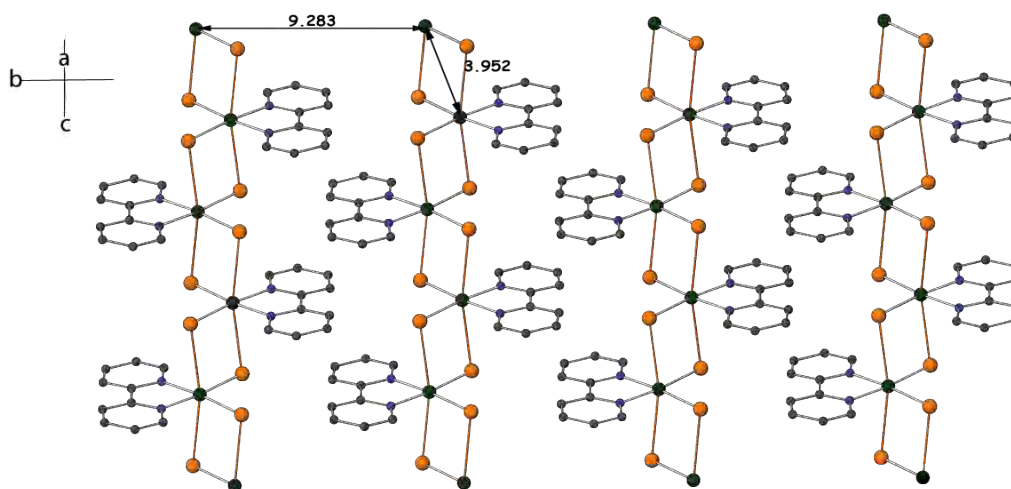


Figure 4: Représentation ATOMS des chaînes de Cu^{II} selon le plan (cb)

Ces chaînes sont interconnectés par de faibles liaisons hydrogènes forment des couches le long de l'axe b (voir plus loin II.4), la distance inter couche est de 9.600 Å selon l'axe a (figure 5).

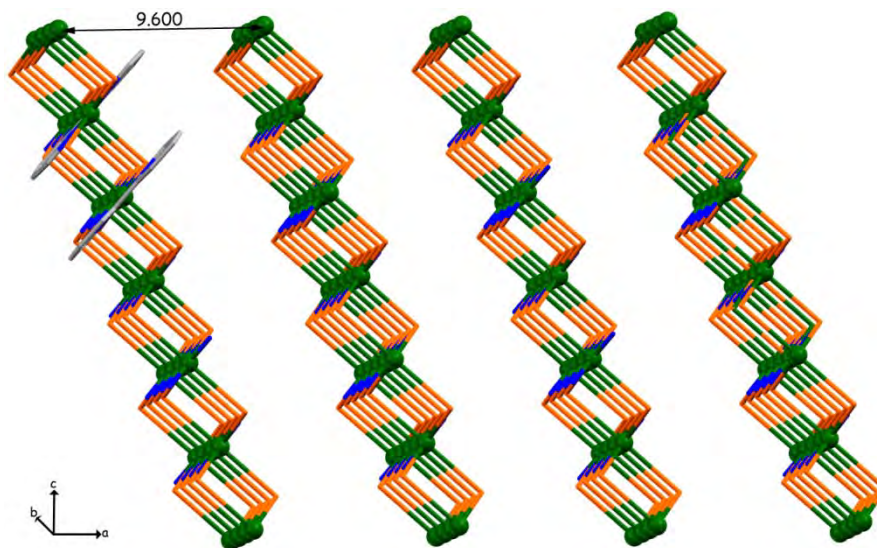


Figure 5: Représentation Mercury des couches du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$

II.4. Liaisons hydrogènes :

II.4.1. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2]_n$:

La connexion entre les molécules dans le cristal est assurée par des liaisons hydrogène intra et intermoléculaire faible de type C-H...Br. La liaison hydrogène intramoléculaire est observé dans cette structure entre l'atome de carbone C(5) et le brome Br1_a *via* l'hydrogène H(5) [$\text{C5}\dots\text{Br1}_a = 3.304(4)$ Å ; $\text{C5}-\text{H5}\dots\text{Br1}_a = 125^\circ$], la liaison hydrogène intermoléculaire est observé entre l'atome de carbone C(2) et le brome Br1_a *via* l'hydrogène H(2) [$\text{C2}\dots\text{Br1}_a = 3.666(4)$ Å ; $\text{C2}-\text{H2}\dots\text{Br1}_a = 140^\circ$] (figure 7).

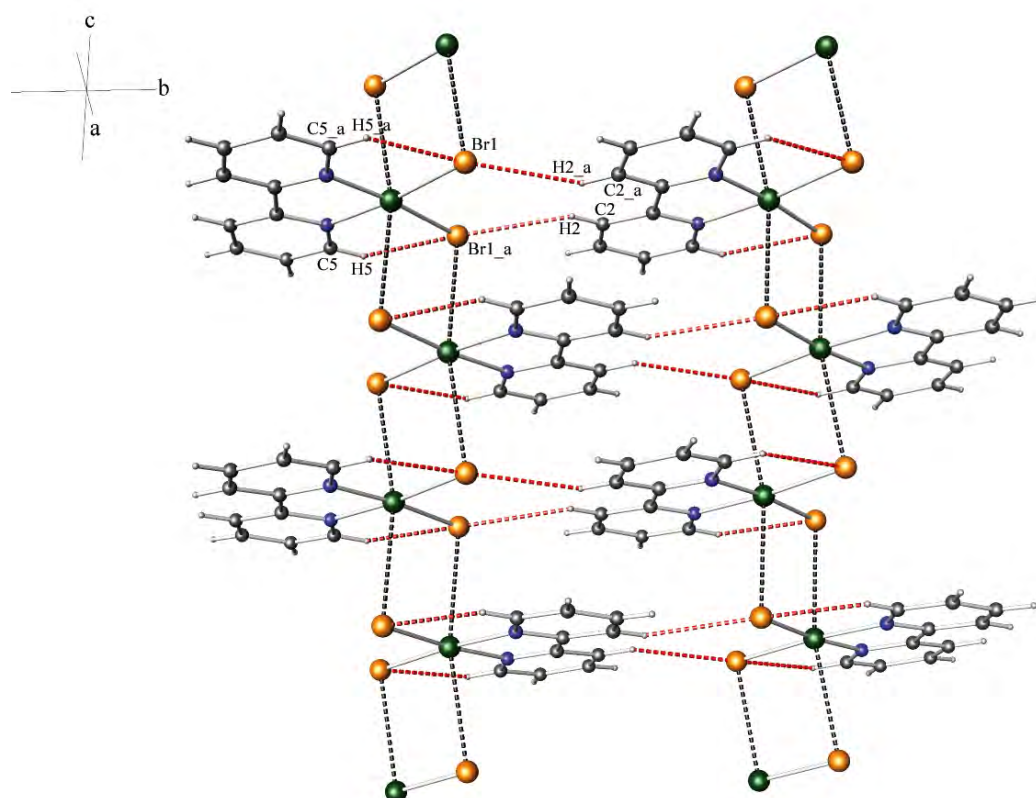


Figure 7 : Liaisons hydrogène du composé $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$

L'ensemble des liaisons hydrogènes sont reportés dans le tableau 3.

Tableau 3 : Les liaisons hydrogènes dans le composé $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$

<i>D-H...A</i>	<i>D-H</i> (Å)	<i>H...A</i> (Å)	<i>D...A</i> (Å)	<i>D-H...A</i> (°)
C2—H2...Br1 ⁽ⁱ⁾	0.93	2.9000	3.666(4)	140
C5—H5...Br1 ⁽ⁱⁱ⁾	0.93	2.6800	3.304(4)	125

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

En plus des liaisons hydrogènes, des interactions du type C-H... π intermoléculaire ont été observés entre le C-H de l'hétérocycle et le centroïde du cycle aromatique (N1 – C5) avec une distance [H2...centroïde = 3.326(3) Å] et un angle [(C2-H2... centroïde = 104,12(1)°] (Figure. 8).

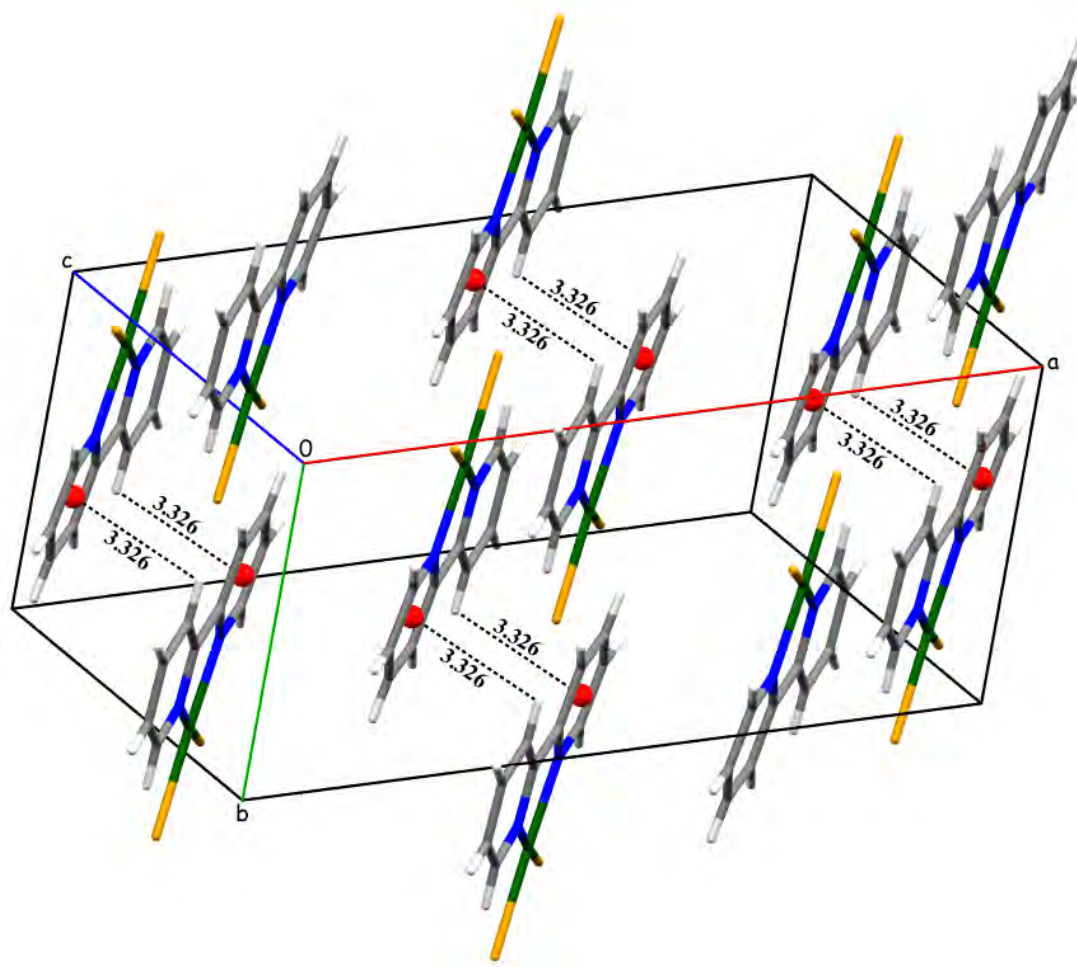


Figure 8 : Interactions CH- π dans le composé $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$

III. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

Les spectres infrarouges des deux complexes ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dispersé dans une matrice de KBr (1% en masse de composé environ) à température ambiante. Les absorptions caractéristiques du complexe (3) sont présentées sur la figure 9.

Le spectre IR du composé (3) présente des bandes à 3035 , 2997 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux $\nu(\text{C-H aromatic})$, $\nu(\text{C=N})$ à 1562 cm^{-1} et $\nu(\text{C-N})$ à 1060 cm^{-1} , vers 983 cm^{-1} $\delta(\text{C-H})$ de déformation, on constate aussi une bande large vers de 3400 cm^{-1} correspond à $\nu(\text{OH})$ des molécules d'eau ou de méthanol adsorbées. Les bandes relatives aux liaisons cuivre azote de la bipyridine sont observées vers 597 cm^{-1} . [13]

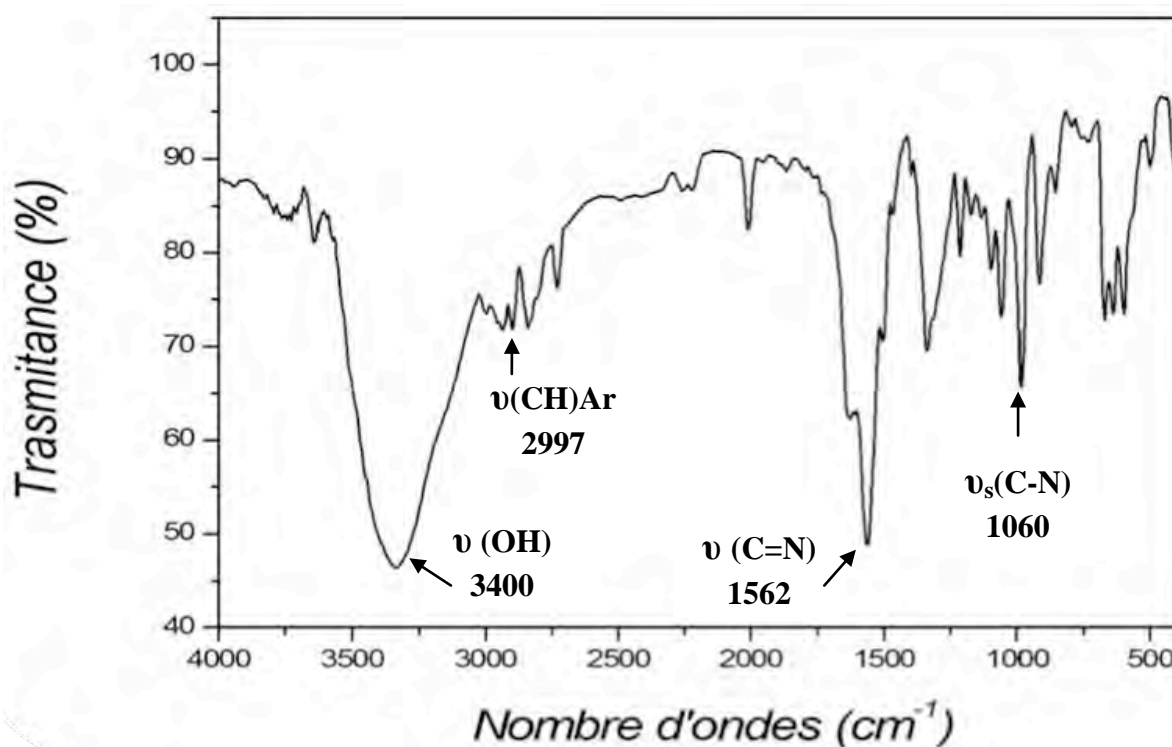


Figure 9 : Spectre IR du $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2$

IV. Synthèse et étude structurale du complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$ (4) :

IV.1.Synthèse du complexe :

Le complexe (4) a été synthétisé en conditions normales, en solubilisant le $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1mmole, 0.1705g) avec l'acide DL- α Bromo phényle acétique ($\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br}$) (0.5mmole, 0.1075g) dans le méthanol et l'ajout de l'éthylène diamine (1mmole, 0.06g) le tout est maintenu sous agitation modérée à température ambiante pendant 30 minutes. Après quelques jours des cristaux de couleur bleu ont été obtenus par évaporation lente et qui nous ont permis de résoudre la structure cristalline par la diffraction des rayons x sur monocristal.

Dans le tableau 4 sont résumés les paramètres de la maille ainsi que les résultats des affinements de la structure finale.

Tableau 4 : Données Cristallographiques du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

<i>Données cristallographiques</i>	
Formule chimique	$\text{C}_2 \text{H}_8 \text{Cu} \text{N}_2$
Masse moléculaire	194.55 g/mole
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace (N°)	$\text{P}2_1/\text{m}$
Paramètres de maille	$a = 6.7380(6) \text{ \AA}$ $b = 5.7100(7) \text{ \AA}$ $c = 8.1820(9) \text{ \AA}$ $\beta = 94.372(6)$
Volume	$313.88(6) \text{ \AA}^3$
Z	2
d_c	2.059 g.cm^{-3}
Coefficient d'absorption	4.207 mm^{-1}
F(000)	194
<i>Condition d'enregistrement</i>	
Diffractomètre	Nonius Kappa-CCD
Réflexions mesurées	1864
Réflexions indépendantes	791
réflexions $I > 2\sigma(I)$; R_{int}	674 ; 0.085
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{max}}$	$2.5 - 27.5^\circ$
h ; k ; l	-8/7 ; -6/7 ; -10/8
<i>Affinement</i>	
$R_1(\text{all data})$; $wR_2(\text{all data})$	0.049 ; 0.118
$R_1(\text{obs data})$; $wR_2(\text{obs})$	0.041 ; 0.112
S (GooF) ; Min, max. resd. dens. [$e/\text{\AA}^3$]	1.003 ; -1.127, 0.807
Réflexions ; Paramètres	791 ; 52

IV.3. Description de la structure:

Tout d'abord, on signale que la résolution structurale de cette molécule s'est heurtée à une difficulté portant sur un désordre important sur une position spéciale ($x, \frac{1}{4}, z$) (figure 11). La molécule est donc localisée sur un miroir (Cu, Cl et N) et les deux carbones sont soit au dessus, soit au dessous de ce miroir. La seule possibilité de résoudre le problème de désordre est d'utiliser l'option PART -1 en sortant les carbones du miroir (un pic et dans le plan alors que l'autre est hors du plan). Le numéro négatif de PART supprime la génération des contraintes de la position spéciale. ^[14]

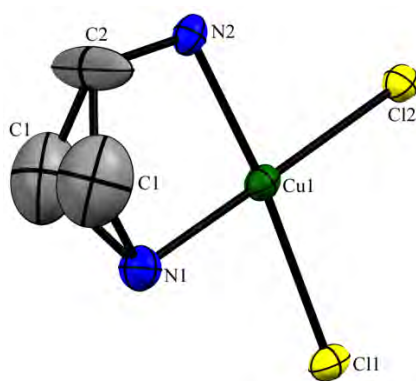


Figure 10. Représentation Ortep du $[Cu^{II}(en)Cl_2]$ avant la résolution du désordre. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Toutes les données cristallographiques sont reportées en annexe 4, Le complexe **(4)** se présente sous forme d'aiguilles bleu, il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/m$ (N° 11) du système monoclinique avec les paramètres de maille cités dans le tableau 4. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cuivre (II) coordonné à une molécule d'éthylène diamine (en) et deux atomes de chlore (Cl) figure 11.

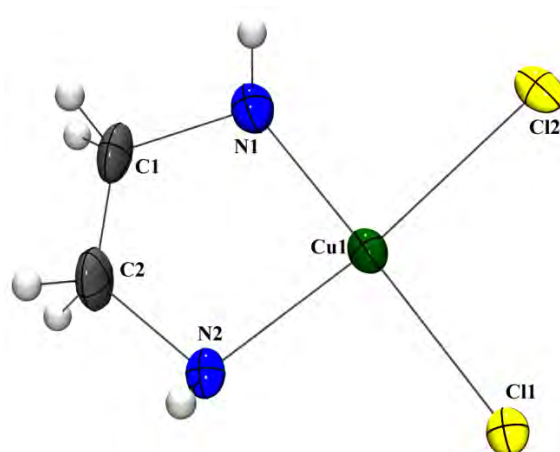


Figure 11. Représentation Ortep du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]$ après la résolution du désordre. Les ellipsoïdes d'agitation thermique englobent 50% de la densité électronique.

Chaque atome de Cu^{II} est entouré par six atomes : quatre atome de chlore (Cl1, Cl1a, Cl2, Cl1b) et deux azotes (N1, N2) fournies par le ligand bidentate « éthylène diamine » formant ainsi un octaèdre très étiré selon un axe due à l'effet Jahn-Teller. Les deux atomes de chlore (Cl1a et Cl1b) qui complètent la sphère de coordination en position apicale sont fournis par deux molécules du complexe voisin et qui forment une chaîne le long de l'axe b^+ . Les distances autour du métal sont : 2.017 (1) Å pour la liaison Cu-N et de 2.30(2) Å pour la liaison Cu-Cl située dans le plan alors que la liaison axiale Cu-Cl et de 2.86(2) Å comme le montre la figure 12 et 13. Ses distances sont en accord avec celles trouvées en littérature. ^[12]

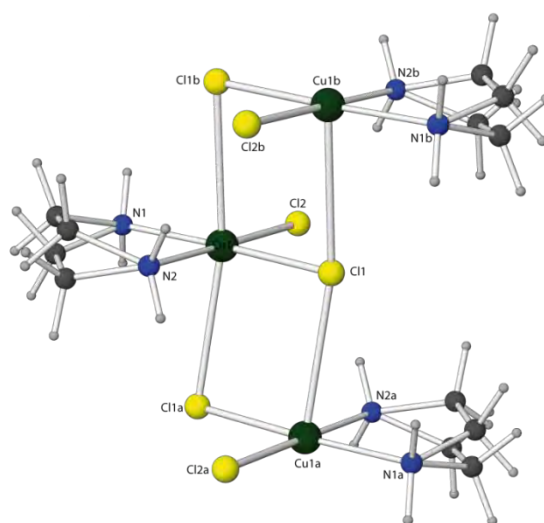


Figure 12. Représentation Atoms du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

Code de symétrie : a = 1-x,-1/2+y,1-z ; b = 1-x,1/2+y,1-z

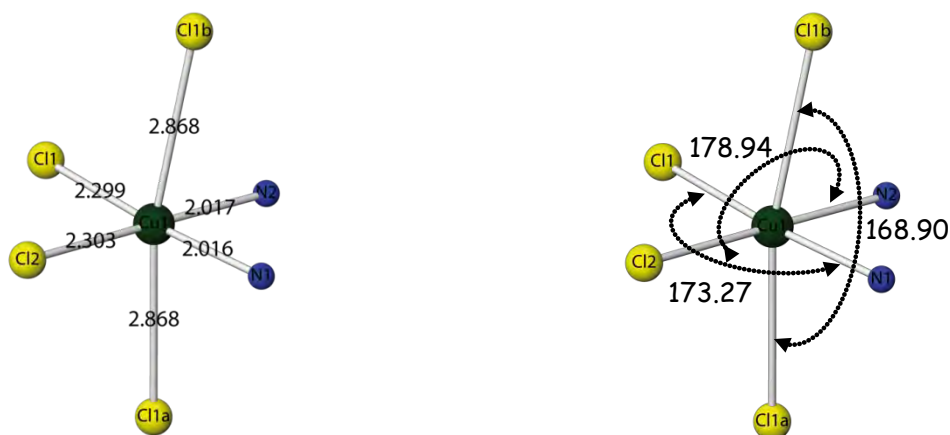


Figure 13. Sphère de coordination

Code de symétrie : a = 1-x,-1/2+y,1-z ; b = 1-x,1/2+y,1-z

Une sélection des distances et angles est reportés dans le tableau 5.

Tableau 5 : Distances (Å) et angles (°) interatomiques dans le composé $Cu^{II}(en)Cl_2$

Atomes	Distances (Å)	Atomes	Angles(°)
Cu1-Cl1	2.2983(3)	Cl1-Cu1-Cl2	92.57(1)
Cu1-Cl2	2.3032(3)	Cl1-Cu1-N1	173.32(1)
Cu1-N1	2.0190(2)	Cl1-Cu1-N2	88.53 (1)
Cu1-N2	2.0198(2)	Cl1-Cu1-Cl1_a	92.62(1)
Cu1-Cl1_a	2.8685(4)	Cl2-Cu1-N1	94.11(1)
Cu1-Cl1_b	2.8685(4)	Cl2-Cu1-N2	178.91(1)
		Cl1_a-Cu1-Cl2	94.77(1)
		N1-Cu1-N2	84.80(1)
		Cl1_b-Cu1-N1	86.83(1)
		Cl1_a-Cu1-N2	85.18(1)
		Cl1_a-Cu1-Cl1_b	168.90(1)
		Cu1-Cl1-Cu1_a	87.38(1)
		Cu1_a-Cl1-Cu1_b	168.90(1)

Le groupe d'espace $P2_1/m$ admet un axe hélicoïdale 2_1 suivant \vec{b} à $(0,1,0)$; $(\frac{1}{2},0,0)$; $(0,0,\frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2})$, un miroir parallèle au plan (010) qui coupe l'axe b à $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$ un centre d'inversion «i» au sommets, au milieu des arêtes, au centre des faces et au centre de la maille.

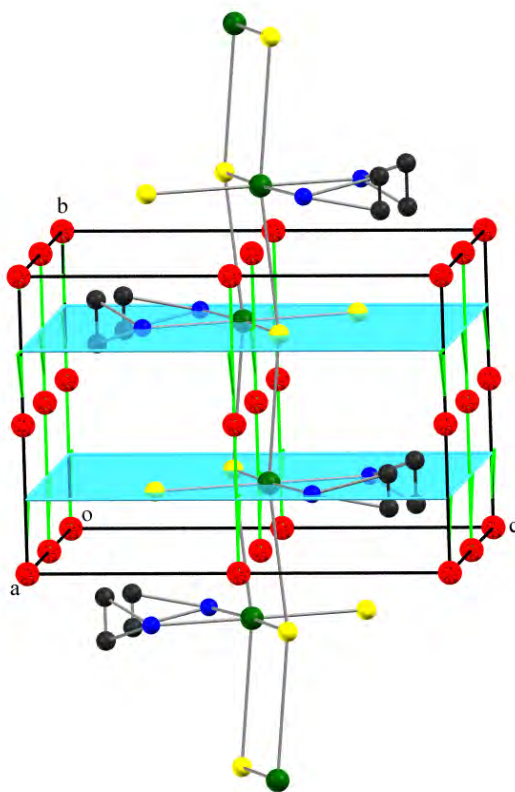


Figure 14 : Les éléments de symétrie du $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$. [Les axes en vert sont des axes 2_1 , les plans en bleu sont des miroirs et les points rouge sont des centres d'inversions i]. Les atomes d'hydrogène sont volontairement omis par souci de clarté

La structure du composé (4) consiste à des chaînes polymériques de formule $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2$ est nettement différente de la structure précédente elle se compose de deux chaînes parallèles de $[-\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}-]_n$ connectées par des liaisons courtes $\text{Cu}-\text{Cl} = 2.299(3) \text{ \AA}$ pour former un motif en zigzag qui se développent le long de l'axe b (figure 15).

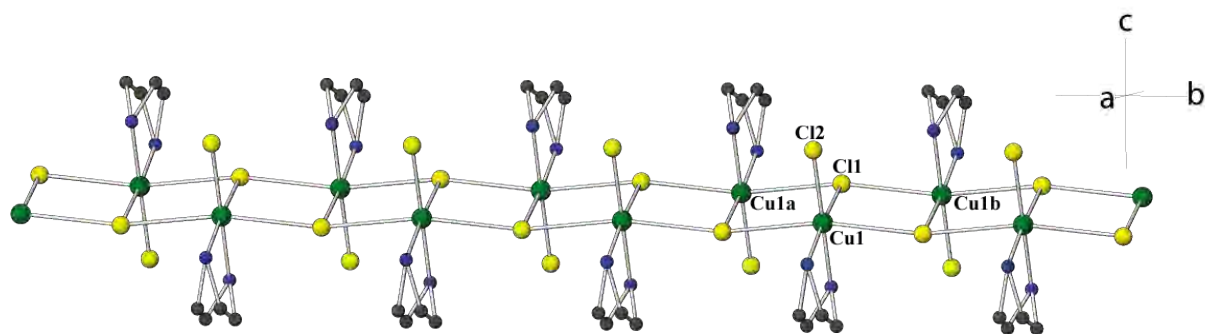


Figure 15: Représentation de la chaîne $[-\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}-]_n$

La distance Cu-Cu est de 3.952(2) Å *via* les atomes de chlore, la distance inter chaîne est de 6.738(2) Å selon l'axe \bar{a} (figure 16).

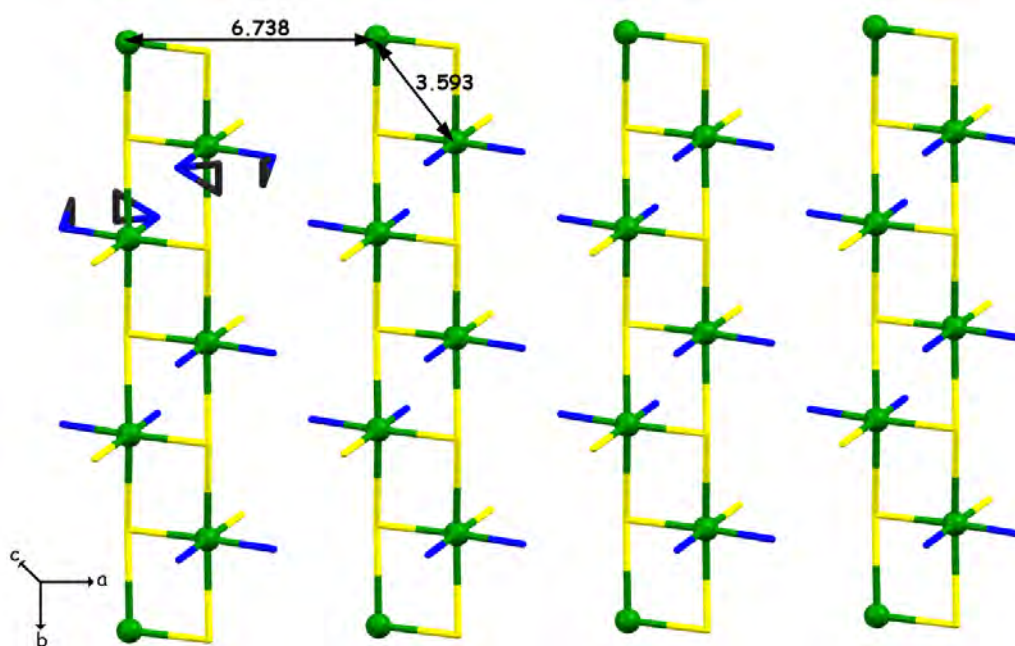


Figure 16: Représentation Mercury des chaînes de Cu^{II} selon le plan (bc)

Ces chaînes sont interconnectées par des faibles liaisons hydrogènes en formant des couches le long de l'axe \bar{b} , la distance inter couche est de 8.182(2) Å selon l'axe \bar{c} (figure 17).

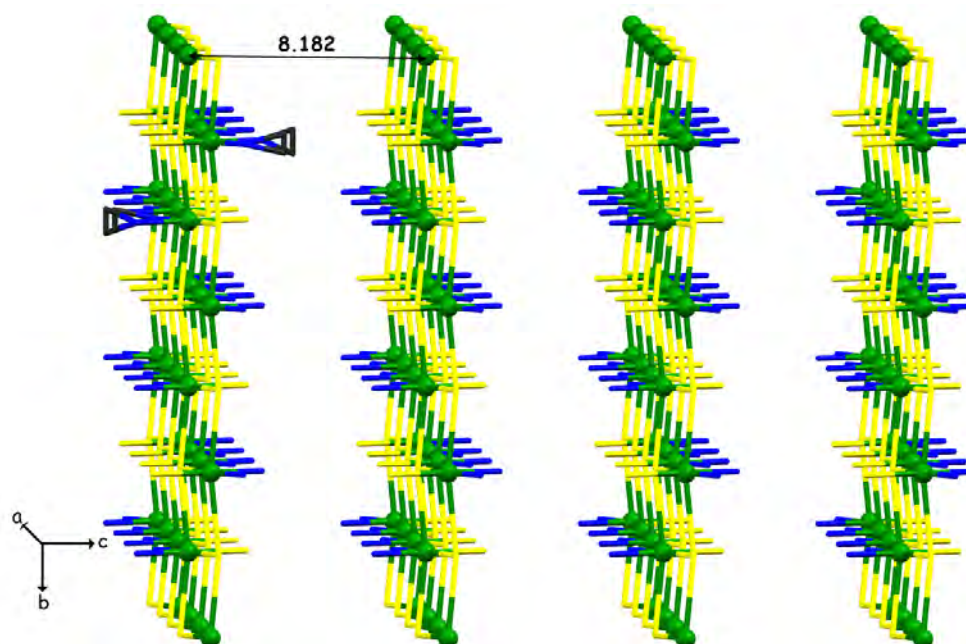


Figure 17: Représentation Mercury des couches dans le composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

La figure 18 présente l'enchaînement des octaèdres CuN_2Cl_4 , connectés entre eux par les arêtes *via* les atomes de chlore (Cl1, Cl1a.) et (Cl1, Cl1b).

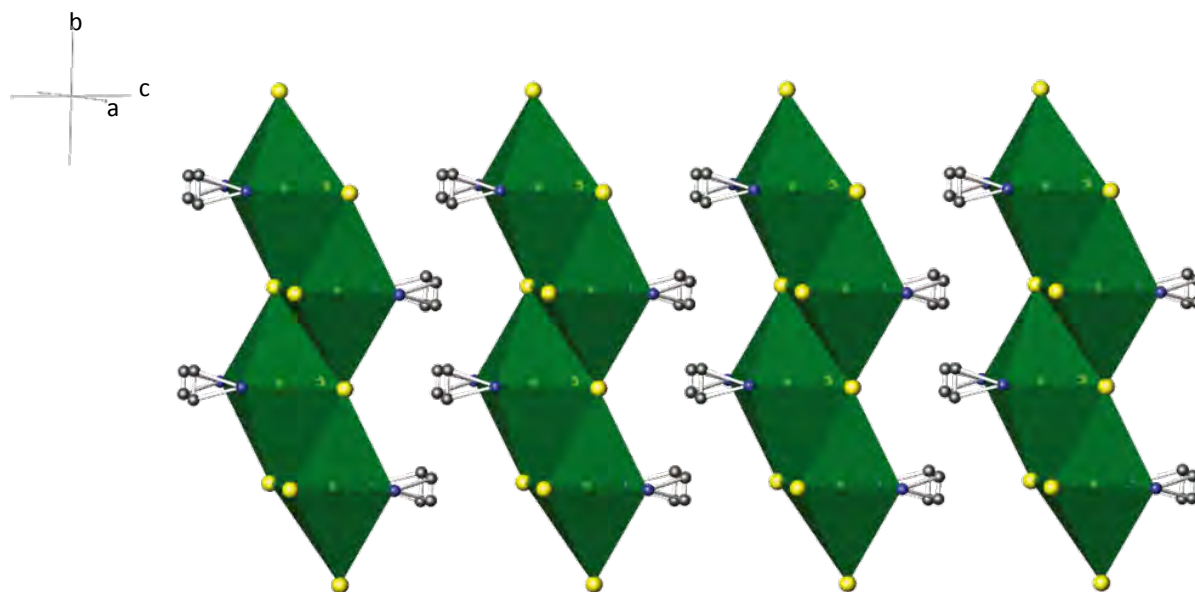


Figure 18: Représentation de l'enchaînement des octaèdres CuN_2Cl_4 dans la structure $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

IV.4. Les liaisons hydrogène observées dans le complexe $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$:

La stabilité dans le cristal est assurée que par des liaisons hydrogène intermoléculaire faibles, l'ensemble de ses liaisons est reportées dans le tableau 6.

Tableau 6 : Les liaisons hydrogènes dans le composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]$

$D-H\dots A$	$D-H$ (Å)	$H\dots A$ (Å)	$D\dots A$ (Å)	$D-H\dots A$ (°)
$\text{N1}-\text{H1}\dots\text{Cl2}^{(i)}$	0.96	2.5800	3.4424(4)	150
$\text{N2}-\text{H2}\dots\text{Cl2}^{(ii)}$	0.92	2.7500	3.6537(4)	170
$\text{C1}-\text{H1B}\dots\text{Cl2}^{(i)}$	0.97	2.7800	3.5361	136

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

Les chaînes sont interconnectées *via* des liaisons hydrogène intermoléculaire pour formé des plans, ses liaisons sont du type $\text{C}-\text{H}\dots\text{Cl}$ et $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$, entre l'atome de carbone C(1) et le chlore Cl(2) *via* l'hydrogène H(1B) [$\text{C1}\dots\text{Cl2} = 3.5361$ Å ; $\text{C1}-\text{H1B}\dots\text{Cl2} = 136^\circ$] et entre l'azote N(1) et le chlore Cl(2) *via* l'hydrogène H(1) [$\text{N1}\dots\text{Cl2} = 3.4424(4)$ Å ; $\text{N1}-\text{H1}\dots\text{Cl2} = 150^\circ$] et entre l'azote N(2) et le chlore Cl(2) *via* l'hydrogène H(2) [$\text{N2}\dots\text{Cl2} = 3.6537(4)$ Å ; $\text{N2}-\text{H2}\dots\text{Cl2} = 170^\circ$] (Figure 19).

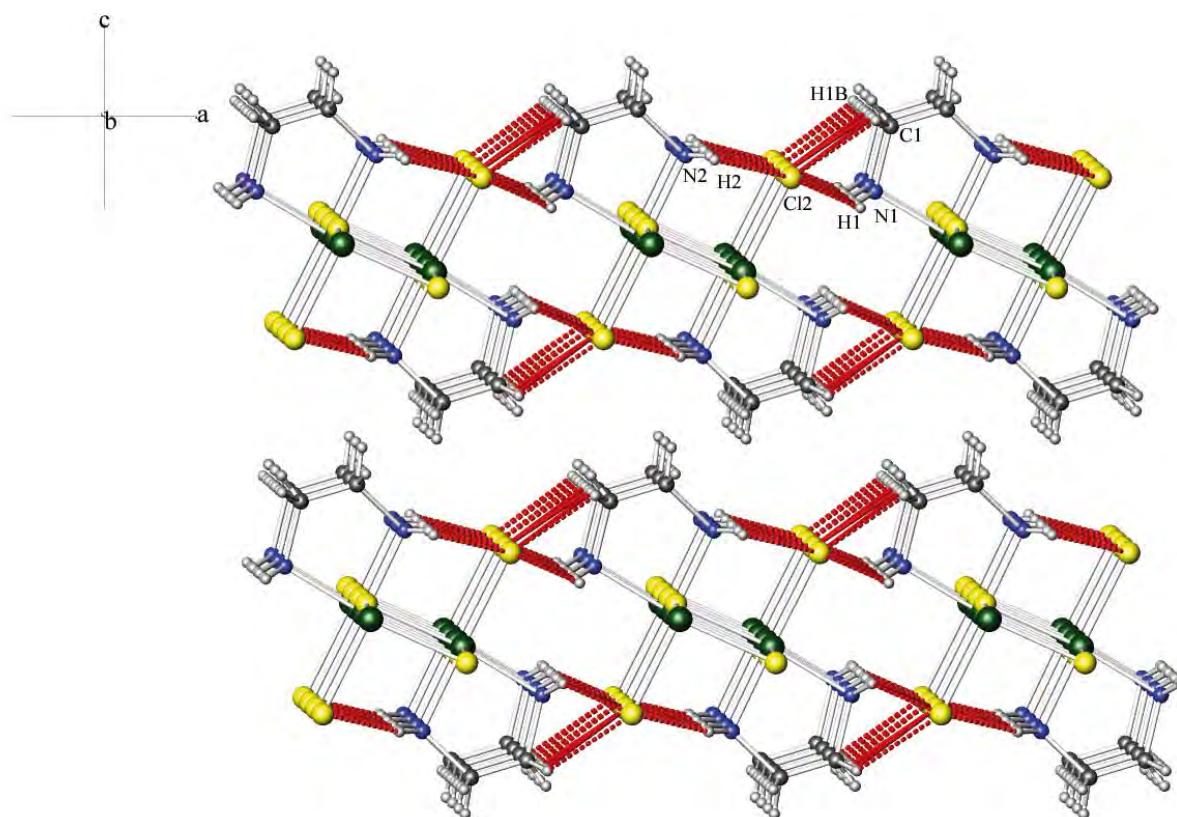


Figure 19 : Liaisons hydrogène du composé $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2]_n$

V. Analyse par spectroscopie Infrarouge:

Le spectre IR du complexe (4) est présenté sur la figure 20, Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation symétriques ν_s (N-H) est observée à 3248, 3175 cm^{-1} et antisymétrique ν_{as} (N-H) comme une bande intense à 1528 cm^{-1} , qui est fréquemment observés dans les complexes où l'éthylène diamine joue un rôle de ligand chélates. [7] Nous constatons aussi une autre bande qui concerne les atomes liés au cuivre vers 478 cm^{-1} correspondant à la bande d'absorption Cu–N(en). [13]

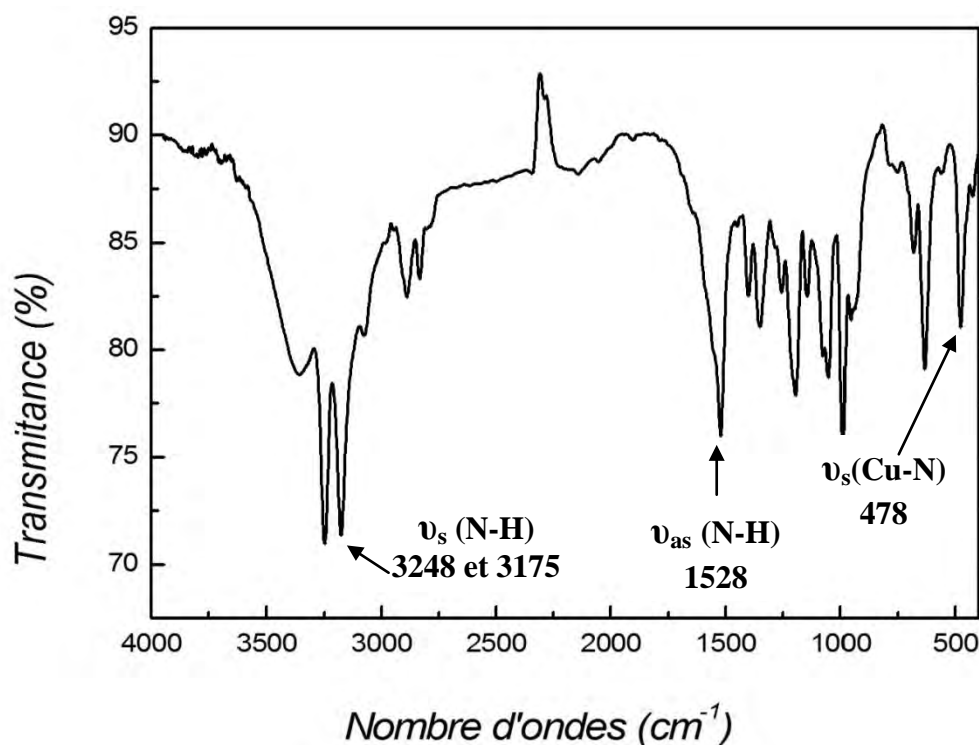


Figure 20 : Spectre IR [$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2$]

VI. Conclusion :

La résolution structurale par diffraction des rayons X de deux complexes mononucléaire à base de cuivre (II) [$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2$]_n et [$\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2$]_n, montre qu'ils cristallisent dans le groupe d'espace $C2/c$ et $P2_1/m$ respectivement du système monoclinique. L'atome de cuivre adopte dans la première structure une géométrie plan carré et dans la deuxième une géométrie octaédrique déformé due à l'effet Jahn-Teller.

La structure des deux complexes consiste à des chaînes 1D à base de Cu(II) où les atomes sont liés par des ponts halogénure qui se développent en zigzag le long de l'axe \vec{c} et \vec{b} respectivement.

L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...X et N—H...X où X = Br, Cl intramoléculaire et intermoléculaire.

VII. Références:

- [1]. A. M. Atria, R. Baggio & al *J Crystall and spectroscopic research.*, 23, 943, (1993).
- [2]. R. P. Hammond, M. Cavaluzzi & al, *inorg Chem.*, 38, 1288, (1999).
- [3]. D. A. Harvey, C. J. L. Lock, *Acta Cryst.*, C42, 799, (1986).
- [4]. P. Sarmah, S. Singha & al, *Ind. J. Chem.*, 26A, 1929, (2007).
- [5]. *Kappa CCD Operation Manual*, Nonius B.V., Delft, The Netherlands, (1997).
- [6]. A. Altomare, M.C. Burla, & al. *J. Appl. Cryst.* 32, 115, (1999).
- [7]. G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Gottingen, Germany, (1997).
- [8]. A. beghidja, S. Hallynck & al, *Eur J. Inorg. Chem.*, 662, (2005).
- [9]. G. L. Miessler, D. A. Tarr, *Inorganic Chemistry (3rd ed)*, Pearson Prentice Hall, p. 370-373, (2004).
- [10]. D. F. Shriver, P. W. Atkins, *Inorganic Chemistry (3rd ed)*, Oxford University Press, p. 235-236, (1999).
- [11]. Isaac Bersuker, *The Jahn-Teller Effect*, Cambridge University Press, (2006).
- [12]. D. Roger. Willett *Coordinrion Chemistry Reviews*, 109, 181-205, (1991).
- [13]. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Organic and Coordination Compounds*, 4th ed, New-York, (1986).
- [14]. P. Muller, R. Herbst-Irmer & al, *Crystal Structure Refinement A Crystallographer's Guide to SHELXL*, Oxford University Press, P 62, (2006).

Conclusion générale et perspectives

Le but de ce travail est l'élaboration et la caractérisation de complexes de coordination à propriétés magnétiques. Pour y parvenir nous avons utilisé des ligands polyamine à savoir la *4,4'-diméthyle-2,2'-bipyridine (dmbpy)* ; *2,2'-bipyridine (bpy)* et l'*éthylène diamine (en)* et un co-ligand pontant favorisant le couplage ferromagnétique soit l'azoture de sodium.

Au cours de ce travail, nous avons obtenus quatre complexes mononucléaires étendus (chaines 1D) à base de cuivre (II) : $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$; $[Cu^{II}(dmbpy)(N_3)_2]_n$; $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$; $[Cu^{II}(en)Cl_2]_n$

✓ Les deux premiers composés sont des complexes mononucléaire de Cu(II) et de dérivés de la bipyridine avec un co-ligand ponteur (N_3^-) : $[Cu^{II}(bpy)(N_3)_2]_n$ et $[Cu^{II}(dmbpy)(N_3)_2]_n$, qui cristallisent dans le même groupe d'espace $P\bar{1}$ du système triclinique. L'ion métallique Cu(II) adopte dans les deux complexes une géométrie octaédrique déformée due à l'effet Jahn-Teller.

✓ L'azide c'est lié au métal *via* deux mode de coordination différents : End-On pour former des dimères et le mode End-to-End pour connecter ces dimères sous forme de chaînes le long de l'axe \vec{a} .

✓ L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...N intramoléculaire et intermoléculaire.

✓ Les deux derniers composés sont des complexes mononucléaire de Cu(II) $[Cu^{II}(bpy)Br_2]_n$ et $[Cu^{II}(en)Cl_2]_n$ qui cristallisent dans le groupe d'espace $C2/c$ et $P2_1/m$ respectivement du système monoclinique.

✓ L'atome de cuivre adopte dans la première structure une géométrie plan carré et dans la deuxième une géométrie octaédrique déformé due à l'effet Jahn-Teller.

✓ La structure des deux complexes consiste à des chaînes 1D à base de Cu(II) où les atomes sont liés par des ponts halogénure qui se développent en zigzag le long de l'axe \vec{c} et \vec{b} respectivement.

✓ L'édifice cristallin dans les deux complexes est principalement basé sur des faibles liaisons hydrogène du type C—H...X et N—H...X où X = Br, Cl intramoléculaire et intermoléculaire.

En perspective : nous envisageons d'élaborer de nouveaux complexes de coordination magnétiques à base de métaux de transition et des métaux mixte (3d-4f), étudier leurs propriétés physiques et corréler leurs structures avec les propriétés obtenues.

Annexes

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
 $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Crystal Data				
Formula				C10 H8 Cu N8
Formula Weight				303.79
Crystal System				Triclinic
Space group		P-1		(No. 2)
a, b, c [Angstrom]	6.5666(3)	8.3758(5)	10.8118(8)	
alpha, beta, gamma [deg]	87.156(3)	87.782(4)	78.762(3)	
V [Ang**3]				582.28(6)
Z				2
D(calc) [g/cm**3]				1.733
Mu(MoKa) [/mm]				1.874
F(000)				306
Crystal Size [mm]		0.10 x	0.10 x	0.10

Data Collection

Temperature (K)				293
Radiation [Angstrom]		MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]				3.0, 27.5
Dataset		-8: 8 ; -9: 10 ; -12: 14		
Tot., Uniq. Data, R(int)		5801,	2658,	0.055
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]				2223

Refinement

Nref, Npar				2658, 173
R, wR2, S				0.0429, 0.1144, 1.01
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0620P)^2^+0.2904P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3				
Max. and Av. Shift/Error				0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]				-0.85, 0.88

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Cu1	0.75410(5)	0.49450(4)	0.94944(3)	0.0207(1)
N1	0.6756(4)	0.6085(3)	0.7846(2)	0.0184(7)
N2	0.8727(4)	0.3134(3)	0.8342(2)	0.0194(7)
N3	0.5648(4)	0.6613(3)	1.0394(2)	0.0269(8)
N4	0.5857(4)	0.7139(3)	1.1386(3)	0.0277(9)
N5	0.5946(5)	0.7662(5)	1.2340(3)	0.0496(14)
N6	0.9091(4)	0.3797(3)	1.0897(2)	0.0251(8)
N7	0.8617(4)	0.3782(3)	1.1982(3)	0.0220(8)
N8	0.8288(4)	0.3686(4)	1.3040(3)	0.0329(10)
C1	0.5897(5)	0.7659(4)	0.7675(3)	0.0248(9)
C2	0.5579(5)	0.8397(4)	0.6510(3)	0.0306(10)
C3	0.6115(5)	0.7486(4)	0.5483(3)	0.0304(10)
C4	0.7024(5)	0.5851(4)	0.5644(3)	0.0248(9)
C5	0.7334(4)	0.5189(4)	0.6833(3)	0.0190(8)
C6	0.8377(4)	0.3482(4)	0.7131(3)	0.0199(8)
C7	0.8936(5)	0.2299(4)	0.6259(3)	0.0263(10)
C8	0.9834(5)	0.0738(4)	0.6652(3)	0.0314(10)
C9	1.0177(5)	0.0399(4)	0.7898(3)	0.0326(11)
C10	0.9615(5)	0.1635(4)	0.8714(3)	0.0274(10)

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

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for:
 $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H1	0.54990	0.82790	0.83650	0.0300
H2	0.50070	0.95020	0.64210	0.0370

H3	0.58720	0.79570	0.46930	0.0360
H4	0.74170	0.52130	0.49630	0.0300
H7	0.87080	0.25570	0.54230	0.0320
H8	1.02040	-0.00770	0.60850	0.0380
H9	1.07790	-0.06460	0.81830	0.0390
H10	0.98660	0.14100	0.95510	0.0330

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu1	0.0241(2)	0.0203(2)	0.0167(2)	-0.0030(2)	-0.0010(1)	-0.0009(1)
N1	0.0197(12)	0.0188(12)	0.0165(13)	-0.0021(10)	-0.0043(9)	-0.0025(9)
N2	0.0230(12)	0.0169(12)	0.0178(13)	-0.0008(10)	0.0022(10)	-0.0030(9)
N3	0.0272(13)	0.0298(15)	0.0201(15)	-0.0042(12)	-0.0006(11)	0.0043(11)
N4	0.0239(13)	0.0276(15)	0.0324(17)	-0.0093(12)	0.0056(11)	-0.0063(11)
N5	0.0443(19)	0.069(3)	0.041(2)	-0.0342(19)	0.0074(15)	-0.0185(17)
N6	0.0289(13)	0.0296(15)	0.0154(14)	0.0006(11)	-0.0041(10)	-0.0018(11)
N7	0.0227(12)	0.0205(13)	0.0244(15)	-0.0042(11)	-0.0035(10)	-0.0069(10)
N8	0.0355(16)	0.0453(19)	0.0196(16)	0.0000(13)	-0.0005(12)	-0.0124(13)
C1	0.0270(15)	0.0207(16)	0.0256(17)	-0.0033(13)	-0.0028(12)	-0.0013(12)
C2	0.0341(18)	0.0215(16)	0.034(2)	0.0017(14)	-0.0058(14)	-0.0001(13)
C3	0.0362(18)	0.0281(17)	0.0254(18)	0.0058(14)	-0.0036(14)	-0.0041(13)
C4	0.0271(15)	0.0275(17)	0.0198(16)	-0.0002(13)	-0.0018(12)	-0.0051(12)
C5	0.0179(13)	0.0199(15)	0.0195(15)	-0.0004(12)	-0.0025(11)	-0.0039(11)
C6	0.0187(14)	0.0225(15)	0.0192(15)	-0.0033(12)	0.0007(11)	-0.0055(11)
C7	0.0305(16)	0.0269(17)	0.0207(17)	-0.0026(13)	0.0003(13)	-0.0035(13)
C8	0.0458(19)	0.0198(16)	0.0269(19)	-0.0090(13)	0.0034(14)	-0.0014(14)
C9	0.0445(19)	0.0183(16)	0.032(2)	0.0013(14)	0.0011(15)	0.0000(14)
C10	0.0368(17)	0.0222(16)	0.0215(17)	0.0014(13)	-0.0016(13)	-0.0020(13)

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Cu1	-N1	2.016(2)	C3	-C4	1.388(5)
Cu1	-N2	2.028(2)	C4	-C5	1.381(5)
Cu1	-N3	1.951(2)	C5	-C6	1.486(5)
Cu1	-N6	1.963(2)	C6	-C7	1.389(5)
Cu1	-N3_a	2.671(3)	C7	-C8	1.379(5)
Cu1	-N6_b	2.641(3)	C8	-C9	1.381(5)
N1	-C1	1.336(4)	C9	-C10	1.379(5)
N1	-C5	1.358(4)	C1	-H1	0.9300
N2	-C6	1.346(4)	C2	-H2	0.9300
N2	-C10	1.327(4)	C3	-H3	0.9300
N3	-N4	1.202(4)	C4	-H4	0.9300
N4	-N5	1.148(5)	C7	-H7	0.9300
N6	-N7	1.202(4)	C8	-H8	0.9300
N7	-N8	1.158(5)	C9	-H9	0.9300
C1	-C2	1.380(5)	C10	-H10	0.9300
C2	-C3	1.374(5)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N1	-Cu1	-N2	79.94(10)	N6	-N7	-N8	175.1(3)
N1	-Cu1	-N3	92.06(10)	N1	-C1	-C2	122.3(3)
N1	-Cu1	-N6	163.94(11)	C1	-C2	-C3	119.5(3)
N1	-Cu1	-N3_a	94.02(9)	C2	-C3	-C4	119.0(3)
N1	-Cu1	-N6_b	82.78(9)	C3	-C4	-C5	118.8(3)
N2	-Cu1	-N3	163.31(11)	N1	-C5	-C4	122.0(3)
N2	-Cu1	-N6	92.06(10)	N1	-C5	-C6	113.8(3)
N2	-Cu1	-N3_a	81.55(9)	C4	-C5	-C6	124.2(3)
N2	-Cu1	-N6_b	89.95(9)	N2	-C6	-C5	114.6(3)
N3	-Cu1	-N6	99.00(10)	N2	-C6	-C7	121.2(3)
N3	-Cu1	-N3_a	84.45(9)	C5	-C6	-C7	124.2(3)
N3	-Cu1	-N6_b	103.66(9)	C6	-C7	-C8	119.0(3)
N3_a	-Cu1	-N6	98.58(9)	C7	-C8	-C9	119.2(3)
N6	-Cu1	-N6_b	83.32(9)	C8	-C9	-C10	119.0(3)

N3_a	-Cu1	-N6_b	171.34(7)	N2	-C10	-C9	122.1(3)
Cu1	-N1	-C1	125.4(2)	N1	-C1	-H1	119.00
Cu1	-N1	-C5	115.9(2)	C2	-C1	-H1	119.00
C1	-N1	-C5	118.5(3)	C1	-C2	-H2	120.00
Cu1	-N2	-C6	115.5(2)	C3	-C2	-H2	120.00
Cu1	-N2	-C10	124.6(2)	C2	-C3	-H3	120.00
C6	-N2	-C10	119.6(3)	C4	-C3	-H3	121.00
Cu1	-N3	-N4	128.7(2)	C3	-C4	-H4	121.00
Cu1	-N3	-Cu1_a	95.55(10)	C5	-C4	-H4	121.00
Cu1_a	-N3	-N4	110.05(19)	C6	-C7	-H7	120.00
N3	-N4	-N5	176.4(3)	C8	-C7	-H7	121.00
Cu1	-N6	-N7	129.5(2)	C7	-C8	-H8	120.00
Cu1	-N6	-Cu1_b	96.68(9)	C9	-C8	-H8	120.00
Cu1_b	-N6	-N7	110.28(19)	C8	-C9	-H9	121.00
C10	-C9	-H9	120.00				
C9	-C10	-H10	119.00				
N2	-C10	-H10	119.00				

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N2	-Cu1	-N1	-C1	-173.8(3)
N2	-Cu1	-N1	-C5	0.1(2)
N3	-Cu1	-N1	-C1	21.0(3)
N3	-Cu1	-N1	-C5	-165.2(2)
N3_a	-Cu1	-N1	-C1	105.6(3)
N3_a	-Cu1	-N1	-C5	-80.6(2)
N6_b	-Cu1	-N1	-C1	-82.5(3)
N6_b	-Cu1	-N1	-C5	91.3(2)
N1	-Cu1	-N2	-C6	-2.9(2)
N1	-Cu1	-N2	-C10	-176.2(3)
N6	-Cu1	-N2	-C6	-168.9(2)
N6	-Cu1	-N2	-C10	17.8(3)
N3_a	-Cu1	-N2	-C6	92.7(2)
N3_a	-Cu1	-N2	-C10	-80.6(3)
N6_b	-Cu1	-N2	-C6	-85.6(2)
N6_b	-Cu1	-N2	-C10	101.1(3)
N1	-Cu1	-N3	-N4	-144.9(3)
N1	-Cu1	-N3	-Cu1_a	93.84(9)
N6	-Cu1	-N3	-N4	23.5(3)
N6	-Cu1	-N3	-Cu1_a	-97.84(10)
N3_a	-Cu1	-N3	-N4	121.3(3)
N3_a	-Cu1	-N3	-Cu1_a	0.00(8)
N6_b	-Cu1	-N3	-N4	-61.8(3)
N6_b	-Cu1	-N3	-Cu1_a	176.91(6)
N2	-Cu1	-N6	-N7	-147.0(3)
N2	-Cu1	-N6	-Cu1_b	89.71(10)
N3	-Cu1	-N6	-N7	20.5(3)
N3	-Cu1	-N6	-Cu1_b	-102.84(10)
N3_a	-Cu1	-N6	-N7	-65.2(3)
N3_a	-Cu1	-N6	-Cu1_b	171.47(7)
N6_b	-Cu1	-N6	-N7	123.3(3)
N6_b	-Cu1	-N6	-Cu1_b	0.00(7)
N1	-Cu1	-N3_a	-Cu1_a	-91.69(10)
N1	-Cu1	-N3_a	-N4_a	43.1(2)
N2	-Cu1	-N3_a	-Cu1_a	-170.88(10)
N2	-Cu1	-N3_a	-N4_a	-36.1(2)
N3	-Cu1	-N3_a	-Cu1_a	0.00(10)
N3	-Cu1	-N3_a	-N4_a	134.8(2)
N6	-Cu1	-N3_a	-Cu1_a	98.30(10)
N6	-Cu1	-N3_a	-N4_a	-126.9(2)
N1	-Cu1	-N6_b	-Cu1_b	-171.94(11)
N1	-Cu1	-N6_b	-N7_b	-35.4(2)
N2	-Cu1	-N6_b	-Cu1_b	-92.08(10)
N2	-Cu1	-N6_b	-N7_b	44.5(2)
N3	-Cu1	-N6_b	-Cu1_b	97.68(10)
N3	-Cu1	-N6_b	-N7_b	-125.8(2)
N6	-Cu1	-N6_b	-Cu1_b	0.00(10)
N6	-Cu1	-N6_b	-N7_b	136.6(2)

Cu1	-N1	-C1	-C2	173.7(2)
C5	-N1	-C1	-C2	0.1(5)
Cu1	-N1	-C5	-C4	-175.4(2)
Cu1	-N1	-C5	-C6	2.5(3)
C1	-N1	-C5	-C4	-1.2(4)
C1	-N1	-C5	-C6	176.8(3)
Cu1	-N2	-C6	-C5	5.0(3)
Cu1	-N2	-C6	-C7	-173.9(2)
C10	-N2	-C6	-C5	178.7(3)
C10	-N2	-C6	-C7	-0.2(4)
Cu1	-N2	-C10	-C9	172.3(2)
C6	-N2	-C10	-C9	-0.8(5)
N1	-C1	-C2	-C3	1.5(5)
C1	-C2	-C3	-C4	-1.9(5)
C2	-C3	-C4	-C5	0.9(5)
C3	-C4	-C5	-N1	0.7(5)
C3	-C4	-C5	-C6	-177.0(3)
N1	-C5	-C6	-N2	-4.9(4)
N1	-C5	-C6	-C7	174.0(3)
C4	-C5	-C6	-N2	173.0(3)
C4	-C5	-C6	-C7	-8.1(5)
N2	-C6	-C7	-C8	1.0(5)
C5	-C6	-C7	-C8	-177.8(3)
C6	-C7	-C8	-C9	-0.8(5)
C7	-C8	-C9	-C10	-0.2(5)
C8	-C9	-C10	-N2	1.0(5)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Cu1	.N5	3.906(4)	N5	.C10_b	3.238(5)
Cu1	.N8	3.949(3)	N5	.Cu1	3.906(4)
Cu1	.N2_b	4.052(3)	N5	.C3_c	3.399(5)
Cu1	.N3_a	2.671(3)	N5	.C6_a	3.191(4)
Cu1	.N6_b	2.641(3)	N5	.C9_b	3.272(5)
N1	.N2	2.598(4)	N6	.N4	3.220(4)
N1	.N3	2.856(3)	N6	.Cu1_b	2.641(3)
N1	.C6	2.384(4)	N6	.N1_b	3.114(4)
N1	.N6_b	3.114(4)	N6	.N2	2.873(3)
N1	.N7_b	3.075(4)	N6	.N3	2.977(4)
N2	.N1	2.598(4)	N6	.C10	3.014(4)
N2	.N6	2.873(3)	N6	.N6_b	3.102(3)
N2	.C5	2.384(4)	N7	.N4	3.087(4)
N2	.Cu1_b	4.052(3)	N7	.C9_e	3.434(4)
N2	.N3_a	3.107(4)	N7	.C5_b	3.274(4)
N2	.N4_a	3.065(4)	N7	.N1_b	3.075(4)
N3	.N1	2.856(3)	N7	.N3	3.229(4)
N3	.N6	2.977(4)	N7	.C1_a	3.413(4)
N3	.N7	3.229(4)	N8	.C5_b	3.205(4)
N3	.C1	3.033(4)	N8	.C4_c	3.412(5)
N3	.N3_a	3.152(4)	N8	.C2_a	3.358(4)
N3	.Cu1_a	2.671(3)	N8	.C1_a	3.298(4)
N3	.N2_a	3.107(4)	N8	.Cu1	3.949(3)
N4	.C6_a	3.272(4)	N3	.H1	2.5400
N4	.N6	3.220(4)	N5	.H2_d	2.7400
N4	.N7	3.087(4)	N5	.H3_c	2.5700
N4	.N2_a	3.065(4)	N6	.H9_e	2.7600
N4	.C10_b	3.326(4)	N6	.H10	2.4900

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) (continued) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N7	.H9_e	2.5900	H1	.N3	2.5400
N8	.H4_c	2.4800	H2	.N5_d	2.7400
N8	.H7_c	2.7100	H2	.H3_h	2.3700
N8	.H9_e	2.8800	H3	.N5_f	2.5700
C1	.N7_a	3.413(4)	H3	.H2_h	2.3700
C1	.N8_a	3.298(4)	H4	.N8_f	2.4800
C2	.N8_a	3.358(4)	H4	.C7	2.7800
C3	.N5_f	3.399(5)	H4	.H7	2.2600

C4	.N8_f	3.412(5)	H7	.N8_f	2.7100
C5	.N7_b	3.274(4)	H7	.C4	2.7800
C5	.N8_b	3.205(4)	H7	.H4	2.2600
C6	.N4_a	3.272(4)	H8	.C8_g	3.0400
C6	.N5_a	3.191(4)	H8	.H8_g	2.3700
C9	.N5_b	3.272(5)	H9	.N6_e	2.7600
C9	.N7_e	3.434(4)	H9	.N7_e	2.5900
C10	.N4_b	3.326(4)	H9	.N8_e	2.8800
C10	.N5_b	3.238(5)	H9	.H10_e	2.5400
C4	.H7	2.7800	H10	.N6	2.4900
C7	.H4	2.7800	H10	.C9_e	3.0800
C8	.H8_g	3.0400	H10	.C10_e	3.0600
C9	.H10_e	3.0800	H10	.H9_e	2.5400
C10	.H10_e	3.0600	H10	.H10_e	2.4900

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

C1	-- H1	.. N3	0.9300	2.5400	3.033(4)	114.00	.
C3	-- H3	.. N5	0.9300	2.5700	3.399(5)	149.00	1_554
C4	-- H4	.. N8	0.9300	2.4800	3.412(5)	175.00	1_554
C9	-- H9	.. N7	0.9300	2.5900	3.434(4)	151.00	2_757
C10	-- H10	.. N6	0.9300	2.4900	3.014(4)	116.00	.

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2667.00]	= 1-x, 1-y, 2-z
b	= [2767.00]	= 2-x, 1-y, 2-z
c	= [1556.00]	= x, y, 1+z
d	= [2677.00]	= 1-x, 2-y, 2-z
e	= [2757.00]	= 2-x, -y, 2-z
f	= [1554.00]	= x, y, -1+z
g	= [2756.00]	= 2-x, -y, 1-z
h	= [2676.00]	= 1-x, 2-y, 1-z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Crystal Data				
Formula		C12	H12	Cu N8
Formula Weight				331.85
Crystal System				Triclinic
Space group		P-1		(No. 2)
a, b, c [Angstrom]	7.9910(4)	9.3630(6)	10.7680(7)	
alpha, beta, gamma [deg]	113.519(2)	101.374(3)	101.905(4)	
V [Ang**3]				686.86(8)
Z				2
D(calc) [g/cm**3]				1.605
Mu(MoKa) [/mm]				1.596
F(000)				338
Crystal Size [mm]		0.10 x	0.10 x	0.10

Data Collection

Temperature (K)				173
Radiation [Angstrom]		MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]				2.5, 30.0
Dataset				-11: 11 ; -12: 13 ; -14: 15
Tot., Uniq. Data, R(int)		5955,	3968,	0.031
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]				2531

Refinement

Nref, Npar				3968, 190
R, wR2, S		0.0485,	0.1238,	1.05
w = 1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0561P)^2^]				where P=(Fo^2+2Fc^2)/3
Max. and Av. Shift/Error				0.01, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]				-0.57, 0.49

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Cu1	0.79334(4)	0.50011(4)	0.91006(3)	0.0370(1)
N1	0.9219(3)	0.6524(3)	0.8438(2)	0.0307(6)
N2	0.6597(3)	0.3802(3)	0.6983(2)	0.0371(7)
N3	0.9494(4)	0.6362(3)	1.1107(3)	0.0457(9)
N4	0.9010(3)	0.6325(3)	1.2079(3)	0.0448(9)
N5	0.8619(5)	0.6316(5)	1.3046(3)	0.0751(13)
N6	0.6538(4)	0.3272(3)	0.9444(3)	0.0502(10)
N7	0.5393(3)	0.3362(3)	0.9968(3)	0.0446(9)
N8	0.4243(5)	0.3380(5)	1.0460(4)	0.0870(18)
C1	1.0513(4)	0.7974(4)	0.9272(3)	0.0387(9)
C2	1.1243(4)	0.8992(4)	0.8760(3)	0.0416(9)
C3	1.0669(4)	0.8526(4)	0.7313(3)	0.0386(9)
C4	0.9375(4)	0.6999(4)	0.6429(3)	0.0375(9)
C5	0.8674(3)	0.6043(3)	0.7024(3)	0.0317(8)
C6	0.7201(3)	0.4454(3)	0.6183(3)	0.0333(8)
C7	0.6478(4)	0.3707(4)	0.4718(3)	0.0398(9)
C8	0.5032(4)	0.2240(4)	0.4019(3)	0.0442(10)
C9	0.4392(4)	0.1630(4)	0.4870(4)	0.0554(11)
C10	0.5187(4)	0.2405(4)	0.6310(3)	0.0507(11)
C11	1.1370(5)	0.9634(4)	0.6713(4)	0.0565(12)
C12	0.4258(5)	0.1373(4)	0.2427(4)	0.0657(11)

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H1	1.09430	0.83090	1.02650	0.0470
H2	1.21420	1.00170	0.93940	0.0500

H4	0.89770	0.66160	0.54280	0.0450
H7	0.69600	0.41870	0.41840	0.0480
H9	0.33870	0.06590	0.44470	0.0660
H10	0.47290	0.19430	0.68630	0.0610
H11A	1.08200	0.90810	0.56750	0.0850
H11B	1.26800	0.98950	0.69470	0.0850
H11C	1.10680	1.06500	0.71250	0.0850
H12A	0.49000	0.20010	0.20260	0.0980
H12B	0.29790	0.12760	0.21530	0.0980
H12C	0.43880	0.02750	0.20600	0.0980

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Cu1	0.0432(2)	0.0395(2)	0.0287(2)	0.0193(2)	0.0128(2)	0.0049(2)
N1	0.0363(11)	0.0309(12)	0.0230(10)	0.0135(9)	0.0087(9)	0.0051(10)
N2	0.0368(12)	0.0353(13)	0.0343(12)	0.0177(10)	0.0086(10)	0.0007(10)
N3	0.0592(16)	0.0503(16)	0.0285(12)	0.0210(12)	0.0161(11)	0.0108(13)
N4	0.0581(16)	0.0511(16)	0.0311(13)	0.0218(12)	0.0165(12)	0.0205(13)
N5	0.099(2)	0.104(3)	0.0405(16)	0.0386(18)	0.0382(17)	0.041(2)
N6	0.0606(17)	0.0486(16)	0.0600(17)	0.0360(14)	0.0337(14)	0.0168(13)
N7	0.0484(15)	0.0441(16)	0.0529(16)	0.0327(13)	0.0208(13)	0.0112(12)
N8	0.086(2)	0.094(3)	0.142(4)	0.085(3)	0.078(2)	0.044(2)
C1	0.0427(15)	0.0376(17)	0.0254(14)	0.0120(12)	0.0049(12)	0.0026(13)
C2	0.0448(16)	0.0319(16)	0.0372(16)	0.0134(13)	0.0089(13)	-0.0004(13)
C3	0.0460(16)	0.0370(16)	0.0381(16)	0.0221(13)	0.0169(13)	0.0097(13)
C4	0.0497(16)	0.0381(16)	0.0288(14)	0.0190(13)	0.0140(12)	0.0130(13)
C5	0.0366(14)	0.0318(15)	0.0260(13)	0.0142(11)	0.0089(11)	0.0086(12)
C6	0.0356(14)	0.0342(15)	0.0292(13)	0.0156(12)	0.0083(11)	0.0088(12)
C7	0.0466(16)	0.0378(16)	0.0294(14)	0.0143(13)	0.0085(12)	0.0081(13)
C8	0.0482(17)	0.0350(17)	0.0361(16)	0.0115(13)	-0.0008(13)	0.0104(14)
C9	0.0451(17)	0.0411(19)	0.055(2)	0.0173(16)	-0.0044(15)	-0.0066(15)
C10	0.0449(17)	0.049(2)	0.0490(19)	0.0258(16)	0.0083(15)	-0.0042(15)
C11	0.067(2)	0.047(2)	0.059(2)	0.0325(17)	0.0236(17)	0.0043(17)
C12	0.071(2)	0.053(2)	0.0415(19)	0.0088(17)	-0.0069(17)	0.0079(19)

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Cu1	-N1	2.023(3)	C5	-C6	1.484(4)
Cu1	-N2	2.0254(19)	C6	-C7	1.380(4)
Cu1	-N3	1.983(3)	C7	-C8	1.402(5)
Cu1	-N6	1.974(3)	C8	-C9	1.382(5)
Cu1	-N8_a	2.527(4)	C8	-C12	1.498(5)
Cu1	-N3_b	2.635(3)	C9	-C10	1.363(5)
N1	-C1	1.342(4)	C1	-H1	0.9500
N1	-C5	1.350(3)	C2	-H2	0.9500
N2	-C6	1.345(4)	C4	-H4	0.9500
N2	-C10	1.349(4)	C7	-H7	0.9500
N3	-N4	1.196(4)	C9	-H9	0.9500
N4	-N5	1.147(5)	C10	-H10	0.9500
N6	-N7	1.166(4)	C11	-H11A	0.9800
N7	-N8	1.148(5)	C11	-H11B	0.9800
C1	-C2	1.367(5)	C11	-H11C	0.9800
C2	-C3	1.386(4)	C12	-H12A	0.9800
C3	-C4	1.391(5)	C12	-H12B	0.9800
C3	-C11	1.499(6)	C12	-H12C	0.9800
C4	-C5	1.385(5)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N1	-Cu1	-N2	79.16(10)	N1	-C1	-C2	123.1(3)
N1	-Cu1	-N3	92.99(11)	C1	-C2	-C3	119.9(3)
N1	-Cu1	-N6	171.45(10)	C2	-C3	-C4	117.6(3)

N1	-Cu1	-N8_a	89.45(13)	C2	-C3	-C11	121.7(3)
N1	-Cu1	-N3_b	87.68(10)	C4	-C3	-C11	120.6(3)
N2	-Cu1	-N3	171.94(12)	C3	-C4	-C5	119.3(3)
N2	-Cu1	-N6	92.59(12)	N1	-C5	-C4	122.5(3)
N2	-Cu1	-N8_a	90.93(11)	N1	-C5	-C6	114.2(3)
N2	-Cu1	-N3_b	94.75(10)	C4	-C5	-C6	123.3(3)
N3	-Cu1	-N6	95.18(12)	N2	-C6	-C5	113.8(2)
N3	-Cu1	-N8_a	90.81(13)	N2	-C6	-C7	122.3(3)
N3	-Cu1	-N3_b	83.01(11)	C5	-C6	-C7	124.0(3)
N6	-Cu1	-N8_a	92.98(14)	C6	-C7	-C8	119.9(3)
N3_b	-Cu1	-N6	90.78(12)	C7	-C8	-C9	116.6(3)
N3_b	-Cu1	-N8_a	173.04(12)	C7	-C8	-C12	121.1(3)
Cu1	-N1	-C1	126.23(19)	C9	-C8	-C12	122.2(3)
Cu1	-N1	-C5	116.2(2)	C8	-C9	-C10	120.7(3)
C1	-N1	-C5	117.5(3)	N2	-C10	-C9	122.7(3)
Cu1	-N2	-C6	116.5(2)	N1	-C1	-H1	118.00
Cu1	-N2	-C10	125.9(2)	C2	-C1	-H1	118.00
C6	-N2	-C10	117.6(2)	C1	-C2	-H2	120.00
Cu1	-N3	-N4	121.8(3)	C3	-C2	-H2	120.00
Cu1	-N3	-Cu1_b	96.99(12)	C3	-C4	-H4	120.00
Cu1_b	-N3	-N4	108.2(2)	C5	-C4	-H4	120.00
N3	-N4	-N5	177.2(4)	C6	-C7	-H7	120.00
Cu1	-N6	-N7	125.9(3)	C8	-C7	-H7	120.00
N6	-N7	-N8	177.1(4)	C8	-C9	-H9	120.00
Cu1_a	-N8	-N7	136.7(4)	C10	-C9	-H9	120.00

Table S6 - Bond Angles (Degrees) (continued) for: {Cu^{II}(dmbpy)(N₃)₂}_n

N2	-C10	-H10	119.00	H11B	-C11	-H11C	109.00
C9	-C10	-H10	119.00	C8	-C12	-H12A	109.00
C3	-C11	-H11A	109.00	C8	-C12	-H12B	109.00
C3	-C11	-H11B	109.00	C8	-C12	-H12C	109.00
C3	-C11	-H11C	109.00	H12A	-C12	-H12B	109.00
H11A	-C11	-H11B	109.00	H12A	-C12	-H12C	109.00
H11A	-C11	-H11C	110.00	H12B	-C12	-H12C	109.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: {Cu^{II}(dmbpy)(N₃)₂}_n

N2	-Cu1	-N1	-C1	176.0(3)
N3	-Cu1	-N1	-C1	-5.8(3)
N8_a	-Cu1	-N1	-C1	85.0(3)
N3_b	-Cu1	-N1	-C1	-88.7(3)
N2	-Cu1	-N1	-C5	-2.0(2)
N3	-Cu1	-N1	-C5	176.2(2)
N8_a	-Cu1	-N1	-C5	-93.0(2)
N3_b	-Cu1	-N1	-C5	93.3(2)
N1	-Cu1	-N2	-C6	3.8(2)
N6	-Cu1	-N2	-C6	-173.9(2)
N8_a	-Cu1	-N2	-C6	93.1(2)
N3_b	-Cu1	-N2	-C6	-82.9(2)
N1	-Cu1	-N2	-C10	-177.4(3)
N6	-Cu1	-N2	-C10	4.9(3)
N8_a	-Cu1	-N2	-C10	-88.1(3)
N3_b	-Cu1	-N2	-C10	95.9(3)
N1	-Cu1	-N3	-N4	156.2(3)
N6	-Cu1	-N3	-N4	-26.4(3)
N8_a	-Cu1	-N3	-N4	66.7(3)
N3_b	-Cu1	-N3	-N4	-116.5(3)
N1	-Cu1	-N3	-Cu1_b	-87.29(11)
N6	-Cu1	-N3	-Cu1_b	90.15(13)
N8_a	-Cu1	-N3	-Cu1_b	-176.78(13)
N3_b	-Cu1	-N3	-Cu1_b	0.00(10)
N1_b	-Cu1_b	-N3	-Cu1	-93.30(12)
N2_b	-Cu1_b	-N3	-Cu1	-172.22(12)
N3_b	-Cu1_b	-N3	-Cu1	0.00(13)
N6_b	-Cu1_b	-N3	-Cu1	95.12(13)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N1_b	-Cu1_b	-N3	-N4	33.6(2)
N2_b	-Cu1_b	-N3	-N4	-45.4(2)
N3_b	-Cu1_b	-N3	-N4	126.9(2)
N6_b	-Cu1_b	-N3	-N4	-138.0(2)
N2	-Cu1	-N6	-N7	-105.1(3)
N3	-Cu1	-N6	-N7	77.1(3)
N8_a	-Cu1	-N6	-N7	-14.0(3)
N3_b	-Cu1	-N6	-N7	160.1(3)
N1_a	-Cu1_a	-N8	-N7	173.5(4)
N2_a	-Cu1_a	-N8	-N7	-107.4(4)
N3_a	-Cu1_a	-N8	-N7	80.5(4)
N6_a	-Cu1_a	-N8	-N7	-14.8(4)
Cu1	-N1	-C1	-C2	-175.6(3)
C5	-N1	-C1	-C2	2.4(5)
Cu1	-N1	-C5	-C4	176.9(2)
C1	-N1	-C5	-C4	-1.2(4)
Cu1	-N1	-C5	-C6	0.0(3)
C1	-N1	-C5	-C6	-178.1(3)
Cu1	-N2	-C10	-C9	-177.5(3)
C6	-N2	-C10	-C9	1.3(5)
Cu1	-N2	-C6	-C7	176.2(2)
Cu1	-N2	-C6	-C5	-4.9(3)
C10	-N2	-C6	-C5	176.2(3)
C10	-N2	-C6	-C7	-2.8(4)
N1	-C1	-C2	-C3	-1.1(5)
C1	-C2	-C3	-C11	177.2(3)
C1	-C2	-C3	-C4	-1.2(5)
C2	-C3	-C4	-C5	2.3(5)

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) (continued) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

C11	-C3	-C4	-C5	-176.2(3)
C3	-C4	-C5	-C6	175.6(3)
C3	-C4	-C5	-N1	-1.1(5)
C4	-C5	-C6	-N2	-173.7(3)
C4	-C5	-C6	-C7	5.2(5)
N1	-C5	-C6	-N2	3.2(4)
N1	-C5	-C6	-C7	-177.9(3)
C5	-C6	-C7	-C8	-177.1(3)
N2	-C6	-C7	-C8	1.8(5)
C6	-C7	-C8	-C12	-178.0(3)
C6	-C7	-C8	-C9	0.8(5)
C7	-C8	-C9	-C10	-2.2(5)
C12	-C8	-C9	-C10	176.6(4)
C8	-C9	-C10	-N2	1.2(6)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

Cu1	.N5	3.807(3)	N5	.C5_b	3.386(5)
Cu1	.N8	3.844(4)	N5	.C4_d	3.340(4)
Cu1	.N1_b	4.028(3)	N5	.Cu1	3.807(3)
Cu1	.N3_b	2.635(3)	N5	.Cu1_b	4.012(4)
Cu1	.N5_b	4.012(4)	N6	.C1_b	3.156(5)
Cu1	.C1_b	4.103(4)	N6	.N4	3.018(4)
Cu1	.H1_b	3.6700	N6	.C10	3.038(4)
N1	.N2	2.580(4)	N6	.N8_a	3.286(6)
N1	.N3	2.906(4)	N6	.N2	2.891(4)
N1	.C6	2.380(4)	N6	.N3	2.921(4)
N1	.Cu1_b	4.028(3)	N7	.N7_a	3.233(4)
N1	.N3_b	3.256(4)	N7	.N4	3.207(4)
N1	.N4_b	3.180(4)	N7	.N8_a	3.227(6)
N1	.N8_a	3.222(5)	N8	.N3_a	3.234(5)
N2	.N1	2.580(4)	N8	.N2_a	3.264(5)
N2	.N6	2.891(4)	N8	.Cu1	3.844(4)
N2	.C5	2.371(4)	N8	.N6_a	3.286(6)
N2	.N8_a	3.264(5)	N8	.N7_a	3.227(6)

N3	.N1	2.906(4)	N8	.Cl2_d	3.346(6)
N3	.N6	2.921(4)	N8	.N1_a	3.222(5)
N3	.C1	3.058(5)	N3	.H11C_c	2.8700
N3	.N3_b	3.099(4)	N3	.H1	2.5200
N3	.Cu1_b	2.635(3)	N4	.H11C_c	2.6300
N3	.N1_b	3.256(4)	N5	.H4_d	2.4200
N3	.N8_a	3.234(5)	N5	.H11C_c	2.8800
N4	.N7	3.207(4)	N5	.H11A_d	2.8500
N4	.N1_b	3.180(4)	N6	.H10	2.5100
N4	.N6	3.018(4)	N6	.H12C_e	2.9000

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) (continued) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

N6	.H1_b	2.7700	H4	.N5_g	2.4200
N7	.H10	2.9500	H4	.C7	2.7400
N8	.H12A_d	2.5400	H4	.H7	2.1800
N8	.H2_f	2.8700	H4	.H11A	2.3500
C1	.Cu1_b	4.103(4)	H7	.C4	2.7400
C1	.N6_b	3.156(5)	H7	.H4	2.1800
C1	.C2_c	3.542(5)	H7	.H12A	2.3700
C2	.C1_c	3.542(5)	H10	.N6	2.5100
C4	.N5_g	3.340(4)	H10	.N7	2.9500
C5	.N5_b	3.386(5)	H10	.C11_f	3.0100
C9	.C10_e	3.586(6)	H10	.H11B_f	2.3000
C9	.C9_e	3.484(6)	H11A	.N5_g	2.8500
C10	.C9_e	3.586(6)	H11A	.H4	2.3500
C12	.N8_g	3.346(6)	H11B	.H10_j	2.3000
C4	.H7	2.7400	H11B	.C8_i	3.0000
C4	.H12B_h	2.9800	H11B	.C12_i	3.0100
C5	.H12B_h	2.9800	H11B	.H12C_i	2.4400
C7	.H4	2.7400	H11C	.N3_c	2.8700
C8	.H11B_i	3.0000	H11C	.N4_c	2.6300
C11	.H10_j	3.0100	H11C	.N5_c	2.8800
C12	.H2_k	2.9600	H12A	.N8_g	2.5400
C12	.H11B_i	3.0100	H12A	.H7	2.3700
H1	.N3	2.5200	H12B	.H2_k	2.6000
H1	.Cu1_b	3.6700	H12B	.C4_h	2.9800
H1	.N6_b	2.7700	H12B	.C5_h	2.9800
H2	.N8_j	2.8700	H12C	.N6_e	2.9000
H2	.Cl2_l	2.9600	H12C	.H11B_i	2.4400
H2	.H12B_l	2.6000			

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{dmbpy})(\text{N}_3)_2\}_n$

C1	--	H1	..	N3	0.9500	2.5200	3.058(5)	116.00	.
C4	--	H4	..	N5	0.9500	2.4200	3.340(4)	164.00	1_554
C10	--	H10	..	N6	0.9500	2.5100	3.038(4)	116.00	.
C12	--	H12A	..	N8	0.9800	2.5400	3.346(6)	139.00	1_554

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2667.00]	= 1-x, 1-y, 2-z
b	= [2767.00]	= 2-x, 1-y, 2-z
c	= [2777.00]	= 2-x, 2-y, 2-z
d	= [1556.00]	= x, y, 1+z
e	= [2656.00]	= 1-x, -y, 1-z
f	= [1445.00]	= -1+x, -1+y, z
g	= [1554.00]	= x, y, -1+z
h	= [2666.00]	= 1-x, 1-y, 1-z
i	= [2766.00]	= 2-x, 1-y, 1-z
j	= [1665.00]	= 1+x, 1+y, z
k	= [1444.00]	= -1+x, -1+y, -1+z
l	= [1666.00]	= 1+x, 1+y, 1+z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
 $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2\}_n$

Crystal Data				
Formula	C10	H8	Br2	Cu N2
Formula Weight	379.53			
Crystal System	Monoclinic			
Space group	C2/c	(No. 15)		
a, b, c [Angstrom]	16.8075(9)	9.2831(6)	7.4168(4)	
alpha, beta, gamma [deg]	90	110.795(3)	90	
V [Ang**3]	1081.83(11)			
Z	4			
D(calc) [g/cm**3]	2.330			
Mu(MoKa) [/mm]	9.369			
F(000)	724			
Crystal Size [mm]	0.10 x	0.10 x	0.10	

Data Collection

Temperature (K)	293			
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073		
Theta Min-Max [Deg]	3.5, 30.0			
Dataset	-22: 23 ; -13: 11 ; -10: 10			
Tot., Uniq. Data, R(int)	5367,	1583,	0.092	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1425			

Refinement

Nref, Npar	1583,	69		
R, wR2, S	0.0384,	0.1013,	1.02	
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0628P)^2^+1.1796P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3				
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00			
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-1.11, 2.09			

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
Br1	0.90784(2)	0.89079(3)	0.54974(4)	0.0271(1)
Cu1	1	1.07353(6)	3/4	0.0229(2)
N1	1.07280(16)	1.2408(3)	0.8945(4)	0.0227(7)
C1	1.04182(18)	1.3721(3)	0.8300(4)	0.0235(8)
C2	1.0858(2)	1.4972(4)	0.9065(5)	0.0324(10)
C3	1.1638(2)	1.4874(4)	1.0535(5)	0.0373(10)
C4	1.1955(2)	1.3538(5)	1.1231(5)	0.0362(10)
C5	1.14757(19)	1.2322(4)	1.0402(5)	0.0287(8)

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for:
import $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2\}_n$

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
----	---	---	---	-----
H2	1.06300	1.58670	0.85920	0.0390
H3	1.19470	1.57020	1.10510	0.0450
H4	1.24770	1.34470	1.22300	0.0430
H5	1.16840	1.14180	1.08820	0.0340

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2\}_n$

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Br1	0.0247(2)	0.0234(2)	0.0267(2)	-0.0028(1)	0.0010(1)	-0.0043(1)
Cu1	0.0181(3)	0.0189(3)	0.0243(3)	0	-0.0016(2)	0

N1	0.0192(10)	0.0249(13)	0.0220(11)	-0.0033(9)	0.0047(8)	-0.0023(9)
C1	0.0225(14)	0.0242(14)	0.0243(13)	-0.0015(10)	0.0089(11)	-0.0023(10)
C2	0.0409(19)	0.0234(16)	0.0341(15)	-0.0052(12)	0.0148(13)	-0.0054(13)
C3	0.0391(19)	0.0340(18)	0.0378(17)	-0.0144(14)	0.0124(14)	-0.0170(15)
C4	0.0288(16)	0.0401(19)	0.0340(16)	-0.0113(14)	0.0040(12)	-0.0086(14)
C5	0.0207(13)	0.0301(16)	0.0297(15)	-0.0050(12)	0.0021(11)	-0.0022(11)

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: {Cu^{II}(bpy)Br₂}_n

Br1	-Cu1	2.4186(5)	C2	-C3	1.379(5)
Cu1	-N1	2.031(3)	C3	-C4	1.376(6)
Cu1	-N1_a	2.031(3)	C4	-C5	1.396(6)
N1	-C1	1.345(4)	C2	-H2	0.9300
N1	-C5	1.338(4)	C3	-H3	0.9300
C1	-C2	1.385(5)	C4	-H4	0.9300
C1	-C1_a	1.483(4)	C5	-H5	0.9300

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: {Cu^{II}(bpy)Br₂}_n

Br1	-Cu1	-N1	174.11(8)	C1	-C2	-C3	119.2(3)
Br1	-Cu1	-Br1_a	90.92(2)	C2	-C3	-C4	119.3(3)
Br1	-Cu1	-N1_a	94.46(8)	C3	-C4	-C5	118.5(3)
Br1_a	-Cu1	-N1	94.46(8)	N1	-C5	-C4	122.5(3)
N1	-Cu1	-N1_a	80.28(11)	C1	-C2	-H2	120.00
Br1_a	-Cu1	-N1_a	174.11(8)	C3	-C2	-H2	120.00
Cu1	-N1	-C1	114.9(2)	C2	-C3	-H3	120.00
Cu1	-N1	-C5	126.7(2)	C4	-C3	-H3	120.00
C1	-N1	-C5	118.4(3)	C3	-C4	-H4	121.00
N1	-C1	-C2	122.1(3)	C5	-C4	-H4	121.00
N1	-C1	-C1_a	115.0(3)	N1	-C5	-H5	119.00
C1_a	-C1	-C2	123.0(3)	C4	-C5	-H5	119.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: {Cu^{II}(bpy)Br₂}_n

Br1_a	-Cu1	-N1	-C1	-178.3(2)
Br1_a	-Cu1	-N1	-C5	3.6(3)
N1_a	-Cu1	-N1	-C1	-0.9(2)
N1_a	-Cu1	-N1	-C5	-179.1(3)
Cu1	-N1	-C1	-C2	-176.7(3)
Cu1	-N1	-C1	-C1_a	2.4(3)
C5	-N1	-C1	-C2	1.6(5)
C5	-N1	-C1	-C1_a	-179.3(3)
Cu1	-N1	-C5	-C4	176.1(3)
C1	-N1	-C5	-C4	-2.0(5)
N1	-C1	-C2	-C3	0.0(5)
C1_a	-C1	-C2	-C3	-179.1(3)
N1	-C1	-C1_a	-N1_a	-3.2(4)
N1	-C1	-C1_a	-C2_a	175.9(3)
C2	-C1	-C1_a	-N1_a	175.9(3)
C2	-C1	-C1_a	-C2_a	-5.0(5)
C1	-C2	-C3	-C4	-1.1(5)
C2	-C3	-C4	-C5	0.7(5)
C3	-C4	-C5	-N1	0.9(5)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) for: {Cu^{II}(bpy)Br₂}_n

Br1	.Br1_a	3.4477(5)	C1	.C2_h	3.587(5)
Br1	.N1_a	3.277(3)	C2	.Br1_i	3.666(4)
Br1	.C2_b	3.666(4)	C2	.C4_j	3.533(5)
Br1	.C5_a	3.304(4)	C2	.C1_h	3.587(5)
Br1	.C5_d	3.665(4)	C2	.C3_j	3.321(5)
Br1	.Cu1_e	3.1458(4)	C3	.C2_k	3.321(5)
Br1	.Cu1_c	3.1458(4)	C4	.C5_l	3.366(5)
Br1	.N1_e	3.574(3)	C4	.C2_k	3.533(5)
Br1	.H2_b	2.9000	C4	.C4_l	3.575(6)
Br1	.H5_a	2.6800	C5	.Br1_d	3.665(4)

Br1	.H4_f	2.9400	C5	.C4_l	3.366(5)
Cu1	.Br1_c	3.1459(4)	C2	.H2_a	2.7100
Cu1	.Br1_g	3.1459(4)	H2	.Br1_i	2.9000
N1	.Br1_a	3.277(3)	H2	.C2_a	2.7100
N1	.N1_a	2.619(4)	H2	.H2_a	2.1600
N1	.Cl_a	2.386(4)	H4	.Br1_m	2.9400
N1	.Br1_g	3.574(3)	H5	.Br1_a	2.6800

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})\text{Br}_2\}_n$

C2	-- H2	.. Br1	0.9300	2.9000	3.666(4)	140.00	2_766
C5	-- H5	.. Br1	0.9300	2.6800	3.304(4)	125.00	2_756

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2756.00]	= 2-x, y, 3/2-z
b	= [2746.00]	= 2-x, -1+y, 3/2-z
c	= [3776.00]	= 2-x, 2-y, 1-z
d	= [3777.00]	= 2-x, 2-y, 2-z
e	= [4574.00]	= x, 2-y, -1/2+z
f	= [5444.00]	= -1/2+x, -1/2+y, -1+z
g	= [4575.00]	= x, 2-y, 1/2+z
h	= [3787.00]	= 2-x, 3-y, 2-z
i	= [2766.00]	= 2-x, 1+y, 3/2-z
j	= [4584.00]	= x, 3-y, -1/2+z
k	= [4585.00]	= x, 3-y, 1/2+z
l	= [7777.00]	= 5/2-x, 5/2-y, 2-z
m	= [5556.00]	= 1/2+x, 1/2+y, 1+z

Table S1 - Crystal Data and Details of the Structure Determination for:
{Cu^{II}(en)Cl₂}_n

Crystal Data				
Formula		C2	H8	Cl2 Cu N2
Formula Weight				194.55
Crystal System				Monoclinic
Space group		P21/m		(No. 11)
a, b, c [Angstrom]	6.7380(6)	5.7100(7)		8.1820(9)
alpha, beta, gamma [deg]	90	94.372(6)		90
V [Ang**3]				313.88(6)
Z				2
D(calc) [g/cm**3]				2.059
Mu(MoKa) [/mm]				4.207
F(000)				194
Crystal Size [mm]		0.00 x	0.00 x	0.00

Data Collection

Temperature (K)				293
Radiation [Angstrom]		MoKa		0.71073
Theta Min-Max [Deg]				2.5, 27.5
Dataset	-8:	7 ;	-6:	7 ; -10: 8
Tot., Uniq. Data, R(int)		1864,	791,	0.085
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]				674

Refinement

Nref, Npar				791, 52
R, wR2, S				0.0411, 0.1183, 1.00
w = 1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0555P)^2+1.3126P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3				
Max. and Av. Shift/Error				0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]				-1.13, 0.81

Table S2 - Final Coordinates and Equivalent Isotropic Displacement Parameters of the non-Hydrogen atoms for: {Cu^{II}(en)Cl₂}_n

Atom	x	y	z	U(eq) [Ang^2]
Cu1	0.34968(10)	1/4	0.54082(8)	0.0187(2)
Cl1	0.6500(2)	1/4	0.42524(18)	0.0211(4)
Cl2	0.1723(2)	1/4	0.28881(16)	0.0192(4)
N1	0.1043(8)	1/4	0.6679(6)	0.0192(14)
N2	0.5003(8)	1/4	0.7639(6)	0.0262(16)
*C1	0.1710(13)	0.1927(16)	0.8419(9)	0.029(3)
*C2	0.3566(14)	0.1764(15)	0.8870(9)	0.027(3)

Table S3 - Hydrogen Atom Positions and Isotropic Displacement Parameters for:
{Cu^{II}(en)Cl₂}_n

Atom	x	y	z	U(iso) [Ang^2]
H1	0.03730	0.10630	0.63600	0.0500
*H1A	0.11540	0.31080	0.91030	0.0350
*H1B	0.10980	0.04480	0.86770	0.0350
H2	0.577(9)	0.117(11)	0.764(7)	0.0500
*H2A	0.38490	0.01480	0.91710	0.0320
*H2B	0.38290	0.27050	0.98490	0.0320

=====

Table S4 - (An)isotropic Displacement Parameters for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

Atom	U(1,1) or U	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu1	0.0178(4)	0.0181(4)	0.0206(4)	0	0.0046(3)	0
Cl1	0.0181(7)	0.0149(6)	0.0312(7)	0	0.0073(5)	0
Cl2	0.0195(7)	0.0200(6)	0.0183(6)	0	0.0028(5)	0
N1	0.024(3)	0.015(2)	0.019(2)	0	0.0047(18)	0
N2	0.024(3)	0.032(3)	0.023(2)	0	0.005(2)	0
C1	0.034(4)	0.041(8)	0.014(3)	-0.003(3)	0.007(3)	-0.007(4)
C2	0.038(5)	0.030(5)	0.014(3)	0.002(3)	0.007(3)	0.000(4)

=====

Table S5 - Bond Distances (Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

Cu1	-Cl1	2.2980(16)	N1	-H1	0.9600
Cu1	-Cl2	2.3031(15)	N1	-H1_e	0.9600
Cu1	-N1	2.019(5)	N2	-H2	0.92(6)
Cu1	-N2	2.020(5)	N2	-H2_e	0.92(6)
Cu1	-Cl1_a	2.8685(4)	C1	-C2	1.280(13)
Cu1	-Cl1_b	2.8685(4)	C1	-H1A	0.9700
N1	-C1	1.496(9)	C1	-H1B	0.9700
N1	-C1_e	1.496(9)	C2	-H2A	0.9700
N2	-C2	1.509(10)	C2	-H2B	0.9700
N2	-C2_e	1.509(10)			

Table S6 - Bond Angles (Degrees) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

Cl1	-Cu1	-Cl2	92.56(5)	Cl1_e	-N1	-H1_e	100.00
Cl1	-Cu1	-N1	173.33(15)	Cu1	-N1	-H1	104.00
Cl1	-Cu1	-N2	88.53(16)	Cu1	-N1	-H1_e	104.00
Cl1	-Cu1	-Cl1_a	92.62(3)	C1	-N1	-H1	100.00
Cl1	-Cu1	-Cl1_b	92.62(3)	C1	-N1	-H1_e	123.00
Cl2	-Cu1	-N1	94.11(15)	C1_e	-N1	-H1	123.00
Cl2	-Cu1	-N2	178.91(16)	C2_e	-N2	-H2_e	99(4)
Cl1_a	-Cu1	-Cl2	94.77(3)	C2	-N2	-H2	99(4)
Cl1_b	-Cu1	-Cl2	94.77(3)	Cu1	-N2	-H2	104(4)
N1	-Cu1	-N2	84.8(2)	Cu1	-N2	-H2_e	104(4)
Cl1_a	-Cu1	-N1	86.83(3)	H2	-N2	-H2_e	112(5)
Cl1_b	-Cu1	-N1	86.83(3)	C2	-N2	-H2_e	128(4)
Cl1_a	-Cu1	-N2	85.18(3)	C2_e	-N2	-H2	128(4)
Cl1_b	-Cu1	-N2	85.18(3)	N1	-C1	-C2	120.4(7)
Cl1_a	-Cu1	-Cl1_b	168.90(5)	N2	-C2	-C1	116.7(7)
Cu1	-Cl1	-Cu1_a	87.38(3)	N1	-C1	-H1A	107.00
Cu1	-Cl1	-Cu1_b	87.38(3)	N1	-C1	-H1B	107.00
Cu1_a	-Cl1	-Cu1_b	168.90(6)	C2	-C1	-H1A	107.00
Cu1	-N1	-C1	107.0(4)	C2	-C1	-H1B	107.00
Cu1	-N1	-C1_e	107.0(4)	H1A	-C1	-H1B	107.00
C1	-N1	-C1_e	25.3(5)	N2	-C2	-H2A	108.00
Cu1	-N2	-C2	107.4(4)	N2	-C2	-H2B	108.00
Cu1	-N2	-C2_e	107.4(4)	C1	-C2	-H2A	108.00
C2	-N2	-C2_e	32.3(5)	C1	-C2	-H2B	108.00
H1	-N1	-H1_e	117.00	H2A	-C2	-H2B	107.00

Table S7 - Torsion Angles (Degrees) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

Cl2	-Cu1	-N1	-C1	166.8(4)
N2	-Cu1	-N1	-C1	-13.2(4)
Cl1	-Cu1	-N2	-C2	-163.0(4)
N1	-Cu1	-N2	-C2	17.0(4)
Cu1	-N1	-C1	-C2	6.5(9)
C1_e	-N1	-C1	-C2	-87.4(13)
Cu1	-N2	-C2	-C1	-18.6(8)
C2_e	-N2	-C2	-C1	76.7(10)
N1	-C1	-C2	-N2	8.2(11)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

Cu1	.N2_a	3.972(4)	C12	.Cl_g	3.537(9)
Cu1	.N2_b	3.972(4)	C12	.N1_k	3.443(3)
Cu1	.N2_b	3.972(4)	C12	.N1	3.170(5)
Cu1	.N2_a	3.972(4)	C12	.Cl_f	3.537(9)
Cu1	.H2_b	3.32(6)	C11	.H2_c	2.96(6)
Cu1	.H1_f	3.5300	C11	.H2_b	2.96(6)
Cu1	.H1_g	3.5300	C11	.H1_c	3.0000
Cu1	.H2_c	3.32(6)	C11	.H1_b	3.0000
C11	.Cl2	3.325(2)	C11	.H2_e	2.95(6)
C11	.N2	3.020(5)	C11	.H1_h	3.1300
C11	.C2_c	3.527(8)	C11	.H2	2.95(6)
C11	.N2_a	3.366(3)	C11	.H1_i	3.1300
C11	.N1_a	3.415(3)	C12	.H1_f	2.5800
C11	.N1_b	3.415(3)	C12	.H2B_j	2.9600
C11	.C2_b	3.527(8)	C12	.H1B_f	2.7800
C11	.N2_b	3.366(3)	C12	.H1A_j	3.1100
C11	.Cl_b	3.609(9)	C12	.H1_g	2.5800
C11	.N1_a	3.415(3)	C12	.H1B_g	2.7800
C11	.N1_b	3.415(3)	C12	.H2_c	2.75(6)
C11	.N2_a	3.366(3)	C12	.H2_b	2.75(6)
C11	.N2_b	3.366(3)	C12	.H1A_m	3.1100
C11	.Cl_c	3.609(9)	C12	.H2B_m	2.9600
C12	.C2_m	3.626(8)	N1	.Cl2	3.170(5)
C12	.N1_l	3.443(3)	N1	.N2	2.723(8)
C12	.N1_g	3.443(3)	N1	.C2	2.412(10)
C12	.C2_j	3.626(8)	N1	.Cl1_a	3.415(3)
C12	.N1_f	3.443(3)	N1	.Cl1_b	3.415(3)
C12	.Cl1	3.325(2)	N1	.Cl2_k	3.443(3)

Table S8 - Contact Distances(Angstrom) (continued) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

N1	.Cl2_f	3.443(3)	C2	.Cl2_n	3.626(8)
N1	.Cl1_a	3.415(3)	C2	.Cl2_o	3.626(8)
N1	.Cl1_b	3.415(3)	H1	.Cl1_p	3.1300
N1	.Cl2_g	3.443(3)	H1	.Cu1_k	3.5300
N1	.Cl2_l	3.443(3)	H1	.Cl2_k	2.5800
N1	.C2_e	2.412(10)	H1	.Cu1_g	3.5300
N2	.Cl1	3.020(5)	H1	.Cl2_g	2.5800
N2	.N1	2.723(8)	H1	.H1_g	2.5500
N2	.Cl	2.378(10)	H1	.Cl1_q	3.1300
N2	.Cu1_a	3.972(4)	H1A	.Cl2_n	3.1100
N2	.Cu1_b	3.972(4)	H1A	.Cl2_o	3.1100
N2	.Cl1_a	3.366(3)	H1B	.Cl2_k	2.7800
N2	.Cl1_b	3.366(3)	H1B	.Cl2_g	2.7800
N2	.Cu1_a	3.972(4)	H2	.Cu1_a	3.32(6)
N2	.Cu1_b	3.972(4)	H2	.Cl2_a	2.75(6)
N2	.Cl1_a	3.366(3)	H2	.Cu1_a	3.32(6)
N2	.Cl1_b	3.366(3)	H2	.Cl2_a	2.75(6)
N2	.Cl_e	2.378(10)	H2B	.Cl2_n	2.9600
C1	.Cl2_k	3.537(9)	H2B	.Cl2_o	2.9600
C1	.Cl2_g	3.537(9)			

Table S9 - Hydrogen Bonds (Angstrom, Deg) for: $\{\text{Cu}^{\text{II}}(\text{en})\text{Cl}_2\}_n$

N1	--	H1	..	Cl2	0.9600	2.5800	3.443(3)	150.00	2_546
N2	--	H2	..	Cl2	0.92(6)	2.75(6)	3.654(3)	170(5)	2_646
C1	--	H1B	..	Cl2	0.9700	2.7800	3.537(9)	136.00	2_546

Translation of Symmetry Code to Equiv.Pos

a	= [2646.00]	= 1-x, -1/2+y, 1-z
b	= [2656.00]	= 1-x, 1/2+y, 1-z
c	= [3656.00]	= 1-x, -y, 1-z
d	= [3666.00]	= 1-x, 1-y, 1-z
e	= [4555.00]	= x, 1/2-y, z

f = [2556.00] = -x, 1/2+y, 1-z
g = [3556.00] = -x, -y, 1-z
h = [1655.00] = 1+x, y, z
i = [4655.00] = 1+x, 1/2-y, z
j = [1554.00] = x, y, -1+z
k = [2546.00] = -x, -1/2+y, 1-z
l = [3566.00] = -x, 1-y, 1-z
m = [4554.00] = x, 1/2-y, -1+z
n = [1556.00] = x, y, 1+z
o = [4556.00] = x, 1/2-y, 1+z
p = [1455.00] = -1+x, y, z
q = [4455.00] = -1+x, 1/2-y, z